

UNIVERZITET U BEOGRADU
ELEKTROTEHNIČKI FAKULTET

Milka M. Jakovljević

Proučavanje plazmonske nanostrukture
korišćenjem spektroskopske elipsometrije

doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING

Milka M. Jakovljević

Investigation of plasmonic nanostructures
using spectroscopic ellipsometry

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015.

Članovi komisije:

dr Radoš Gajić, **mentor**

naučni savetnik,

Institut za fiziku, Univerzitet u Beogradu

dr Jelena Radovanović,

vandredni profesor,

Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Milan Tadić,

redovni profesor,

Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Goran Isić, **komentor**

naučni saradnik,

Institut za fiziku, Univerzitet u Beogradu

dr Milka Potrebić,

docent,

Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

Zahvalnosti

Želela bih da se zahvalim pojedincima i institucijama koje su mi omogućili izradu ovog rada:

Dr Radošu Gajiću, naučnom savetniku u Institutu za fiziku, koji je nesebično podelio sa mnom svu literaturu iz oblasti spektroskopske elipsometrije i pružio mi mogućnost da radim na jedinstvenom instrumentu u zemlji, ali i koji me je uveo u svet plazmonike i metamaterijala. Pod njegovim veštim mentorstvom, povezane su dva ključna elementa ovog rada: elipsometrija i plazmonske nanostrukture. Takođe, omogućio mi je da aktivno učestvujem u realizaciji dva FP7 projekta, NIM_NIL i Nanocharm, u okviru kojih sam dosta toga naučila, što je direktno ili indirektno uticalo na izradu ovog rada.

Dr Goranu Isiću, naučnom saradniku u Institutu za fiziku, od koga sam dosta naučila ne samo o plazmanskim nanostrukturama, već o mnogim pojmovima iz fizike koji su manje ili više povezani sa temom ovog rada. Takođe mu se zahvaljujem na komentorstvu, idejama i savetima koji su pomogli realizaciju ovog rada.

Dr Borislavu Vasiću, naučnom saradniku u Institutu za fiziku, sa kim sam imala sreće da sarađujem i koji mi je predložio da se bavim plazmanskim nanostrukturama, a svojim savetima i idejama doprineo kvalitetu ovog rada.

Akademiku dr Zoranu Popoviću, naučnom savetniku u Institutu za fiziku, koji mi je omogućio da radim u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, Instituta za fiziku u Beogradu.

Profesoru dr Kurtu Hingerlu, direktoru Centra za površine i nanoanalitiku na Johan Kepler Univerzitetu u Lincu koji je naš dugogodišnji saradnik i koji je na izradi

najmodernijih plazmonske nanostrukture, koje su bile predmet istraživanja u ovom radu.

Profesorki dr Mariji Losurdo, koordinatorici FP7 projekta Nanocharm, koja me je uvela u svet elipsometrije. Dr Tom Oates, dr Karsten Hinrichs na odličnim merenjima elipsometrijskog odziva zlatnih prekinutih prstenova na sinhrotronu BESSY II.

Dr Marku Radoviću, istraživaču saradniku u Institutu za fiziku, sa kojim sam napravila prve korake u elipsometriji. Dr Sonji Aškrabić, naučnom saradniku i Nataši Tomić, istraživaču saradniku, kao i svim kolegama iz Centra za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, Instituta za fiziku u Beogradu za savete i veliku podršku u radu.

Zahvaljujem se na finansijskoj podršci projektima Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije OI171005 i III45018 i FP7 projektima Evropske komisije "NIM NIL", Materijali sa negativnim indeksom prelamanja korišćenjem nanoimprint litografije" i "NanoCharm: Karakterizacija Multifunkcionalnih Nanomaterijala - Elipsometrija i Polarimetrija".

Zahvaljujem se svojim roditeljima, Slavici i Milovanu, kao i mom bratu Milošu koji su bili tu uz mene, ne samo za vreme trajanja izrade ovog rada, već od prvih koraka u svetu fizike i računarstva. Posebno se zahvaljujem svojoj majci na sportskom duhu i upornosti.

Konačno, zahvaljujem se svom suprugu Goranu na veri u mene, kao i na razumevanju prirode posla kojim se bavim i bezuslovne podrške za moj rad. I naravno, najslade se zahvaljujem svojoj maloj princezi Marijani na podsticanju mog duha i konstantnoj motivaciji.

Proučavanje plazmonskih nanostrukture korišćenjem spektroskopske elipsometrije

Apstrakt

Sa najnovijim razvojem nanotehnologije došlo je do ponovnog interesovanja za polje plazmonike. Nanoplazmonika povezuje fotoniku sa nanonaukama tako što konfinira svetlost u nanometarske zapremine, dok se manipulacija svetlošću na nanoskali bazira na osobinama prostirućih i lokalizovanih površinskih plazmona. Važan korak u eksploataciji plazmonskih nanostrukture je njihov dizajn i karakterizacija. Najčešće korišćene tehnike za karakterizaciju se baziraju na merenjima intenziteta. One daju informacije o amplitudama reflektovanih ili transmitovanih talasa nakon njihove interakcije sa uzorkom, ali ne daju nikakvu informaciju o njihovim fazama.

U ovom radu, formira se strategija za karakterizaciju plazmonskih nanostrukture korišćenjem spektroskopske elipsometrije (SE), koja sama po sebi meri odnos amplituda i razliku faza za dve karakteristične polarizacije. SE je veoma brza, nedestruktivna, neninvazivna, apsolutna i veoma precizna tehnika, ali zahteva složeno modelovanje za interpretaciju eksperimentalnih rezultata. U tu svrhu, korišćena su dva programska paketa COMSOL Multiphysics i RETICOLO-2D. Odgovarajuće simulacije omogućuju izdvajanje informacija koje nisu dostupne u samom eksperimentu. Proučavani su i prostirući i lokalizovani površinski plazmoni, prvi pobuđeni u fišnet nanostrukturama i drugi koji se javljaju u SRR (engl. *Split Ring Resonators*).

Izučavane fišnet strukture, bazirane su na dvo-dimenzionom (2D) nizu pravougaonih rupa izbušenih u zlato/silicijum dioksid/zlato tankim slojevima. Ove strukture podržavaju jako konfinirane GPP (engl. *Gap Plasmon Polariton*) u tankom dielektričnom sloju. Kada su rupe ozbušene u 2D periodičnu mrežu veličine $500 \times 600 \text{ nm}^2$, moguće je direktno optičko pobuđivanje GPP u bliskom infracrvenom

delu spektra. Analizom elipsometrijskih spektara, otkriveno je da su GPP efikasnije pobuđeni i disperzija im manje odstupaju od disperzije GPP u glatkoj strukturi kada je upadna svetlost polarizovana duž kraćih ivica rupa. Mogući razlog za ovakvo ponašanje je ekscitacija lokalizovanih rezonanci rupa na učestanostima bliskim GPP. Ipak, simulacije u kojima su posmatrane manje rupe, pri čemu je zadržan odnos širina/dužina kao kod originalnih fishnet struktura, pokazuju da zavisnost od polarizacije postoji čak i kada se rezonanca rupe me poklapa sa GPP rezonancama. Ovaj efekat je objašnjen pomoću kvazi-statičke polarizabilnosti rupa.

Optičko pobuđivanje lokalizovanih plazmonskih rezonanci u 2D poredanim SRR posmatrano je u srednjem infracrvenom delu spektra. Elipsometrijski spektri su objašnjeni na osnovu izračunatih kompleksnih koeficijenata refleksije za dve karakteristične polarizacije. Pokazano je da izbor upadne ravni dosta utiče na formiranje SE spektara. Ako se upadna ravan poklapa sa ravni simetrije, vrhovi u SE spektrima odgovaraju parnim plazmonskim modovima, a kada je upadna ravan ortogonalna na ravan simetrije, vrhovi potiču od pobuđivanja neparnih modova. Kako su elipsometrijska merenja vršena pri kosim upadnim uglovima, javlja se retardacija upadnog polja. To omogućava ekscitaciju modova koji nisu dozvoljeni simetrijom SRR pri normalnoj incidenciji. Veliko pojačanje polja na rezonancijama daje površinski pojačanu infracrvenu SE, dok strmi skokovi u spektrima faze na rezonantnim učestanostima povećavaju osetljivost elipsometrijskog odziva na različite faktore iz sredine u kojoj se nalaze SRR.

Ključne reči: plazmon polaritoni, fishnet nanostrukture, elipsometrija, nanofotonika, plazmonske rezonance

Naučna oblast: Elektrotehnika

UDK broj: 621.3

Investigation of plasmonic nanostructures using spectroscopic ellipsometry

Abstract

Recent developments of nanotechnology renewed interests in the field of plasmonics. Nanoplasmonics connects photonics to nanosciences by squeezing the light into nanometer sized volumes, while the light manipulation at the nanoscale is based on properties of propagating and localized surface plasmons. Important step in exploitation of plasmonic nanostructures is their design and characterization. Most frequently used techniques for characterization are based on intensity measurements. They give information about the amplitudes of reflected or transmitted waves after their interaction with the sample, but they do not give any information about their phases.

In this work, we are creating strategy how to characterize plasmonic nanostructures using spectroscopic ellipsometry (SE), which inherently measures amplitude ratio and phase difference for the two characteristic polarizations. SE is very fast, nondestructive, noninvasive, absolute and very precise technique, but it requires advanced modelling to interpret experimental data. For that purpose, we are using two numerical packages COMSOL Multiphysics and RETICOLO-2D. Correct simulations enable extraction of additional information, non-accessible through the experiment. Both propagating and localized surface plasmons are studied, first excited in fishnet nanostructures and later appearing in split ring resonators (SRR).

Fishnet structures considered here, are based on two-dimensional array of rectangular holes perforated in gold/silica/gold thin film stack. These structures support highly confined gap plasmon polaritons (GPPs) in the thin dielectric layer. The $500 \times 600 \text{ nm}^2$ periodic arrangement of the holes enables direct optical excitation of GPPs at near-infrared frequencies. Analyzing the features in the

ellipsometric spectra, it is found that the GPPs are much more efficiently excited and have a higher deviation from the flat film GPP dispersion when incident light is polarized along the short axis of the holes. Potential reason for this behavior is excitation of localized resonances of the holes at frequencies close to those of GPPs. However, simulations that included smaller holes with the same aspect ratio as the original ones, suggest that polarization dependence persists even in the absence of the hole resonances. This effect is explained by quasi-static polarizability of the holes.

Optical excitation of localized plasmon resonances in 2D array of split ring resonators (SRR) is investigated in the mid-infrared range. The features in the ellipsometric spectra are explained on the basis of calculated polarized complex reflection spectra. It is shown that the choice of plane of incidence (POI) greatly affects the SE spectra. If POI matches mirror symmetry plane of the SRRs, peaks in the ellipsometric spectra correspond to even plasmonic modes and if POI it is orthogonal to the symmetry plane, then peaks originate from odd modes excitation. Oblique incidence ellipsometric measurements lead to retardation of the incident field. This provides excitation of modes prohibited at normal incidence by symmetry of SRRs. We also suggest that the great field enhancement at the resonant frequencies enables surface enhanced infrared spectroscopic ellipsometry, while the steep slopes in phase spectra at the resonances improve sensitivity of the ellipsometric response to the different factors in surrounding media.

Keywords: plasmon polariton, fishnet nanostructures, ellipsometry, nanophotonics, plasmonic resonances

Field of Science: Electrical engineering

UDK number: 621.3

Sadržaj

Apstrakt.....	iv
Abstract.....	vi
1 Uvod	1
1.1 Predgovor	1
1.2 Površinski plazmon polaritoni.....	4
1.2.1 Disperziona relacija za površinske plazmone	4
1.2.2 Metal/izolator/metal i izolator/metal/izolator geometrije	9
1.2.3 Pobuđivanje plazmona pomoću prizme.....	15
1.2.4 Pobuđivanje plazmona pomoću rešetke	17
1.2.5 Rejljeve anomalije	18
1.3 Lokalizovani površinski plazmoni	19
1.3.1 Sferna čestica u kvazistatičkom režimu	19
1.3.2 Izvan elektrostatičkog ograničenja.....	23
1.4 Pregled rada.....	24
2 Spektroskopska elipsometija.....	26
2.1 Uvod u spektroskopsku elipsometriju.....	26
2.2 Principi spektroskopske elipsometrije.....	28
2.2.1 Svetlost i polarizacija svetlosti	28
2.2.2 Refleksija i transmisija svetlosti na ravnim površinama.....	30
2.2.3 Elipsometrijska konfiguracija	33
2.2.4 Konfiguracija sa rotirajućim polarizatorom bez kompenzatora	36
2.3 Elipsometrija u srednjem infracrvenom delu spektra	39
2.3.1 Konfiguracija sa rotirajućim analizatorom.....	39
2.3.2 Elipsometrija sa sinhrotronskim zračenjem	42

2.3.3	Infracrvena elipsometrija HOPG	43
2.4	Elipsometrijski eksperiment	47
2.4.1	Elipsometrijski instrument na optičkim učestanostima	48
2.4.2	Elipsometrijski instrument u infracrvenom delu spektra	50
3	Disperzija kofiniranih površinskih plazmona u pravougaonim fišnet strukturama.....	52
3.1	Uvod	52
3.2	Parametri strukture	53
3.3	Petofazni sistem bez rupa.....	54
3.4	Označavanje modova fišnet strukture	61
3.5	Elipsometrija pravougaonih fišnet struktura	62
3.6	Izuzetna optička transmisija	67
3.7	Zonska struktura za GPP	70
3.8	Pojačanje polja u dielektričnom sloju	73
3.9	Zaključak	77
4	Spektroskopska elipsometrija zlatnih prekinutih prstenova u infracrvenom delu spektra.....	78
4.1	Uvod	78
4.2	Parametri strukture	79
4.3	Specijalne konfiguracije	80
4.4	Elipsometrija zlatnih prekinutih prstenova	83
4.5	Fano rezonance.....	90
4.6	Pojačanje infracrvene spektroskopske elipsometrije.....	93
4.7	Zaključak	97
5	Elipsometrija i korelacione tehnike	98
5.1	Uvod u korelacione tehnike	98

5.2	Tehnike za dobijanje slike	99
5.2.1	Elipsometrija i mikroskopija na bazi atomskih sila.....	101
5.2.2	Elipsometrija i transmisiona elektronska mikroskopija	106
5.3	Analitičke tehnike	108
5.3.1	Elipsometrija i FTIR reflektometrija	110
5.3.2	Raman spektroskopija i elipsometrija grafena	111
6	Zaključak.....	113
	LITERATURA	115
	PRILOZI MATLAB kodovi	124

Poglavlje 1

Uvod

1.1 Predgovor

Plazmonika je deo nanofotonike koji se bavi manipulacijom svetlosti na nanoskali, putem koherentnog sprezanja fotona sa slobodnim elektronima koji osciluju na površini nekog metala. Pri sprezanju svetlosti i nosilaca dolazi do pojačanja lokalnih polja na dimenzijama nekoliko puta manjim od talasne dužine upadnog talasa, daleko ispod ograničenja rezolucije u konvencionalnoj optici (difrakcionog ograničenja). Kofiniranjem svetlosti u zapremine nanometarskih dimenzija, plazmonske strukture mogu veoma uspešno da posreduju u interakciji između svetlosti i objekata nanometarskih dimenzija [1].

