



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# ŘÍZENÍ TEPLoty NANOSTRUKTUR POMOCÍ ABSORPCE SVĚTLA

CONTROLLING OF NANOSTRUCTURE TEMPERATURE BY LIGHT ABSORPTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ROLAND KOVÁCS

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. RADEK KALOUSEK, Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

student(ka): Bc. Roland Kovács

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901T043)**

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

### **Řízení teploty nanostruktur pomocí absorpce světla**

v anglickém jazyce:

#### **Controlling of Nanostructure Temperature by Light Absorption**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Selektivní ovlivňování vlastností povrchů pomocí lokální změny teploty je v současné době velmi intenzivně studováno. Rozměry oblasti, na které má být změny teploty dosaženo, lze zmenšit použitím zdrojů tepla, které mají menší rozměry. Struktury o velikosti typicky 100 nm a menší (tzv. nanostruktury) mohou své okolí ovlivnit velmi lokálně. Změna teploty nanostruktur v důsledku absorpce dopadajícího světla závisí především na rozměrech těchto nanostruktur a na materiálu, z něhož jsou nanostruktury vyrobeny. Vzhledem k současným technologickým možnostem vyrobit nanostruktury definovaných rozměrů a požadované materiálové čistoty, se metoda řízení teploty pomocí absorpce světla jeví jako velmi slibnou.

Cíle diplomové práce:

- 1) Proveďte rešeršní studii problematiky ohřevu nanostruktur pomocí absorpce světla.
- 2) Pomocí numerických výpočtů studujte absorpci elektromagnetického pole ve vybraných nanostrukturách, např. v kovových kuličkách o různých poloměrech. Odhadněte teplotní pole v blízkosti těchto osvětlených nanostruktur.
- 3) Navrhněte využití ohřívání pomocí osvětlených nanostruktur v experimentu.

Seznam odborné literatury:

- [1] Computational Nanophotonics: Modeling and Applications. Ed. S. M. Musa, CRC Press 2013.
- [2] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids. Oxford University Press 1959.
- [3] H. Raether: Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings. Springer-Verlag Berlin Hiedelberg 1988.

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Radek Kalousek, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 5.12.2013

L.S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
Ředitel ústavu

---

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

## ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá novou metodou rychlého ohříváním nanostruktur pomocí fokusovaného laserového svazku s využitím lokalizovaných plazmonů (kolektivní oscilace elektronů). Pomocí lokální změny teploty může být zahájen a precizně kontrolován růst polovodičových nanovláken na určitém místě až na úrovni atomové vrstvy v komoře při pokojové teplotě. Hlavním cílem práce je studium elektromagnetického pole ve vybraných nanostrukturách, zejména kovových nanokuličkách, pomocí numerických výpočtů a výpočet teplotního pole v blízkosti těchto osvětlených nanostruktur. Elektromagnetické jevy jsou simulovány v programu Lumerical a teplotní pole v programu COMSOL.

## KLÍČOVÁ SLOVA

nanovláčna, VLS, lokalizovaná plazmonová rezonance, modelování, teplota

## ABSTRACT

The thesis deals with a new versatile strategy which is aimed to heat up rapidly the nanostructures with the help of a focused light beam utilizing localized plasmons (collective oscillation of electrons). By local heating, the growth of the semiconductor nanowires can be initiated and controlled at any arbitrarily prespecified location down to the single nanostructure level in a chamber at room-temperature. The aim of the work is to study electromagnetic field in the selected structures, especially in metal nanospheres by using numeric calculations and computations of the thermal field in the vicinity of these illuminated nanostructures. Electromagnetic phenomena is simulated in Lumerical and the temperature field in COMSOL.

## KEYWORDS

nanowires, VLS, localized plazmon resonance, modelling, temperature

KOVÁCS, R. *Řízení teploty nanostruktur pomocí absorpce světla*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 58 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Radek Kalousek, Ph.D.



## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Řízení teploty nanostruktur pomocí absorpce světla“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)





*Na tomto místě bych velmi rád poděkoval své rodině, že mě podporovali a umožnili mi studovat tak daleko od domova. Můj dík patří dále především mému vedoucímu práce doc. Ing. Radku Kalouskovi, Ph.D. za jeho laskavé i odborné vedení. Můj díky patří i Ing. Lukáši Břínkovi a Ing. Jakubu Zlámalovi, Ph.D. za jejich čas, trpělivost a vstřícnost při pomáhání se simulacemi. Za jazykovou korekturu děkuji Bc. Romanu Jírovi.*

*Roland Kovács*



# OBSAH

1. Úvod .....	13
2. Růstový mechanismus VLS .....	15
2.1 Metody syntézy polovodičových nanovláken .....	17
2.2 Nový přístup růstu nanodrátů .....	18
3. Elektrodynamika v nanorozměrech .....	21
3.1 Lokalizované plazmonové rezonance .....	21
3.2 Absorpce fotonů kovovými nanočásticemi .....	23
3.3 Optické ohřívání .....	24
4. Modelování .....	25
4.1 Metoda konečných diferencí v časové oblasti .....	25
4.2 Simulace v programovém prostředí Lumerical .....	26
4.2.1 Geometrie studovaných nanostruktur .....	27
4.2.2 Vytvořené modely .....	28
4.2.3 Vytvořený skript .....	30
4.2.4 Výsledky simulací elektromagnetického pole .....	31
4.2.5 Shrnutí výsledků simulací .....	37
4.3 Metoda konečných prvků .....	37
4.4 Simulace v programovém prostředí COMSOL .....	38
4.4.1 Vytvořené modely .....	38
4.4.2 Test vytvořeného modelu .....	40
4.4.3 Výsledky simulací nárůstu teploty .....	45
4.4.4 Odhad časového vývoje teploty zlaté nanostruktury .....	48
4.5 Porovnání výsledků .....	51
5. Návrh experimentu .....	53
6. Závěr .....	55
Literatura .....	57



# 1. ÚVOD

Způsob provedení řízení rozložení teploty v nanostrukturách a jejich blízkosti je významné pro výzkum i aplikace. Výzkum v této oblasti je do značné míry poháněn touhou lépe kontrolovat a sledovat chemické nebo biochemické reakce a vyvíjet tepelně řízená zařízení v nanorozměrech. V poslední době značnou pozornost přitahuje termálně stimulovaný lokální růst nanodrátů a nanozařízení. Pokud by nové metody poskytovaly precizní kontrolu nad umístěním, rychlostí růstu a orientací nanostruktur, vedlo to by k lepší použitelnosti v komplexních zařízeních v polovodičovém průmyslu. Většina polovodičových nanovláken a uhlíkových nanotrubic se v současné době vyrábí prostřednictvím depozice z chemických par (CVD – chemical vapor deposition) pomocí kovových katalyzátorů v komoře o vysoké teplotě. Tento výrobní proces ale může poškodit už existující struktury a obvykle vyžaduje i dosti složité dodatečné procesy.

Výzkum nanovláken se rapidně rozšířil kvůli jejich potenciálnímu využití v mnoha oborech, jako jsou nanoelektronika, fotonika nebo sensorika. Díky rozměrům jsou zajímavá jak v teoretickém studiu, tak i pro jejich aplikace. Rozměry v nanoměřítku vedou neodmyslitelně ke kvantově mechanickým efektům. Na těchto 1D strukturách se již projevují kvantové efekty, jako je např. efekt coulombovské blokády [1].

Na druhé straně, polovodičová nanovlákná umožňují vytvářet zařízení s vysokou hustotou aktivních prvků na čipu [2]. Různé polovodičové nanodráty již byly syntetizovány a byla vytvořena široká škála elektronických součástek na bázi nanovláken, jako např. velmi citlivé biochemické senzory či účinné solární články. Pomocí nanovláken byly již před 20 lety vytvořeny P-N přechody [3]. Od té doby se podařilo vytvořit i heterostrukтуры s jednoznačně kvantově mechanickým chováním, jako např. dvoubariérová rezonanční tunelová dioda [4] a jednoelektronový tranzistor [5].

Ve světle rostoucího počtu aplikací v této oblasti se vývoj nových účinnějších metod stává prioritou. Již dávno známá metoda růstu VLS (vapor-liquid-solid) je asi nejrozšířenějším postupem pro výrobu nanovláken. Mechanismus je sice znám již několik desítek let, ale nový plazmonický přístup přináší i nové možnosti a tak přetváří celou metodu.

Tato práce se zabývá modelováním dějů probíhajících v kovových nanostrukturách a v jejich blízkosti. Kombinuje se výpočet elektromagnetického pole s řešením teplotního pole. Pomocí programu Lumerical [6] je simulováno elektromagnetické pole nanostruktury při dopadajícím laserovém světle. Vytvořený model v prostředí COMSOL [7] udává, jak se mění absorbovaná elektromagnetická energie v teplo a ohřívá nanostruktury.

Druhá kapitola popisuje růstový mechanismus VLS, různé metody syntézy nanovláken a nový plazmonický přístup. Třetí kapitola objasňuje fyzikální podstatu elektrodynamiky v nanorozměrech a mechanismus absorpce světla. Vytvořené modely jsou detailně popsány ve čtvrté kapitole. V této kapitole jsou vysvětlené i numerické metody, které programy používají a také jsou prezentovány výsledky pro různé modelové situace. V páté kapitole je na základě výsledků simulací popsán navržený experiment.

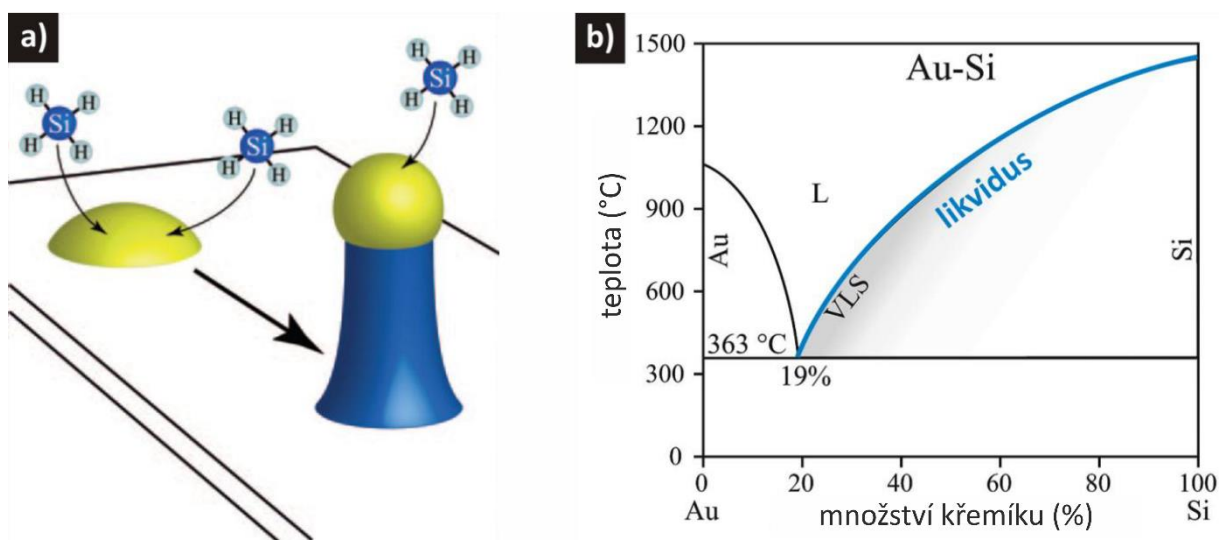


## 2. RŮSTOVÝ MECHANIZMUS VLS

Je pozoruhodné, co bylo známo o růstu křemíkových nanovláken již před 50 lety. Příkladem je růstový mechanismus VLS (vapor-liquid-solid), který navrhli Wagner a Ellis v článku publikovaném v roce 1964 [8]. Do dnešního dne je VLS nejvíce používanou metodou pro syntézu křemíkových nanovláken, mechanismus VLS tak představuje jádro výzkumu polovodičových nanovláken.

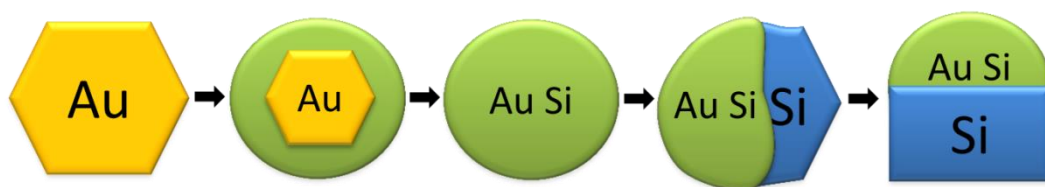
Tento mechanismus je ukázkovým příkladem růstu metodou „bottom up“, tedy „zdola nahoru“. Tento termín se používá v nanotechnologii k vyjádření toho, že stavíme strukturu po jednotlivých atomech nebo molekulách, a tak vznikají větší a větší objekty.

Mechanismus VLS lze nejlépe vysvětlit pomocí růstu křemíkových nanovláken katalyzovaných pomocí zlata na křemíkovém substrátu použitím chemické depozice par (CVD) z plynného prekursoru křemíku, např. silanu. Název mechanismu (pára-kapalina-pevná látka, VLS) popisuje, jakými fázemi křemík prochází. Křemík se získává z plynné fáze, difunduje přes tekutou kapku a končí jako pevná látka ve formě křemíkového vlákna (obr. 1a).



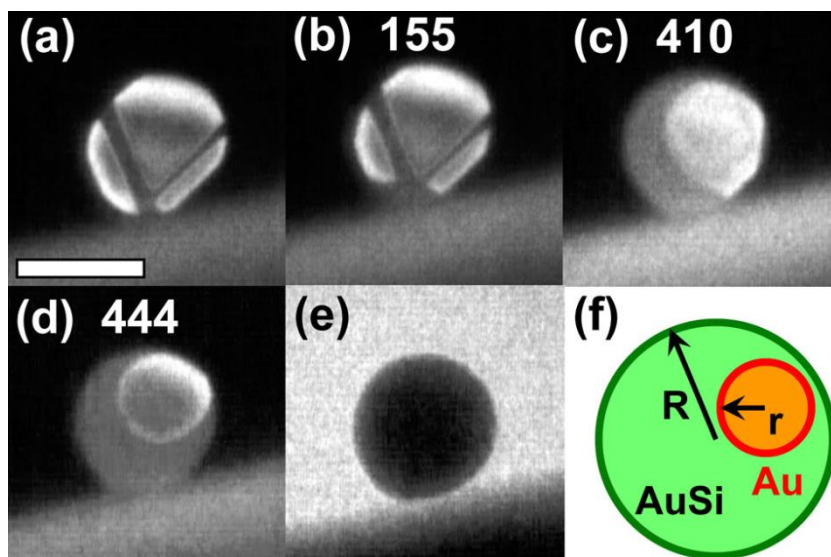
**Obrázek 1.** (a) Schéma růstového mechanismu VLS. Molekuly silanu na povrchu eutektické kapky se termicky rozkládají a atomy křemíku difundují do kapky. Dodatečné množství křemíku zabezpečuje růst nanodrátu. (b) Fázový diagram Au-Si systému. Přebráno a upraveno dle [9].

Z binárního fázového diagramu Au-Si je zřejmé (obr. 1b), že bod tání Au-Si slitiny silně závisí na jejím složení. Směs 19 % křemíku a 81 % zlata přechází do kapalné fáze při 363 °C, což je teplota asi o 700 °C nižší než bod tání čistého zlata a o více než 1000 °C nižší než bod tání čistého křemíku. Na začátku růstového procesu se vytvoří katalytické nanočástice zlata na křemíkovém substrátu. Toho je možné docílit dvěma způsoby. Na substrát se nanese koloidní zlaté částice, které jsou komerčně dostupné, a tak se vytvoří víceméně pravidelná inicializační místa pro růst nanovláken. Druhou možností je depozice tenké zlaté vrstvy na křemíkový substrát. Po zahřátí vzorku v přítomnosti dostatečného množství křemíku na teplotu vyšší než 363 °C se vytvoří tekuté Au-Si eutektické kapky. Počáteční fáze růstu křemíkového nanovláčka je schematicky znázorněna na obrázku 2.



**Obrázek 2.** Schéma počáteční fáze růstu křemíkového nanovlákná. Tuhé zlato (žlutá barva) se taví a v přítomnosti křemíku se mění na eutektickou Au-Si kapku (zelená). Po přesycení kapky křemík precipituje, vytváří novou vrstvu a tím se zabezpečí růst nanovlákná (modrá).

Jakmile se vzorek zahřeje na teplotu převyšující eutektickou teplotu, tuhé zlato v přítomnosti křemíku začne tát. Tento počáteční proces byl experimentálně studován a prokázán [10]. Přísun křemíkových atomů je zajištěn z plynné fáze nebo přímo ze substrátu. Když je překročena určitá koncentrace křemíku, kterou udává Au-Si fázový diagram, dojde ke kompletní přeměně v Au-Si eutektickou kapku. Průběh experimentu v transmisním elektronovém mikroskopu ukazuje obrázek 3.



**Obrázek 3.** (a)-(d) Obrázky v temném poli v bočním pohledu během přeměny z pevné fáze na kapalnou při teplotě 525 °C a tlaku  $1,5 \cdot 10^6$  Torr disilanu, s časem uvedeným v sekundách. Velikost kuliček je 30 nm. Substrát se jeví jako téměř horizontální pruh na spodní části každého snímku. (e) Obrázek ve světlém poli ukazuje kapku po kompletní transformaci, je již tekutá. (f) Idealizované schéma naznačené geometrie [10].

Další vystavení těchto Au-Si eutektických kapek plynnému křemíkovému prekurzoru způsobí, že se molekuly prekurzoru termicky rozkládají přednostně na povrchu těchto kapiček, čímž je do kapek dodáván další křemík. Rovnováha ve fázovém diagramu umožňuje pouze omezené množství křemíku rozpuštěného v Au-Si kapkách. Další přidávání křemíku z plynné fáze tedy nutí kapku najít způsob, jak se přebytečného křemíku zbavit. To je dosaženo precipitujícím křemíkem na rozhraní kapka-vláknko. Nepřetržitě dodávání křemíku ve svém důsledku vede k růstu nanovlákná, které má na vrcholku Au-Si kapku, jak je schematicky uvedeno na obrázku 1a.



## 2.1 Metody syntézy polovodičových nanovláken

Pro syntézu nanovláken byly vyvinuty různé techniky a technologické postupy. Výběr postupu závisí hlavně na dané aplikaci, tj. na budoucím využití nanovlákná. Všechny metody mají různé možnosti a omezení.

Rozdíl je především ve způsobu získávání polovodičového materiálu, tedy atomů potřebných k růstu. Existují dvě možnosti. Růst drátu je umožněn buď dodáním přímo elementárního prvku, nebo jeho sloučeniny. Je jasné, že ve druhém případě musí probíhat chemická reakce na katalytické kapce, aby mohl být zahájen růst drátu. Některé materiály, jako např. křemík, jsou velmi citlivé na oxidaci, proto je vhodné rozlišovat mezi použitím prekurzorů pro kyslíkaté a bezkyslíkaté prostředí.

Nejrozšířenější metodou pro růst nanovláken je chemická depozice z plynné fáze (CVD), při které se používá jako prekurzor molekula obsahující prvek potřebný k růstu. V případě křemíku je to obvykle silan,  $\text{SiH}_4$ , nebo disilan,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Použitý prekurzor předurčuje i teplotu procesu růstu. Musí být splněna podmínka pro termální rozpad molekuly, a tak zajištěná dodávka atomů pro růst. Tato teplota se pohybuje kolem  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , což je typické pro silan, nebo se může vyšplhat až nad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Na použitém prekurzoru též závisí rychlost růstu, i krystalová struktura vzniklého nanovlákná.

Další technika růstu nanovláken je epitaxe z molekulárních svazků (MBE - molekular beam epitaxy). Namísto molekul jsou dodávány přímo atomy. Růst nanovláken je tedy dosažen napařováním atomů na katalyzátorem pokrytý substrát. Zabránění oxidace a kontaminace substrátu nebo vlákna vyžaduje použití ultravakuového systému. V případě MBE se sice používají přímo atomy, ale úloha kovových nanočástic zůstává podobná. Po chemické stránce kapky již nejsou katalyzátorem, protože neprobíhá žádná chemická reakce. Nicméně experimenty ukazují, že nanovlákná rostou rychleji a to indikuje, že katalytické kapky mají vliv na krystalizaci vlákna [9]. Největší výhodou MBE je precizní kontrola toku částic do systému a čistota celého procesu. Je možné ho využít i pro napařování odlišných materiálů, a tak se dají vytvořit i různé heterostrukтуры. Na druhé straně metoda MBE má velkou nevýhodu, rychlost růstu nanodrátu v porovnání s CVD je podstatně nižší, obvykle několik nanometrů za minutu [9].

Zlato jako katalytický materiál se používá pro růst křemíkových nanodrátů již od vydání prvních publikací Wagnera a Ellise [8]. Z čistě praktického hlediska existuje mnoho důvodů, které dělají zlato výhodným a upřednostňovaným katalyzátorem. Prvním je jeho dostupnost. Zlato je standardně užívaným kovem ve výzkumu pevných látek. Napařovací systémy se zlatem jsou v dnešní době k dispozici ve většině výzkumných laboratořích polovodičů, takže depozice tenké zlaté vrstvy na vzorky obvykle nečiní žádné větší potíže. Jako alternativu k tenké vrstvě je možné použít koloidní nanočástice zlata, které jsou komerčně dostupné s poloměrem v rozsahu od 2 do 250 nm [11]. Další výhodou zlata je jeho vysoká chemická stabilita. Zdánlivě banální skutečnost, že zlato neoxiduje na vzduchu, je rozhodující výhodou pro přípravu vzorku a dělá in situ depozici nadbytečnou. Vysoká chemická stabilita zlata tak snižuje technologické požadavky na celý systém, zejména s ohledem na přípustný tlak. Další praktickou výhodou je, že zlato je netoxické.

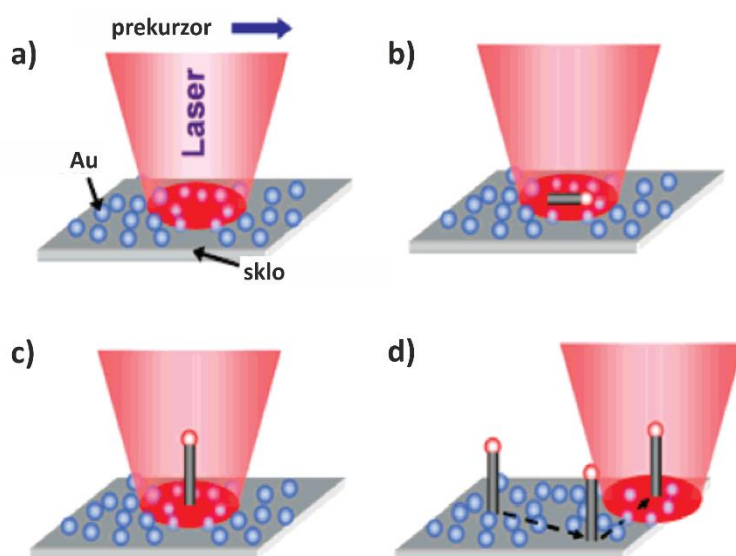
Hlavním důvodem pro použití zlata ke katalýze růstu křemíkových vláken spočívá v jeho binárním fázovém diagramu, který je zobrazen na obrázku 1b. Jak je vidět, Au-Si fázový diagram je jednoduchého eutektického typu, má nízkou eutektickou teplotu s relativně vysokou rozpustností křemíku. Au-Si slitinová kapka má dostatečně vysoké

povrchové napětí. Tyto výhody kompenzují jednu vážnou nevýhodu, kterou je případná kontaminace nanodrátků zlatem, což je velmi nežádoucí v polovodičovém průmyslu.

## 2.2 Nový přístup růstu nanodrátků

Optické vlastnosti kovových nanostruktur se již dlouho využívají k nasměrování a k manipulaci světla na nanoměřítku. Tento vysoký stupeň kontroly nad interakcí světla s látkou vychází ze skutečnosti, že kovové nanostruktury podporují světlem indukované povrchové plazmonové excitace nebo kolektivní oscilace elektronů. V chemickém průmyslu kovové nanostruktury hrají také důležitou roli jako katalyzátory a používají se ve velkých množstvích. Sloučení plazmoniky a katalýzy se tak jeví jako přirozené a velmi prospěšné. Nitzan a Brus již v roce 1981 argumentovali, že zesílené elektromagnetické pole získané pomocí povrchových plazmonových polaritonů by mělo zvýšit účinnost fotochemických reakcí. [12]. Brzy poté to bylo experimentálně prokázáno [13]. Teplo generované pomocí rychlého útlumu těchto plazmonových módů v kovech bylo využito k fázové přeměně látek [14], ale i k selektivní identifikaci a ničení rakovinných buněk [15].

V této práci využíváme kovové nanostruktury k soustředění světla na oblasti pod difrakčním limitem s cílem vytvářet lokální horká místa (hotspots) v nanorozměrech. Na těchto místech pak mohou být zahájeny tepelně aktivované procesy jako je růst nanovláken. Přesná kontrola růstu nanovláken má významné důsledky i pro efektivní integraci nanovláken do komplexnějších polovodičových zařízení.



**Obrázek 4.** (a) Schematická ilustrace postupu plazmonově-asistovaného lokálního zahřívání, při kterém nízkoenergetická kontinuální vlna laseru osvětluje transparentní substrát, na kterém jsou naneseny absorbující kovové nanočástice. Kovové nanočástice se pod paprsky laseru rychle zahřívají díky efektivní, plazmonově-asistované konverzi světla na teplo uvnitř částice. (b) Schéma růstu jediného nanovlákná v horizontálním směru (in-plane). (c) Schéma růstu jediného nanovlákná ve vertikálním směru. (d) Schematická ukázka růstu nanovláken na určitých místech pomocí fokusace laserového svazku na jednotlivé nanočástice. Přebráno a upraveno dle [16].

Nový přístup, rychlé ohřívání a chlazení částic pod difrakčním limitem pomocí fokusovaného laserového paprsku, publikovala a experimentálně dokázala skupina Brongersmy v článku [16]. Nárůst lokální teploty je dosažen tím, že je využito unikátních

optických vlastností kovových nanostruktur, které umožňují efektivní konverzi světla na teplo přes excitace lokalizovaných plazmonů. Pomocí lokální změny teploty může být v komoře o pokojové teplotě zahájen a precizně řízen růst polovodičových nanovláken na určitém místě až na úrovni atomové vrstvy. Tato nová strategie lokálního ohřívání může být až o několik řádů energeticky účinnější než konvenční chemická depozice z plynné fáze ( CVD ), při které je zahřívána celá komora [16].

Experiment byl proveden tak, jak je znázorněno na obrázku 4. Prekursorový plyn proudil nad zlatými nanočásticemi umístěnými na skle, které byly osvětleny laserem na vlnové délce odpovídající plazmonové rezonanci těchto nanostruktur. Na takto zvolené vlnové délce tyto zlaté částice vykazují velkou absorpci. Absorbované světlo způsobí rapidní lokální ohřev katalytických zlatých nanočástic, což umožňuje rozklad prekursorového plynu, a tak vyvolá růst nanovláken. Výstupem jmenované skupiny je publikace, která uvádí, že bez katalytických nanočástic nelze dosáhnout růstu nanovláken a to ani při použití řádově výkonnějšího laseru. Při použití světlení s vlnovou délkou mírně rozdílnou od rezonanční frekvence je pro růst nanovláken nutné využít laser s výrazně vyšším výkonem.

Vytvoření pouze jednoho nanovlákná je poměrně náročná záležitost, protože vyžaduje ohřev jenom jedné konkrétní katalytické částice, přičemž ostatní musí zůstat pod kritickou teplotou potřebnou k růstu. Avšak tím, že můžeme pečlivě kontrolovat výkon a stopu laseru, jednotlivá nanovlákná mohou růst v horkých místech i mnohokrát za sebou. Lokální fototermální ohřev nabízí novou metodu efektivní tvorby nanodrátů na specifikovaných místech, a je silným nástrojem vůči dosavadním omezením tvorbě nanovláken. Individuální křemíková nanovlákná byla vytvořena na předem libovolně stanovených místech v poli zlatých nanočástic pohybem laserového paprsku z jednoho růstového místa na další (obr. 4d). Tato flexibilní strategie růstu by se mohla opakovat pro libovolný počet míst. Přesnost umístění je omezena pouze přesností manipulace se vzorkem a hustotou katalytických nanočástic. Pomocí širokého laserového paprsku a optických maskovacích technik by se pak mohl proces paralelizovat, a tak by bylo možné dosáhnout růstu nanodrátů na více místech současně. Tak by se výroba výrazně urychlila a byla by možná produkce ve větším měřítku.

Tento všeobecný princip se dá aplikovat na různé materiály a katalytické nanočástice, které vykazují dostatečnou absorpci světla při ohřevu. Ačkoli některé kovy vykazují výraznější plazmonovou rezonanci v porovnání s jinými, tato technika může být úspěšně použita, pokud je absorpce v katalyzátoru podstatně silnější než v substrátu.



### 3. ELEKTRODYNAMIKA V NANOROZMĚRECH

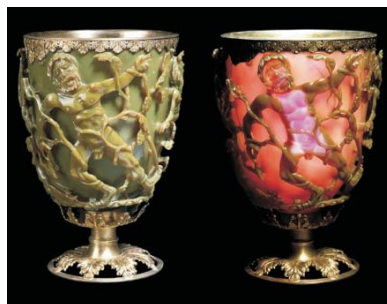
Plazmonika je v posledních několika letech rychle se rozvíjející oblastí z hlediska nových materiálů a aplikací. Je to výsledek velké řady nástrojů, které jsou k dispozici pro nanovýrobu a charakterizaci, a také z důvodu dostupnosti vhodných elektromagnetických simulačních metod, které jsou důležité pro pochopení a využití buzení plazmonů.

Od doby vydání prací Mieho [18] a Ritchieho [19] pro malé částice a ploché rozhraní bylo na výzkum elektromagnetických vlastností rozhraní kov/dielektrikum vynaloženo velké množství úsilí. Schopnost těchto struktur produkovat koherentní oscilace elektronů, známé jako povrchové plazmonové polaritony (SPP – surface plasmon polariton), které vedou k omezení elektromagnetického pole na kovový povrch, byly intenzivně zkoumány, a to jak z hlediska základní fyziky, tak i pro možnosti jejich aplikací, jako jsou povrchové spektroskopie a další. Po počátečních studiích fyziky excitace začaly v roce 1980 povrchové plazmonové polaritony upoutávat pozornost chemiků, neboť bylo zjištěno, že zvýšení elektrického pole kolem kovových nanostruktur bude podstatné pro metodu povrchově zesílené Ramanovy spektroskopie (SERS – Surface-enhanced Raman spectroscopy).

V poslední době vývoj technik vytváření nanostruktur, jako jsou elektronová litografie, či iontové opracování, spolu s moderními nanocharakterizačními technikami, jako optická mikroskopie v temném a v blízkém poli, dále vznik elektromagnetických simulačních nástrojů, vedly k oživení zájmu o tyto oblasti. Sjednocující fyzikální procesy, které umožňují lokalizaci a vedení světla v těchto strukturách, jsou výše uvedené SPP excitace, a pro oblast moderní optiky, které studuje takové procesy, byl navržen názvem „plazmonika“.

#### 3.1 Lokalizované plazmonové rezonance

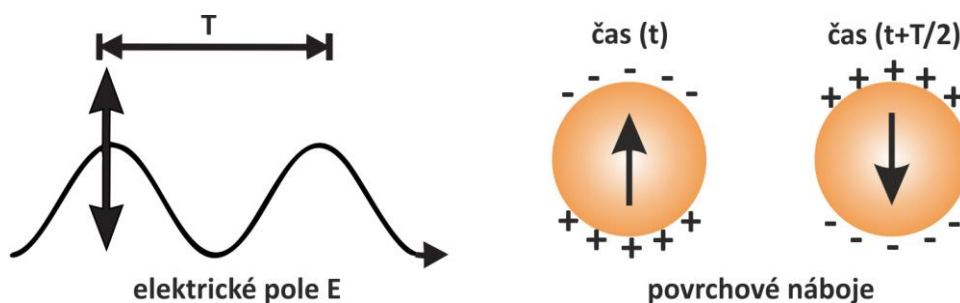
Kovové, hlavně zlaté nanočástice se dostávají do středu pozornosti díky jejich výrazným vlastnostem a potenciálním širokým využitím. Výroba zlatých nanočástic a jejich aplikace se datují až do antiky. Zlato se používalo na výrobu šperků, mincí ale i v umění. Je známo, že již Římané používali zlaté částice na barvení skla. Například Lycurgův pohár (obr. 5), sklo obsahující 5 až 60 nm velké zlaté a stříbrné částice, mění svou barvu v závislosti na směru osvětlení. Barva skla se jeví jako zelená, když je denním světlem osvětlené z venku. Nicméně, sklo se jeví červené, když je zdroj záření umístěn uvnitř poháru. Tato fascinující barevná vlastnost vychází z optických vlastností nanočástic rozptýlených ve skle.



**Obrázek 5.** Lycurgův pohár má zelenou barvu, když ho osvítíme denním světlem (vlevo), a zčervená, když je zdroj světla dán dovnitř poháru a svítí přes sklo (vpravo) [17].

Optické vlastnosti kovových nanočástic, především drahých kovů, vykazují výrazně rozdílnou optickou odezvu od objemových nebo tenkovrstvých formací. Rezonanční elektromagnetické chování nanočástic vzácných kovů je důsledkem zachycení vodivostních elektronů v malém objemu částice. Pro částice s průměrem menším než je vlnová délka světla se všechny vodivostní elektrony uvnitř částice pohybují ve fázi shodné s buzenou rovinnou vlnou, což vede k nahromadění polarizovaných nábojů na povrchu částice. Tyto náboje působí jako efektivní vratné síly, což umožňuje, aby došlo k rezonanci na určité frekvenci (dipólová plazmová frekvence), kde reakce elektronů ukazuje fázové zpoždění  $\pi/2$  oproti budícímu poli. Oscilace elektronů je pochopitelně nejvyšší, když je frekvence budícího pole blízko vlastní frekvence oscilujících elektronů. Tento jev se nazývá lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance nebo plazmonová rezonance a týká se lokalizovaných povrchových plazmonů.

Rezonančně zesílené pole se vytvoří uvnitř částice, které je homogenní v malé částici v celém objemu, a produkuje dipolární pole vně částice (obr. 6). Tento jev vede ke zvětšení absorpčního a rozptylového průřezu pro elektromagnetické vlny, jakož i k silnému nárůstu pole v bezprostřední blízkosti povrchu částice. Jde právě o tento rezonanční nárůst blízkého pole, který je slibný z hlediska aplikace kovových nanočástic. V případě větších částic se spektrální odezva mění v důsledku změny účinku a buzení vyššího řádu kvadrupólu a vyšších módů. Spektrální odezvu lze vypočítat tím, že použijeme vyšší řády rozptylových koeficientů v Mieho teorii [18].



**Obrázek 6.** Dipólový povrchový plazmon na nanočástici excitovaný elektromagnetickým polem. Povrchové náboje oscilují s frekvencí shodnou s frekvencí excitovaného pole.

Maxwellovy rovnice úspěšně popisují šíření elektromagnetických vln ve volném prostoru [20]. Ve snaze porozumět interakci mezi elektromagnetickým polem a nanostrukturami, byly vyřešeny Maxwellovy rovnice. Mieho teorie, pocházející od německého fyzika Gustava Miea, je používána k řešení elektromagnetických vln šířících se sférami o velikostech srovnatelných s vlnovou délkou záření. Toto rigorózní řešení Maxwellových rovnic z roku 1908 popisuje interakci planární vlny s homogenní sférou. Jednodušší kvazistatický model dává pouze hrubý odhad rezonanční frekvence. Analytické výpočty jsou možné jen pro nejjednodušší geometrické uspořádání a homogenní prostředí, v jiných případech musíme sáhnout po nástrojích, které umožňují numerická řešení Maxwellových rovnic.

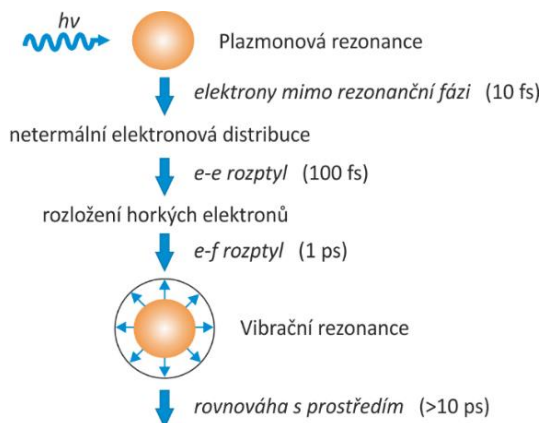
## 3.2 Absorpce fotonů kovovými nanočásticemi

Absorpce, jak se dá všeobecně říct, je fyzikální proces, při kterém je energie fotonu pohlcena látkou, například atomem, jehož valenční elektrony přecházejí mezi dvěma energetickými úrovněmi. Pohlcená energie může být opět vyzářena, nebo se přeměnit v kinetickou energii částic (tepelnou energii).

Oscilace povrchových plazmonů je tlumena na časové škále řádově desítek až stovek femtosekund [21]. Tlumení je důsledkem různých vnitřních tlumících procesů. Je způsobeno rozptylem elektronů na elektronech, fononech a na deformacích mřížky, jako jsou dislokace nebo různé nečistoty. Ultrarychlé tlumení plazmonů je připisováno dvěma efektům: radiačnímu a neradiačnímu tlumení. V případě radiačního tlumení je energie ztracena v dipolové radiaci způsobující koherentní rozptyl, který je možné detekovat jako luminiscenční světlo ve vzdáleném poli.

Při neradiačním tlumení je energie rozložena mezi elektrony, vytváří excitované elektrony, které jsou rozloženy na různých energetických hladinách vodivostního pásu. Elektron může být excitován přechodem jak mezi různými pásy, tak i v rámci jednoho pásu. K mezipásové excitaci dochází, když je energie plazmonu větší než energetická vzdálenost mezi d-pásem a hranou Fermiho energie v sp-pásové. Pro zlaté nanočástice je mezipásová absorpce možná, protože energetický rozdíl je 2,38 eV, což spadá do rozsahu plazmonové energie pro zlaté částice.

Počáteční rozložení elektronů ve vodivostním pásu je různé pro každý případ. Excitované elektrony se rychle ustálí přes elektron-elektronový rozptyl během několika stovek femtosekund a vytvoří takzvanou distribuci horkých elektronů (hot electrons distribution). To v podstatě znemožní získání jakýchkoliv informací o způsobu vybuzení elektronů. Horké elektrony (hot electrons), elektrony s velkou energií, relaxují prostřednictvím emise fononů. Kmitající mřížka se pak během několika femtosekund dostává do termodynamické rovnováhy s prostředím.

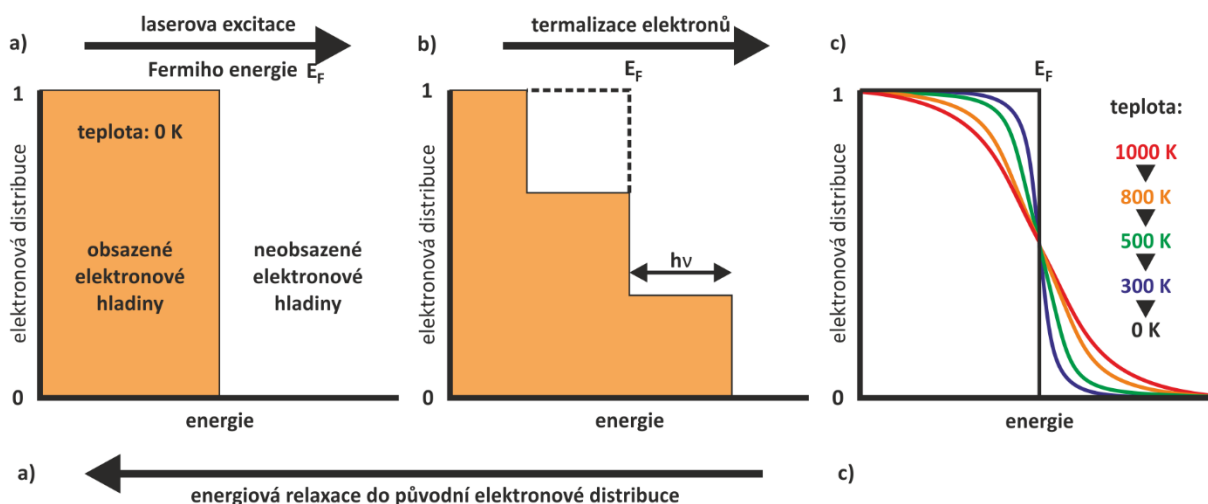


**Obrázek 7.** Schéma odehrávajících se dějů a přibližné časové úseky při absorpci elektromagnetického pole kovovou nanočásticí. Foton vybudí lokalizovaný plazmon, který se rychle dostává mimo rezonanční fázi (netermální elektronové rozložení). V důsledku elektron-elektronového rozptylu se vytvoří takzvaná distribuce horkých elektronů (hot electron distribution), která interaguje s fonony. Kmitající mřížka se nakonec dostává do termodynamické rovnováhy s prostředím. Převzato a upraveno dle [21].

Prostřednictvím těchto dějů se fotony absorbují, předávají energii mřížce a zahřívají nanostruktury. Tyto děje byly i experimentálně studovány [21]. Obrázek 7 graficky znázorňuje celý proces i s příslušným časovým průběhem.

### 3.3 Optické ohřívání

Optické zahřívání kovových nanočástic je výsledkem opticky indukované oscilace mřížky nanočástice. Jak již bylo uvedeno v předešlé kapitole, kolektivní oscilace elektronů, jako odezva na aplikované elektromagnetické pole, vede k extinčnímu spektru nanočástic. Šířka extinčního spektra je určena útlumem povrchových plazmonů, který činí několik femtosekund. Ke zkoumání fyzikálních příčin tohoto ultrarychlého útlumu bylo použito femtosekundových laserových pulzních excitací. [21]. K vyhasínání plazmonů přispívají dva procesy: radiační útlum v podobě emise fotonu a neradiační útlum. Toho je dosaženo termalizací - dosažení tepelné rovnováhy prostřednictvím vzájemné interakce.



**Obrázek 8.** Schematická ilustrace elektronové distribuce vodivostního pásu kovové nanočástice. (a) Před laserovou excitací jsou všechny stavy pod Fermiho hladinou obsazeny, stavy nad ní jsou prázdné. Tomu odpovídá počáteční teplota 0 K, která byla v tomto případě vybrána pro jednoduchost. (b) Laserový puls excituje elektrony do stavů nad Fermiho hladinu s maximální energií rovnající se energii excitační. Tato elektronová distribuce je netermální elektronové rozdělení se zřetelem na Fermiho-Diracovou statistiku, která popisuje elektronovou distribuci pro zvolenou elektronovou teplotu. Toto netermální elektronové rozdělení relaxuje (termalizuje) při elektron-elektronovém rozptylu bez ztráty energie absorbovaných fotonů. (c) Elektrony mohou dosahovat teploty až několika tisíc Kelvinů, a proto se tyto vysokoenergetické elektrony nazývají horké elektrony (hot electrons). Elektron-fononové vzájemné působení a fonon-fononová interakce s okolním médiem vedou k ochlazení elektronového plynu, jak to znázorňují vynesené křivky. Nakonec se systém se vrací do výchozí teploty elektronů.