Plazmonika je, nova/stara grana fotonike. Nova je jer koristi najnovija dostignuća iz oblasti nanotehnologije, a stara jer su prvi pojmovi iz plazmonike matematički opisani već krajem 19. i početkom 20. veka [2,3] na radio učestanostima, dok je jedinstven opis fenomena u formi površinskih plazmon polaritona ustanovljen već 60-tih godina dvadesetog veka [4]. U zavisnosti od geometrije, sprezanje optičkih talasa sa elektronima može biti u formi prostirućih površinskih talasa, tj. površinskih plazmon polaritona i lokalizovanih površinskih plazmona. Površinski plazmon polaritoni su elektromagnetski talasi koji se prostiru duž razdvojne površi između provodnika i dielektrika, pri čemu su uz nju evanescentno konfinirani. Sa druge strane, lokalizovani površinski plazmoni su nepropagirajuće ekscitacije provodnih elektrona u metalnim nanostrukturama, koje se direktno sprežu sa upadnim elektromagnetskim poljem [5].

Površinski plazmoni, svojim jedinstvenim osobinama, nude mogućnost koncentrisanja i kanalisanja svetlosti pomoću struktura manjim od njene talasne dužine. To bi moglo da dovede do miniturizacije komponenata koje se koriste u optičkim komunikacijama i optičkom računarstvu [6,7]. Usled jake konfiniranosti polja u blizini razdvojne površi površinski plazmoni su izuzetno osetljivi na stanje površine, što se može iskoristiti za izučavanje površinskih neravnina, adhezije atoma, jona ili molekula na površini i sličnih fenomena. Ova osetljivost površinskih plazmona ima široku primenu u hemijskim i bio-senzorima [8].

Izuzetne osobine lokalizovanih površinskih plazmona koristili su u davno vreme Egipćani i Rimljani za bojenje stakla. U zavisnosti od oblika i veličina čestica koje se nalaze u staklu, pobuđuju se različiti lokalizovani plazmoni koji apsorbuju i rasejavaju svetlost na različite načine. Kada svetlost prođe kroz staklo, neke talasne dužine se apsorbuju i reflektuju, dok su druge propuštene, što staklu daje određenu boju [9]. Intenzitet rasejane, apsorbovane i transmitovane svetlosti u mnogome zavise od ugla pod kojim svetlost pada na staklo kao i od ugla pod kojim se staklo posmatra, što može dodatno da pojača njegovu „magičnost“. Jedan primer su prozori u Svetoj Kapeli (fran. Sainte Chapelle) u Parizu. Pri zalasku sunca, svetlost pada pod takvim uglom da je rasejanje svetlosti na zlatnim česticama stvara izraženi crveni sjaj, dok intenzitet drugih boja koje potiču od jona bakra i kobalta ostaju isti, što daje prostora za razne umetničke interpretacije ove pojave. Jedna od najčešćih primena lokalizovanih plazmona danas je u senzorima, a naročito su interesantni oni koji se koriste u medicini (za testove trudnoće u kućnim uslovima, za detekciju raka prostate, HIV virusa, pa čak i srčanog udara). Pored ovih senzora, isti efekat se eksploatiše i u senzorima koji se koriste u nauci, inženjerstvu, ekologiji, pa čak i sigurnosnim sistemima [9].

Plazmonika je bila aktuelan tema još početkom prošlog veka. Postavlja se pitanje, šta je to dovelo do ponovnog pokretanja ove oblasti. Kao prvo, to je razvoj nanotehnologija, a pre svega razvoj metoda fabrikacije struktura nanometarskih dimenzija. Drugo, razvoj računara koji je doprineo implementaciji snažnih numeričkih alata za koje nisu potrebni superračunari i specijalni resursi, a koji omogućavaju kvalitetno modelovanje plazmonske nanostrukture. Treće, otvorile su se mnogobrojne mogućnosti primene plazmonske nanostrukture, što je

svakako glavna motivacija za detaljna istraživanja [5]. Kao četvrtu stavku, treba istaći i veliki broj visoko osetljivih tehnika za karakterizaciju plazmonske nanostrukture, a koje su nezaobilazni deo njihovog izučavanja.

U ovom radu su do izražaja došli svi faktori koji su doveli do modernizacije plazmonike. Izučavane plazmonske nanostrukture izrađene su u NIL (engl. *Nanoimprint lithography*) tehnologiji [10], zatim korišćeni su najnoviji numerički alati (COMSOL Multiphysics [11], Reticolo 2D [12]), istaknute su značajne potencijalne primene. Kao tehnika za karakterizaciju materijala korišćena je spektroskopska elipsometrija, koja se tek probija u svetu nanotehnologija [13].

Spektroskopska elipsometrija plazmonske nanostrukture je kompleksan zadatak. Rezultati koji se dobiju u eksperimentu ne mogu se jednostavno interpretirati pomoću nekog od analitičkih modela, već su za to potrebne rigorozne numeričke simulacije. Tek kada se usaglase izmereni i simulirani podaci, možemo tvrditi sa velikom sigurnošću da simulirana struktura odgovara realnoj. Pomoću simulacija možemo doći do nekih parametara koji se ne mogu ili je vrlo teško direktno izmeriti. Jedna od osnovnih prednosti elipsometrije u odnosu na standardna refleksiona i transmisiona merenja je ta što umesto jedne, na izlazu daje dve veličine. Uspešno usaglašavanje dve različite veličine dobijene u eksperimentu i simulacijama, povećava kredibilitet simulacija. U ovom radu je pokazano kako se elipsometrija može koristiti za izučavanje vrlo složenih plazmonske nanostrukture.

1.2 Površinski plazmon polaritoni

Površinski plazmoni (engl. *Surface Plasmon* - SP) su talasi koji putuju na duž razdvojne površi (interfejsa) između metala i dielektrika, pri čemu su uz nju jako konfinirani. Polja takvog talasa su evanescentana u pravcu normalnom na interfejs [5], ali su i jako pojačana na samoj razdvojnoj površi. Može se reći da su SP svojstveni modovi metal/dielektrik interfejsa, s obzirom da oni predstavljaju rešenja Maksvelovih (engl. Maxwell) jednačina u odsustvu upadnog polja. Sprezanje sa upadnim talasom dovodi do stvaranje kvazičestice koja se naziva polariton, u ovom slučaju površinski plazmon polaritoni (engl. *Surface Plasmon Polariton* - SPP) [5]. Disperzija SPP modova na metal/dielektrik interfejsu se određuju tako što se u svakoj od dve sredine elektromagnetska polja predstave na osnovu Maksvelovih jednačina, zatim se primene granični uslovi (potrebno je da se ostvari kontinuitet tangencijalnih komponenti električnog i magnetskog polja na interfejsu) i iskoristi uslov da polja nestaju kako se udaljavamo od interfejsa.

1.2.1 Disperziona relacija za površinske plazmone

Posmatrajmo sada interfejs između dva polubeskonačna prostora, pri čemu je on uniforman xy -ravni, kao na sl. 1.1(b). Dielektrična funkcija se menja samo u z -pravcu, tj. $\varepsilon = \varepsilon(z)$. Sama priroda SPP je takva da se oni prostiru u x -pravcu, u y -pravcu su uniformni, dok u z -pravcu evanescentno opadaju. Površinski plazmoni postoje samo u p -polarizaciji, kada su nenulte komponente polja H_y , E_x i E_z . Ako su ε_1 i ε_2 dielektrične funkcije za dielektrik i metal, respektivno, z -komponenta talasnog vektora za dielektrik je $k_1 = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1}$, odnosno za metal, $k_2 = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2}$. Parametar β je konstanta prostiranja i odgovara komponenti talasnog vektora u pravcu prostiranja talasa u xy -ravni. Ako su A i B konstante, onda su odgovarajuće komponente polja u dielektriku [5]:

$$H_y = -i \frac{\beta}{\mu} A e^{-k_1 z} e^{i\beta x}, \quad (1.1)$$

$$E_x = -\frac{\beta k_1}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_1} A e^{-k_1 z} e^{i\beta x}, \quad (1.2)$$

$$E_z = -i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_1} A e^{-k_1 z} e^{i\beta x}, \quad (1.3)$$

dok je polje u metalu opisano sa:

$$H_y = -i \frac{\beta}{\mu} B e^{k_2 z} e^{i\beta x}, \quad (1.4)$$

$$E_x = \frac{\beta k_2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_2} B e^{k_2 z} e^{i\beta x}, \quad (1.5)$$

$$E_z = -i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_2} B e^{k_2 z} e^{i\beta x}. \quad (1.6)$$

Kada se primene granični uslovi kontinuiteta tangencijalnih komponenti polja i normalne komponente dielektričnog pomeraja, odnosno kontinuitet H_y i $\varepsilon_i E_z$ ($i = 1,2$), dobija se da važi $A = B$, što dalje dovodi do relacije:

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (1.7)$$

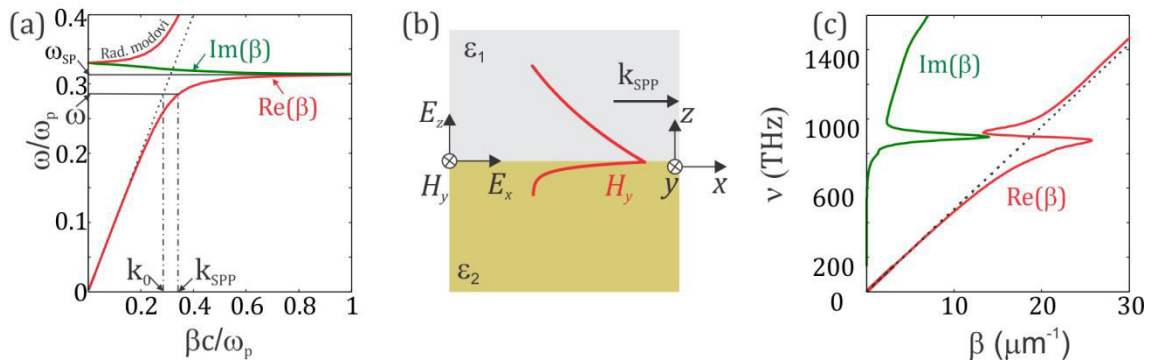
Iz prethodne relacije sledi da površinski talasi, konfinirani uz interfejs dve polubekosnačne sredine u p-polarizaciji, postoje samo u slučaju kada su dielektrične funkcije, tj. njihovi realni delovi različitog znaka. S obzirom na to da je dielektrična funkcija u dielektriku uvek pozitivna, dielektrična funkcija druge polubeskonačne oblasti mora biti negativna, kao što je slučaj kod metala, ali i nekih jako dopiranih poluprovodnika [5]. Kada se iskoriste izrazi za talasne vektore, dobija se disperziona relacija za SP koji se prostiru duž interfejsa i glasi:

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (1.8)$$

Dielektrična funkcija metala, često se opisuje pomoću takozvanog Drudeovog modela za slobodni elektronski gas u formi [14]:

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \right), \quad (1.9)$$

gde je ω_p plazma učestanost, Γ koeficijent prigušenosti usled elektron-elektron i elektron-fonon rasejanja, dok je ε_{∞} dielektrična konstanta na višim učestanostima.



Slika 1.1: (a) Disperzija SPP na interfejsu metala bez gubitaka ($\Gamma = 0$) i vazduha. (b) Zavisnost H_y komponente magnetskog polja SPP od rastojanja od razdvojne površi zlato/vazduh. (c) Disperzija SPP na interfejsu zlato/vazduh, pri čemu je dielektrična funkcija za zlato uzeta iz [15]. Prikazani su realni i imaginarni delovi talasnog broja SPP. Isprekidana linija predstavlja disperziju svetlosti u vazduhu.

Na sl. 1.1(a), data je disperzija SPP u slučaju metala bez gubitaka, kada se može opisati pomoću Drudeovog (nem. Drude) modela datog relacijom (1.9), u graničnom slučaju $\Gamma \rightarrow 0$. Dielektrična sredina je vazduh. Prikazana je zavisnost ω/ω_p od $\beta c/\omega_p$ za realni i imaginarni deo talasnog vektora. Disperzija SPP leži desno od svetlosne linije (disperzije svetlosti u vazduhu ili dielektriku), pa je za iste vrednosti energije, talasni broj upadnog zračenja je uvek manji od talasnog broja SPP. Na osnovu zakona održanja impulsa sledi da svetlost koja dolazi iz dielektrika nikada ne može direktno da pobudi SPP. Zato je ovaj mod neradijativan, odnosno vezan za površinu, te je z-komponenta talasnog vektora čisto imaginarna

[16]. Između režima vezanih i radijativnih modova, nalazi se energetski procep u kom je talasni broj SPP čisto imaginaran i ne dozvoljava prostiranje modova.

Disperziona kriva SPPa (sl. 1.1 (a)) na nižim učestanostima (do vrednosti $\omega/\omega_p \sim 0.15$) gotovo je priljubljena uz svetlosnu liniju, pa polja na ovim učestanostima imaju prirodu sličnu svetlosti koja pada pod uglom skoro paralelnim sa interfejsom. Na drugom „kraju“ disperzione krive SPPa, za velike vrednosti talasnog broja, disperzija SPP se približava nekoj asimptotskoj vrednosti. Kada se pogleda relacija (1.8), kako $\beta \rightarrow \infty$, to mora biti ispunjen uslov $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \rightarrow 0$, odnosno permitivnosti dve polubeskonačne sredine imaju istu apsolutnu vrednost, ali su različitog znaka. Pod pretpostavkom da je relacija koja opisuje disperziju u metalu data izrazom (1.9), kao i da je $\varepsilon_\infty = 1$, asimptotska učestanost je data izrazom:

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1}}, \quad (1.10)$$

i naziva se učestanost površinskog plazmona. S obzirom na to da za te vrednosti talasnog vektora $v_g = d\omega/d\beta \rightarrow 0$, mod ima elektrostatički karakter.

Posmatrajmo sada polja SPP. Magnetsko polje je paralelno sa ravni interfejsa i upravno na pravac prostiranja SPP (H_y). Sa druge strane, električno polje ima komponentu u pravcu prostiranja SPP (E_x), kao i komponentu upravnu na interfejs kao i na talasni vektor SPP (E_z). Odnos komponenti električnog polja u dielektričnoj sredini je [17]:

$$\frac{E_z}{E_x} = i \frac{\beta}{k_1} = i \sqrt{-\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1}}. \quad (1.11)$$

Radi lakše analize, pretpostavićemo da je $\varepsilon_2(\omega)$ u obliku datom relacijom (1.9), pri čemu $\Gamma \rightarrow 0$, dok $\varepsilon_\infty \rightarrow 1$. Tada relacija (1.11) postaje:

$$\frac{E_z}{E_x} = i \sqrt{\frac{\omega_p^2 - \omega^2}{\omega^2 \varepsilon_1}}. \quad (1.12)$$

Posmatraćemo dva granična slučaja, kada je $\beta \rightarrow 0$ i kada $\beta \rightarrow \infty$. U prvom slučaju važi da je $\omega \ll \omega_p$, tj. $\omega \rightarrow 0$, tako da je vrednost E_z/E_x velika, odnosno komponenta polja upravna na interfejs je dosta veća nego ona paralelna sa pravcem prostiranja SPP. To je bitno, recimo kada se posmatra raspodela polja, jer je na ovim učestanostima dovoljno je posmatrati komponentu E_z . U drugom slučaju, $\omega \rightarrow \omega_{SP}$, pa se izraz (1.12) svodi na:

$$\frac{E_z}{E_x} \rightarrow i \frac{\sqrt{\omega_p^2 - \left(\frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1}}\right)^2}}{\varepsilon_1 \left(\frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1}}\right)^2} = 1, \quad (1.13)$$

a tek u ovom režimu komponente polja postaju uporedive. Kako su talasni vektori u sredinama 1 i 2 dati sa $k_1 = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1}$ za dielektrik, odnosno $k_2 = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2}$ za metal, kada $\beta \rightarrow \infty$, tada i $|k_1|, |k_2| \rightarrow \infty$. Dakle, SPP je izrazito potisnut u transverzalnog pravcu, tj. jako konfiniran uz samu površinu, što dalje vodi ka velikom pojačanju bliskog polja. Kada se pogleda relacija (1.7), jasno je da je $|k_1|/|k_2| = |\varepsilon_1|/|\varepsilon_2|$, a kako je na nižim učestanostima bar u slučaju malih gubitaka $|\varepsilon_1| \ll |\varepsilon_2|$, to je i kofiniranost polja u z -pravcu dosta jača u metalu nego u dielektriku (sl. 1.1(b)). Parametar koji predstavlja stepen konfiniranosti je dubina prodiranja i definiše se kao $\delta_1 = 1/2 \text{Im}(k_1)$, odnosno $\delta_2 = 1/2 \text{Im}(k_2)$ u dielektriku i metalu, respektivno. On postaje naročito važan u slučaju tankih metalnih filmova, jer ako je dubina prodiranja uporediva ili veća od debljine filma, dolazi do sprezanja plazmona na dva njegova interfejsa.