V případě neradiačního útlumu dojde nejdříve k elektronové termalizaci, poté se energie přenáší z elektronů na mřížku a homogenně zahřívá celou nanočástici. Vlivem budícího vnějšího elektromagnetického pole, jsou vodivostní elektrony excitovány do vyšších energetických stavů, jejichž energie leží nad Fermiho hladinou a dosahuje maximálně energie budícího laseru. S ohledem na Fermiho-Diracovu statistiku jde o netermální rozdělení. Excitované elektrony vzájemně interagují a vyměňují si energii. Teplota elektronů v tomto stavu může dosahovat až několika tisíc °C, a proto se elektrony s vysokou energií nazývají horké elektrony (hot electrons). Dosažení tepelné rovnováhy těchto horkých elektronů se také nazývá elektron-elektronové párování. Absorbovaná energie je poté relaxována přes elektron-fotonovou interakci. Tepelně rovnovážné elektrony a fonony pak převádí energii do mřížky a celá nanočástice dosáhne tepelné rovnováhy. Tento proces se v závislosti na velikosti částice odehrává v časovém měřítku kolem několika pikosekund.



## 4. MODELOVÁNÍ

Modelování a simulace jsou vždy jedny z nejdůležitějších kroků při vývoji nového zařízení nebo zavedení nové technologie. Naštěstí dnešní počítačové systémy mají dostatečný výkon, a tím nám dovolují modelovat i komplexnější problémy. V současnosti se počítač a různé simulační programy staly základním vybavením vědců, a v mnoha případech jsou neoddelitelnou součástí porozumění základním principům fyziky. Moderní modelovací nástroje dokáží kombinovat různé fyzikální principy a děje, čímž vytváří komplexnější, ale graficky velice názorné výstupy, které dovolují nahlédnout do hloubky materiálů nebo zpomalit čas, a tak lépe pozorovat různé elektromagnetické fenomény.

Při vytváření modelů je nutné vzít na vědomí mnoho faktorů, které nesmíme opomenout. Simulace počáteční fáze růstu nanodrátů není triviální úloha. Navržená metoda využívá nový plazmonický přístup, ohřev kovových nanočástic pomocí lokalizovaných plazmonových polaritonů. V prvním kroku je zapotřebí řešit odezvu nanočástic vůči přicházejícímu elektromagnetickému záření laseru. Analytické řešení, jako je Mieho teorie platí jenom pro nejjednodušší geometrie a prostředí, a proto musíme sáhnout pro numerická řešení.

Elektromagnetické pole v blízkosti zlatých nanočástic jsme simulovali pomocí programu Lumerical [6]. Tento program řeší Maxwellovy rovnice pomocí numerické metody konečných diferencí v časové oblasti (FDTD – finite-difference time-domain). Lumerical je vhodný nástroj pro zkoumání odezvy nanostruktur na dopadající elektromagnetické záření v širokém spektru. Dosti přímočarým způsobem se dá získat absorpční spektrum nanočástic, ve kterém lze najít plazmonovou rezonanční frekvenci pro různé geometrie a modelové situace. Tento program samozřejmě má svá úskalí, na která je třeba dávat pozor při jeho použití.

Teplotu a termální pole v blízkosti zlatých nanostruktur jsme modelovali v programovém prostředí COMSOL [7]. Tento nástroj používá numerickou metodu, tzv. metodu konečných prvků (FEM – finite element method) která je vhodná pro řešení různých fyzikálních procesů. To, že dokáže kombinovat různé oblasti fyziky, je i její největší výhoda. Výsledek jedné simulace, např. elektromagnetický výkon absorbovaný v nanočástici, se dá použít jako vstupní parametr dalších výpočtů, čehož jsme i využívali. Výsledek elektromagnetického modulu jsme použili jako výchozí parametr, zdroj tepla, ve výpočtech teplotního pole kolem nanočástic.

V následující části se blíže podíváme na numerické metody, tedy na metody FDTD a FEM, a na modely vytvořené v programech Lumerical a COMSOL. Pomocí programu Lumerical jsme našli plazmonovou rezonanční frekvenci, kterou jsme následně použili jako vstupní hodnotu pro výpočet elektromagnetického pole a absorpce v programu COMSOL. Výstupem bylo také teplotní pole studovaného problému. V poslední části této kapitoly jsou porovnány a diskutovány výsledky simulací.

### 4.1 Metoda konečných diferencí v časové oblasti

Pokud bychom plně znali současný stav nějaké soustavy a všechny zákony, kterými se řídí, mohli bychom úplně předpovědět libovolně vzdálenou budoucnost takové soustavy. Bylo by k tomu zapotřebí jen dostatečně výkonného počítače. Bohužel je vesmír natolik rozlehlý a zákony, kterými se řídí, natolik složité, že je možnost jeho kompletního popisu dnes zcela mimo naše možnosti.

V mnohem jednodušším případě elektromagnetického pole však toto omezení nemusí platit. Na makroskopické úrovni je toto pole přesně popsáno Maxwellovými rovnicemi, které popisují souvislost časové změny elektromagnetického pole a jeho okamžitého rozložení. Jeho výpočet zpravidla požadujeme v omezeném prostoru, který není nijak s okolím spojen. Navíc je počet veličin pole výhodně nízký – zpravidla jen dva vektory  $\mathbf{E}$  a  $\mathbf{H}$ . Ve většině technických úloh můžeme navíc vyjít z podmínky nulových hodnot veličin pole v počátečním čase (tedy máme k dispozici přesnou znalost pole v celém zkoumaném objemu). Tyto skutečnosti hovoří pro možnost výpočtu elektromagnetických polí v časové oblasti. Je ovšem třeba rovněž uvést, že při praktické realizaci výpočtu pole v časové oblasti musíme vždy brát v úvahu hodnoty pole v konečném počtu bodů a časů, navíc jen s konečnou přesností. To musí nutně vést k tomu, že vypočtená pole se budou od polí skutečných do jisté míry odchylovat.

Metoda konečných diferencí v časové oblasti je metoda numerické analýzy používaná pro modelování elektrodynamiky (hledání přibližných řešení přidružené soustavy diferenciálních rovnic). Vzhledem k tomu, že se jedná o časovou metodu, řešení jedné simulace FDTD může pokrývat široký frekvenční rozsah. Metodou lze jednoduše řešit i nelineární vlastnosti materiálů.

Metoda FDTD patří do skupiny numerických metod na bázi rozdílů bodů mřížky (metody konečných rozdílů) v časové oblasti. Časově závislé Maxwellovy rovnice (v parciální diferenciální formě) jsou diskretizovány pomocí aproximace středního rozdílu (central-difference approximation) na prostorovou a časovou parciální derivaci. Rovnice konečných diferencí (finite-difference equations) jsou řešeny takzvaným „leapfrog“ způsobem: složky vektoru elektrického pole jsou řešeny v objemu prostoru v daném okamžiku v čase; pak jsou složky vektoru magnetického pole ve stejném objemu prostoru řešeny pro následující časový okamžik. Proces se opakuje znovu a znovu, dokud není plně dosažen ustálený stav elektromagnetického pole [24, 25].

## 4.2 Simulace v programovém prostředí Lumerical

Program Lumerical [6] byl vytvořen pro studium elektromagnetických polí v různých materiálech a strukturách. Je neoddelitelnou součástí porozumění a využití plazmonických jevů. Jak již bylo zmíněno, program pro řešení Maxwellových rovnic používá FDTD numerickou metodu. Mezi různými parametry výpočtu jsou dva parametry, které silně ovlivňují výsledek, klíčové. Jedním z nich je dielektrická funkce použitých materiálů a druhým geometrie zkoumaných struktur.

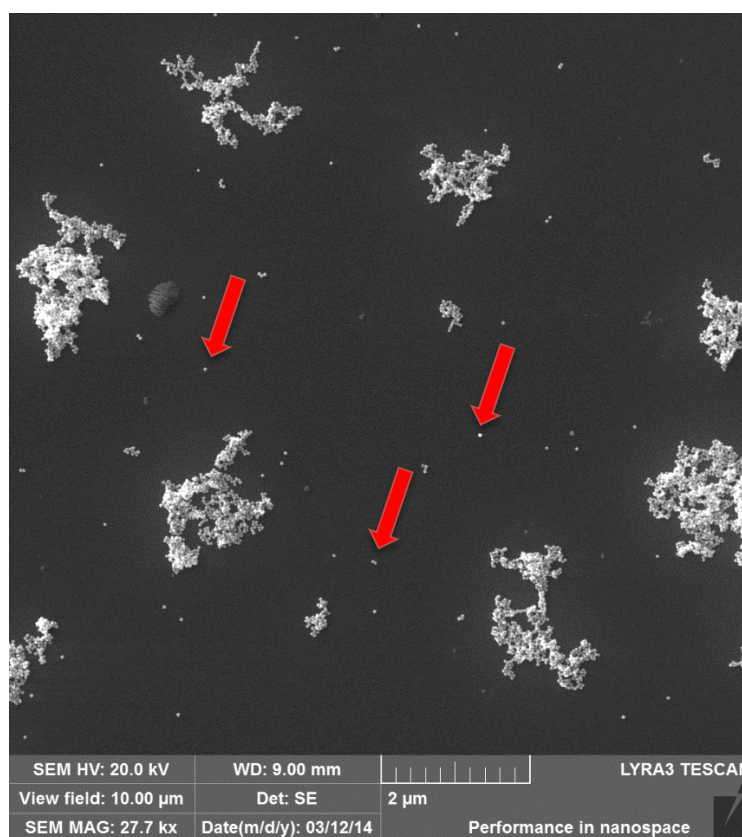
Ve výpočtech elektromagnetického pole jsme dielektrické konstanty čerpali z knihy *Handbook of optical constants of solids* od E. D. Palika [22] a z publikace *Optical Constants of the Noble Metals* od P. B. Johnsona a R. W. Christyho [23]. Získané dielektrické konstanty jsme pak interpolovali a data prokládali křivkou jak to program Lumerical vyžadoval. Programem vypočítaná data jsme používali také v simulacích v prostředí COMSOL.

Druhý klíčový parametr, geometrie struktur, může být velice různorodý a i velice malý rozdíl v rozměrech může zásadně ovlivnit výsledek. Modelovali jsme a studovali jsme odlišné útvary a formy. V následujícím textu jsou blíže popsány včetně uvedených důvodů pro volbu konkrétních parametrů,

### 4.2.1 Geometrie studovaných nanostruktur

Na základě publikace L. Caoa *et al.* [16] jsme se inspirovali a vytvořili náš model, který využívá představený nový přístup růstu nonovláken (detailně popsany v 2.2). Na Ústavu fyzikálního inženýrství se zkoumá růst germaniových nanovláken, a proto jsme i my zaměřili naši pozornost na germanium.

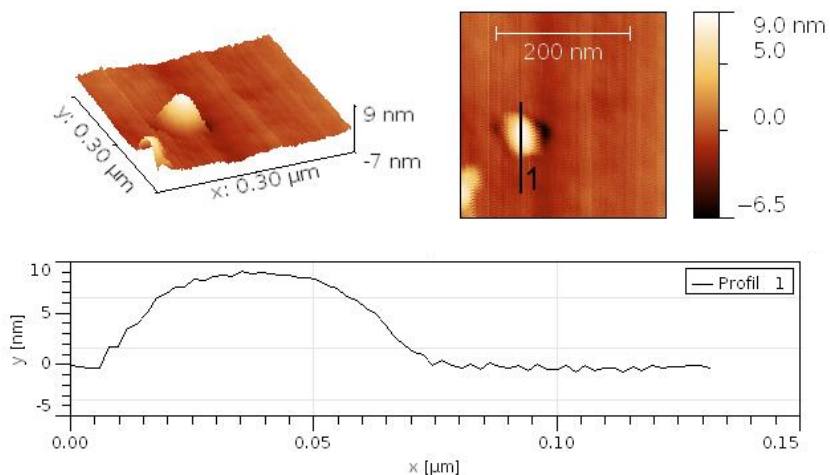
Postup vzniku germaniových nanovláken je takovýto: na substrát jsou naneseny koloidní zlaté částice, které jsou následně zahřáty, čímž vytvářejí zárodečná místa pro růst nanovláken. Zlaté nanočástice mají tendenci se shlukovat, ale vždy zůstávají oblasti i s jednotlivými nanočásticemi (obr. 9), ze kterých pak roste samostatné nanovláknko. Růst je nakonec docílen pomocí metody depozice z pevné fáze (PVD – Physical Vapour Deposition).



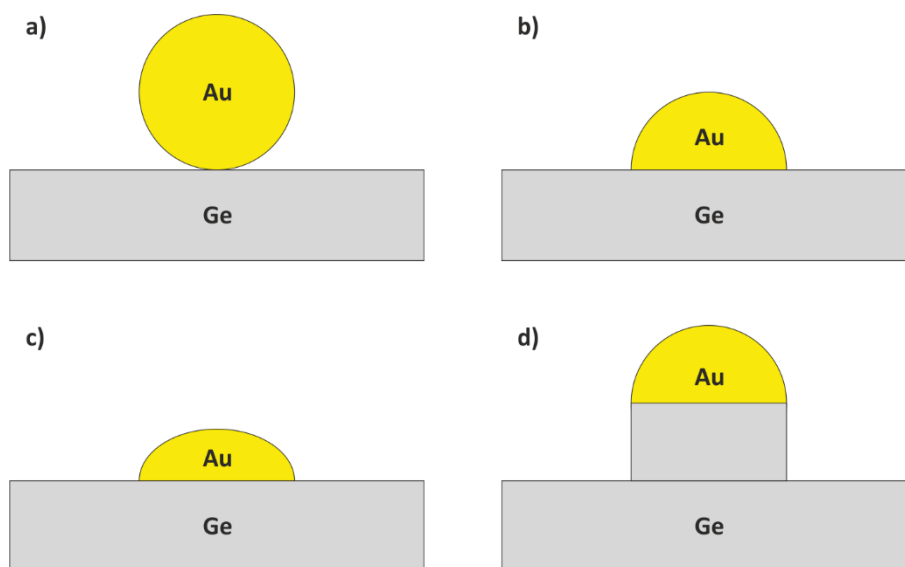
**Obrázek 9.** Obrázek z elektronového rastrovacího mikroskopu (SEM), na kterém jsou zobrazeny 40 nanometrové koloidní zlaté částice nanesené na germaniovém substrátu. Jak je vidět, zlaté nanočástice mají tendenci se shlukovat, ale zůstanou i místa s jedinou nanočásticí, na která ukazují červené šipky. Snímek pořídil a i experiment provedl Bc. Tomáš Pejchal.

Na začátku procesu jsou zlaté nanočástice sférické a po zahřátí mění svůj tvar na hemisféru. Původně jsme mysleli, že hemisféra bude dobrá aproximace tvaru zahřáté nanočástice, ale experiment a výsledky z mikroskopu atomárních sil (AFM – atomic force microscopy) to vyvrátily. Po zahřátí se zlaté nanočástice mění na velice ploché útvary (obr. 10), proto jsme studovali i vliv výšky zlaté struktury na plazmonovou rezonanční frekvenci.

Modelovali jsme i situaci, kdy je zlatá kapka již na vrcholu rostoucího germaniového nanovláknka. Tady jsme zkoumali také vliv délky nanodrátu a plazmonovou rezonanční frekvenci. Obrázek 11 ukazuje schéma různých modelových situací.



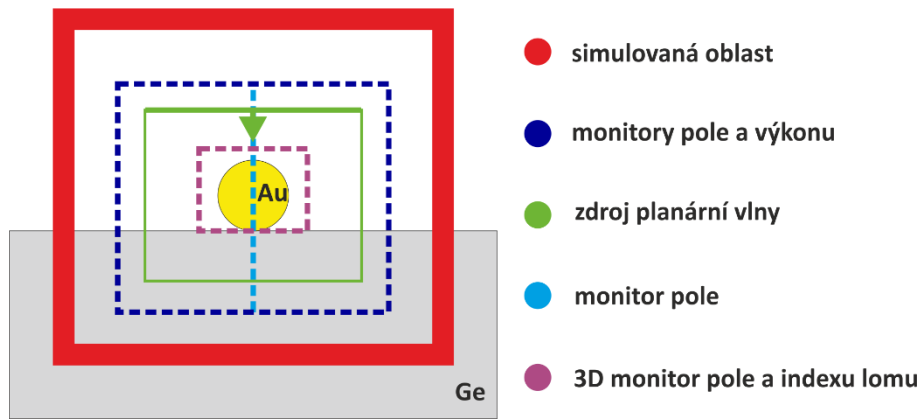
**Obrázek 10.** Obrázek zlaté struktury na germaniovém substrátu získaný pomocí mikroskopu atomárních sil. Je patrné, že výška struktur je několikanásobně menší než šířka a proto je hemisféra nedostačující aproximace této struktury. Měření provedl Bc. Tomáš Pejchal.



**Obrázek 11.** Schéma tvaru modelovaných struktur: a) zlatá sféra, b) zlatá hemisféra c) plochá zlatá nanostruktura na germaniovém substrátu a d) zlatá hemisféra na vrcholu rostoucího germaniového nanodrátu.

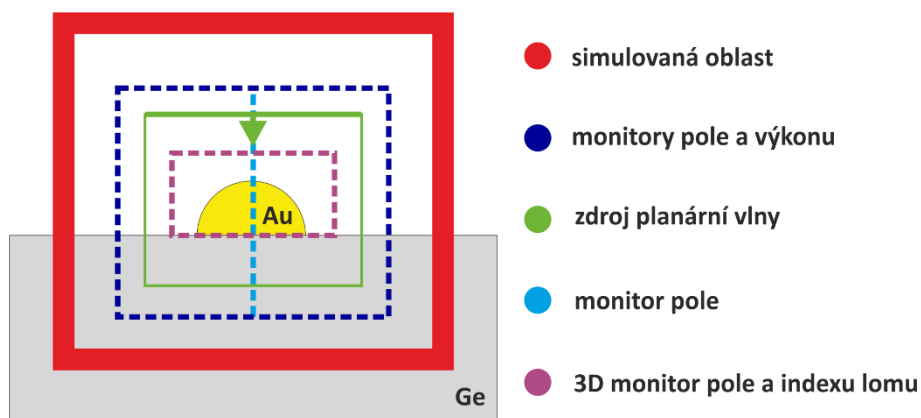
#### 4.2.2 Vytvořené modely

Na základě předešlých úvah jsme vytvořili model v prostředí Lumerical. Studovali jsme elektromagnetické pole a odezvu těchto nanostruktur na přicházející světlo. Schéma modelu zlaté sféry na germaniovém substrátu ukazuje obrázek 12.



**Obrázek 12.** Schéma vytvořeného modelu zlaté nanokuličky na germaniovém substrátu. Barevné čáry znázorňují různé oblasti a monitory, které sbíraly data.

Modelovali jsme situaci, kdy je na polonekonečný germaniový substrát položena zlatá nanokulička s různými poloměry. Planární elektromagnetická vlna polarizovaná kolmo k povrchu dopadá na strukturu ze vzduchu. Kolem nanočástice jsme umístili různé monitory sbírající informace o elektromagnetickém poli. Monitor je označení pro oblast, ve které se během výpočtu sbírají data. Z těchto dat je možné pozdě jednoduše vypočítat absorpci nebo reflexi a umožňují nám vytvářet i různé řezy. Do těsné blízkosti nanostruktury jsme umístili i 3D monitor, který v této oblasti sbíral informace o indexu lomu a intenzitě elektrického pole. Pomocí těchto dat a napsaných skriptů jsme vypočetli absorpci sofistikovanějším způsobem. Podrobněji se tomu budeme věnovat v další části. Samotná simulovaná oblast je na obrázku 11 vyznačená červeně, a v každém směru je definována PML okrajovými podmínkami. PML (perfectly matched layer) okrajové podmínky zajišťují absorpci elektromagnetické energie která na ně dopadá a tím zabraňují odrazu elektromagnetické vlny, což by mohlo ovlivnit výsledek. Pro uvedenou geometrii, umístění monitorů a zdroj záření jsme simulovali různé velikosti nanokuliček. Na zlatou nanokuličku dopadala rovinná vlna s vlnovou délkou v rozmezí 400 až 1500 nanometrů.

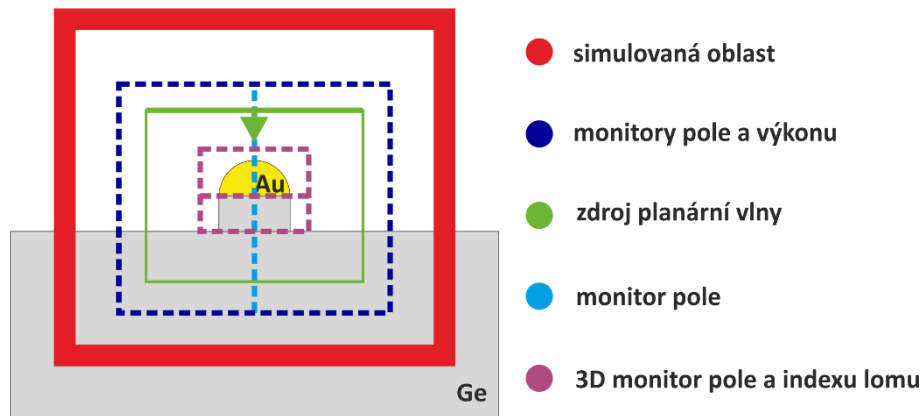


**Obrázek 13.** Schéma vytvořeného modelu zlaté hemisféry na germaniovém substrátu. Barevné čáry znázorňují různé oblasti a monitory, které sbíraly data.

Obrázek 13 schematicky ukazuje druhý a, v podstatě, i třetí vytvořený model, tedy zlatou hemisféru a zlatou plochou nanostrukturu na polonekonečném germaniovém substrátu. Všechna ostatní nastavení odpovídají předešlému modelu. Jediné, co se změ-

nilo, je oblast 3D monitoru indexu lomu a intenzity elektrického pole. Absorpci zlaté hemisféry jsme opět zkoumali pro její různé poloměry.

Čtvrtý model je schematicky naznačen na obrázku 14. Model znázorňuje situaci, kdy nanovláknko již roste a zlatá kapička je na jeho vrcholu. Tuto skutečnost aproximujeme zlatou hemisférou umístěnou na vrcholu germaniového nanodrátu. Do simulace jsme přidali ještě jeden 3D monitor indexu lomu a elektrické intenzity, abychom viděli absorpci i v samotném nanodrátu. Ostatní parametry simulace byly stejné jako v předchozích případech. Elektromagnetické pole a absorpci jsme studovali pro stejné poloměry zlaté nanostruktury a měnili jsme důlu nanodrátu.



**Obrázek 14.** Schéma vytvořeného modelu zlaté hemisféry na vrcholu germaniového nanodrátu. Barevné čáry znázorňují různé oblasti a monitory, které sbíraly data.

### 4.2.3 Vytvořený skript

Pro výpočet ohřevu zlaté nanočástice je nezbytné znát absorpci, jinými slovy jaká část z dopadajícího výkonu se pohltí v nanostruktuře. Tato hodnota, nebo toto pole hodnot, poslouží pak jako zdroj tepla pro výpočet termálního pole kolem těchto nanostruktur.

Nejjednodušší způsob, jaký program Lumerical umožňuje, je využít zabudovanou transmisní funkci programu a umístit 2D monitory výkonu na měření množství výkonu proudící do a ven ze zlaté nanostruktury. Rozdíl těchto hodnot pak je absorbovaný výkon. Chceme-li být zcela korektní, monitory by měly být i po stranách struktury, ale jako prvotní odhad je i toto dostačující, protože většina energie proudí ve směru kolmém na nanostruktuře.

Kvůli povaze numerické metody a numerických chyb sítě jsme přistoupili k určení absorbovaného výkonu i jiným postupem. Je známo, že absorpce na jednotku objemu se dá vyjádřit jako:

$$P_{abs}(\omega, \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \omega |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \Im \mathcal{E}(\omega, \mathbf{r}), \quad (4.1)$$

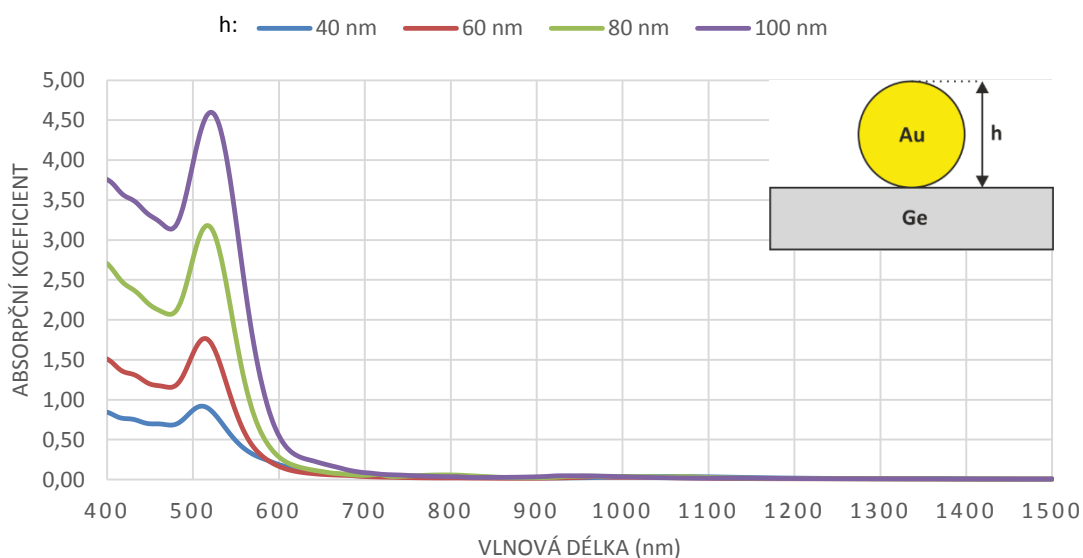
kde  $\omega$  je úhlová frekvence dopadajícího elektromagnetického záření,  $\mathbf{E}$  je intenzita elektrického pole v daném místě a  $\Im \mathcal{E}(\omega)$  je imaginární část dielektrické funkce v daném místě. Celkový absorbovaný výkon pak můžeme psát jako objemový integrál výrazu (4.1):

$$P_{tot}(\omega, \mathbf{r}) = \iiint_V P_{abs}(\omega, \mathbf{r}) dV. \quad (4.2)$$

Pro výpočet absorpce jsme používali výraz (4.2), který jsme zdikretizovali a vytvořili skript. Potřebné hodnoty jsme získali pomocí 3D monitoru pole a indexu lomu, který sbíral tyto informace, jak již bylo popsáno v předešlé části. Data jsme ještě upravili, a čímž jsme je připravili k výpočtu. Skript jsme spouštěli vždy po FDTD výpočtu. Výsledkem byla prostorová mapa hustoty absorbovaného výkonu a spektrální závislost celkové absorpce zlaté nanostruktury.

#### 4.2.4 Výsledky simulací elektromagnetického pole

V této části práce prezentujeme výsledky simulace elektromagnetického pole pro představené modely v programovém prostředí Lumerical. Absorpce a absorpční koeficient je dodatečně dopočítaný pomocí vytvořeného skriptu, který byl podrobněji popsán dříve. V tomto kontextu pod pojmem absorpční koeficient rozumíme podíl absorbovaného výkonu strukturou k výkonu, který na ni přímo dopadá.

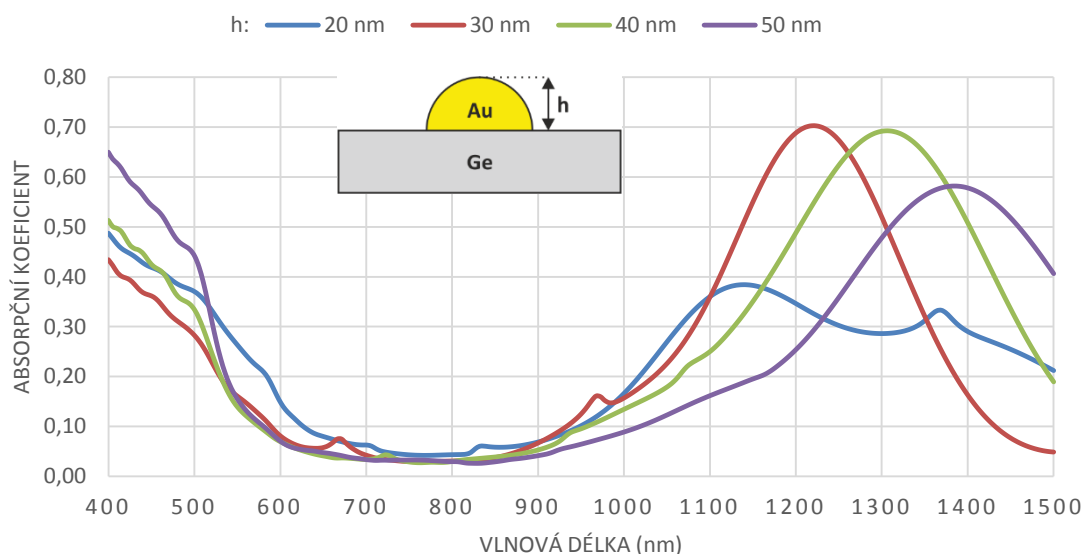


**Obrázek 15.** Spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých nanokuliček na germaniovém substrátu. Různé barvy značí různé průměry nanokuliček

Nejprve byla simulována zlatá nanokulička na germaniovém substrátu. Simulaci jsme prováděli pro různé poloměry kuliček. Spektrální závislost absorpčního koeficientu ukazuje obrázek 15. Z grafu je patrný výrazný plazmonový rezonanční pík kolem vlnové délky 520 nm, který se s poloměrem kuličky mírně posouvá doprava. S velikostí nanokuličky také roste i její absorpce. Největší hodnota absorpčního koeficientu znamená, že zlatá nanosféra absorbuje více než čtyřnásobek energie, která na ni přímo dopadá. Kvůli plazmonovým jevům kulička získává energii i z jejího okolí. Již tady se ukazuje výhoda plazmoniky.

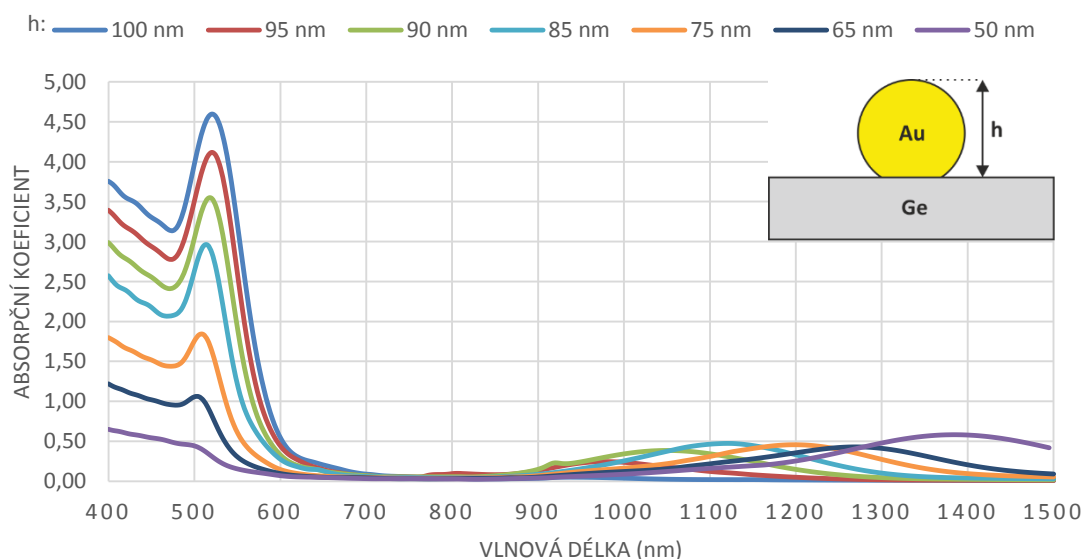
Obrázek 16 prezentuje výsledky pro zlaté hemisféry uložené na germaniovém substrátu. Je vidět, že plazmonová rezonanční frekvence se posunula do infračervené

oblasti. Rezonanční píky se rozestoupily, už nejsou na stejné pozici, jako v případě kuliček, a i absorpce je několikanásobně menší.



**Obrázek 16.** Spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých hemisfér na germaniovém substrátu. Různé barvy značí různou výšku hemisfér, jejich průměr je vždy dvojnásobek výšky.

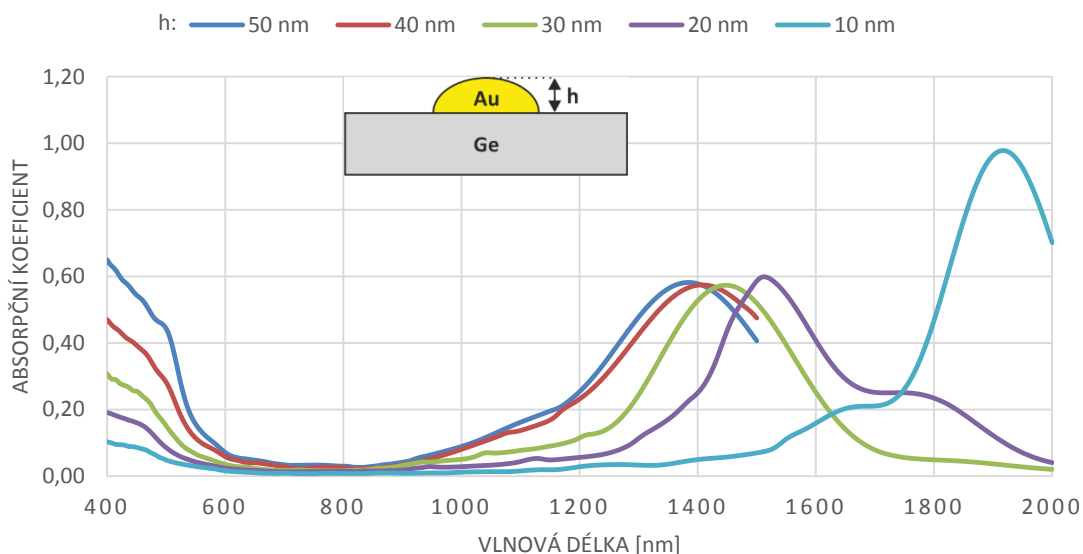
Ve skutečnosti zlaté nanokuličky ale nejsou dokonalou kuličkou ležící na substrátu, a proto jsme studovali také to, jak se mění absorpce zlaté nanokuličky, když se mění velikost její kontaktní plochy se substrátem. Výsledek simulací ukazuje obrázek 17. Tím, jak se z dokonalé kuličky stává hemisféra ležící na substrátu, klesá i její absorpce. Můžeme vidět (obr. 17), že absorpční koeficient kuličky klesá s klesající výškou, ale na druhou stranu, se ve vyšších vlnových délkách objevuje další plazmonový rezonanční pík, který se s rostoucí výškou struktury posouvá doprava. Tento pík je ale o mnoho menší.



**Obrázek 17.** Spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých hemisfér na germaniovém substrátu. Různé barvy značí výšku zlaté struktury, jejíž tvar se mění z původní sféry až po hemisféru. Průměr sféry je 100 nm.

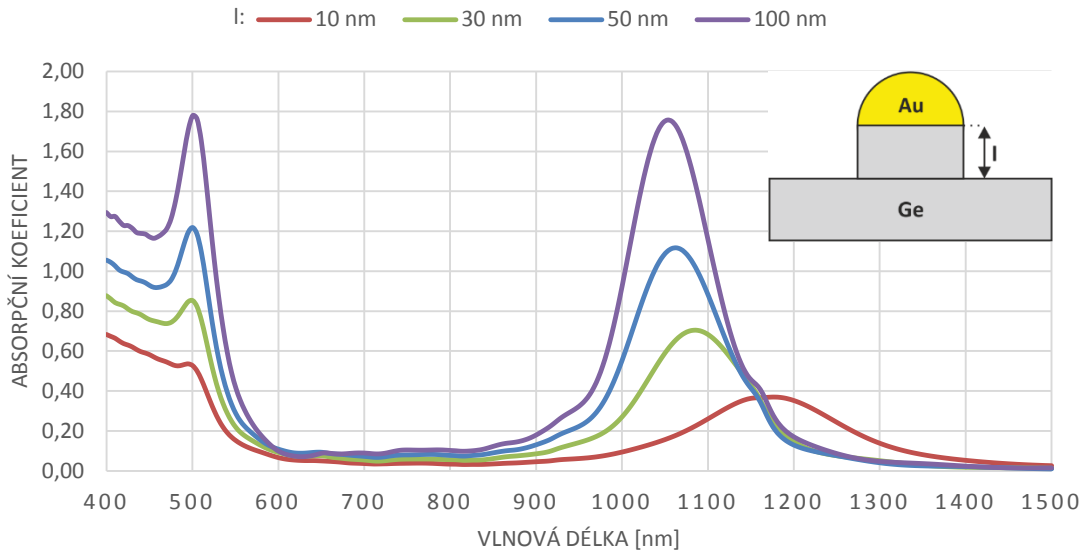


Dříve prezentovaný experiment ukázal, že hemisféra není dostatečně dobrá aproximace, protože ve skutečnosti jsou zlaté nanostruktury mnohem plošší. Studovali jsme vliv výšky nanostruktury na plazmonovou rezonanční frekvenci. Výsledek ukazuje obrázek 18. Vidíme, že s klesající výškou se rezonanční píky posouvají doprava a mají přibližně stejnou výšku. V případě 10 nm struktury pozorujeme náhlý a velice velký skok, který je způsoben silnější interakcí se substrátem. Abychom dobře zaznamenali spektrální závislost absorpce, v případě posledních dvou struktur (o výšce 20 a 10 nm) jsme rozšířili simulované spektrum až do vlnové délky 2000 nm.



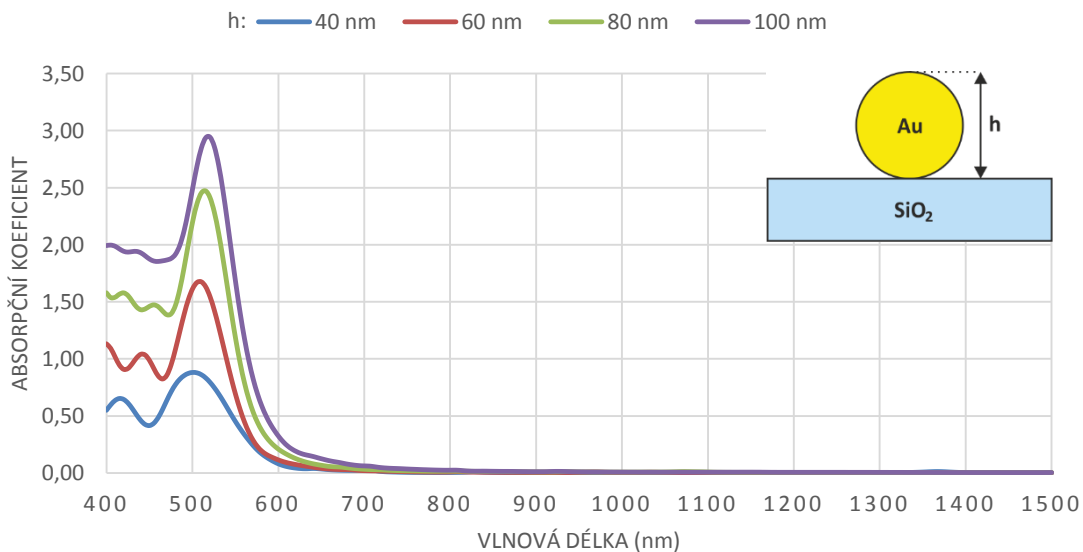
**Obrázek 18.** Spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých nanostruktur na germaniovém substrátu. Různé barvy značí různou výšku nanostruktury. Poloměr ploché hemisféry je 50 nm.

Modelovali jsme i situaci, kdy je zlatá nanostruktura na vrcholu rostoucího nanovlákná. Vybrali jsme hemisféru o poloměru 50 nm a zkoumali vliv délky nanovlákná na plazmonovou rezonanční frekvenci. Výsledný trend je znázorněn na obrázku 19. Můžeme si všimnout, že plazmonový rezonanční pík s rostoucí délkou nanodrátu také roste, zúžuje se a posouvá se doleva. Zajímavé je ale i to, že se kolem vlnové délky 500 nm, se objevuje další plazmonový rezonanční pík. Tento pík nám připomíná případ kuličky a je tím výraznější, čím víc se zlatá hemisféra vzdaluje od substrátu.



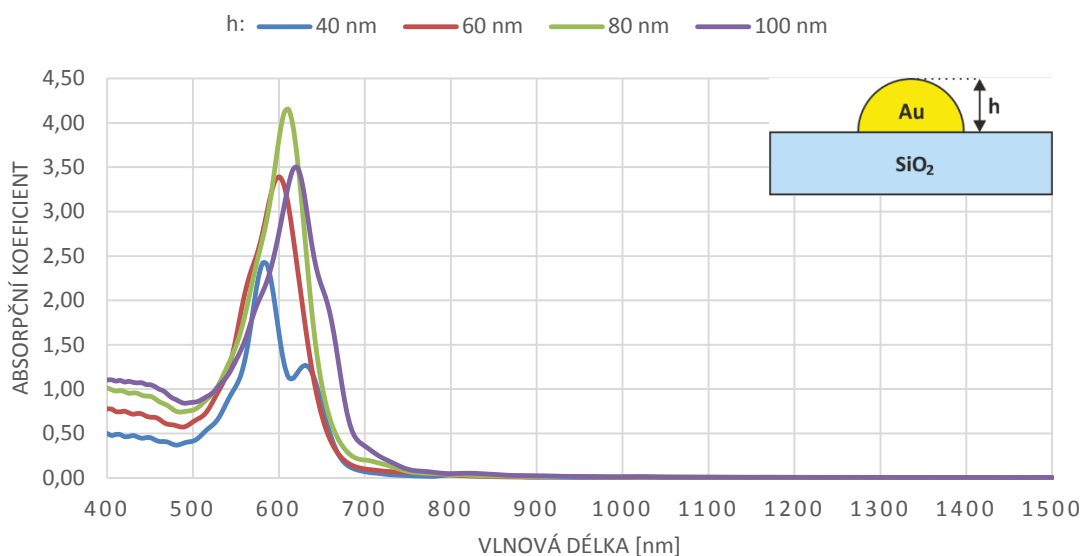
**Obrázek 19.** Spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých hemisfér na vrcholu germaniového nanodrátu. Různé barvy znamenají různé délky nanodrátu.

Pro porovnání s experimentem a s výsledky publikovanými v práci [16] jsme všechny výpočty a simulace zopakovali i pro případ substrátu ze skla ( $\text{SiO}_2$ ). V následující části se zaměříme na tyto výsledky.