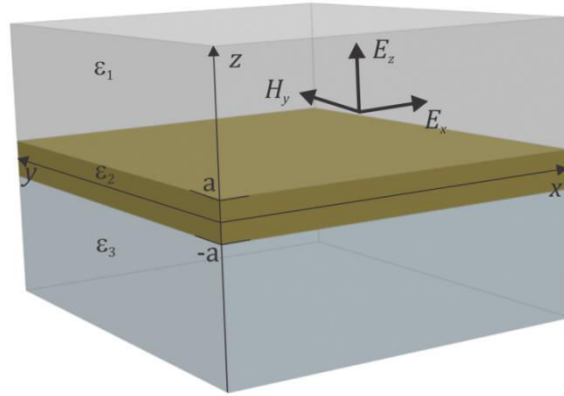
Prethodna diskusija se odnosi na slučaj metala sa zanemarljivim gubicima. Međutim, u realnim metalima gubici se ne smeju zanemariti. Imaginarni deo dielektrične funkcije, $\text{Im}[\varepsilon_2(\omega)]$, je različit od nule, te je i konstanta prostiranja SPP kompleksna. Postoji određena dužina prostiranja SPP, L_{SP} , koja predstavlja

rastojanje koje pređe SPP pre nego što njegov intenzitet padne na $1/e \approx 0.368$ početne vrednosti. Dužina prostiranja je određena imaginarnim delom konstante prostiranja SPP, te je data izrazom $L_{SP} = 1/2\text{Im}(\beta)$ i tipično ima vrednosti između 10 i 100 μm u vidljivom delu spektra, što zavisi od vrste metala i dielektrika [5,18].

Disperzija SPP koji se prostiru na interfejsu između vazduha i realnog metala, u ovom slučaju zlata čija je dielektrična funkcija uzeta iz literature [15], data je na sl. 1.1(c). Kada se upoređi sa disperzijom SPP sa sl. 1.1(a), prvo što se može uočiti je da postoji neka maksimalna, konačna vrednost talasnog vektora β . Dakle, postoji maksimalna vrednost jačine konfiniranja u pravcu normalnom na interfejs, jer su tada i vrednosti $|k_1|$ i $|k_2|$ konačne. Kada $\omega \rightarrow \omega_{SP}$, tada $\text{Re}(\beta)$ ima maksimalnu vrednost i SPP je najviše konfiniran uz površinu. Sa druge strane, vrednost $\text{Im}(\beta)$ je takođe velika. Ako se vratimo u relaciju za dužinu prostiranja SPP, odnosno $L_{SP} = 1/2\text{Im}(\beta)$, vidimo da što je $\text{Im}(\beta)$ veće, to je dužina prostiranja SPP manja. U slučaju realnih metala kada se ne mogu zanemariti gubici, mora postojati određeni kompromis između konfiniranja, odnosno lokalizovanja polja uz površinu i dužine prostiranja površinskog talasa.

1.2.2 Metal/izolator/metal i izolator/metal/izolator geometrije

U ovom poglavlju, fokusiraćemo se na troslojne strukture koje se sastoje iz naizmenično poređanih slojeva metala i dielektrika. To su takozvane MIM (metal/izolator/metal) i IMI (izolator/metal/izolator) strukture. Svaka od razdvojenih površina između metala i dielektrika podržava SPP. Kako SPP imaju u određenim sredinama određene dubine prodiranja, to je debljina slojeva veoma važna. Kada je ona uporediva sa dubinom prodiranja SPP, disperzija i priroda SPP se menja u odnosu na SPP u slučaju samo dva polubeskonačna prostora. Do toga dolazi usled sprezanja SPP na susednim interfejsima [19].



Slika 1.2: Tanak metalni film, dielektrične funkcije ε_2 , na supstratu dielektrične funkcije ε_3 , u sredini dielektrične funkcije ε_1 . Koordinatni početak za z -osu je postavljen na polovini visine filma.

S obzirom da nas interesuju samo SPP modovi, krenućemo od standardnih izraza za polje u p-polarizaciji. Neka je pločica debljine $d = 2a$, a koordinatni sistem postavljen kao na sl. 1.2. Talasni vektor u z -pravcu za svaku i -tu od tri sredina je $k_i = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \varepsilon_i}$. Odgovarajuća komponente polja za sloj na vrhu su [5]:

$$H_y = -i \frac{\beta}{\mu} A e^{-k_1 z} e^{i\beta x}, \quad (1.14)$$

$$E_x = -\frac{\beta k_1}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_1} A e^{-k_1 z} e^{i\beta x}, \quad (1.15)$$

$$E_z = -i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_1} A e^{-k_1 z} e^{i\beta x}. \quad (1.16)$$

Odgovarajuće komponente polja za srednji sloj su:

$$H_y = -i \frac{\beta}{\mu} B e^{-k_2 z} e^{i\beta x} - i \frac{\beta}{\mu} C e^{k_2 z} e^{i\beta x}, \quad (1.17)$$

$$E_x = -\frac{\beta k_2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_2} B e^{-k_2 z} e^{i\beta x} + \frac{\beta k_2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_2} C e^{k_2 z} e^{i\beta x}, \quad (1.18)$$

$$E_z = -i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_2} B e^{-k_2 z} e^{i\beta x} - i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_2} C e^{k_2 z} e^{i\beta x}. \quad (1.19)$$

I konačno za sloj na dnu ove troslojne strukture, komponente polja su:

$$H_y = -i \frac{\beta}{\mu} D e^{k_3 z} e^{i\beta x}, \quad (1.20)$$

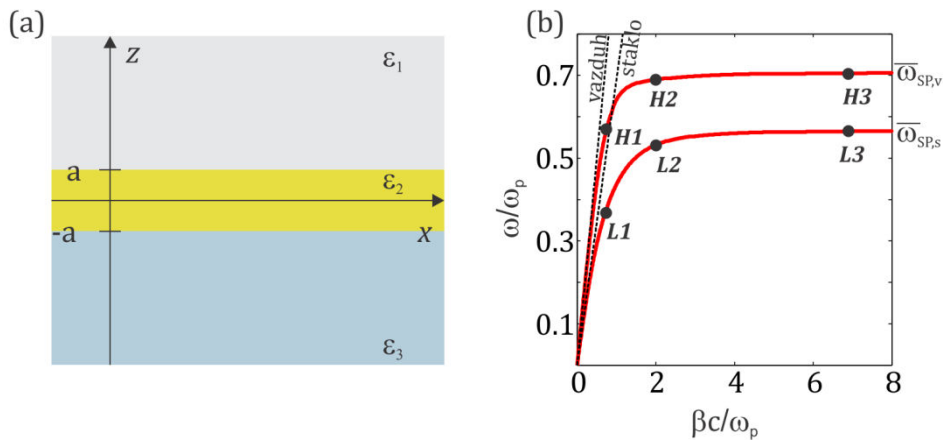
$$E_x = \frac{\beta k_3}{\omega \mu \epsilon_0 \epsilon_3} D e^{k_3 z} e^{i\beta x}, \quad (1.21)$$

$$E_z = -i \frac{\beta^2}{\omega \mu \epsilon_0 \epsilon_3} D e^{k_3 z} e^{i\beta x}. \quad (1.22)$$

Veličine A , B , C i D su konstante. Nakon primene graničnih uslova, dobija se sistem jednačina, a rešenja postoje kada je determinantna sistema jednaka 0.

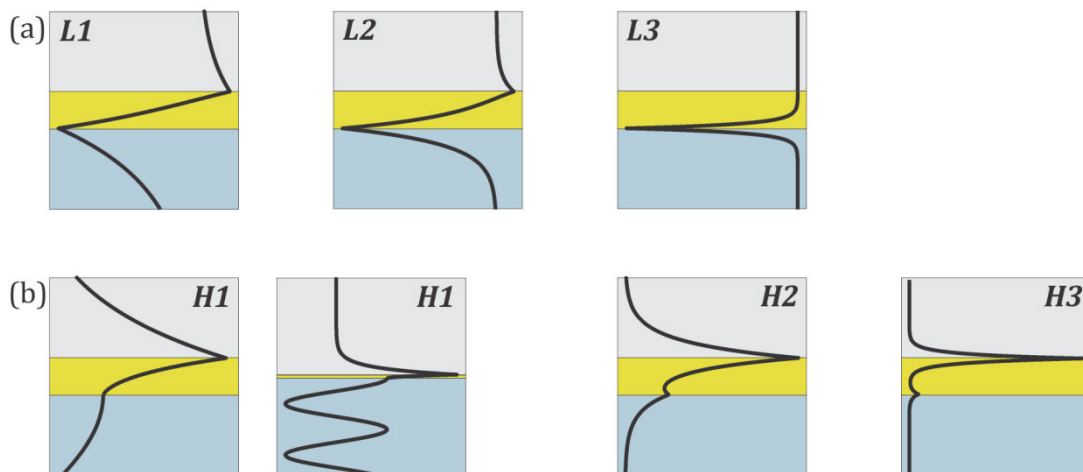
Svojtveni modovi koji se javljaju u MIM i IMI strukturama sa tankim središnjim slojem, potiču od sprezanja SPP na pojedinačnim susednim interfejsima. Kao rezultat sprezanja, dobijaju se parni i neparni svojstveni modovi, pri čemu oni imaju različite talasne vektore. Prema konvenciji, parni (neparni) modovi su oni kod kojih je raspodela komponenti polja u pločici H_y i E_z simetrična (antisimetrična), dok je komponenta E_x , a samim tim i površinske raspodele naelektrisanja antisimetrična (simetrična).

Počecemo sa IMI strukturom, pri čemu je metal zlato, ambijent vazduh, a supstrat staklo indeksa prelamanja 1.45. Radi jednostavnosti analize, uzeta je dielektrična funkcija za zlato opisana Drudeovim modelom bez gubitaka, tj. parametri u relaciji (1.9) su: $\epsilon_\infty = 1$, $\Gamma = 0$, $\omega_p = 1.23 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$, dok je debljina filma $d = 2a = 60 \text{ nm}$. Struktura u veritkalnoj xz -ravni je prikazana na sl. 1.3(a). Interfejsi metal/vazduh i metal/staklo su uniformni u xy -ravni, a kako se SPP prostire u x -pravcu, to je konstanta prostiranja u y -pravcu 0. Iz disperzione relacije prikazane na sl. 1.3(b) se vidi da postoje dve vrste SPP modova, pri čemu jedni za istu vrednost talasnog vektora uvek imaju višu učestanost od drugih. Disperzione relacije svetlosnih linija za staklo i vazduh date su relacijom $\beta c / \omega_p = \sqrt{\epsilon_i} \omega / \omega_p$, $i = 1, 2$.



Slika 1.3: (a) Šema IMI strukture; (b) Disperziona relacija za IMI spregnute parne i neparne SPP.

Da li su ti modovi simetrični ili asimetrični, može se zaključiti na osnovu sl. raspodele polja u tačkama $L1, L2, L3$ za modove koji su na nižim učestanostima, odnosno $H1, H2, H3$ za modove koji su na višim učestanostima. Na sl. 1.4 je prikazana raspodela H_y komponente polja u ovim tačkama. Za „donju“ disperziju, tj. u tačkama $L1, L2, L3$, raspodela polja je asimetrična, pa su i ti modovi asimetrični, dok je situacija u slučaju „gornje“ disperzije obrnuta, tj. u pitanju su simetrični modovi.

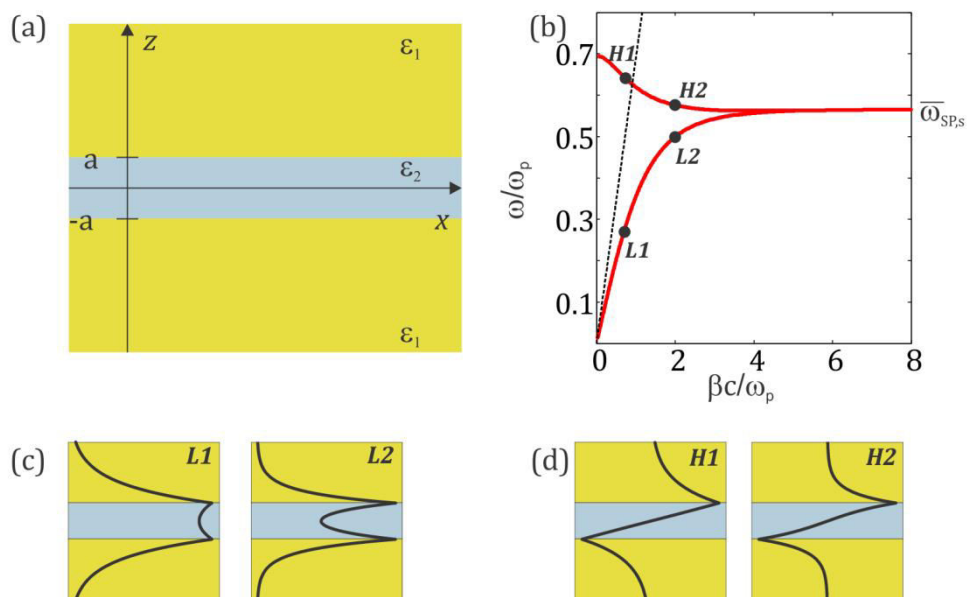


Slika 1.4: Raspodela magnetskog polja H_y za (a) asimetrične ($L1, L2, L3$) i (b) simetrične ($H1, H2, H3$) modove u asimetričnoj IMI strukturi.

Posmatrajmo ponovo disperzije SPP na sl. 1.3(b). Na nižim učestanostima, asimetrični modovi asimptotski teže disperziji svetlosti u supstratu indeksa prelamanja 1.45, dok simetrični modovi teže disperziji svetlosti u ambijentu (ovde vazduhu) indeksa prelamanja 1 (< 1.45). Kao što je ranije napomenuto, SPP za dva polubeskonačna prostora su neradijativni s obzirom da se nalaze „desno“ od svetlosne linije u dielektriku. Međutim, u ovakvoj strukturi, jedan deo disperzije asimetričnih modova se nalazi „levo“ od svetlosne linije u supstratu, te oni cure u supstrat. Takav je i mod koji je obeležen sa $H1$, prikazan na sl. 1.4(b), gde se dovoljno daleko od pločica/staklo interfejsa jasno vidi da on postaje oscilatoran. Takođe, disperzije asimetričnog i simetričnog moda kada $\beta \rightarrow \infty$ teže $\omega_{SP,s}$ i $\omega_{SP,v}$, respektivno, pri čemu je $\omega_{SP,s} = \omega_p / \sqrt{1 + 1.45^2}$, dok je $\omega_{SP,v} = \omega_p / \sqrt{1 + 1^2}$. Na osnovu raspodele polja (sl. 1.4), može se zaključiti da je za velike vrednosti, β , polje SPP za asimetrične modove jako konfinirano uz interfejs supstrat/pločica ($L3$) te imaju karakter SP za staklo/metal, dok je u slučaju simetričnih modova za velike vrednosti β , mod jako konfiniran uz vazduh/zlato interfejs ($H3$).