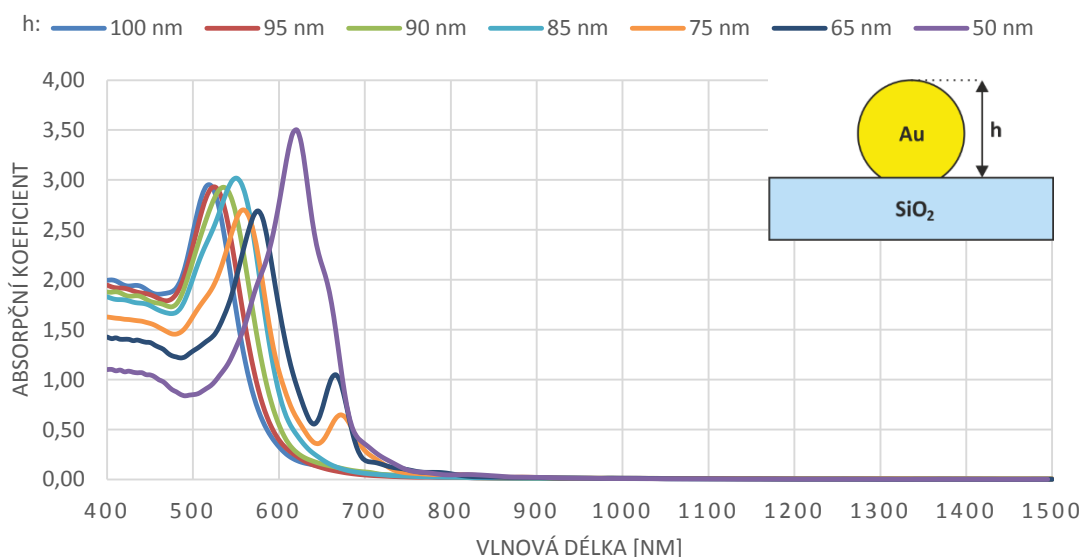
**Obrázek 20.** Spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých nanokuliček na  $\text{SiO}_2$  substrátu. Různé barvy značí různé průměry nanokuliček.

Obrázek 20 ukazuje spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých nanokuliček na  $\text{SiO}_2$  substrátu. Podobně, jako v případě germaniového substrátu, jsme studovali absorpci různě velkých kuliček. I tady vidíme výrazný plazmonový rezonanční pík, ale v porovnání s germaniem, je absorpce o něco menší.



**Obrázek 21.** Spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých hemisfér na  $\text{SiO}_2$  substrátu. Různé barvy značí různé poloměry zlatých hemisfér, přičemž výška struktur je vždy poloviční.

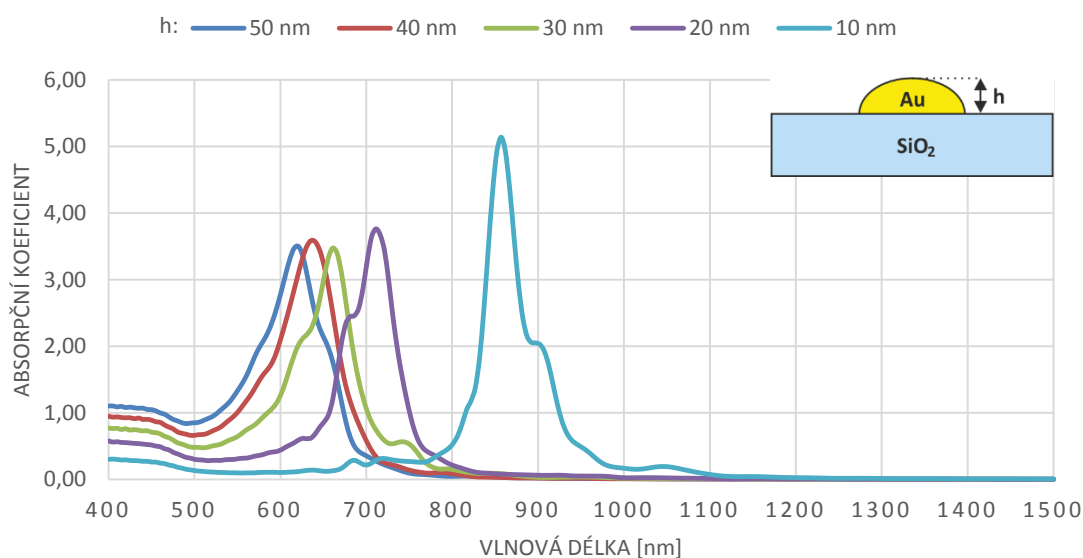
Spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých hemisfér můžeme vidět na obrázku 21. Plazmonové rezonanční píky se opět posunuly doprava, ale ne tak výrazně jako v případě germaniového substrátu. Absorpční píky se nejen posunuly, ale také zvětšily, což je opačný trend oproti germaniovému substrátu.



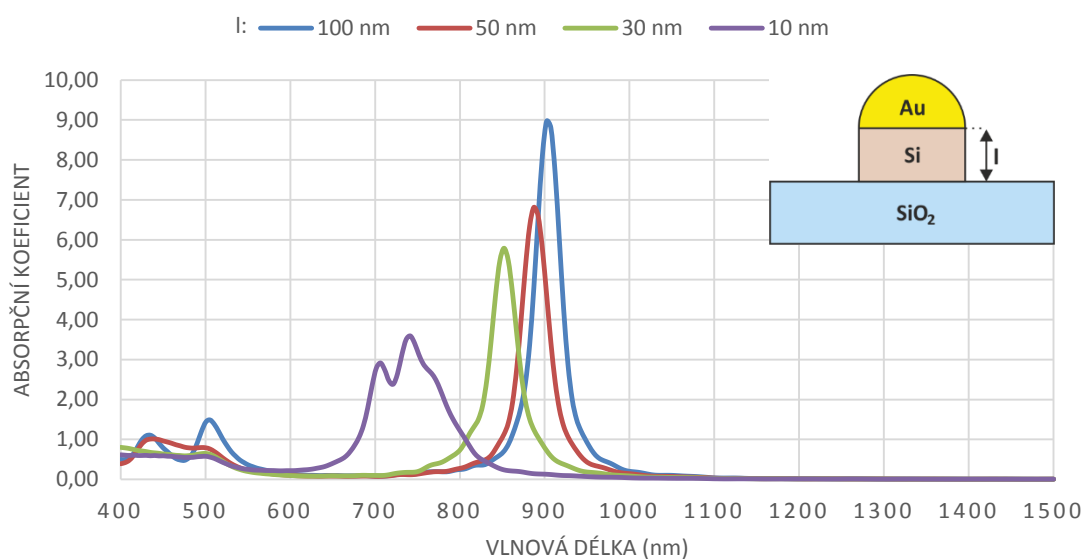
**Obrázek 22.** Spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých nanostruktur na  $\text{SiO}_2$  substrátu. Různé barvy značí výšku zlaté struktury, jejíž tvar se mění ze sféry o průměru 100 nm na hemisféru.

I v případě skleněného substrátu jsme studovali vliv výšky nanostruktury, respektive velikosti kontaktní plochy na absorpční profil. Na rozdíl od germaniového substrátu rezonanční píky neklesají, posouvají se doprava, a také narůstají. Tento trend můžeme vidět na obrázku 22.

Spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých plochých nanostruktur na skle vidíme na obrázku 23. V důsledku změny výšky rezonanční píky neklesají, v případě 10 nm struktury pík prudce narůstá, a opět se posouvají do červené oblasti spektra.



**Obrázek 23.** Spektrální závislost absorpčního průřezu zlatých nanostruktur na skle. Různé barvy značí různou výšku nanostruktur. Poloměr ploché hemisféry je 50 nm.



**Obrázek 24.** Spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých hemisfér na vrcholu křemíkové nanodrátu umístěného na skleněném substrátu. Různé barvy udávají délku nanodrátu. Poloměr zlaté hemisféry i válce aproximující křemíkové nanovláčko byla 50 nm.

Poslední obrázek v této části ukazuje absorpční spektrum zlaté hemisféry na vrcholu křemíkového nanodrátu na  $\text{SiO}_2$  substrátu. Tady vidíme opačný trend, než v případě germaniového nanodrátu. Rezonanční frekvence se posunula do delších vlnových délek, ale na druhou stranu dosahuje nečekaně velké hodnoty. Zlatá hemisféra na vrcholu sto nanometrového křemíkového nanodrátu absorbuje až devítinásobek energie, která na ně dopadá ve formě elektromagnetické vlny. Kolem vlnové délky 500 nm i tady zaznamenáváme druhý rezonanční pík, který je ale nekolinásobně menší než první pík.

#### 4.2.5 Shrnutí výsledků simulací

Elektromagnetické pole a absorpci jsme studovali pro čtyři různé geometrie a pro dva různé substráty. Zlaté nanokuličky měly v případě obou substrátů výrazný plazmonový rezonanční pík, a tím i vysokou absorpci kolem vlnové délky 520 nm. S velikostí zlatých nanokuliček se výrazně měnil absorpční koeficient, ale rezonanční frekvence se měnila jenom málo.

V případě zlaté hemisféry se ale výsledek pro dva substráty lišil výrazně. Pro germanium jsme zaznamenali červený posuv rezonanční frekvence o více než 500 nm, a tak jsme se již ocitli v infračervené oblasti. Na skle tento posuv nedosáhl hodnoty ani 100 nm. Absorpce zlaté hemisféry se na germaniu tedy snížila a na skle zvýšila.

Protože ve skutečnosti zlaté nanokuličky na povrchu substrátu nejsou dokonale kulaté, modelovali jsme situaci, jak se z kuličky stává hemisféra. V případě germaniového substrátu plazmonové rezonanční píky klesaly s výškou struktury a neměnily svou pozici. Na druhou stranu na skle s výškou posouvala rezonanční frekvence a rostla i její velikost.

Ploché zlaté hemisféry jsme studovali opět na germaniu i na skle. S klesající výškou struktury se plazmonová rezonanční frekvence posouvala dál do infračervené oblasti, a proto jsme i sledované spektrum museli rozšířit až do vlnové délky 2000 nanometrů. V případě skla posun do červené části spektra nebyl až tak razantní, a intenzita rezonančních píků zůstávala stejná.

Zlaté hemisféry na vrcholu germaniového nanovlákná vykazují odlišný výsledek. Rezananční píky v porovnání s hemisférami přímo na germaniovém substrátu se posunuly doleva substrátu. Objevily se ale plazmonové rezonanční píky i kolem vlnové délky 500 nm, které připomínají absorpční píky nanokuliček. Se zvyšující se délkou nanodrátu dochází ke zvyšování absorpce, protože slábne vliv substrátu.

Největší hodnoty absorpce byla dosažena v případě 100 nm zlaté hemisféry na vrcholu křemíkového nanodrátu při vlnové délce záření 900 nm. Hodnota absorpčního koeficientu dosáhla hodnoty 9. Plazmonový rezonanční pík se objevil také kolem vlnové délky 500 nm, avšak přestože byl porovnatelný s píkem vzniklým při použití germaniového substrátu, byl o mnoho nižší než pík nacházející se na vlnové délce 900 nm.

### 4.3 Metoda konečných prvků

Inženýry vždy vedla touha udělat dokonalejší objekty, zkonstruovat nové věci, ale hlavně dopředu vědět, jak se bude chovat jejich konečný výtvar. Analytická matematika je velice silný nástroj, který se ale dá aplikovat jenom na jednoduché objekty, což je pro inženýry v praxi nedostačující. Novou éru v inženýrské praxi přinesly numerické metody řešení problému a nástup výkonných počítačů, které k tomu byly nepostradatelné.

Metoda konečných prvků (FEM) je numerická metoda pro řešení rozsáhlé třídy inženýrských problémů. Metoda vznikla pro potřeby výpočtů konstrukcí v leteckém, kosmickém, jaderném a vojenském průmyslu, odkud se rozšířila do akademického prostředí i do průmyslové praxe.

Dnes má metoda konečných prvků mezi numerickými metodami zcela dominantní pozici. Tohoto postavení bylo vzhledem k univerzálnosti metody dosaženo velmi rychle po jejím vzniku, který se datuje do 60. let 20. století. Myšlenky algoritmu výpočtu však byly publikovány mnohem dříve. Teprve spojení těchto myšlenek s číslicovým

počítačem, umožňujícím v 50. letech již dostatečně efektivní řešení větších soustav algebraických rovnic, vedlo k dynamickému rozvoji metody. Samotný název metody pochází z roku 1960 z anglické verze *The Finite Element Method* a zdůrazňuje tu skutečnost, že základním stavebním kamenem metody je prvek konečných rozměrů [26].

Metoda konečných prvků vyžaduje rozdělení řešené oblasti na konečný počet podoblastí – prvků. Je tedy třeba pro model tělesa vytvořit síť konečných prvků, což se nazývá proces diskretizace. Pro každý typ prvku je kromě dimenze a tvaru charakteristický počet a poloha jeho uzlů. Uzly sítě jsou body v nichž hledáme neznámé parametry řešení. Hustota a topologie prvků sítě zásadně ovlivňuje kvalitu výsledků a potřebnou výpočtovou kapacitu pro řešení. Neznámé funkce, představující spojitě řešený problém, pak přibližně hledáme ve formě lineární kombinace předem vhodně zvolených funkcí (tzv. bázových funkcí) a neznámých parametrů řešení. Algoritmus metody konečných prvků vede na řešení soustavy algebraických rovnic a ta se pak řeší některou z metod pro řešení těchto rovnic [27].

Rozvoj MKP vedl přirozeně k souběžnému vzniku více programů, postavených na bázi algoritmu MKP a vyvíjených zpočátku v univerzitním prostředí v souvislosti s řešením výzkumných úkolů. Už v průběhu 60. let se však stále častěji používalo vyvinutého softwaru k řešení inženýrských problémů, vycházejících přímo z požadavků průmyslové praxe. Zájem o nový výpočtový prostředek pak přirozeně vedl k rozvoji některých programů na čistě komerční bázi.

S nástupem CAD systémů dochází k přímo skokové změně. Současné období lze charakterizovat jako vzájemné sblížování programů a rostoucí zájem technických pracovníků s ohledem na komfort nabízených prostředí těchto nástrojů. Dochází k propojení CAD a MKP systémů a je snaha zavádět výpočty a simulace přímo do fáze návrhu součástí a nových technologických postupů.

## 4.4 Simulace v programovém prostředí COMSOL

COMSOL Multiphysics [7] je balík nástrojů pro analýzu a řešení různých fyzikálních jevů a technických problémů. Je to program, který používá metodu konečných prvků pro numerické řešení zadané úlohy. Sestává z různých modulů, které reprezentují rozličné oblasti fyziky. Jeho největší výhodou oproti jiným programům je, že dokáže kombinovat své výpočetní moduly, a tak spojovat různé odvětví fyziky do jediného modelu. Výsledky například simulace elektromagnetického pole se tak dají použít jako výchozí hodnoty pro jiný modul. Právě kvůli této skutečnosti jsme tento nástroj použili i my.

### 4.4.1 Vytvořené modely

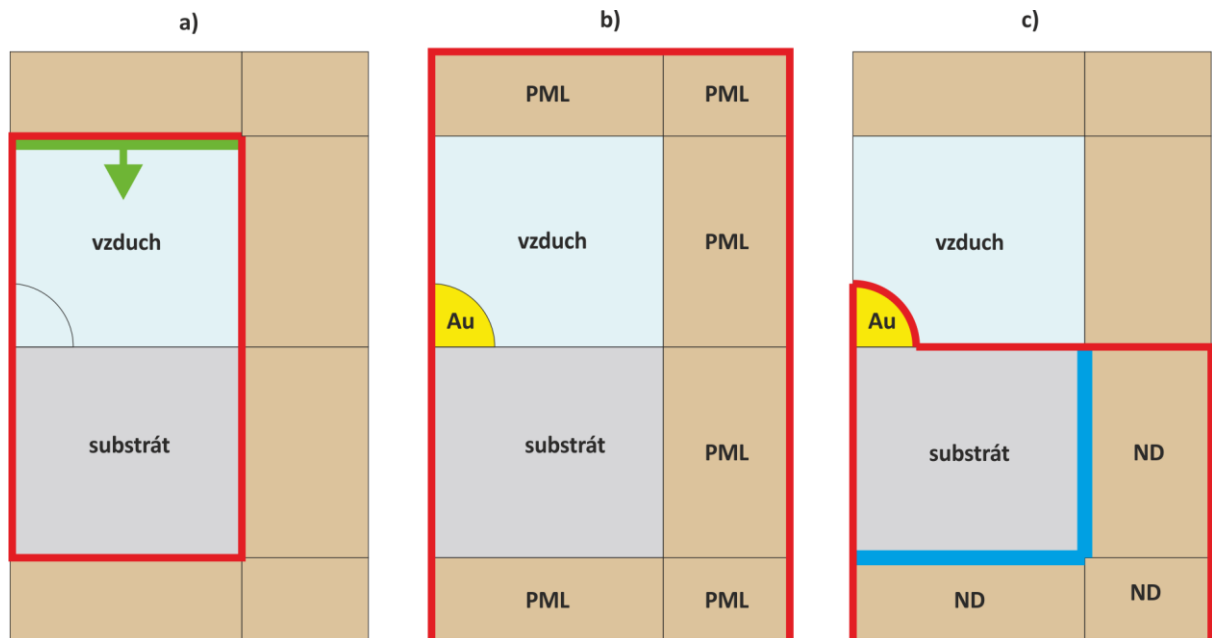
V programovém prostředí COMSOL jsme simulovali elektromagnetické pole a termální pole kolem zlatých nanostruktur na germaniovém substrátu a na skle. Pro modelování odezvy zlaté nanostruktury na přicházející elektromagnetickou vlnu jsme zvolili RF modul a studium elektromagnetických vln ve frekvenční doméně. Pro výpočet teploty jsme využili modul vedení tepla. Přesnou sestavu vytvořeného modelu schematicky znázorňuje obrázek 25. Pro ušetření výpočetního výkonu a času jsme využili symetrii úlohy, a simulovali jsme jenom čtvrtinu zkoumaného problému.

Obrázek 25a ukazuje výchozí sestavu a první krok výpočtu. Modelovaná oblast zahrnuje substrát, který byl z germania nebo ze skla, a okolního vzduchu. Úlohu jsme samozřejmě řešili v prostoru, na obrázku 25 je zobrazen jenom řez hlavní rovinou. V tomto kroku jsme řešili šíření elektromagnetické vlny v oblasti ohraničené červeně. Zelená barva ukazuje polohu a směr šíření vlny.

Ve vyznačené oblasti jsme numericky řešili Helmholtzovu rovnici pro celkové pole (total field). Celkové pole, popsané rovnicí 4.3, se skládá z incidentního a rozptylového pole. V tomto kroku jsme zlatou nanostrukturu odstranili, aby v systému nebyl žádný předmět, který by pole rozptyloval.

$$E_{tot} = E_{inc} + E_{sca} \quad (4.3)$$

V druhém kroku jsme použili výsledek předešlého výpočtu a úlohu jsme řešili pro rozptylové pole. Obrázek 25b schematicky znázorňuje sestavu modelu. Čtvrtina zlaté nanostruktury leží na substrátu a kolem ní se nachází vzduch. Použili jsme symetrické okrajové podmínky a pro nežádoucí rozptyl a útlum elektromagnetického pole na hranici jsme použili PML (perfectly matched layer) domény.

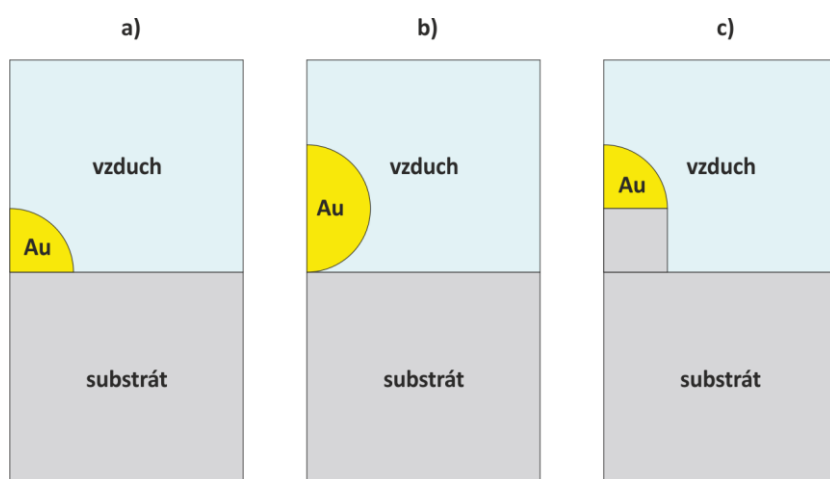


**Obrázek 25.** Schéma vytvořeného modelu a postup řešení problému v programu COMSOL. a) V červeně vyznačené oblasti počítáme celkové pole vytvořené dopadající elektromagnetickou vlnou. Místo excitace a směr šíření vlny jsou vyznačené zeleně. Doménu zlaté nanostruktury v tomto kroku nahrazujeme vzduchem. b) Rozptylové pole počítáme v celé vytvořené oblasti. Zlatá nanostruktura leží na substrátu a je obklopená vzduchem. Používáme symetrické okrajové podmínky a PML (perfectly matched layer) domény. PML domény efektivně utlumují elektromagnetické pole, a tím na nich zabraňují rozptylu pole. Výsledek předešlého výpočtu je použitý jako výchozí bod tohoto kroku. c) teplotní pole počítáme v oblasti ohraničené červeně. Absorpce v zlaté nanostruktuře a v substrátu zjištěné v předchozím kroku použijeme jako zdroj tepla. Používáme symetrické okrajové podmínky. Na spodní straně a na krajích substrátu, vyznačených modře, definujeme pokojovou teplotu. Pro simulaci, že pokojová teplota je neměnná v celém okolí, používáme nekonečné domény (ND). V kroku a) a b), ve výpočtu elektromagnetického pole, používáme RF modul a řešení elektromagnetických vln ve frekvenční doméně. Pro výpočet termálního pole v kroku c) používáme modul vedení tepla.

V třetím kroku jsme už přistoupili k řešení termálního pole kolem zlaté nanostruktury. Numericky jsme řešili rovnici vedení tepla v červeně vyznačené oblasti

na obrázku 25c. Jako zdroj tepla jsme uvažovali absorbovaný výkon ve zlaté nanostruktuře a v substrátu získaný v předešlém výpočtu. Použili jsme symetrické okrajové podmínky. Okrajům a spodní části substrátu, v obrázku 25c vyznačených modrou barvou, jsme přiřadili pokojovou teplotu. V těchto oblastech jsme také použili nekonečné domény (ND), abychom tím simulovali, že přiřazená pokojová teplota je vzdálená v nekonečno. Shora, kde se nachází vzduch, jsme model odizolovali a tím zabránili úniku tepla.

V programovém prostředí COMSOL jsme také modelovali tři různá uspořádání (geometrie) jak to schematicky ukazuje obrázek 26. V modelu byla zlatá hemisféra a sféra na substrátech z germania a skla. (obr. 26a a 26b). Na stejných substrátech jsme modelovali i zlatou hemisféru na vrcholu křemíkového nanodrátu (obr. 26c).



**Obrázek 26.** Schéma vytvořených modelů v programu COMSOL. a) Zlatá hemisféra a b) sféra je umístěna na substrátu. c) Zlatá hemisféra se nachází na vrcholu nanovláknna.

#### 4.4.2 Test vytvořeného modelu

Osvětlené nanočástice umí efektivně absorbovat energie fotonů a tím vytvářet teplo uvnitř částice. Vzniklé teplo disipuje do okolního prostředí a vyvolává také zvýšení teploty v blízkosti povrchu nanočástice.

Správnost vytvořeného modelu jsme testovali na jednoduché úloze, kterou je možné i analyticky vyřešit. Rovnice vedení tepla s tepelnými zdroji má následující tvar:

$$\alpha \nabla^2 T + f(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (4.4)$$

kde  $T$  je teplota a  $\alpha$  tepelná difuzivita, která je definována jako

$$\alpha \equiv \frac{\kappa}{\rho c}, \quad (4.5)$$

kde  $\kappa$  je tepelná vodivost,  $\rho$  hustota a  $c$  měrná tepelná kapacita materiálu. Funkce  $f(\mathbf{r}, t)$  v rovnici (4.4) má následující tvar:

$$f(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho c} Q(\mathbf{r}, t), \quad (4.6)$$



kde funkce  $Q(\mathbf{r}, t)$  představuje zdroj tepla, který je závislý na čase a na umístění v látce. V zkoumané úloze je zdrojem tepla oblast, která absorbuje elektromagnetické pole, proto funkce  $Q(\mathbf{r}, t)$  nabývá tvaru:

$$Q(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' |\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (4.7)$$

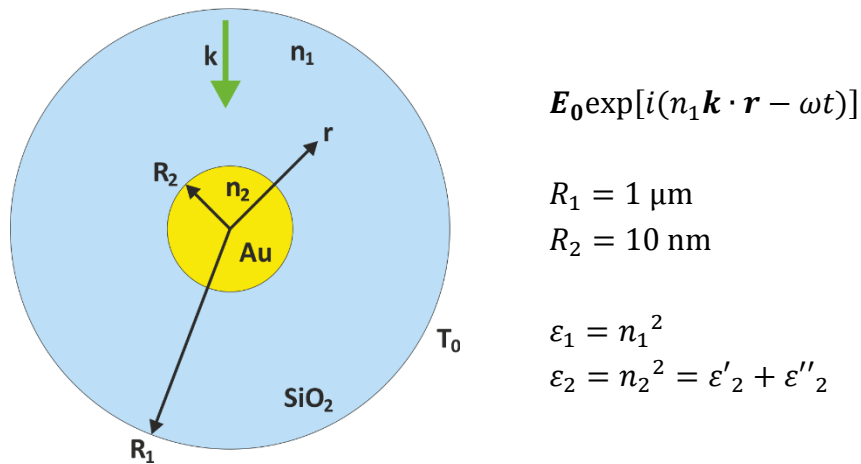
kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua,  $\omega$  je úhlová frekvence dopadajícího elektromagnetického záření,  $\varepsilon''$  je imaginární část dielektrické konstanty a  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  je intenzita elektrického pole. Pokud je dopadající elektromagnetické pole ve formě vlnění, pak

$$Q(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} k \varepsilon'' |\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (4.8)$$

kde  $\mu_0$  je permeabilita vakua a  $k$  vlnové číslo elektromagnetické vlny ve vakuu definované jako

$$k \equiv \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (4.9)$$

$\lambda$  je vlnová délka elektromagnetické vlny.



**Obrázek 27.** Schéma navržené testovací úlohy. Křemíková nanokulička o poloměru  $R_2$  a indexu lomu  $n_2$  je obklopená další sférou. Tato sféra je ze skla o indexu lomu  $n_1$  a o poloměru  $R_1$ . Kolem sfér je definovaná pokojová teplota  $T_0$ . Elektromagnetická vlna přichází ve směru, který naznačuje zelená šipka.

Analyticky jsme řešili situaci zlaté nanokuličky obklopené prostředím, které je tvořeno sklem. Testovací úlohu znázorňuje obrázek 27. Řešili jsme stacionární úlohu, tedy když

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0. \quad (4.10)$$

Časový průběh elektrické intenzity elektromagnetické vlny se dá vyjádřit jako součin prostorové a časové části:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_m(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t). \quad (4.11)$$

Stacionární rovnice vedení tepla s tepelnými zdroji vzniklými absorpcí elektromagnetického pole pak má tvar

$$\nabla^2 T = -\frac{1}{\alpha} f(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2\kappa} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} k\varepsilon''_2 |\mathbf{E}_m(\mathbf{r})|^2. \quad (4.12)$$

Stanovujeme hraniční podmínky ve formě spojitosti teploty na rozhraní:  $T_1 = T_2$ . Dále, že tepelný tok z jednoho prostředí je roven tepelnému toku do druhého prostředí v případě, že na rozhraní nejsou plošné zdroje tepla:  $\kappa_1 \nabla T_1 = \kappa_2 \nabla T_2$ .

Vymyšlený příklad jsme řešili ve sférických souřadnicích a kvazistatické aproximaci, tedy když vlnová délka elektromagnetické vlny v tomto prostředí je o mnoho menší než průměr nanočástice. V takovém případě předpokládáme homogenní pole v celém objemu nanočástice. Funkci  $f(\mathbf{r})$ , která reprezentuje zdroje tepla v materiálu, jsme stanovili následovně:

$$f(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \text{když } r > R_2 \\ \frac{1}{2\rho_2 c_2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} k\varepsilon''_2 \left| \frac{3\varepsilon_1 \mathbf{E}_0}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right|^2, & \text{když } r \leq R_2. \end{cases} \quad (4.13)$$

V oblasti  $r > R_2$ , kde se nachází neabsorbující materiál, a tedy zde nejsou zdroje tepla, má rovnice vedení tepla tvar

$$\nabla^2 T_1 = \frac{d^2 T_1}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT_1}{dr} = 0. \quad (4.14)$$

Tato diferenciální rovnice má řešení ve tvaru

$$T_1(r) = \frac{C_1}{r} + C_2, \quad (4.15)$$

kde  $C_1$  a  $C_2$  jsou konstanty, které pak určíme z okrajových a hraničních podmínek. Oblast  $r \leq R_2$  je absorbující prostředí, a proto již musíme řešit rovnici

$$\nabla^2 T_2 = \frac{d^2 T_2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT_2}{dr} = -\frac{f}{\alpha_2}, \quad (4.16)$$

kde funkce  $f$  představuje zdroje tepla stanovené vztahem (4.13). Řešení diferenciální rovnice (4.16) můžeme psát jako

$$T_2(r) = -\frac{f}{6\alpha_2} r^2 + C_3. \quad (4.17)$$

Konstantu  $C_3$  také určíme z hraničních a okrajových podmínek. Výsledná hodnota konstant je pak následující:

$$C_1 = \frac{f\kappa_2 R_2^3}{3\alpha_2 \kappa_1}, \quad (4.18)$$

$$C_2 = T_0 - \frac{f\kappa_2 R_2^3}{3\alpha_2 \kappa_1 R_1}, \quad (4.19)$$

$$C_3 = T_0 - \frac{f\kappa_2 R_2^3}{3\alpha_2 \kappa_1 R_1} + \frac{f\kappa_2 R_2^2}{3\alpha_2 \kappa_1 R_1} + \frac{fR_2^2}{6\alpha_2}. \quad (4.20)$$

Úlohu jsme řešili pro vlnovou délku  $\lambda = 532$  nm a pole o elektrické intenzitě  $|\mathbf{E}_0|^2 = 10^{10} \text{V}^2 \text{m}^{-2}$ . Pro vyčíslení konstant jsme použili níže uvedené materiálové konstanty.

$n_1 = 1,46$	$n_2 = 0,377 + i2,1$
$\kappa_1 = 1,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\kappa_2 = 318 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$c_1 = 705 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	$c_2 = 129 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\rho_1 = 2650 \text{ kg m}^{-3}$	$\rho_2 = 19300 \text{ kg m}^{-3}$
$\alpha_1 = 6,96 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	$\alpha_2 = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

Konečný výsledek je poté

$$T_1(r) = \frac{C_1}{r} + C_2, \tag{4.21}$$

$$T_2(r) = -2,12 \cdot 10^{12} r^2 + C_3,$$

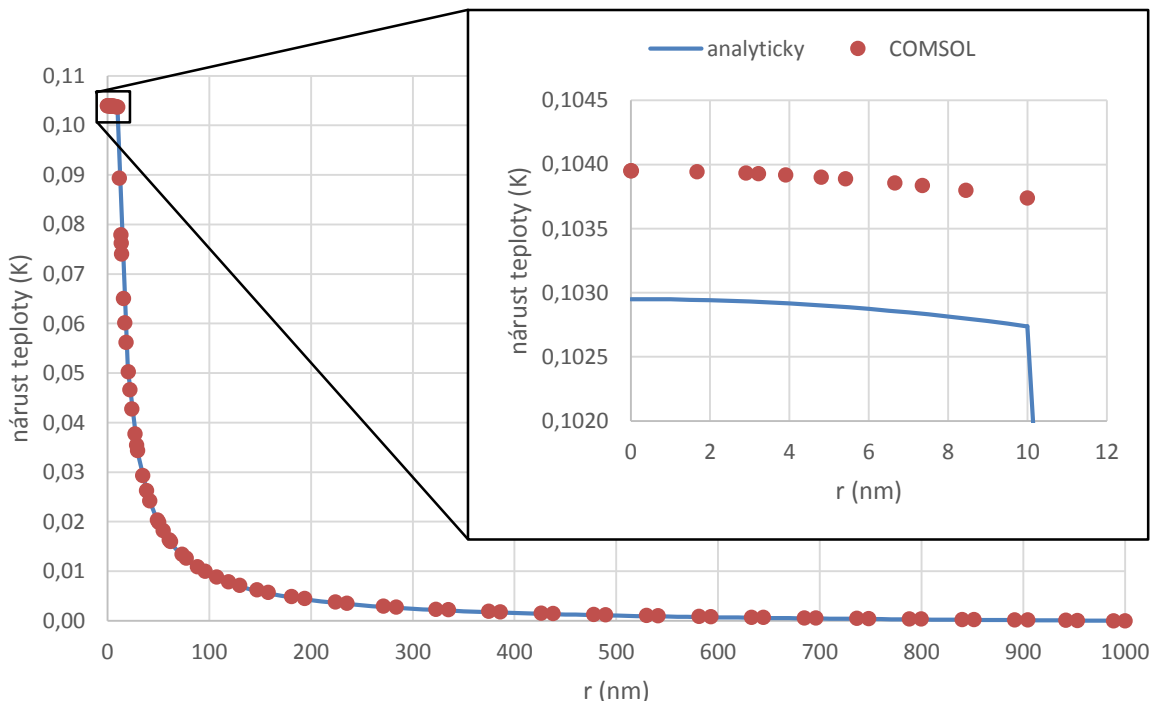
kde konstanty nabývají hodnot:

$$C_1 = 1,04 \cdot 10^{-9} \text{ K m},$$

$$C_2 = T_0 - 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ K},$$

$$C_3 = T_0 - 1,03 \cdot 10^{-1} \text{ K}.$$

Obrázek 28 ukazuje a porovnává výsledek analytického výpočtu s numerickým řešením ze simulačního nástroje COMSOL. Můžeme si všimnout, že výsledky se shodují v rámci stanovené přesnosti numerického výpočtu. Teplota v celé zlaté kuličce je téměř konstantní, a poté klesá se vzdáleností.



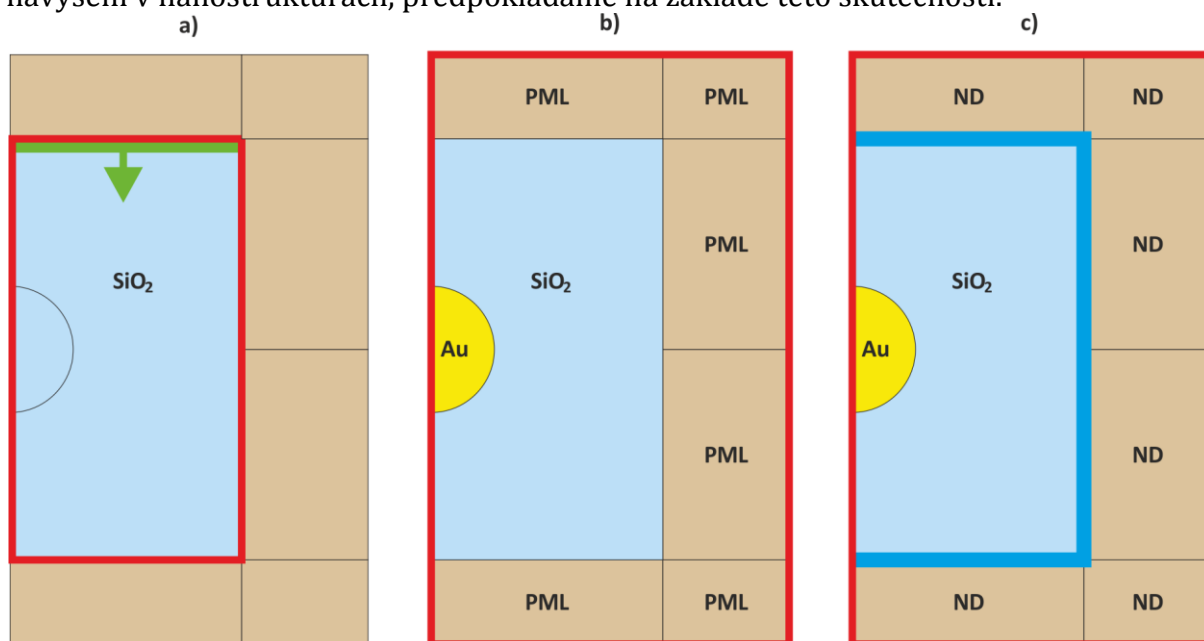
**Obrázek 28.** Graf porovnávající analytické řešení nárůstu teploty a numerické řešení v programu COMSOL. Modrá křivka ukazuje analytické řešení a červené body diskrétní numerické řešení. Výřez ukazuje detail nárůstu teploty v oblasti zlaté nanokuličky.

Pro numerický výpočet stanovené úlohy jsme použili vytvořený, a v předešlé části již představený model. Schéma aplikovaného modelu a postup řešení ukazuje obrázek 29. Kvůli ušetření výpočetní kapacity a nároků na paměť, jsme opět modelovali jen čtvrtinu problému. Zlatou nanokuličku jsme homogenně obklopili sklem. Vnější kulovou sféru jsme nahradili krychlovou doménou, abychom co nejvíce zachovali geometrii modelu.

Nejdřív jsme řešili celkové pole v oblasti skla bez přítomnosti zlaté nanokuličky. Místo a směr excitace elektromagnetické vlny jsou na obrázku 29a vyznačené zeleně. V druhém kroku jsme použili výsledek prvního kroku a počítali rozptylové pole již se zlatou kuličkou ve vyznačené oblasti, jak je to naznačeno na obrázku 29b. Při výpočtu jsme použili symetrické a PML okrajové podmínky. V třetím kroku jsme použili absorpci zlaté kuličky jako zdroj tepla a počítali teplotní pole. Na okrajích skla, na obrázku 29c vyznačených modře, jsme definovali pokojovou teplotu.

Pro porovnání výsledku elektromagnetického výpočtu jsme absorpci zlaté nanokuličky vypočetli i v prostředí Lumerical. Výsledný absorpční koeficient byl také v dobré shodě s výsledkem z programu COMSOL.

Vymyšlenou úlohou a jejím porovnáním s analytickým řešením, jsme potvrdili dostatečnou přesnost numerického výpočtu. Všechny další výsledky, jako je teplotní navýšení v nanostrukturách, předpokládáme na základě této skutečnosti.

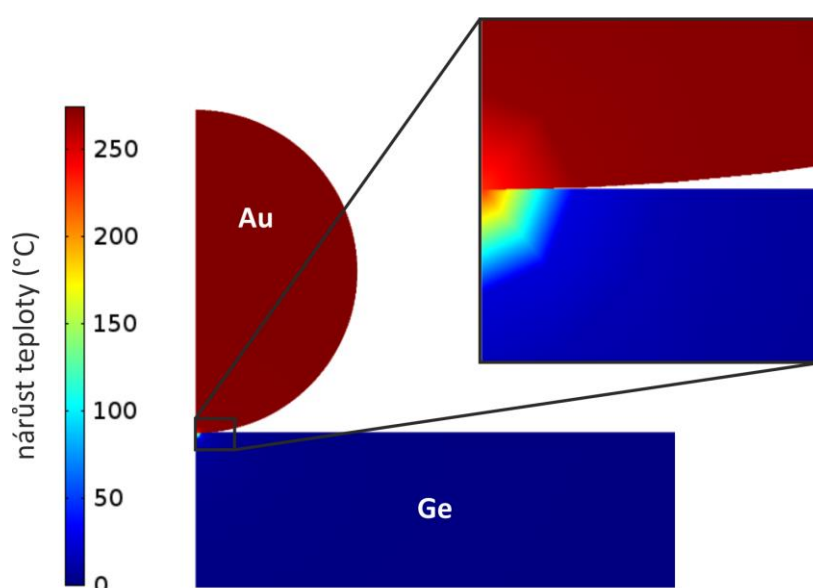


**Obrázek 29.** Schéma vytvořeného modelu a postup řešení problému v programu COMSOL. a) V červeně vyznačené oblasti počítáme celkové pole vytvořené dopadající elektromagnetickou vlnou. Místo excitace a směr šíření vlny jsou vyznačené zeleně. Doménu zlaté nanostruktury v tomto kroku nahrazujeme vzduchem. b) Rozptylové pole počítáme v celé vytvořené oblasti. Zlatá nanostruktura je homogenně obklopená sklem. Používáme symetrické okrajové podmínky a PML (perfectly matched layer) domény. PML domény efektivně utlumují elektromagnetické pole, a tím na nich zabraňují rozptylu pole. Výsledek předešlého výpočtu je použitý jako výchozí bod tohoto kroku. c) Teplotní pole počítáme v oblasti ohraničené červeně. Absorpci ve zlaté nanostruktuře zjištěné v předchozím kroku použijeme jako zdroj tepla. Používáme symetrické okrajové podmínky. Na okrajích skla, vyznačených modře, definujeme pokojovou teplotu. Pro simulaci, že pokojová teplota je neměnná v celém okolí, používáme nekonečné domény (ND). V kroku a) a b), ve výpočtu elektromagnetického pole, používáme RF modul a řešení elektromagnetických vln ve frekvenční doméně. Pro výpočet termálního pole v kroku c) používáme modul vedení tepla.

### 4.4.3 Výsledky simulací nárůstu teploty

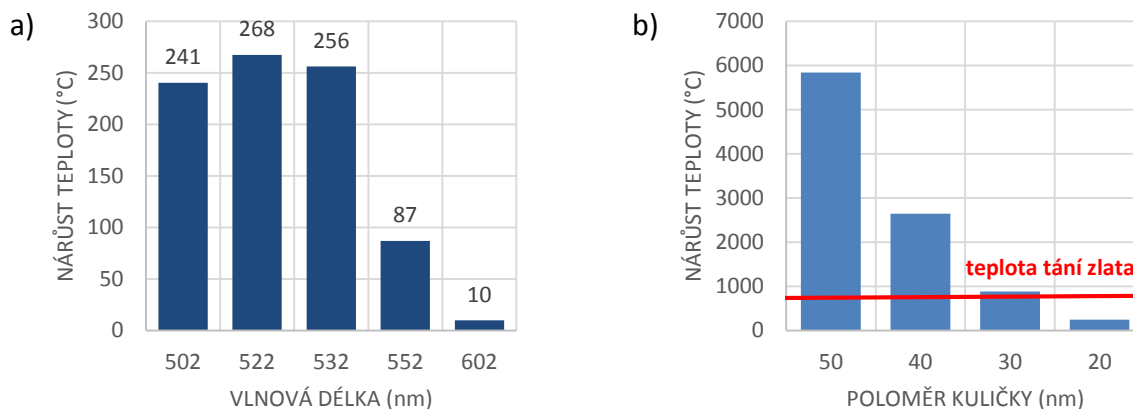
V následující části prezentujeme výsledky simulací provedených v prostředí COMSOL. Výstupem těchto výpočtů je teplotní pole kolem zlaté nanočástice a teplotní nárůst uvnitř nanočástice. Všechny výpočty jsme prováděli podle dříve popsanych modelů.

Teplotní pole kolem zlaté nanokuličky o poloměru 50 nm nacházející se na germaniovém substrátu ukazuje obrázek 30. Můžeme si všimnout, že kvůli vysoké tepelné vodivosti zlata, je nanokulička homogenně zahřátá. Výměna tepla se substrátem je možná jenom v místě dotyku, jehož plocha je v případě kuličky pouze o průměru 1 nm. Na zlatou nanokuličku dopadala rovinná elektromagnetická vlna o vlnové délce 522 nm a intenzitě  $4,9 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2}$ . Výsledkem této interakce byl nárůst teploty zlaté nanokuličky na hodnotu 268 °C.