Kada su u pitanju simetrične IMI strukture, za asimetrične modove važi da pri smanjenju debljine filma, konfiniranost spregnutih SPP u metalnom filmu opada i na kraju mod prelazi u ravanski talas u dielektričnim sredinama. U realnim metalima koji imaju apsorpciju dolazi do drastičnog povećanja dužine prostiranja. Sa druge strane, simetrični modovi sa opadanjem debljine filma postaju jače konfinirani, što naravno dovodi do smanjenja dužine prostiranja SPPa [5].

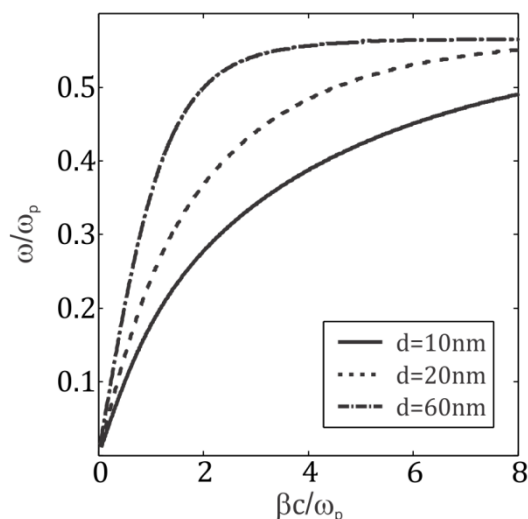
Posmatrajmo sada MIM strukture, pri čemu je metal zlato, a izolator, odnosno dielektrik staklo indeksa prelamanja 1.45. Debljina filma je $d = 2a$, a radi jednostavnosti, ponovo je uzeta dielektrična funkcija za zlato opisana Drudeovim modelom bez gubitaka. Struktura je prikazana na sl. 1.5(a). Ponovo se iz disperzije spregnutih SPP (sl. 1.5 (b)) može zaključiti da postoje dve vrste modova, koji su kategorisani kao simetrični i asimetrični na osnovu raspodele polja u tačkama na disperzionim krivama. Na sl. 1.5(c-d) prikazana je raspodela H_y komponente polja u ovim tačkama. Kao što se može videti, za „donju“ disperziju, tj. u tačkama $L1, L2$



Slika 1.5: (a) Šema MIM strukture; (b) Disperziona relacija za IMI spregnute simetrične i asimetrične SPP. Raspodela magnetskog polja H_y za (c) parne $L1, L2$ i (d) neparne $H1, H2$ modove.

raspodela polja je simetrična, pa su ti modovi simetrični, dok je situacija u slučaju „gornje“ disperzije obrnuta i u pitanju su asimetrični modovi.

U realnim metalima sa gubicima, u disperzionoj relaciji talasni vektor β ne može da ide u beskonačnost i tako se približi učestanosti SP, već se disperzija savija i u jednom trenutku on uzima maksimalnu vrednost. Disperzija seče svetlosnu liniju, slično kao na sl. 1.1(c) i ne postoji zonski procep za SP. Kada je debljina dovoljno mala, disperzija je manje strma, pa može dostići velika vrednost β čak i kada ω ne teži ω_{SP} . Velika vrednost β dalje znači manju dubinu prodiranja u metalne slojeve. Jaka konfiniranost, koja se u slučaju dva polubeskonačna prostora, tj. jednog interfejsa može ostvariti samo na učestanostima bliskim ω_{SP} , u slučaju MIM strukture javlja se na znatno nižim učestanostima. Najvažnije je da se adekvatno odabere debljina dielektrika. Na sl. 1.6 date su disperzije nižeg, simetričnog moda za tri različite debljine dielektričnog sloja. Kako dielektrični sloj postaje tanji, tako je disperzija blažeg nagiba, pa se na nižim učestanostima postižu velike vrednosti talasnog vektora β .



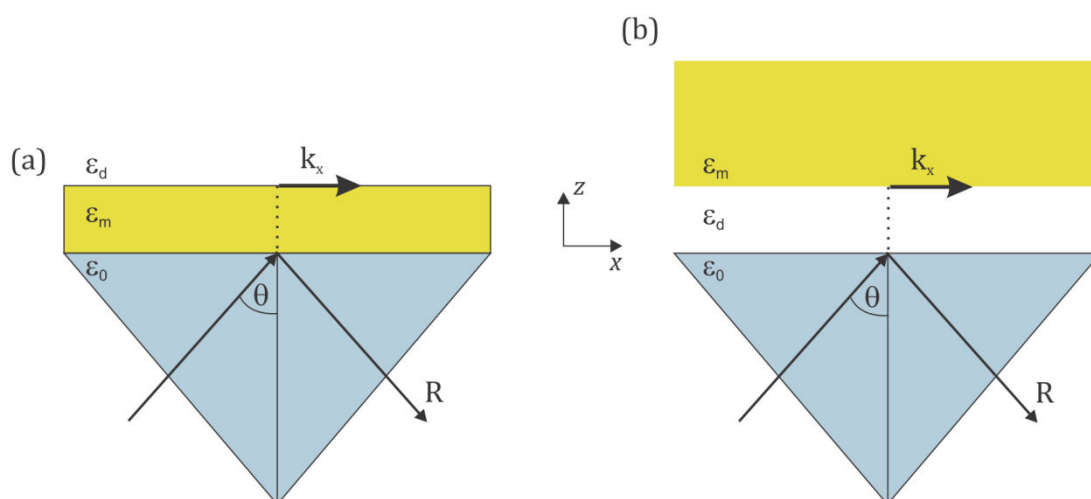
Slika 1.6: Disperzija parnog moda u MIM strukturi za različite debljine dielektričnog sloja i to 10 nm (puna linija), 20 nm (isprekidana linija) i 60 nm (crta-tačka-crta).

1.2.3 Pobuđivanje plazmona pomoću prizme

Jedan od osnovnih problema pri manipulaciji SPP na planarnim površinama je njihovo direktno pobuđivanje pomoću svetlosti, s obzirom na to da se njihova disperzija nalazi „desno“ od svetlosne linije. Projekcija upadnog talasnog vektora za geometriju prikazanu na sl. 1.1(b) je $k_x = k_0 \sin \theta$, pri čemu je θ upadni ugao. Ona je uvek manja od talasnog vektora β , a da bi se pobudio SPP, potrebno je da se ostvari fazno poklapanje. Ipak, ovo fazno poklapanje može da postoji u specijalnim slučajevima kada je u pitanju IMI struktura, pri čemu izolatori imaju različite indekse prelamanja. Ta situacija je već opisana u poglavlju 1.2.2 u slučaju moda obeleženog sa $H1$, kada se deo disperzione kriva SPP parnog moda nalazi levo od svetlosne linije u dielektriku većeg indeksa prelamanja (sl. 1.3(b)).

Najčešće konfiguracije u kojima se koristi ovaj efekat su Krečmanova (nem. Kretschmann) [4] i Oto (nem. Otto) [20], a prikazane su na sl. 1.7. Pretpostavićemo da su dve dielektrične sredine vazduh, indeksa prelamanja $n_v = \sqrt{\epsilon_d} = 1$ i staklena prizma, indeksa prelamanja $n_s = \sqrt{\epsilon_0} = 1.45$. Zrak koji se reflektuje na interfejsu

između prizme i metala imaće komponentu talasnog vektora u ravni $k_x = k_0\sqrt{\epsilon_0} \sin \theta$, što je dovoljno da se pobudi SPP na metal/vazduh interfejsu. Sama ekscitacija SPP manifestuje se kao minimum u refleksiji. Ovaj minimum potiče od destruktivne interferencije između zračenja koje curi u staklo usled pobuđivanja spregnutih SPP i reflektovanog zraka. Kada se odabere odgovarajuća debljina, moguća je savršena destruktivna interferencija, što se manifestuje kao nula u refleksionom spektru [5]. Tehnike koja rade na principu efekta koji se javlja u asimetričnim IMI strukturama, poznate su još i kao prigušene totalne refleksije jer omogućavaju tunelovanje polja upadnog talasa od prizma/metal interfejsa do interfejsa metala i sredine sa manjim indeksom prelamanja, gde se i pobuđuju SPP.

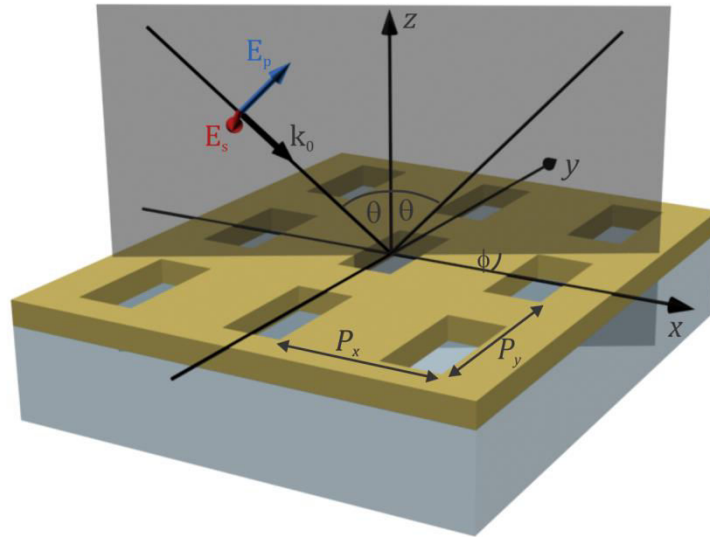


Slika 1.7: Pobuđivanje SPP na zlato/vazduh interfejsu pomoću staklene prizme u (a) Krečmanovoj i (b) Oto konfiguraciji.

U Krečman konfiguraciji (sl. 1.7(a)), tanak metalni film nanesen je na staklenu prizmu. Svetlost koja prolazi kroz prizmu pod uglom većim od kritičnog ugla za totalnu unutrašnju refleksiju tuneluje kroz metalni film i pobuđuje SPP na vazduh/metal interfejsu. U Oto konfiguraciji (sl. 1.7(b)), prizma je priljubljena uz zlato, ali ipak postoji mali vazdušni procep. Dolazi do totalne unutrašnje refleksije na staklo/vazduh interfejsu i nakon tunelovanja svetlosti kroz vazdušni procep pobuđuju se SPP.

1.2.4 Pobuđivanje plazmona pomoću rešetke

Pored prethodno navedenih konfiguracija, posrednik u pobuđivanju SPP može biti i difrakciona rešetka. Ovde ćemo posmatrati 2D difrakcionu rešetku, prikazanu na sl. 1.8. pri čemu je $\mathbf{k}_{SPP(n,m)}$ talasni vektor koji odgovara SPP, θ upadni ugao, ϕ ugao azimuta, n i m indeksi modova. Veličine \mathbf{G}_x i \mathbf{G}_y su vektori recipročne rešetke, pri čemu je $G_x = 2\pi/P_x$, a $G_y = 2\pi/P_y$, dok su P_x i P_y periode rešetke u x - i y -pravcu, respektivno.



Slika 1.8: Dvodimenzionalna periodična rešetka sa definisanim parametrima rešetke, upadnog zraka i njegove polarizacije. Prikazana su električna polja u p- i s-polarizacijama.

Pri određivanju uslova pobuđivanja SPP, važno je imati u vidu da je paralelna komponenta električnog polja E_{\parallel} površinskog plazmon polaritona u pravcu njegovog prostiranja, odnosno u pravcu k_{SPP} . Zato je bitno da komponente električnog polja u ravni rešetke za upadni talas i SPP ne budu ortogonalne, što automatski važi i za E_{\parallel} i k_{SPP} . Uslov pobuđivanja SPP dat je izrazom:

$$\mathbf{k}_{SPP(n,m)} = k_0 \sin \theta (\cos \phi \hat{\mathbf{e}}_x + \sin \phi \hat{\mathbf{e}}_y) + n\mathbf{G}_x + m\mathbf{G}_y, \quad (1.23)$$

Pri normalnoj incidenciji, ne možemo jasno definisati s- i p-polarizaciju, ali ako je $\phi = 0$, tada bi za upadnu xz-ravan i $\theta = 0$, p-polarizacija uslovno rečeno bila ona čije je električno polje orijentisano duž x-ose, a s-polarizacija ona čije električno polje je orijentisano duž y-ose. Za xz-upadnu ravan ($\phi = 0$), ako se vratimo na relaciju (1.23), u p-polarizaciji najniži mod koji bi bilo moguće pobuditi je $(\pm 1, 0)$, dok bi u s-polarizaciji to bio mod $(0, \pm 1)$. Za vrednosti $\theta \neq 0$, u p-polarizaciji modovi bi se razdvojili, odnosno imali bismo $(-1, 0)$ i $(1, 0)$, dok bi u s-polarizaciji modovi $(0, -1)$ i $(0, 1)$ bi ostali degenerisani, što je opet jasno iz relacije (1.23).

Usled simetrije u odnosu na inverziju vremena, SPPi koji mogu da se pobude posredstvom rešetke, mogu isto tako i da gube energiju. To znači da SPP koji putuje duž interfejsa koji je modulisan nekom difrakcionom rešetkom (1D ili 2D) biva spregnut sa tom rešetkom i postaje radijativan [5]. Važno je napomenuti i da se SPP mogu pobuditi na filmu sa površinskim neravninama ili namerno proizvoljno (neperiodično) raspoređenim lokalizovanim rasejavačima [5,21].

1.2.5 Rejljeve anomalije

Pri egzaktnim numeričkim proračunima, Rejljeve (engl. Rayleigh) [22] ili Vudove (engl. Wood) [23] anomalije su takođe uključene. Na talasnim dužinama koje im odgovaraju, uključuje se određeni difrakcioni red koji postaje paralelan sa ambijent/rešetka ili supstrat/rešetka interfejsom i preliva se u druge difrakcione redove. Ako je indeks prelamanja u dielektriku (supstratu ili ambijentu koji okružuju rešetku) n_d , talasna dužina Rejljeve anomalije (n, m) reda, data je izrazom:

$$\lambda_R = \frac{2\pi n_d}{|(k_x \pm nG_x)\hat{e}_x + (k_y \pm mG_y)\hat{e}_y|} \quad (1.24)$$

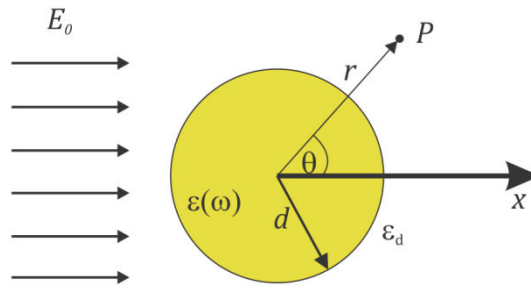
gde su k_x i k_y komponente talasnog vektora upadnog zračenja. Rejljeve anomalije se mogu javiti na interfejsu rešetka/vazduh, rešetka/supstrat, čak i rešetka/film (zavisno od geometrije i sastava rešetke) i mogu se registrovati, na primer, kao različite strukture u spektrima refleksije i transmisije.