**Obrázek 30.** Teplotní pole kolem zlaté nanokuličky o poloměru 100 nm nacházející se na germaniovém substrátu. Nanokulička byla ozářena rovinnou elektromagnetickou vlnou o vlnové délce 522 nm a intenzitě  $4,9 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2}$ . Vložený obrázek ukazuje zvětšenou oblast dotyku kuličky se substrátem. Substrát odvádí teplotu jenom na tomto místě, jehož průměr v tomto případě byl 1 nm.

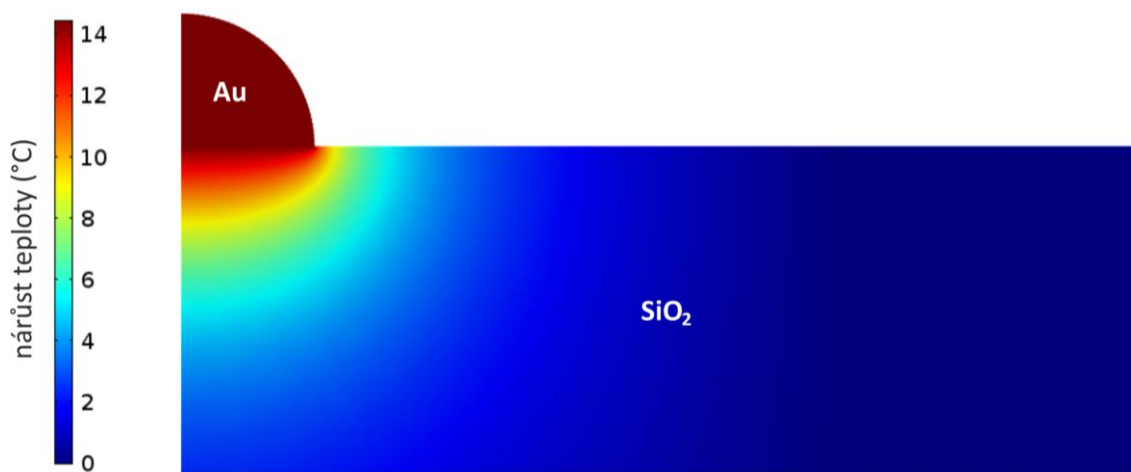
Zvýšení teploty zlaté nanokuličky jsme studovali pro několik rozdílných poloměrů kuliček, které se nachází na dvou různých substrátech a byly ozařovány elektromagnetickým vlněním různých vlnových délek. Obrázek 31a ukazuje teplotní nárůst zlaté kuličky o poloměru 50 nm na germaniovém substrátu při různých vlnových délkách záření. Můžeme si všimnout, že teplotní navýšení je v souladu s absorpčním koeficientem (obr. 15) a největší je pro rezonanční frekvenci. Nárůst teploty zlaté nanokuličky na skle byl velmi vysoký (obr. 32b). Číselné hodnoty neodpovídají skutečnosti, zlato by se již dávno roztavilo a rozteklo, ale trend je z obrázku patrný.



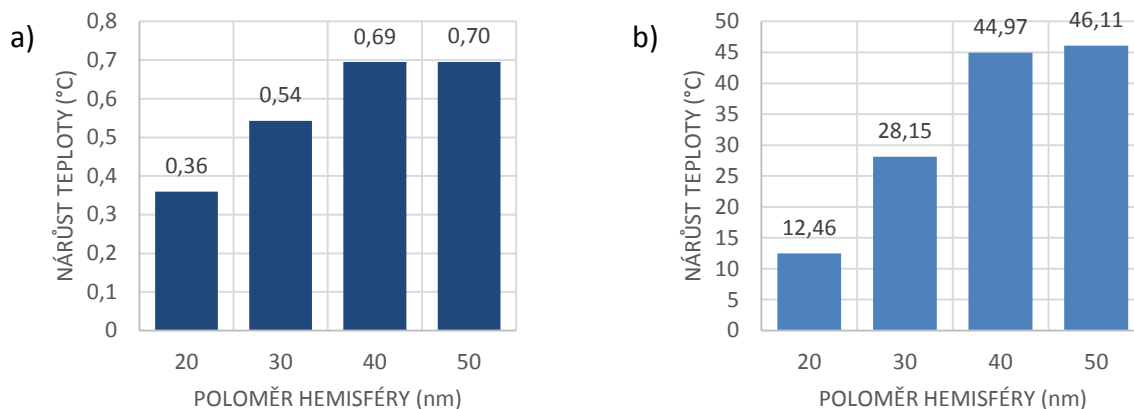
**Obrázek 31.** Navýšení teploty zlaté nanokuličky a) o poloměru 50 nm na germaniovém substrátu pro různé excitační vlnové délky a b) pro různé poloměry na skleněném substrátu při dopadajícím záření o vlnové délce 532 nm. Intenzita dopadající rovinné vlny v obou případech byla  $4,9 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2}$ .

Teplotní pole zlaté hemisféry o poloměru 50 nm nacházející se na skle ukazuje obrázek 32. Opět je patrné, že celá hemisféra má stejnou teplotu, ale kvůli velké dotykové ploše, má o mnoho menší teplotu než kulička. Obrázek 33 pak ukazuje nárůst teploty zlaté struktury pro různé poloměry osvětlené rovinnou vlnou vždy o vlnové délce příslušné plazmonové rezonanci. V případě skleněného substrátu je teplota o dva řády větší, než v případě germania. To je způsobeno tím, že sklo má asi 50krát menší tepelnou vodivost než germanium.

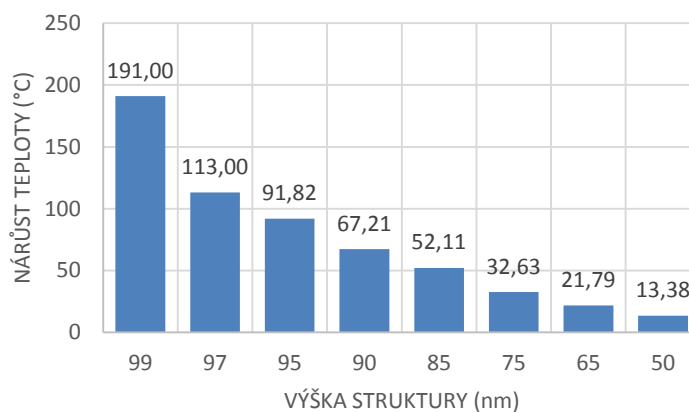
Studovali jsme i vliv velikosti kontaktní plochy na výsledné navýšení teploty zlaté nanostruktury. Výsledky ukazuje obrázek 34. Zlatá nanokulička o poloměru 50 nm byla umístěná na skle a postupně jsme měnili její výšku, tedy postupně se z dokonalé koule stávala hemisféra.



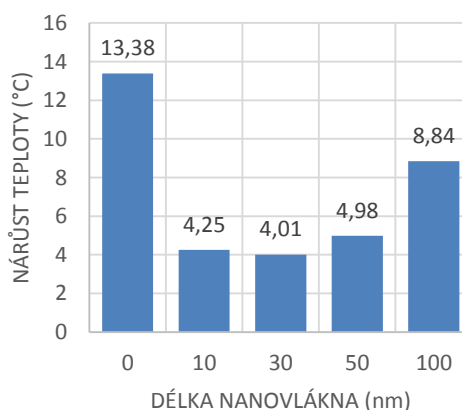
**Obrázek 32.** Teplotní pole zlaté hemisféry o poloměru 50 nm nacházející se na skle. Ozáření bylo realizováno rovinnou vlnou o vlnové délce 532 nm a intenzitě  $4,9 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2}$ .



**Obrázek 33.** Navýšení teploty zlaté hemisféry o různých poloměrech na a) germaniovém substrátu a na b) skle. Hodnoty v grafech značí navýšení teploty vždy na vlnové délce příslušející plazmonové rezonanci dané nanostruktury. Intenzita dopadajícího záření vždy byla  $4,9 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2}$ .



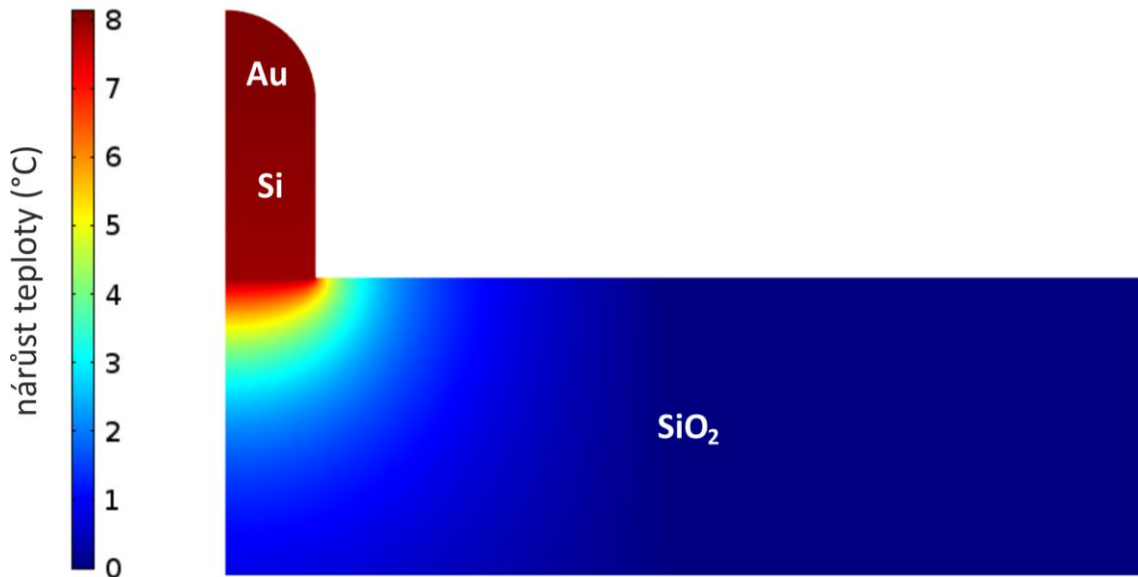
**Obrázek 34.** Navýšení teploty zlaté nanostruktury o poloměru 50 nm na skle. Klesající výška nanostruktury popisuje průběh, jak se z kuličky (100 nm) stane hemisféra (50 nm). Vlnová délka dopadající rovinné vlny byla 532 nm a intenzita záření byla  $4,9 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2}$ .



**Obrázek 34.** Navýšení teploty zlaté hemisféry o poloměru 50 nm na vrcholu různě dlouhých křemíkových nanovláken na skle. Vlnová délka dopadající rovinné vlny byla 532 nm a intenzita záření  $4,9 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2}$ .

Nárůst teploty a teplotní pole zlaté hemisféry o poloměru 50 nm nacházející se na vrcholu 100 nm dlouhého křemíkového nanovláčka rostoucího na skleněném substrátu, zachycuje obrázek 35. Teplota hemisféry i nanovláčka je stejná. Nanovláčko

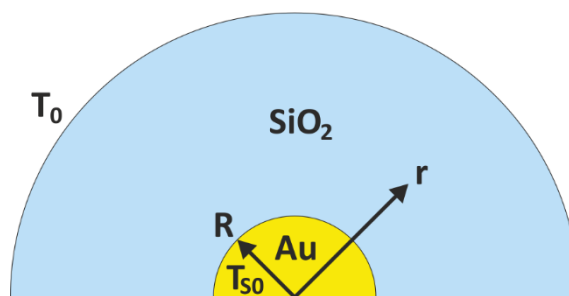
jsme aproximovali válcem o poloměru shodném s poloměrem zlaté hemisféry. Vliv délky nanovláknna na nárůst teploty ukazuje obrázek 34.



**Obrázek 35.** Teplotní pole zlaté hemisféry o poloměru 50 nm na vrcholu 100 nm dlouhého křemíkového nanovláknna na skleněném substrátu. Vlnová délka dopadající rovinné vlny byla 532 nm a intenzita záření  $4,9 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2}$ .

#### 4.4.4 Odhad časového vývoje teploty zlaté nanostruktury

Pro pochopení celého procesu optického ohřívání a následně návrhu experimentu je nezbytné znát časový vývoj teploty nanostruktury. Navrhli jsme proto jednoduchou úlohu, která nám posloužila k odhadu jak rychlý je odvod tepla ze zlaté nanostruktury do substrátu při vypnutí osvětlujícího pole, tedy jak dlouho zůstává zlatá nanostruktura na dosažené teplotě.



**Obrázek 36.** Schéma navrhnuté úlohy. Zlatá hemisféra o poloměru  $R$  a počáteční teplotě  $T_{S0}$  je obklopená sklem. Teplota  $T_0$  je definována v nekonečnu

Zlatá hemisféra o poloměru  $R$  a počáteční teplotě  $T_{S0}$  byla vnořena do skleněného substrátu, jak to ukazuje obrázek 36. V nekonečnu jsme definovali pokojovou teplotu. Při řešení této úlohy jsme vycházeli z toku energie, což můžeme psát jako

$$\mathbf{j} = -\kappa \nabla T, \quad (4.22)$$

kde  $\kappa$  opět představuje tepelnou vodivost a  $T$  teplotu. Rovnice kontinuity pak má tvar



$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.23)$$

kde  $q$  je hustota energie. S integrací a využitím Gaussovy-Ostrogradského věty vztah (4.23) můžeme upravit do podoby

$$\oiint_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = -\frac{dQ}{dt}. \quad (4.24)$$

$Q$  je celková energie, tedy teplo, které je uchováno ve zlaté hemisféře. Provedení integrace přes povrch hemisféry, získáme výsledek ve tvaru součinu povrchu hemisféry a toku energie (tok energie je všude kolmý na povrch hemisféry), a po vyjádření tepla pomocí teploty, dostáváme vztah:

$$j2\pi R^2 = -\rho V c \frac{dT}{dt}. \quad (4.25)$$

Hustota zlata je  $\rho$ , tepelná kapacita  $c$  a objem zlaté hemisféry je  $V$ . Tok energie  $j$  vyjádříme pomocí tepelného odporu rozhraní  $h_c$  a rozdílem teploty následovně:

$$\oiint_S \mathbf{j} d\mathbf{S} = h_c(T - T_0). \quad (4.26)$$

Po dosazení vztahu (4.26) do rovnice (4.25) obdržíme diferenciální rovnici, která má řešení ve tvaru

$$T(t) = K \exp\left(-\frac{2\pi R^2 h_c}{\rho V c} t\right) + T_0. \quad (4.27)$$

$T_0$  je konstanta, která představuje pokojovou teplotu v nekonečnu. Konstantu  $K$  určíme z počáteční podmínky, že teplota zlaté hemisféry na začátku byla  $T_{S0}$ .

$$K = T_{S0} - T_0 \quad (4.28)$$

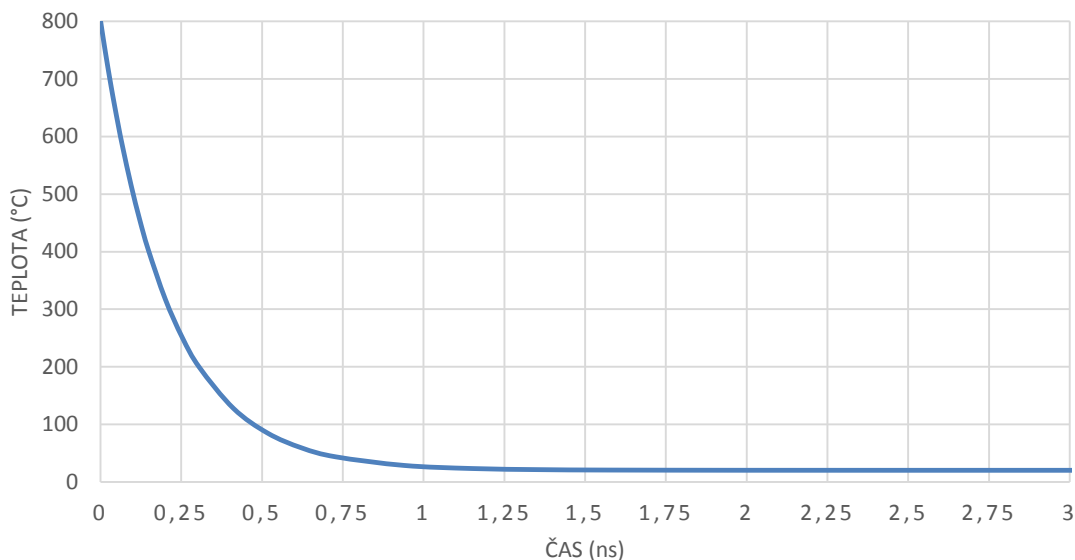
Výsledný vztah pro časový vývoj teploty zlaté hemisféry je pak

$$T(t) = (T_{S0} - T_0) \exp\left(-\frac{3h_c}{\rho R c} t\right) + T_0. \quad (4.29)$$

Pro vyjádření časového vývoje teploty jsme použili následující hodnoty:

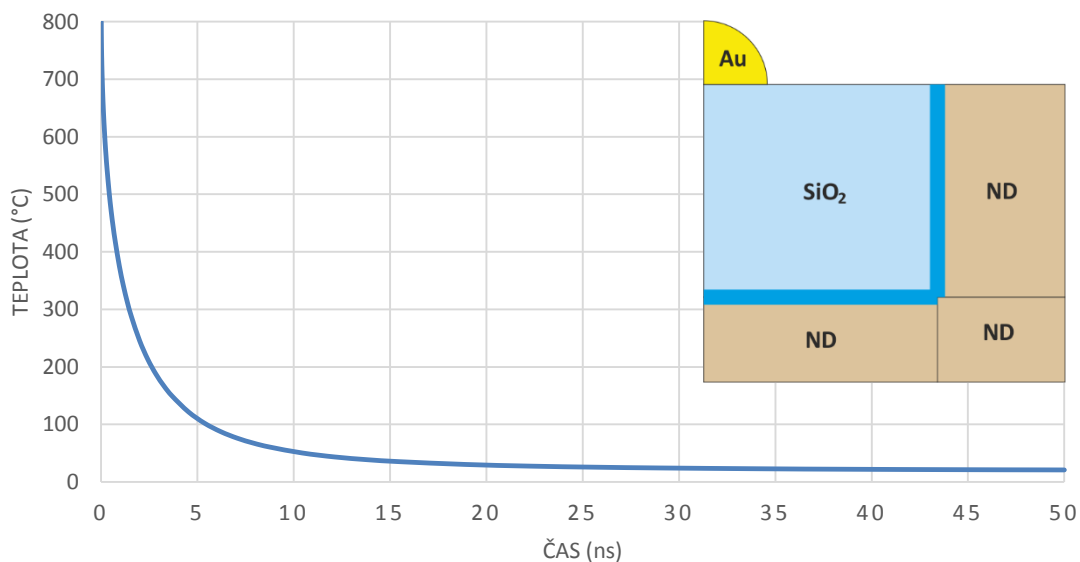
$$\begin{array}{ll} h_c = 2 \cdot 10^8 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1} & T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C} \\ \rho = 19300 \text{ kg m}^{-3} & T_{S0} = 800 \text{ }^\circ\text{C} \\ c = 129 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}. & R = 50 \text{ nm} \end{array}$$

Obrázek 37 graficky znázorňuje časový pokles teploty zlaté hemisféry vnořené ve skle. Můžeme si všimnout, že je to velice rychlý dej. Za jednu nanosekundu teplota zlaté hemisféry poklesla z hodnoty 800 °C na pokojovou teplotu.



**Obrázek 37.** Časový vývoj teploty zlaté hemisféry o poloměru 50 nm vnořené do skla vypočítaná analyticky.

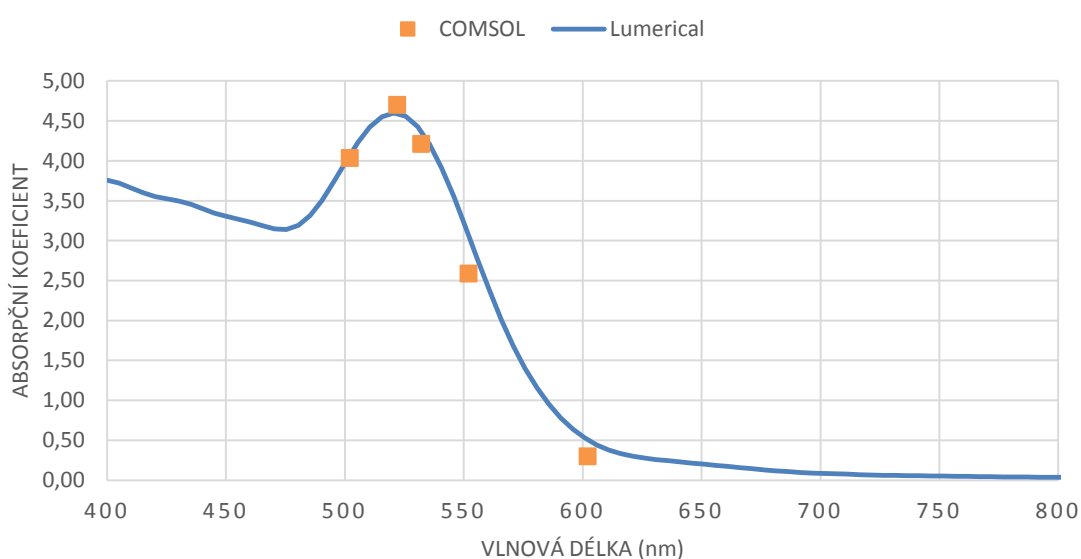
Model vytvořený v programu COMSOL jsme pro numerický výpočet časového vývoje teploty zlaté hemisféry použili také. Simulovali jsme případ, kdy je zlatá hemisféra umístěná na skleněném substrátu. Výsledek zachycuje obrázek 38. I tento výsledek potvrdil fakt, že výměna tepla mezi zlatou hemisférou a skleněným substrátem, přestože je sklo dobrým tepelným izolantem, je velice rychlý děj a je měřitelný v nanosekundách.