1.3 Lokalizovani površinski plazmoni

Za razliku od SPP, lokalizovani površinski plazmoni (engl. *Localized Surface Plasmon* - LSP) su ekscitacije koje se ne prostiru (ne propagiraju), već su lokalizovani u određenoj zapremini. LSP predstavljaju kolektivne oscilacije elektrona u metalnim nanočesticama. Karakteriše ih veliko pojačanje bliskog polja na samoj površini, pri čemu ono brzo opada sa udaljavanjem od metalne nanočestice, a maksimalno pojačanje se javlja na rezonantnoj plazmonskoj učestanosti. Rasejanje na čestici pri rezonantnim učestanostima pojačano je i u dalekom polju. Druga bitna razlika između LSP i SPP je u tome što LSP često poseduje dipolni moment usled čega može biti direktno optički pobuđen, te nisu potrebne posebne tehnike da se to ostvari. S obzirom na to da se rezonance metalnih nanočestica plemenitih metala nalaze u vidljivom delu spektra, one predstavljaju dobre kandidate za brojne primene [9].

1.3.1 Sferna čestica u kvazistatičkom režimu

Kada su čestice dovoljno male, dakle nekoliko puta manje od talasne dužine upadne svetlosti, mogu se posmatrati u elektrostatičkom limitu, odnosno može se



Slika 1.9: Metalna sfera u elektrostatičkom polju.

smatrati da se ponašaju kao električni dipoli. Faza upadnog zračenja unutar cele čestice tada je konstantna.

Odziv metalnih čestica se može opisati pomoću Laplasove (fran. Laplace) jednačine, pri čemu se moraju ispoštovati i granični uslovi. Ispostavilo se da ovaj formalizam odgovara česticama veličine čak i do 100 nm, naravno u zavisnosti od svih uslova u kojima se posmatraju [24].

Na sl. 1.9 skicirana je homogena, izotropna metalna sfera poluprečnika d , pri čemu je radi jednostavnosti uzeto da se njen centar poklapa sa centrom Dekartovog koordinatnog sistema. Dielektrična funkcija metalne sfere je $\varepsilon(\omega)$. Pretpostavimo dalje da je sredina u koju je čestica smeštena dielektrik i da je takođe izotropna, pri čemu je njena dielektrična funkcija ε_d , dok su linije upadnog polja paralelne sa x -osom, a izvor električnog polja dovoljno daleko da na nju pada paralelni zrak. Laplasova jednačina za elektrostatički potencijal data je relacijom $\nabla^2\Phi = 0$, dok se elektrostatičko polje izračunava kao $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$. S obzirom na simetriju problema, opšta rešenja problema su u obliku [24]:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (1.25)$$

gde su $P_l(\cos \theta)$ Lagranžeovi (fran. Legendre) polinomi reda l , dok je θ ugao između pozicije vektora r u nekoj tački P i x -ose. Kada se uzme u obzir da potencijali u centru koordinatnog sistema moraju biti konačni, rešenja za potencijale unutar i van sfere dati su izrazima (1.26) i (1.27), respektivno:

$$\Phi_1(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta), \quad r < d, \quad (1.26)$$

$$\Phi_2(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta), \quad r \geq d. \quad (1.27)$$

Koeficijenti A_l , B_l i C_l se mogu izračunati iz graničnih uslova, na samoj površini sfere, odnosno kada je $r = d$ i kada $r \rightarrow \infty$. Dakle, potencijali moraju da zadovolje uslov:

$$\Phi_1 = \Phi_2, \quad \varepsilon(\omega) \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} = \varepsilon_d \frac{\partial \Phi_2}{\partial r}, \quad r = d, \quad (1.28)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_2 = -E_0 r \cos \theta = -E_0 z. \quad (1.29)$$

Ovaj drugi uslov znači da je polje dovoljno daleko od sfere neperturbovano upadno polje E_0 . Na osnovu izraza (1.26) dobijaju se sledeće zavisnosti potencijala od rastojanja r [24]:

$$\Phi_1 = -\frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d} E_0 r \cos \theta, \quad (1.30)$$

$$\Phi_2 = -E_0 r \cos \theta + d^3 E_0 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d} \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (1.31)$$

Ako se uvede dipolni moment \mathbf{p} dobija se izraz za Φ_2 u obliku:

$$\Phi_2 = -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d r^3}, \quad (1.32)$$

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d d^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d} \mathbf{E}_0. \quad (1.33)$$

Na osnovu relacije (1.32) se može zaključiti da primenjeno polje indukuje dipolni moment unutar sfere čija jačina je proporcionalna sa amplitudom tog primenjenog polja. Ako se uvede polarizabilnost α , definisana kao $\mathbf{p} = \varepsilon_0\varepsilon_d\alpha\mathbf{E}_0$ tada je izraz za polarizabilnost:

$$\alpha = 4\pi d^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d}. \quad (1.34)$$

Relacija (1.34) nam govori da polarizabilnost ima maksimum, odnosno rezonantno pojačanje kada je $|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d|$ minimalno, što se u slučaju malih gubitaka u metalu svodi na uslov:

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_d. \quad (1.35)$$

Ovo je interesantan rezultat koji pokazuje da rezonantna učestanost jako zavisi od indeksa prelamanja dielektrične sredine. To ukazuje da se metalne nanočestice mogu koristiti kao odlični senzori promene indeksa prelamanja [5]. Raspodela električnog polja se može izračunati na osnovu relacije $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$, te je polje unutar i van sfere, respektivno, dato sa [5]:

$$\mathbf{E}_1 = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d} \mathbf{E}_0, \quad (1.36)$$

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d r^3}. \quad (1.37)$$

Iz izraza (1.36) i (1.37), može se zaključiti da rezonantno pojačanje α istovremeno znači i rezonantno pojačanje električnog polja unutar i izvan nanočestice. Primene zlatnih nanočestica se upravo i oslanjaju na efekat rezonantnog pojačanja polja u njima.

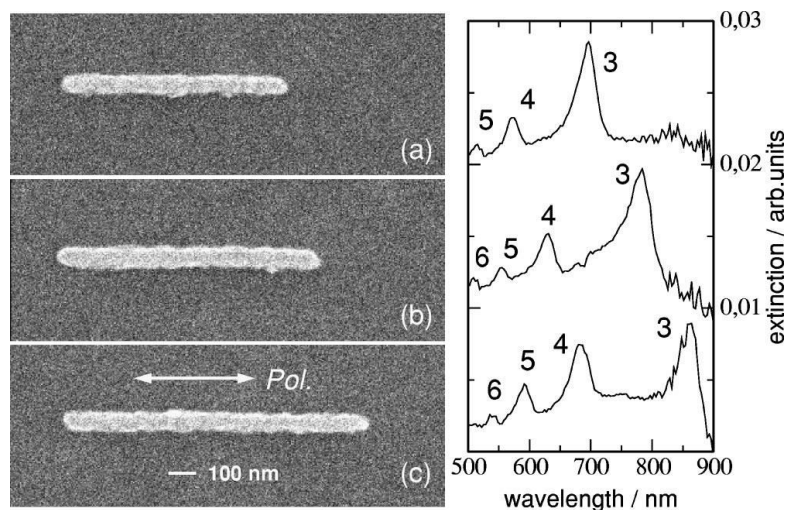
Do sada je sve analizirano u elektrostatičkom domenu, ali je potrebno posmatrati vremenski promenljiva elektromagnetska polja koja zrači mala čestica na svojoj rezonantnoj učestanosti. Kada važi da je $d \ll \lambda$, gde je λ talasna dužina upadnog zračenja, ona se može posmatrati kao idealan dipol, pri čemu se zanemaruje promena faze upadnog talasa unutar zapremine čestice. Ako je upadno električno polje opisano sa $\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, tada polja indukuju moment oscilujućeg dipola $\mathbf{p}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_d \alpha \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, pri čemu je α dato relacijom (1.34). Zračenje dipola dovodi do rasejanja ravanskog talasa na sferi i može se posmatrati kao zračenje tačkastog dipola.

1.3.2 Izvan elektrostatičkog ograničenja

Čestica se može posmatrati kao dipol samo u slučajevima kada je ona dovoljno manja od talasne dužine upadnog zračenja. Granicu do kojih dimenzija važi elektrostatički model nije trivijalno odrediti, jer kada se posmatra polarizabilnost u vidljivom delu spektra, aproksimacija može biti validna za sferne čestice dimenzija čak i do 100 nm.

Ipak, za čestice dovoljno velikih dimenzija, kvazistatička aproksimacija ne važi. Talasna dužina upadnog zračenja je reda veličine ili manja od veličine čestice, tako da unutar čestice faza upadnog talasa više nije konstantna, a samim tim ni polje. Za analizu ovakvih čestica potreban je rigorozan elektrodinamički pristup. Prvi koji su se bavili problemom sfernih čestica proizvoljnog poluprečnika i proizvoljnog indeksa prelamanja bili su Gustav Mie i Piter Debaj (engl. Peter Debye). Naime Mie [25] je razvio teoriju da bi razumeo pojavu različitih boja kod malih koloidalnih čestica, dok je Debaj istu teoriju primenjivao na probleme u astrofizici [24]. Ipak, teorija je široko poznata kao *Mie teorija*. Mie je razvio kompletnu teoriju rasejanja i apsorpcije elektromagnetskog zračenja na sferi. Ona se zasniva na razvoju unutrašnjih i rasejanih polja u skup normalnih moda koje opisuju vektorski harmonici. Kada se uzme samo prvi član razvoja koeficijenata apsorpcije i rasejanja dobija se isti rezultat kao u kvazistatičkom modelu.

Usled promene faze upadnog polja unutar čestice, pored osnovne LSP, javljaju se i rezonance višeg reda. Uzmimo primer zlatnih nanoantena različitih dužina postavljenih na neki supstrat [26]. Kako je dužina tih nanoantena uporediva ili veća od talasne dužine upadnog zračenja, pojavljuje se nekoliko rezonanci u spektrima ekstinkcije usled pobuđivanja oscilatornih modova višeg reda. Ovaj primer je prikazan na sl. 1.10.



Slika 1.10: SEM (engl. *Scanning Electron Microscopy*) slika tri zlatne nanoantene dužina (a) 790, (b) 940 i (c) 1090 nm. Širina i visina nanoantena su konstantne i iznose 85 i 25 nm, respektivno. Odgovarajući spektar ekstinkcije je prikazan na desnoj strani slike. Brojevi označavaju red rezonanci [26].

1.4 Pregled rada

U ovom radu je dat prikaz korišćenja spektroskopske elipsometrije za izučavanje plazmonske strukture nanometarskih dimenzija, kako u bliskom infracrvenom tako i u srednje infracrvenom delu spektra. U uvodnom poglavlju dat je kratak pregled plazmonike koji uključuje osnovne pojmove vezane za površinske plazmon polaritone, kao i lokalizovane površinske plazmone.

U Poglavlju 2 predstavljena je spektroskopska elipsometrija. Definisani su osnovni pojmovi i dat pregled principa ove tehnike, od koncepta polarizacije svetlosti, do refleksije i transmisije svetlosti na ravnim površinama, za dve karakteristične polarizacije. Opisane su osnovne elipsometrijske konfiguracije u optičkom i srednje infracrvenom delu elektromagnetskog spektra. Na primeru visoko orijentisanog pirolitičkog grafita, prikazana je primena elipsometrije za određivanje komponenti dielektričnog tenzora poluprovodničkih supstrata na

infracrvenim učestanostima. Na samom kraju poglavlja, opisana je postavka elipsometrijskog eksperimenta korišćena u ovom radu.

U Poglavlju 3 prikazano je kako se korišćenjem spektroskopske elipsometrije u bliskom infracrvenom delu spektra može odrediti disperzija jako konfiniranih površinskih plazmon polaritona u fišnet strukturama. Na osnovu geometrije i sastava fišnet strukturam, a pomoću odgovarajućeg modela, ocenjeno je na kojim učestanostima se mogu očekivati optičke ekscitacije u fišnetu pri normalnoj incidenciji. Zatim su analizirani elipsometrijski spektri iz kojih su izdvojene disperzije jako konfiniranih površinskih plazmon polaritona i to za dve ortogonalne upadne ravni. Za potpuniju interpretaciju elipsometrijskih rezultata, izračunata su pojačanja polja na celom spektru i to na različitim mestima u strukturi.

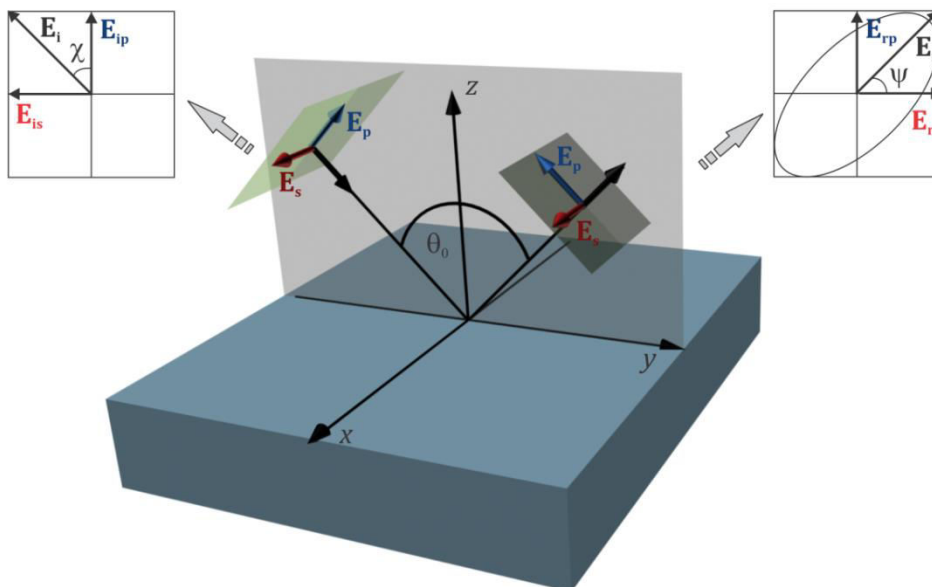
U Poglavlju 4 prikazana je spektroskopska elipsometija SRR (engl. *Split Ring Resonator*), čije karakteristične rezonancije se javljaju u srednje infracrvenom delu spektra. Radi interpretacije SE spektara izračunati su koeficijenti refleksije za datu geometriju strukture u četiri karakteristične konfiguracije. Centralni deo poglavlja zauzima analiza elipsometrijskih spektara za dve ortogonalne upadne ravni, pri čemu je jedna ravan simetrije SRR. Na kraju poglavlja, prikazana je jedna od mogućih primena SRR za pojačanu infracrvenu elipsometriju tankog filma silicijum dioksida. Poglavlje 5 govori o korelacionim tehnikama koje potpomažu ili dopunjuju elipsometrijske rezultate, a poslednje Poglavlje 6 predstavlja zaključak ovog rada.

Poglavlje 2

Spektroskopska elipsometrija

2.1 Uvod u spektroskopsku elipsometriju

Elipsometrija je optička tehnika koja meri promenu stanja polarizacije upadne svetlosti nakon refleksije na uzorku ili transmisije kroz njega [14,27,28]. U ovom radu će biti reči samo o refleksionoj elipsometriji. Na uzorak pada svetlost unapred poznate polarizacije (najčešće linearne). Usled interakcije svetlosti sa uzorkom dolazi do promene polarizacije, pri čemu ona u opštem slučaju prelazi u eliptično polarizovanu svetlost, pa otuda i naziv za ovu tehniku, elipsometrija.



Slika 2.1: Šematski prikaz elipsometrijskog eksperimenta, yz – ravan je upadna ravan, dok je upadni ugao θ_0 . Uglovi χ i ψ su parametri elipse upadnog i reflektovanog zraka.

Šematski prikaz elipsometrijskog eksperimenta je dat na sl. 2.1. *Upadnu ravan* čine upadni zrak i normala na površinu. U ovom slučaju to je yz-ravan. *Upadni ugao* θ_0 definisan kao ugao između normale i upadnog zraka. Elektromagnetsko (EM) polje se može razložiti na dve komponente, tj. dve polarizacije i to su p-polarizacija (nem. *parallel*) kod koje vektor električnog polja leži u upadnoj ravni (često se naziva i TM polarizacija) i s-polarizacija (nem. *senkrecht*) kod koje je vektor električnog polja upravan na upadu ravan (TE polarizacija). Elipsometrija meri odnos amplituda, $\tan \Psi$ i razliku faza Δ (često se meri $\cos \Delta$) kompleksnih koeficijenata refleksije za ove dve polarizacije, odnosno na izlazu daje veličinu:

$$\rho = \tan \Psi e^{-i\Delta} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{-i(\varphi_p - \varphi_s)}. \quad (2.1)$$

Jedna od osnovnih prednosti elipsometrije u odnosu na standardnu reflektometriju ogleda se u tome što pored amplituda reflektovane svetlosti meri i njenu fazu, što povećava osetljivost merenja (npr. promene debljine filmova u nekoj strukturi, koja može biti reda i do 0.1 nm). U slučaju kada se karakteriše masivni (engl. *bulk*) uzorak, moguće je direktno odrediti realni i imaginarni deo dielektrične funkcije tog materijala, bez korišćenja složene Kramers-Kronig analize. Naime, Kramers-Kronig analiza je nezaobilazna kada se kompleksni indeks prelamanja određuje na osnovu refleksionih merenja i uključuje određene aproksimacije [14]. Osim toga, elipsometrija je nedestruktivna i neinvazivna tehnika. Sama merenja se vrše jako brzo što je čini odličnim kandidatom za primene u procesima koji se odvijaju u realnom vremenu. Elipsometrija se može koristiti u širokom opsegu EM spektra, s tim što su potrebne odgovarajuće optičke komponente za svaki od delova spektra.

Elipsometrija za neku talasnu dužinu daje dva parametra na izlazu. Kada je konfiguracija takva da je moguće meriti ta dva parametra na više talasnih dužina, u nekom spektralnom opsegu, tada govorimo o spektroskopskoj elipsometriji. Ona je pogodna za izučavanje kompleksnih struktura kao što je struktura sa više filmova, neke neravnine na interfejsima, nehomogeni slojevi, anizotropni slojevi itd.

2.2 Principi spektroskopske elipsometrije

2.2.1 Svetlost i polarizacija svetlosti

Kada je u svakom trenutku poznata i jasno definisana orijentacija oscilacija električnog polja nekog EM talasa, tada kažemo da je taj talas *polarizovan*. Za određivanje polarizacije može se koristiti i orijentacija magnetskog polja, ali je uobičajeno da se koriste električno. Razlog za ovakvu konvenciju leži u tome što se na učestanostima gde vrše elipsometrijska merenja indukovana magnetizacija se može zanemariti, s obzirom na to da su magnetski momenti elektrona i jezgara atoma u nekom materijalu suviše inertni da bi pratili brze EM oscilacije [28].

Prostorna i vremenska zavisnost električnog polja $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ određuje se iz talasne jednačine koja opisuje taj EM talas. Ako se talas, odnosno zrak prostire u z-pravcu, električno polje ravanskog talasa se može prikazati u obliku [28]:

$$E(z, t) = \text{Re} \left\{ \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} e^{-i(\omega t - k_z z)} \right\}, \quad (2.2)$$

pri čemu su E_x i E_y kompleksne amplitude vektora električnog polja duž x - i y -ose, respektivno, a ω ugaona frekvencija EM talasa. Talasni broj u z -pravcu obeležava se sa k_z :

$$k_z = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon(\mathbf{r})} = \frac{\omega}{c} N, \quad (2.3)$$

gde je $N = n + ik$, kompleksni indeks prelamanja, $\varepsilon(\mathbf{r})$ dielektrična funkcija, tj. permitivnost sredine u kojoj se talas prostire, a $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$ brzina svetlosti u vakuumu. Intenzitet svetlosti predstavlja njenu energiju po jediničnoj površini normalnoj na pravac prostiranja talasa, u jedinici vremena. Računa se kao intenzitet vremenski usrednjenog Pointingovog (engl. Poynting) vektora i u slobodnom prostoru dat je izrazom [28]:

$$I \equiv |\langle \mathbf{E}(t) \times \mathbf{H}(t) \rangle| = \frac{c\varepsilon_0}{2} (|E_x|^2 + |E_y|^2), \quad (2.4)$$

pri čemu je $\mathbf{H}(t)$ vektor magnetskog polja EM talasa. Intenzitet EM talasa je veličina koja se u elipsometrijskoj postavci meri pomoću detektora. Bitno je napomenuti da su intenziteti koji daju izvori u elipsometriji dovoljno mali da ne prouzrokuju nelinearne efekte.

Najopštija polarizacija monohromatskog talasa je *eliptična*. Kako je EM talas transverzalne prirode, vrh vektora električnog polja opisuje elipsu u ravni normalnoj na pravac prostiranja. Vremenska evolucija se može posmatrati kao superpozicija harmonijskih oscilacija duž dve upravne ose. Pretpostavimo ponovo da se svetlost prostire u z-pravcu, a da su amplitude električnog polja u x- i y-pravcu E_{0x} i E_{0y} , respektivno, pri čemu su obe vrednosti realne i nenegativne. Tada se u tački $z = 0$ električno polje može napisati u obliku:

$$\mathbf{E}(t) = \begin{bmatrix} E_x(t) \\ E_y(t) \end{bmatrix} = Re \left\{ \begin{bmatrix} E_{0x} e^{i\delta} \\ E_{0y} \end{bmatrix} e^{-i\omega t} \right\}, \quad (2.5)$$

gde je δ relativna faza između oscilacija u x- i y-pravcu. Kada su vrednosti δ pozitivne, vektor električnog polja se rotira u negativnom matematičkom smeru i ta polarizacija se naziva desna. Kada su vrednosti δ negativne, vektor električnog polja se okreće u pozitivnom matematičkom smeru i ta polarizacija se naziva leva polarizacija. Pored relativne faze ili faznog pomeraja δ , stanje polarizacije određuju i amplitude E_{0x} i E_{0y} ili još preciznije njihov odnos E_{0x}/E_{0y} , (relativna amplituda).

Postoje dva specijalna slučaja eliptične polarizacije. Kada je $\Delta = 0$ ili $\Delta = \pi$, tada je u pitanju *linearna polarizacija*. Oscilacije komponenti električnog polja su u fazi ili su im faze suprotne. Ovakvo stanje polarizacije se postiže pomoću linearnih polarizatora, optičkih komponenti koje od nepolarizovane svetlosti prave linerano polarizovanu svetlost [14].

Drugi specijalan slučaj je onaj za koji važi da je $E_{0x} = E_{0y}$ i $\Delta = \pm\pi/2$, kada je u pitanju *kružna polarizacija* i to kada je $\Delta = \pi/2$ desna, a kada je $\Delta = -\pi/2$ leva. Ova polarizacija se može jednostavno ostvariti kombinacijom optičkih

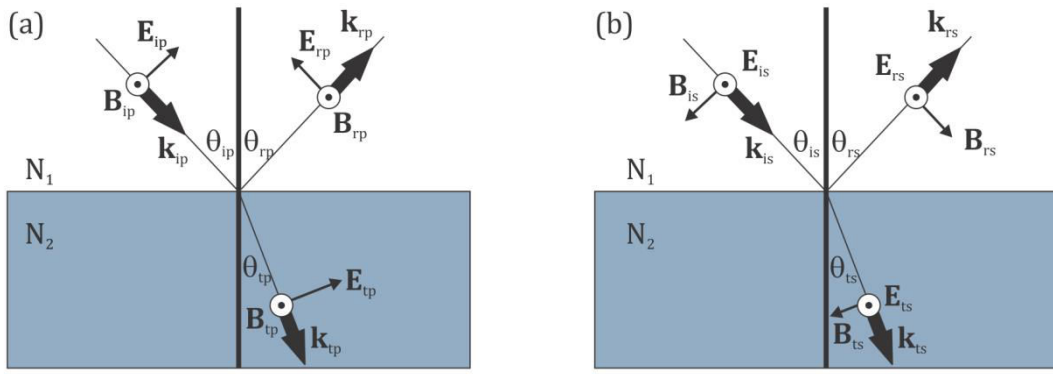
komponenti: linearnog polarizatora i kompenzatora, pri čemu je kompenzator optička komponenta koja linearano polarizovanu svetlost pretvara u kružno polarizovanu [14].

Gledano sa praktične strane, čak i u slučaju najsavršenijih polarizatora gotovo je nemoguće ostvariti samo jednu određenu polarizaciju. Generalno ta polarizacija je delimična [29], a opisuje se verovatnoćom postojanja, w_χ , određenog čistog stanja polarizacije χ . Dakle, umesto para $(E_{0x}/E_{0y}, \delta)$ koje opisuje stanje polarizacije nekog elektromagnetskog talasa, sada imamo tri realna broja $(E_{0x}/E_{0y}, \delta, w_\chi)$. Čisto stanje je ono za koje važi da je $w_\chi = 1$ (stanje χ) ili $w_\chi = 0$ (stanje ortogonalno sa χ). Druga bitna veličina je stepen polarizacije i kvantifikuje koliko je svetlost, tj. elektromagnetski talas polarizovan, a dat je izrazom [14]:

$$P_\chi = 2w_\chi - 1, \quad w_\chi = \frac{1 + P_\chi}{2}. \quad (2.6)$$

2.2.2 Refleksija i transmisija svetlosti na ravnim površinama

Kada svetlost pada na neki interfejs dve uniformne sredine, deo upadnog talasa biva reflektovan nazad u sredinu iz koje dolazi, dok deo biva transmitovan, tj. produžava u novu sredinu. Koji deo će biti reflektovan, a koji transmitovan zavisi od kompleksnih indeksa prelamanja te dve sredine, tj. njihovih dielektričnih funkcija. Elipsometrija na izlazu daje odnos odziva nekog materijala na p- i s-komponente upadnog talasa. Kompleksni koeficijenti refleksije i transmisije za ove dve komponente talasa se nazivaju Frenelovi (engl. Fresnel) koeficijenti i izvode se iz Maksvelovih (engl. Maxwell) jednačina [30], kada se primene granični uslovi kontinuiteta tangencijalnih komponenti polja.



Slika 2.2: Refleksija i transmisija ravanskog talasa na ravnoj površini za (a) p- i (b) s-polarizaciju.

Kada je upadni talas p-polarizovan, električna polja upadnog i reflektovanog talasa osciluju u upadnoj ravni. Šema refleksije i transmisije p-polarizovane svetlosti data je na sl. 2.2(a). Na osnovu graničnih uslova, dobijaju se relacije:

$$E_{ip} \cos \theta_{ip} - E_{rp} \cos \theta_{rp} = E_{tp} \cos \theta_{tp}, \quad (2.7)$$

$$B_{ip} + B_{rp} = B_{tp}, \quad (2.8)$$

pri čemu su E_{ip} , E_{rp} i E_{tp} električno, a B_{ip} , B_{rp} i B_{tp} magnetsko polje upadnog, reflektovanog i transmitovanog elektromagnetskog talasa, respektivno. Svetlost pada pod uglom θ_i , biva reflektovana pod uglom θ_r i transmitovana pod uglom θ_t u odnosu na normalu na površinu. Prema zakonu refleksije, važi $\theta_{ip} = \theta_{rp}$. Na osnovu Maksvelovih jednačina, električno i magnetsko polje su povezani relacijom $|\mathbf{B}| = (N/c)|\mathbf{E}|$. Ako sa $r_p = E_{rp}/E_{ip}$ i $t_p = E_{tp}/E_{ip}$ označimo kompleksne koeficijente refleksije i transmisije za p-polarizaciju, respektivno, a sa N_1 i N_2 indekse prelamanja za dve sredine označene na sl. 2.2, dobijaju se relacije:

$$1 - r_p = t_p \cos \theta_{tp} / \cos \theta_{rp}, \quad (2.9)$$

$$1 + r_p = t_p N_2 / N_1, \quad (2.10)$$

a dalje iz relacija (2.9) i (2.10) proizilaze Frenelovi koeficijenti:

$$r_p = \frac{N_1 \cos \theta_{tp} - N_2 \cos \theta_{rp}}{N_1 \cos \theta_{tp} + N_2 \cos \theta_{rp}}, \quad (2.11)$$

$$t_p = \frac{2N_1 \cos \theta_{tp}}{N_1 \cos \theta_{tp} + N_2 \cos \theta_{rp}}. \quad (2.12)$$

Iz relacije (2.11) sledi da kada važi $N_1 \cos \theta_{tp} = N_2 \cos \theta_{rp}$, koeficijent refleksije postaje nula, tj. $r_p = 0$. Ugao pri kom je ovaj uslov ispunjen, naziva se Brusterov (engl. Brewster) ugao i obeležava se sa θ_B . U elipsometrijskom eksperimentu ovaj ugao je jako važan za osetljivost merenja, jer kada je $r_p \rightarrow 0$, tada je i elipsometrijski parametar $\tan \Psi \rightarrow 0$. Što je apsolutna vrednost nekog parametra manja, to je veća njegova relativna promena, pa je tehnika osetljivija na detalje sistema koji se meri. Iz praktičnih razloga, nije moguće meriti tačno na Brusterovom uglu, jer bismo tada na izlazu imali nulu odnosno šum, već postoji neka minimalna vrednost korisnog signala koja se detektuje, a zavisi od instrumenta. Takođe, Brusterov ugao se razlikuje za različite talasne dužine (jer u opštem slučaju N_1 i N_2 zavise od talasne dužine), a kada se snima neki spektar, nije moguće prilagoditi upadni ugao za sve talasne dužine. Optimalan upadni ugao je onaj kod koga je ceo spektar $\tan \Psi$ pomenen ka minimalnoj vrednosti koja se može detektovati. Osim podešavanja ugla na osnovu spektra $\tan \Psi$, treba istovremeno posmatrati i kretanje razlike faza. Tako je najoptimalnije merenje ono pri kom je elipsometrijski parametar $\tan \Psi$ što bliži nuli, a parametar $\cos \Delta$ ima što veće varijacije (najbolje da se kreće u intervalu od -1 do 1). Za karakterizaciju nešto složenijih uzoraka, kao što su anizotropni materijali, metamaterijali, fotonski kristali, višeslojni filmovi itd. korisno je meriti elipsometrijske spektre na više različitih upadnih uglova, jer se tada dobija više nezavisnih podataka o strukturi.

U slučaju s-polarizacije, električna polja upadnog i reflektovanog talasa osciluju u pravcu normalnom na upadnu ravan. Na sl. 2.2(b) prikazane su refleksija i transmisija s-polarizovane svetlosti. Na osnovu graničnih uslova važe relacije:

$$B_{is} \cos \theta_{is} - B_{rs} \cos \theta_{rs} = B_{ts} \cos \theta_{ts}, \quad (2.13)$$

$$E_{is} + E_{rs} = E_{ts}, \quad (2.14)$$

pri čemu su E_{is} , E_{rs} i E_{ts} električno, a B_{is} , B_{rs} i B_{ts} magnetsko polje upadnog, reflektovanog i transmitovanog talasa, respektivno. Upadni ugao je obeležen sa θ_{is} , ugao reflektovanog talasa θ_{rs} , a ugao transmitovanog talasa θ_{ts} . Ponovo, iz zakona refleksije važi $\theta_{is} = \theta_{rs}$.