**Obrázek 38.** Časový vývoj teploty zlaté hemisféry o poloměru 50 nm umístěné na substrátu ze skla. Vložený obrázek ukazuje schéma použitého modelu. Nejprve byla zadaná teplota zlaté hemisféry  $T_{S0}$  a pro substrát byla zvolena pokojová  $T_0$ . Na spodní straně a na stranách substrátu byla také definována pokojová teplota, a byly použité nekonečné domény (ND), při kterých je tato teplota umístěna v nekonečnu. Shora a ze směřů symetrie byl model termálně izolován.

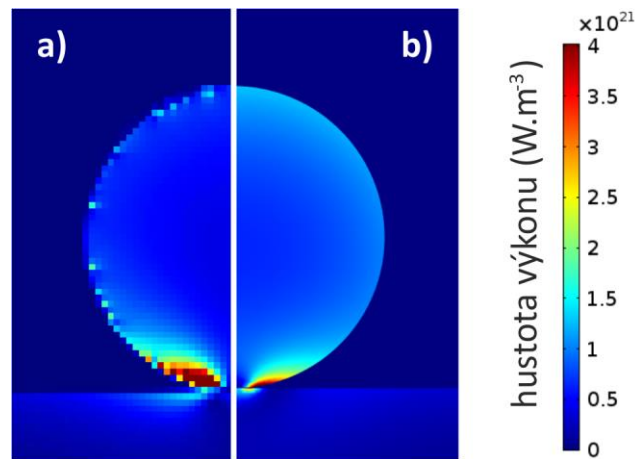
## 4.5 Porovnání výsledků

Ve snaze se ujistit, že výpočty navýšení teploty zlatých nanostruktur jsou správné, jsme vždy porovnávali absorpce s výsledky programu Lumerical. Obrázek 39 ukazuje spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých nanokuliček vypočtenou v programu Lumerical (modrá křivka) a jednotlivá disktrétní řešení z prostředí COMSOL. Je možné říci, že shoda je průkazná. Odchylky jsou způsobeny odlišnými numerickými postupy, které tyto programy používají k numerickému řešení elektromagnetických problémů. V některých případech nebyla shoda až tak dobrá, vyskytly se i případy, kdy absorpce vypočtená v programu Lumerical byla až dvojnásobná, oproti výsledku z nástroje COMSOL. Za správný výsledek jsme vždy pokládali výstup z prostředí Lumerical a teplotní pole jsme v programu COMSOL přepočítali pomocí této hodnoty.



**Obrázek 39.** Porovnání výsledků výpočtů v různých simulačních prostředích. Graf ukazuje spektrální závislost absorpčního koeficientu zlatých nanokuliček o průměru 100 nm na germaniovém substrátu vypočtenou v programu Lumerical. Jednotlivé oranžové čtverce ukazují disktrétní výsledky výpočtů v prostředí COMSOL.

Na obrázku 40 můžeme vidět porovnání rozložení absorbovaného výkonu na jednotku objemu získanou z programu Lumerical (obr. 40a) a COMSOL (obr. 40b). Vidíme, že obrázky se dobře shodují a největší absorpce nastává v oblasti dotyku zlaté nanokuličky se substrátem. Drobné odchylky jsou důsledky různých numerických metod a zobrazení v jednotlivých prostředích.



**Obrázek 40.** Porovnání absorpčních profilů. a) Ukazuje mapu absorbovaného výkonu na jednotku objemu v prostředí Lumerical a b) v prostředí COMSOL. Můžeme si všimnout, že největší absorpce je v obou případech v místě dotyku zlaté nanokuličky se substrátem. Vidíme absorpce ve zlaté nanokuliček o poloměru 50 nm umístěné na germaniovém substrátu.

## 5. NÁVRH EXPERIMENTU

Růst nanovláken pomocí laseru byl popsán jak teoreticky, tak i prakticky v už zmíněné publikaci od L. Cao *et al.* [16], ale i v dalších [28, 29]. Laser je používán k lokálnímu ohřevu katalytické nanočástice, ale způsob jeho použití se liší. V publikacích [28,29] se zaostřený svazek používá pro místní zahřátí substrátu, a tím nepřímo k zahřátí kovové nanočástice, což vede k růstu nanovlákn. Pro zabezpečení dostatečné absorpce, která vede k požadovanému ohřevu, byl jako materiál substrátu zvolen křemík. Postup, který představila L. Cao *et al.* v [16], ale využívá přímo lokalizovanou plazmonovou rezonanci zlaté nanočástice. Jako zdroj tepla je používána energie absorbovaná přímo ve zlaté částici. Zlaté nanostruktury jsou umístěny na skle, která žádnou absorpci nevykazuje. Nárůst teploty je důsledek jen plazmonických procesů.

Výpočty i vlastními simulacemi jsme potvrdili, že způsob, jakým experiment prováděli v článku [16], je správný a že se máme ubírat tímto směrem. Zlaté nanostruktury se musí nacházet na substrátu, který je špatný tepelný vodič. Sklo má asi 50krát menší tepelnou vodivost než germanium, což se projevilo i ve výsledcích. Zlaté hemisféry na skle dosahovaly nárůstu teploty desítek stupňů, v případě germaniového substrátu byly hodnoty nárůstu o dva řády nižší.

Ve všech našich simulacích jsme počítali s intenzitou laseru  $4,9 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2}$ , která byla publikována v [16] jako nejmenší intenzita při které dosáhli růst nanovláken. Tuto intenzitu si můžeme představit jako 20 mW laserový svazek fokusovaný na stopu o průměru 7,2  $\mu\text{m}$ . Z našich výpočtů ale vidíme, že tato intenzita, pomocí které má dojít k překročení eutektické teploty, je postačující jenom v případě zlatých nanokuliček. Zlaté nanokuličky avšak svůj tvar po zahřátí rychle změni na tvar podobné hemisféře. Analyticky i numericky jsme ukázali, že odvod tepla substrátem ze zlaté hemisféry je měřitelný řádově v nanosekundách. Prvotní vysoká teplota zlatých nanokuliček, tím rychle zmizí. Nárůst teploty zlatých hemisfér na skleněném substrátu v stacionárním stavu byl ale jenom několik desítek  $^{\circ}\text{C}$ , což je pro růst nanovláken nedostačující. Nárůst teploty avšak lineárně závisí na intenzitě použitého laseru, a intenzita kvadraticky závisí na poloměru laserové stopy.

20 mW laserový svazek fokusovaný na stopu o průměru 1,3  $\mu\text{m}$  by dosáhl intenzity  $1,5 \cdot 10^{10} \text{ W m}^{-2}$ , což je 30krát víc, než hodnota, se kterou jsme počítali v našich simulacích. I nárůst teploty by byl 30krát větší. Zlatá hemisféra o poloměru 50 nm umístěná na skleněném substrátu by tak už i v případě laseru o vlnové délce 532 nm dosahovala teplotu 400  $^{\circ}\text{C}$ , která už je dostačující pro růst nanovlákn. Uvědomme si ale, že vlnová délka 530 nm přitom není ani plazmonová rezonanční vlnová délka této zlaté nanostruktury. Při záření přímo na rezonanční frekvenci by stačila i třikrát menší intenzita. Nezapomínejme ale ani na to, že laserová stopa má Gaussovský charakter, a výkon se udává jako průměrný v celé stopě, přičemž ve středu stopy může dosahovat až dvojnásobek. Využitím i tohoto faktu, můžeme nárok na výkon laseru ještě trochu snížit. Všechny uvedené výsledky nárůstu teploty je možné jednoduše přepočítat, a dostupnou intenzitu vztahovat k hodnotě  $4,9 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2}$ , která byla použita ve všech výpočtech v této práci.

Jak bylo ukázáno, plazmonová rezonanční vlnová délka v různém stádiu růstu nanovlákn je různá. K plnému využití plazmonového jevu by bylo potřebné měnit vlnovou délku dopadajícího záření, což je technologicky dosti náročné. Jako dobrá volba se jeví použít jediný zelený laser. Zlaté nanokuličky umístěné na substrátu ze skla mají plazmonový rezonanční pík kolem 520 nm, zlaté hemisféry kolem 600 nm, ale i při vlnové délce 532 vykazují dostatečnou absorpci. Když je už zlatá hemisféra na vrcholu

křemíkového nanovlákná, v absorpčním spektru se objevují dva plazmonové rezonanční píky. Jeden se s délkou nanovlákná posouvá, ale druhý, který se nachází na vlnové délce kolem 520 nm, nemění svou pozici, a navíc s délkou i roste. Větší absorpce napomáhá i tomu, že v této fáze růstu se musí zahřívat i samotné křemíkové nanovlákná.

Obecně se dá říct, že pro využití růstu nanovláken pomocí ohřívání laserovým svazkem je potřebné použít CVD metodu, aby bylo v krátkém čase k dispozici dostatečné množství polovodičových atomů. Dle publikace [16] je tato metoda nejrychlejší metodou růstu nanovláken. Nanovlákná dosahují rychlost růstu až mikrometr za jednu minutu.

Další důležitý faktor je použití skleněného substrátu, který je dobrým tepelným izolantem. Ukázali jsme, že i tento substrát ze zlaté nanostruktury rychle odnáší teplo, což pak brání růstu nanovláken. Alternativní metoda je odstranění substrátu, který způsobuje ochlazování zlaté nanostruktury, a použít např. nanokuličky rozprostřené v aerosolu [30].

## 6. ZÁVĚR

Lokalizované řízení teploty struktur v nanoměřítku je zajímavé pro různá odvětví vědy a techniky. Pro zahřívání kovových nanočástic se může použít laserový svazek. Optické ohřívání je možné díky lokalizovaným plazmonovým polaritonům (kolektivní oscilace vodivostních elektronů), které v těchto kovových nanočásticích mohou vznikat. V chemii se tento fenomén využívá pro zvýšení účinnosti fotochemických reakcí [12]. Teplo generované pomocí rychlého útlumu plazmonových módů v kovech bylo využito k fázové přeměně látek [14], ale i k selektivnímu ničení rakovinových buněk [15], otevírají se ale nové možnosti i v přípravě polovodičových nanovláken.

Cílem této diplomové práce bylo studium elektromagnetických vlastností kovových nanočástic pro zahájení růstu VLS [9] polovodičových nanovláken pomocí lokálního ohřívání [16], a pomocí numerických simulací zkoumat elektromagnetické a teplotní pole kolem kovových nanostruktur.

Rešerše teoretických základů se zabývá různými technologickými postupy růstu nanovláken. Byla popsána počáteční fáze růstu metodou VLS, jako i nový plazmonický přístup. Jedna celá kapitola byla věnována detailnímu vysvětlení elektrodynamiky v nanorozměrech a generování tepla pomocí lokalizovaných plazmonových polaritonů.

Odezva zlatých nanostruktur na dopadající elektromagnetické záření byla simulována v programu Lumerical [6], který používá k řešení Maxwellových rovnic numerickou metodu FDTD [24]. Byly vytvořeny modely pro různé zlaté nanostruktury na germaniovém a skleněném substrátu. Také byly napsány algoritmy, které s využitím uvedených vztahů dodatečně vypočetly absorpci elektromagnetického záření ve studovaných strukturách. Výstupem byla spektrální závislost absorpčního koeficientu, tedy podílu dopadajícího světla, který je absorbován nanostrukturou, k dopadajícímu záření. Výhoda plazmoniky je, že nanostruktury mohou absorbovat až několikrát více světla, než na ně přímo dopadá.

Zlaté nanokuličky měly v případě obou substrátů výrazný plazmonový rezonanční pík, tj. největší absorpci kolem vlnové délky 520 nm. V případě zlaté hemisféry na germaniovém substrátu se rezonanční píky posunuly do infračervené oblasti, ale na skle tento posuv nebyl tak výrazný, rezonance nastala kolem vlnové délky 600 nm. Zlaté hemisféry na vrcholu křemíkového nanodrátku vykazovaly největší absorpci na vlnové délce 900 nm. V případě nanodrátků, se objevil ještě jeden plazmonový rezonanční pík kolem 500 nm, který připomíná pík zlaté nanokuličky. Intenzita píku se zvyšující se délkou nanodrátku narůstala, a proto by toto mohl být využito pro určování délky nanodrátků.

Musíme ale upozornit, že při všech výpočtech byla provedena zjednodušení. Nebyla brána v potaz změna dielektrické funkce s narůstající teplotou. Polovodičový nanodrátek, který má ve skutečnosti hranatou krystalickou strukturu, jsme aproximovali válcem. Zanedbali jsme přítomnost křemíku difundovaného do zlaté nanostruktury, který může změnit dielektrickou funkci, a tím dojde k mírnému posunu rezonančních píků. Množství křemíku nebo germania ve zlatě při eutektické koncentraci je ale poměrně nízké, a proto neočekáváme zásadní vliv na plazmonovou rezonanční frekvenci.

Růst teploty zlaté nanostruktury v důsledku plazmonové rezonance byl simulován v programu COMSOL Multiphysics [7], který simulace počítá pomocí numerické metody konečných prvků (FEM) [26]. Absorpci elektromagnetického záření o rezonanční vlnové délce zjištěné v programu Lumerical jsme simulovali pomocí RF modulu. Vypočítanou absorbovanou energii jsme pak použili jako zdroj tepla při výpočtu teplotního nárůstu

zlaté nanostruktury. Použili jsme modul vedení tepla a úlohu počítali pro stacionární stav. Vytvořené modely a postup řešení jsou detailně popsány v kapitole 4.4.

Nárůst teploty byl největší v případě zlatých nanokuliček, dosahovala až několik stovek °C. Je to důsledek velké absorpce na vlnové délce odpovídající plazmonové rezonanci a malé kontaktní ploše se substrátem. Germanium má zhruba 50krát větší tepelnou vodivost než sklo, což mělo vliv i při výpočtech. Při porovnání nárůstu teploty zlatých hemisfér jsme zjistili, že pro skleněný substrát byl nárůst v hodnotě několika desítek °C, a pro germaniový substrát byl nárůst o dva řády nižší, než pro případ skla. Na obrázcích teplotního pole vidíme, že zlatá nanostruktura ve všech případech je homogenně zahřátá, což je opět důsledek velké teplotní vodivosti zlata.

Pro testování vytvořeného modelu byla sestavena jednoduchá analyticky řešitelná úloha, která potvrdila přesnost numerické metody. V simulacích jsme nepočítali s tepelnými ztrátami v důsledku záření a také s tepelnou difuzivitou rozhraní zlatá nanostruktura/substrát. Vypočtenou absorbovanou energii jsme vždy porovnávali s výsledky z programu Lumerical. Získané hodnoty se obvykle shodovaly, ale vyskytly se i případy, kdy shoda byla méně průkazná. Za správný výsledek jsme vždy pokládali výsledek z prostředí Lumerical, a podle něj jsme pak přepočítávali model v programu COMSOL. Všechny uvedené výsledky nárůstu teploty je možné jednoduše přepočítat, intenzitu vztahovat k hodnotě  $4,9 \cdot 10^8 \text{ W m}^{-2}$ , která byla použita ve všech výpočtech v této práci.

Dle výsledků simulací a publikací [19, 28, 29] jsme pro růst nanovláken pomocí laseru navrhli experiment, resp. alespoň jeho základní črty. Pro využití plazmonových jevů pro ohřev nanostruktur je potřeba vždy ozařovat tyto nanostruktury elektromagnetickým zářením nejlépe o příslušné plazmonové rezonanční frekvenci, protože tehdy vykazují největší absorpci, a tím i největší nárůst teploty. Důležitou roli hraje i substrát, protože ovlivňuje rezonanční frekvenci a odvádí teplo generované tímto způsobem. Pro dosažení vysokých teplot je zapotřebí používat jako substrát tepelné izolanty, jako je např. sklo. Nevyhnutné je také použít metodu CVD, aby byla zabezpečena dostatečná rychlost a jednoduchý přísun polovodičových atomů.

Během růstu polovodičového nanovlákná se mění nejen tvar zlaté nanostruktury, ale i její prostředí, a proto dochází ke změně jejího spektrálního absorpčního průřezu. Tuto změnu je technologicky složité sledovat, a proto je třeba vybrat jeden laser s vlnovou délkou, na které je absorpce v každé fázi růstu dostatečná. V případě zlatých nanostruktur umístěných na skleněném substrátu se jako nejlepší volba jeví zelený laser.

Práce se zabývala různými fyzikálními procesy, které byly řešeny pomocí simulačních nástrojů, ale pro testování vytvořených modelů byly některé problémy vyřešeny i analyticky. Dosažené výsledky a grafické výstupy nám umožní lépe porozumět a využít mechanismus optického ohřívání.



## LITERATURA

- [1] ZOHNG, Z., FANG, Y., LU, W., LIEBER, C. M. Coherent Single Charge Transport in Molecular-Scale Silicon Nanowires. *Nano Letters*. 2005, roč. 5, č. 6, s. 1143-1146.
- [2] GRAHAN, A. P., *et al.* Carbon Nanotubes for Microelectronics? *Small*. 2005, roč. 1, č. 4, s. 382-390.
- [3] HARAGUCHI, K. *et al.* GaAs p-n junction formed in quantum wire crystals. *Applied Physics Letters*. 1992, roč. 60, č. 6, s. 745-747.
- [4] BJÖRK, M. T. *et al.* Nanowire resonant tunneling diodes. *Applied Physics Letters*. 2002, roč. 81, č. 23, s. 4458-4460.
- [5] THELANDER, C. *et al.* Single-electron transistors in heterostructure nanowires. *Applied Physics Letters*. 2003, roč. 83, č. 10, s. 2052-2054.
- [6] Lumerical Solutions, Inc. | Innovative Photonic Design Tools. [online]. [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <https://www.lumerical.com>.
- [7] COMSOL Multiphysics ®. [online]. [cit. 2014-05-25]. Dostupné z: <http://www.comsol.com>.
- [8] WAGNER, R. S., ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*. 1964, roč. 4, č. 5, s. 89-90.
- [9] SCHMIDT, V., WITTEMANN, J. V., GÖSELE, U. Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires. *Chemical Reviews*. 2010, roč. 110, č. 1, s. 361-388.
- [10] KIM, B., *et al.* Determination of Size Effects during the Phase Transition of a Nanoscale Au-Si Eutectic. *Physical Review Letters*. 2009, roč. 103, č. 15, s. 155701.
- [11] *BBInternational* [online]. [cit. 2012-05-21]. Dostupné z: <http://www.bbigold.com>.
- [12] NITZAN, Abraham a L. E. BRUS. Theoretical model for enhanced photochemistry on rough surfaces. *The Journal of Chemical Physics*. 1981, roč. 75, č. 5, s. 2205-2214.
- [13] CHEN, C., R. OSGOOD. Direct Observation of the Local-Field-Enhanced Surface Photochemical Reactions. *Physical Review Letters*. 1983, roč. 50, č. 21, s. 1705-1708.
- [14] GOVOROV, Alexander O., *et al.* Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Research Letters*. 2006-11-20, roč. 1, č. 1, s. 84-90.
- [15] HIRSCH, L. R., *et al.* Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2011-05-01, roč. 100, č. 23, s. 13549-13554.
- [16] CAO, Linyou, *et al.* Plasmon-Assisted Local Temperature Control to Pattern Individual Semiconductor Nanowires and Carbon Nanotubes. *Nano Letters*. 2007, roč. 7, č. 11, s. 3523-3527.
- [17] LEONHARDT, Ulf. Optical metamaterials: Invisibility cup. *Nature Photonics*. 2007, roč. 1, č. 4, s. 207-208.
- [18] Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Goldlösungen (contributions to the optics of diffuse media, especially colloid metal solutions). *Annalen der Physik*. 1908, roč. 330, č. 3, s. 377-445.
- [19] RITCHIE, R. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Physical Review*. 1957, roč. 106, č. 5, s. 874-881.
- [20] J. C. Maxwell. On physical lines of force. *Philosophical magazine*, 1861.
- [21] HARTLAND, Gregory V. Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures. *Chemical Reviews*. 2011, roč. 111, č. 6, s. 3858-3887.

- [22] PALIK, Edward D. *Handbook of optical constants of solids*. Orlando: Academic Press, 1985, 804 s. ISBN 01-254-4420-6.
- [23] JOHNSON, P. B., R. W. CHRISTY. *Optical Constants of the Noble Metals*. Physical Review B. 1972, roč. 6, č. 12, s. 4370-4379.
- [24] TAFLOVE, Allen a Susan C HAGNESS. *Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method*. 3rd ed. Boston: Artech House, c2005, 1006 s. ISBN 15-805-3832-0.
- [25] KUNZ, Karl S a Raymond J LUEBBERS. *The finite difference time domain method for electromagnetics: the finite-difference time-domain method*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 1993, 448 s. ISBN 08-493-8657-8.
- [26] GALLAGHER, Richard H. *Finite element analysis: fundamentals*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1975, 420 s. ISBN 01-331-7248-1.
- [27] O.C. ZIENKIEWICZ, O.C.R. *The finite element method: its basis and fundamentals*. Seventh edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013, 756 s. ISBN 978-185-6176-330.
- [28] RYU, Sang-gil, *et al.* On Demand Shape-Selective Integration of Individual Vertical Germanium Nanowires on a Si(111) Substrate via Laser-Localized Heating. *ACS Nano*. 2013-03-26, roč. 7, č. 3, s. 2090-2098.
- [29] HWANG, David J, *et al.* Multi-parametric growth of silicon nanowires in a single platform by laser-induced localized heat sources. *Nanotechnology*. 2011-09-23, vol. 22, issue 38, s. 385303.
- [30] HEURLIN, Magnus, *et al.* Continuous gas-phase synthesis of nanowires with tunable properties. *Nature*. 2012-11-28, roč. 492, č. 7427, s. 90-94.