Analogno izvođenju za p-polarzaciju, ako su $r_s = E_{rs}/E_{is}$ i $t_s = E_{ts}/E_{is}$ koeficijenti refleksije i transmisije za s-polarizaciju, dobijaju se izrazi:

$$1 - r_s = t_s N_2 \cos \theta_{ts} / N_1 \cos \theta_{rs}, \quad (2.15)$$

$$1 + r_s = t_s, \quad (2.16)$$

a dalje iz relacija (2.15) i (2.16), koeficijenti refleksije i transmisije su dati kao:

$$r_s = \frac{N_1 \cos \theta_{rs} - N_2 \cos \theta_{ts}}{N_1 \cos \theta_{rs} + N_2 \cos \theta_{ts}}, \quad (2.17)$$

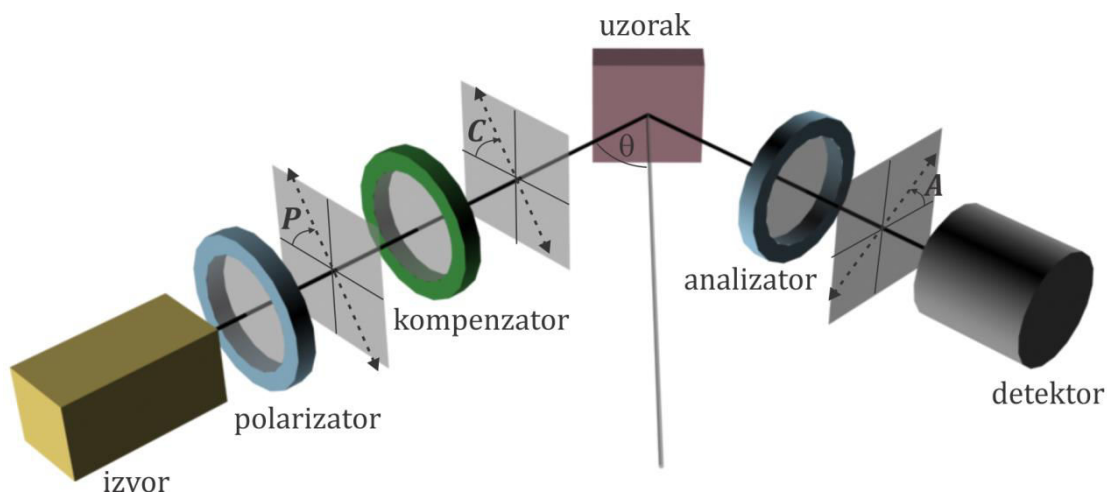
$$t_s = \frac{2N_1 \cos \theta_{rs}}{N_1 \cos \theta_{rs} + N_2 \cos \theta_{ts}}. \quad (2.18)$$

Elipsometrijska merenja na izotropnim uzorcima se vrše isključivo pri uglu različitom od 0° , jer se na tom uglu ne mogu razlikovati p- i s- polarizacija. Izuzetak su uzorci koji imaju neku anizotropiju u ravni, što je čest slučaj kod metamaterijala.

2.2.3 Elipsometrijska konfiguracija

Elipsometrijska tehnika, pomoću optičkih polarizacionih komponenti, meri promenu stanja polarizacije svetlosti nakon refleksije na nekom uzorku. Osnovne komponente koje čine elipsometrijsku postavku su: svetlosni izvor, polarizator, analizator i detektor. U slučaju karakterizacije anizotropnih uzoraka ili kada je potrebno povećati osetljivost merenja, koriste se dodatne optičke komponente kao što su modulatori i kompenzatori. Kompenzatori menjaju fazu (a samim tim i polarizaciju) svetlosti koja kroz njih prođe. Dva najčešće korišćena tipa kompenzatora su oni koji menjaju pravac linearno polarizovane upadne svetlosti i oni koji linearno polarizovanu svetlost pretvaraju u kružno polarizovanu. Oni su korisni u elipsometriji recimo za analizu transparentnih uzoraka. Tada je spektar

$\cos \Delta$ veoma blizu vrednosti ± 1 , pa je ova veličina jako neosetljiva na bilo kakve promene koje bismo želeli da detektujemo. Kada se polarizacija nakon refleksije od uzorka okrene za 90° , meri se vrednost $\sin \Delta$. Njena apsolutna vrednost je blizu nule, a osetljivost merenja je veća. Kompenzator je obično kristal sa dvojnim prelamanjem pažljivo odabrane debljine. Brza osa je zapravo osa paralelna sa osom anizotropije kristala, dok spora osa je upravna na nju.



Slika 2.3: Elipsometrijska šema sa polarizatorom, kompenzatorom i analizatorom.

Osnovna elipsometrijska konfiguracija prikazana je na sl. 2.3. Levi krak čine izvor, polarizator i kompenzator. On služi za pripremu određene polarizacije svetlosnog snopa, nakon čega on pada na uzorak. U drugom kraku se nalaze analizator i detektor i taj krak služi za detektovanje promene polarizacije svetlosti do koje je došlo usled refleksije na uzorku.

Do promene polarizacije dolazi usled različite interakcije dve komponente električnog polja, p- i s-, sa uzorkom. Pravci linearno polarizovane svetlosti koja je prošla kroz polarizator, odnosno analizator, definisani su uglovima P i A , respektivno, dok je azimut brze ose kompenzatora C . Oni se definišu u odnosu na unapred poznat Dekartov koordinatni sistem, upravnan na pravac prostiranja snopa. Na osnovu konfiguracijske šeme date na sl. 2.3, može se proračunati zavisnost signala na detektoru od promene stanja p- i s-polarizacije. Neka je E_p

kompleksna amplituda linearno polarizovane svetlosti transmitovane kroz polarizator. Pri prolasku kroz kompenzator, komponenta amplitude duž brze ose ima vrednost $E_p \cos(P - C)$, a duž spore ose $E_p \sin(P - C)$. Kako je kompenzator realna komponenta, moraju se uračunati i koeficijenti transmisije t_b i t_s , duž brze i spore ose kompenzatora, respektivno. Potpuni izrazi za prolazak kroz kompenzator su:

$$E_b = t_b E_p \cos(P - C), \quad E_s = t_s E_p \sin(P - C). \quad (2.19)$$

Za elipsometrijska merenja, relevantne su odgovarajuće amplitude nakon refleksije za E_{rp} i E_{rs} za p- i s-polarizaciju, respektivno. One su date izrazima:

$$E_{rp} = r_p (E_b \cos C - E_s \sin C), \quad (2.20)$$

$$E_{rs} = r_s (E_b \sin C - E_s \cos C), \quad (2.21)$$

pri čemu su r_p i r_s kompleksni koeficijenti refleksije za p- i s- polarizaciju, respektivno. Nakon prolaska eliptično polarizovane svetlosti kroz analizator, a imajući u vidu relacije (2.19), izraz za amplitudu električnog polja na izlazu analizatora je:

$$E_A = E_{rp} \cos A + E_{rs} \sin A. \quad (2.22)$$

Intenzitet svetlosti koji stiže na detektor, proporcionalan je sa $|E_A|^2$. Na osnovu informacije o intenzitetu sa detektora, može se izračunati odnos kompleksnih reflektansi ρ , dat relacijom (2.1).

Uvođenje Džonsovih (engl. Jones) vektora omogućava matematički opis optičkih merenja [14]. Prolazak svetlosti kroz svaku od optičkih komponenti, kao i refleksija na uzorku, može se predstaviti odgovarajućom Džonsovom matricom. Tako se vrlo jednostavno, korišćenjem matrica mogu izraziti promene polarizacije pri prolasku kroz sistem optičkih komponenti. Prednost ovakvog, matričnog prikaza, dolazi do izražaja kod nesavršenih optičkih komponenti, na primer onih komponenti koje samo delimično polarizuju svetlost.

2.2.4 Konfiguracija sa rotirajućim polarizatorom bez kompenzatora

Uloga detektora u optičkom sistemu je da meri intenzitet svetlosti koja na njega pada. Na osnovu samog intenziteta, ne može se zaključiti stanje polarizacije svetlosti. Da bi se došlo do tih informacija, potrebno je nekako modulisati signal. To se može ostvariti rotiranjem neke od komponenti: analizatora, polarizatora ili kompenzatora. Osnovna prednost konfiguracije sa rotirajućim polarizatorom u odnosu na onu sa rotirajućim analizatorom ogleda se u tome što polarizator moduliše svetlost koja dolazi direktno sa izvora i tako modulisana svetlost ne meša se sa eventualnim šumom koji se javlja na putu svetlosti. Drugim rečima, u konfiguraciji sa rotirajućim polarizatorom potiskuje se parazitna svetlost. Sa druge strane, kada se svetlost moduliše pomoću analizatora, moduliše se i signal sa dužeg optičkog puta, što povećava verovatnoću da se moduliše i neki šum. Kako se u ovoj konfiguraciji polarizator okreće, to se ugao P menja u vremenu kao, $P(t) = \omega t$, nemamo kompenzator, pa se sistem može predstaviti kao:

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} E_A \\ 0 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \Psi e^{-i\Delta} & 0 \\ 0 & \cos \Psi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos P(t) & -\sin P(t) \\ \sin P(t) & \cos P(t) \end{bmatrix} E_P. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Kako je intenzitet svetlosti koji se dobija na detektoru proporcionalan sa $|E_A|^2$, dobija se sledeći izraz:

$$\begin{aligned} I(t) &= \frac{c\varepsilon}{2} \left| \sin \Psi e^{-i\Delta} \cos A \cos P(t) + \cos \Psi \sin A \sin P(t) \right|^2 |E_P|^2 \\ &= I_0 \left(1 + \frac{\cos 2A - \cos 2\Psi}{1 - \cos 2\Psi \cos A} \cos 2P(t) + \frac{\sin 2\Psi \sin 2A \cos \Delta}{1 - \cos 2\Psi \cos 2A} \sin 2P(t) \right) \quad (2.24) \\ &= I_0 (1 + \alpha \cos 2P(t) + \beta \sin 2P(t)), \end{aligned}$$

pri čemu, ako se sa I_l označi intenzitet svetlosti koja dolazi sa lampe, onda se I_0 računa kao:

$$I_0 = \frac{1 - \cos 2\Psi \cos 2A}{4} \frac{c\varepsilon}{2} |E_p|^2 = \frac{1 - \cos 2\Psi \cos 2A}{4} \frac{I_l}{2}. \quad (2.25)$$

Koeficijenti α i β se mogu zapisati u obliku:

$$\alpha = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A}, \quad (2.26)$$

$$\beta = \frac{2 \tan \Psi \cos \Delta \tan A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A}. \quad (2.27)$$

U ovoj konfiguraciji, polarizator zapravo vrši Furijeovu (engl. Fourier) transformaciju signala učestanošću ω , pa se na osnovu izraza za intenzitet:

$$I(t) = I_0(1 + \alpha \cos 2\omega t + \beta \sin 2\omega t), \quad (2.28)$$

može zaključiti da su α i β normalizovani Furijeovi koeficijenti uz članove drugog reda. Iz izraza (2.26) dobijaju se izrazi za elipsometrijske parametre, tj. imamo:

$$\Psi = \operatorname{atan} \left(\tan A \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} \right), \quad (2.29)$$

$$\Delta = \operatorname{acos} \left(\frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \right). \quad (2.30)$$

Elipsometrijski parametri se izračunavaju na osnovu veličina I_0 , α i β , koje se direktno mere. Kako su detektori koji se koriste u elipsometriji integralnog tipa da bi se izmerile prethodno navedene tri veličine, ukupan intenzitet integraljen u jednom ciklusu se mora podeliti na najmanje tri dela. U praksi, ciklus se najčešće deli na četiri dela – četiri integrala označenih sa $j = 1, 2, 3, 4$ (sl. 2.4), koji se računaju kao:

$$S_j = \int_{(j-1)\pi/4\omega}^{j\pi/4\omega} I(t)dt, \quad (2.31)$$

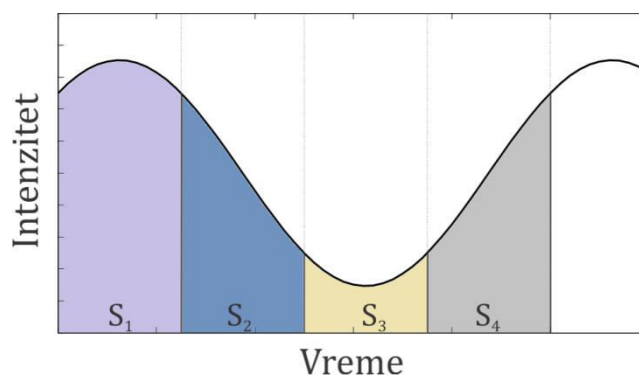
pri čemu je intenzitet $I(t)$ dat relacijom (2.24). Tražene vrednosti se računaju kao:

$$\alpha = \frac{S_1 - S_2 - S_3 + S_4}{2I_0}, \quad (2.32)$$

$$\beta = \frac{S_1 + S_2 - S_3 - S_4}{2I_0}, \quad (2.33)$$

$$I_0 = S_1 + S_2 + S_3 + S_4. \quad (2.34)$$

Period jednog ciklusa polarizatora je π/ω , a ne $2\pi/\omega$, jer se smatra da je polarizator gotovo simetrična komponenta. Za kvalitetna merenja, simetrija signala je važan parametar. Ona se određuje poređenjem signala u prvoj i drugoj polovini punog obrta polarizatora. Tako se za jedan pun obrt, dakle dva ciklusa polarizatora, definiše osam suma i onda se posmatra koliko su dva ciklusa simetrična. Kada simetrija nije zadovoljena, potrebno je proveriti sistem, podesiti ga da bi merenja bila što pouzdanija.



Slika 2.4: Integrali intenziteta u vremenu – Hadamartova transformacija.

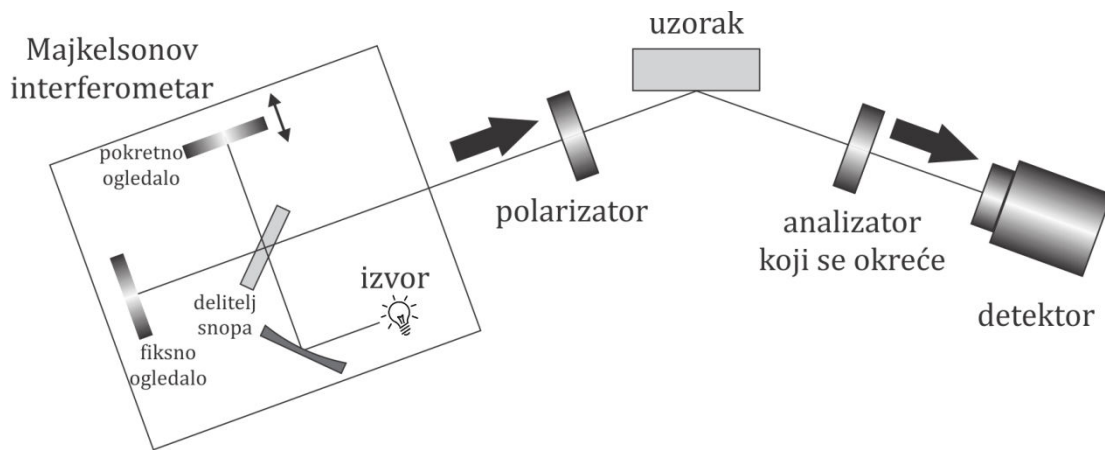
2.3 Elipsometrija u srednjem infracrvenom delu spektra

Infracrvena (IC) elipsometrija ili elipsometrija u infracrvenom delu spektra, pokazala se kao dobar izbor u karakterizaciji apsorpcije slobodnih naelektrisanja (za određivanje veličina kao što su koncentracija i pokretljivost nosilaca, provodnost), kao i različitih IC vibracija uključujući fonone i lokalne vibracione modove [14]. U ovom delu spektra, dielektrici imaju karakteristične apsorpcione veze koje su zapravo otisak prsta toga materijala. Na osnovu IC spektara moguće je prepoznati o kojim materijalima je reč. Standardni poluprovodnici su transparentni, što olakšava analizu višeslojnih struktura, jer su u tom delu spektra samo realni delovi indeksa prelamanja različiti od nule. Što se tiče metala, na infracrvenim učestanostima, njih karakteriše jaka apsorpcija i negativna vrednost realnog dela dielektrične funkcije.

Prvi elipsometar koji radi u infracrvenom delu spektra, a koristi Furije-transform infracrveni spektrometar kao izvor svetlosti, konstruisao je Rozeler [31] (nem. Röseler), što je znatno olakšalo elipsometrijska merenja. Do tada su se za SE IC merenja koristili monohromatori, zbog delikatne prirode optičkih elemenata u tom opsegu. Ključna prednost FTIR (engl. *Fourier Transform Infrared*) spektroskopije u odnosu na spektroskopiju sa monohromatorom se ogleda u tome što se svaki deo spektra meri sve vreme skeniranja.

2.3.1 Kofiguracija sa rotirajućim analizatorom

Elipsometarska konfiguracija u infracrvenom delu spektra data je na sl. 2.5. Izvor svetlosti je globar (zagrejana šipka najčešće silicijum karbida). Svetlost se usmerava ka Majkelsonovom (engl. Michelson) interferometru koji vrši Furijeovu transformaciju signala, zatim prolazi kroz polarizator (metalna rešetka na izotropnom supstratu) koji je linearno polarizuje. Nakon toga, svetlost pada na uzorak i prolazi kroz analizator koji se okreće i na kraju pada na infracrveni detektor.



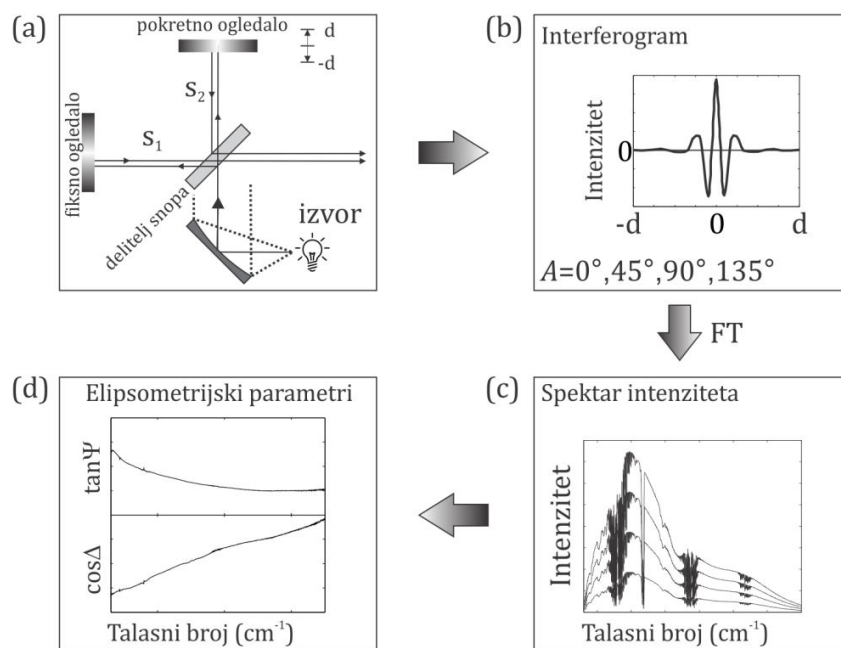
Slika 2.5: Konfiguracija infracrvenog spektroskopskog elipsometra sa rotirajućim analizatorom i globarom kao izvorom.

Skica Majkelsonovog interferometra je data na sl. 2.6(a). Svetlost koja stiže sa izvora usmerava se pomoću ogledala ka delitelju snopa. On deli zrak na dva dela, koja su usmerena ka dva različita ogledala, pri čemu se jedno pomera, a drugo je fiksirano. Nakon refleksije na ogledalima, dva dela zraka ponovo prolaze kroz delitelj snopa i interferiraju. Neka je rastojanje ogledala od delitelja snopa s_1 za fiksirano ogledalo i s_2 za pokretno ogledalo. Tada je razlika faza između dva dela zraka $2\pi x/\lambda$, gde je x razlika njihovih optičkih puteva. Ako je $s_2 = s_1 + d$, tada je $x = 2d$, pa je intenzitet svetlosti nakon interferencije, tj. na izlazu iz interferometra $I \propto \cos(4\pi d/\lambda)$ [14]. Ovaj intenzitet se naziva još i *interferogram* (sl. 2.6(b)).

Intenzitet svetlosti na detektoru se određuje preko Furijeove transformacije interferograma (sl. 2.6(c)). Da bi se odredili elipsometrijski parametri, potrebno je odrediti intenzitete svetlosti za četiri različita položaja analizatora i to 0° , 45° , 90° i 135° . Iz ovih intenziteta, računaju se Stoksovi (engl. Stokes) parametri S_1 i S_2 koji su direktno povezani sa elipsometrijskim parametrima relacijama [14]:

$$\frac{S_1}{S_0} = \frac{I_{0^\circ} - I_{90^\circ}}{I_{0^\circ} + I_{90^\circ}} = -\cos 2\Psi, \quad (2.35)$$

$$\frac{S_2}{S_0} = \frac{I_{45^\circ} - I_{135^\circ}}{I_{45^\circ} + I_{135^\circ}} = \sin 2\Psi \cos \Delta. \quad (2.36)$$

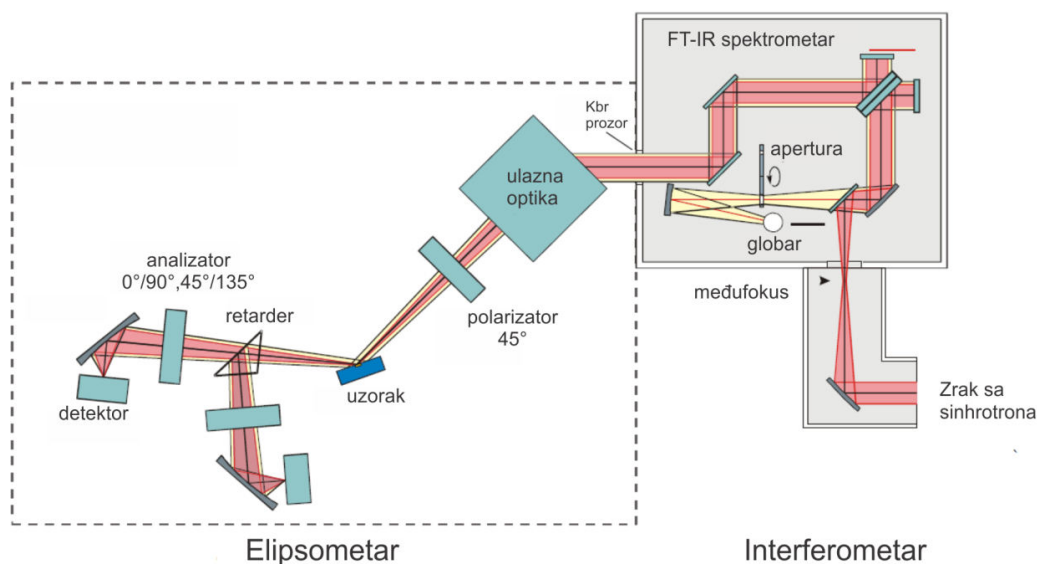


Slika 2.6: Šema procedure elipsometrijskih merenja u infracrvenom delu spektra. (a) Majkelsonov interferometar, (b) interferogram, (c) spektri intenziteta, (d) izlazni parametri.

Dakle, elipsometrijski parametri $\tan \Psi$ i $\cos \Delta$ mogu se izračunati iz izmerenih vrednosti intenziteta za četiri položaja analizatora. U ovakvoj FTIR konfiguraciji nije moguće da se analizator okreće kontinualno, jer bi tada učestanost modulacije Majkelsonovog interferometra bila reda veličine učestanosti okretanja analizatora, pa bi ta merenja bilo teško realizovati.

2.3.2 Elipsometrija sa sinhrotronskim zračenjem

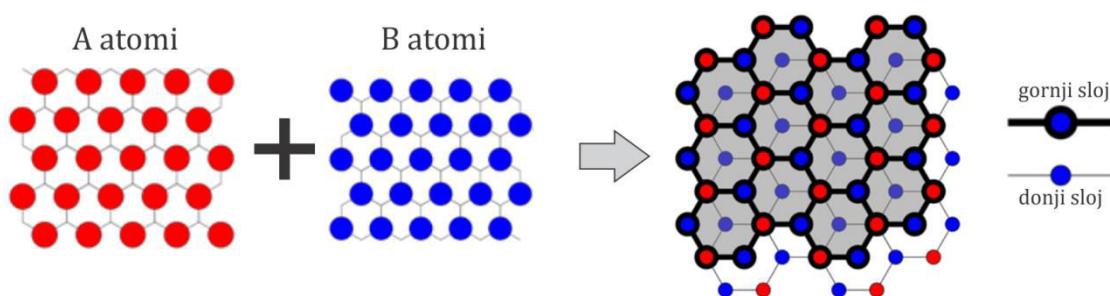
Najveća prepreka kvalitetnoj spektroskopiji u infracrvenom delu spektra predstavlja nedostatak intenzivnih i kompaktnih izvora svetlosti. Najčešće korišćeni izvori svetlosti su globari, koji emituju svetlost u svim pravcima. Da bi se ovaj izvor što bolje iskoristio, potrebno je skupiti što veći deo emitovane svetlosti, na što većem prostornom uglu, pa je snop upadnog zraka širok. Svetlost koje se dobija na sinhrotronu je i do tri reda veličine sjajnija nego ona koja se ostvaruje pomoću konvencionalnih izvora za taj opseg [32]. Sjajnost nekog izvora uzima u obzir broj fotona koji se stvara u sekundi, ugaonu divergenciju fotona (koliko brzo se svetlost rasplinjava), poprečni presek zraka i broj fotona koji padaju u opseg 0,1% centralne talasne dužine [33]. Šema postavke sa sinhrotronskim izvorom prikazana je na sl. 2.7 [34]. Paralelan transfer zrak koji dolazi iz sinhrotrona biva refokusiran u međufokus ispred samog Majkelsonovog interferometra. Ovaj fokus se ponaša kao apertura za sinhrotronsko zračenje. Dosta šira apertura se koristi u slučaju globara koji je takođe prikazan na šemi, širina zraka koji pada na uzorak je veća, pa je jasno da se u tom slučaju mogu meriti samo veći uzorci.



Slika 2.7: Šema optičke putanje zraka koji dolazi iz sinhrotrona (roze) i sa globara (žuto) [34].

2.3.3 Infracrvena elipsometrija HOPG

HOPG (engl. *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) je grafitni materijal sa najvećim stepenom trodimenzionalnog uređenja. Čine ga paralelni slojevi grafena, dvodimenzionalno poređanih atoma ugljenika koji formiraju šestougao nu rešetku. Atomi unutar jednog sloja interaguju dosta jače nego atomi u susednim slojevima. To objašnjava lako ljušćenje grafenskih slojeva sa površine HOPG. Rešetka grafena se sastoji iz dve ekvivalentne trougaone subrešetke označene sa *A* i *B* i prikazane na sl. 2.8. Za svaki atom u jednoj ravni postoje tri najbliža susedna atoma. Mesta atoma iz subrešetke *A* nalaze u centru trougla koji definišu atomi iz druge subrešetke, *B*. Zato se može reći da rešetka grafena sadrži dva tipa atoma u jediničnoj ćeliji, *A* i *B*, i da je invarijantna je na rotaciju za ugao od 120° oko bilo kog mesta u rešetki. Međutim, u HOPG, čak i ako postoje samo dva sloja grafena, pozicije atoma ugljenika *A* i *B* postaju neekvivalentne. HOPG čine dve uparene heksagonalne rešetke u dva susedna sloja grafena sa ABAB (Bernal) slaganjem. Atomi iz subrešetke *A* iz gornjeg sloja se nalaze iznad atoma te iste subrešetke u donjem sloju. Atomi subrešetke *B* ne leže direktno ispod ili iznad nekog atoma iz susednog sloja, već se nalaze tamo gde je praznina u susednom sloju (sl. 2.8).



Slika 2.8: Šematska reprezentacija strukture HOPG.

HOPG je uniaksijalan kristal, pri čemu je optička ili ekstraordinalana osa normalna na slojeve grafena, dok je ordinalna osa u ravni grafena. Drugim rečima, dielektrična funkcija HOPG u pravcu normalnom na slojeve grafena, ϵ_e , je različita

od dielektrične funkcije u ravni paralelnoj sa slojevima grafena, ε_o , pa dielektrična funkcija uniaksijalnog kristala nije skalar, već tenzor:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_o & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_o & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_e \end{bmatrix}. \quad (2.37)$$

S obzirom na to da se slojevi grafena lako ljušte sa HOPG, lako je pripremiti uzorak za merenje dielektrične funkcije u ravni. S druge strane, slojevitost otežava praktično realizovanje glatke površine paralelne sa osom kristala, a samim tim i dobro elipsometrijsko merenje na tom interfejsu. Za svaku od ovih osa postoji karakterističan fonon koji se može videti u infracrvenom delu spektra, pa smo koristili infracrvenu spektroskopsku elipsometriju za karakterizaciju HOPG uzoraka [35,36]. Kompleksni Frenelovi koeficijenti za p- i s-polarizaciju u uniaksijalnim kristalima date su sledećim izrazima [37]:

$$r_p = \frac{\sqrt{\varepsilon_o \varepsilon_e} \cos \theta - \sqrt{\varepsilon_e - \sin^2 \theta}}{\sqrt{\varepsilon_o \varepsilon_e} \cos \theta + \sqrt{\varepsilon_e - \sin^2 \theta}}, \quad (2.38)$$

$$r_s = \frac{\cos \theta - \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2 \theta}} \quad (2.39)$$

pri čemu je θ upadni ugao, dok su ε_o i ε_e komponente dielektričnog tenzora za ordinalni i ekstraordinalni pravac, respektivno. U slučaju izotropnog materijala ($\varepsilon_o = \varepsilon_e = \varepsilon$), kompleksna dielektrična funkcija se može dobiti direktno iz elipsometrijskih merenja, ali zbog različitog odziva u različitim pravcima u slučaju anizotropnih materijala to nije moguće. Tada formula za izračunavanje dielektrične funkcije izotropnog materijala predstavlja takozvanu pseudodielektričnu funkciju $\langle \varepsilon \rangle$ i glasi:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sin^2 \theta \left(1 + \tan^2 \theta \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right). \quad (2.40)$$

Analizirajmo detaljnije relaciju (2.39). U slučaju materijala kod kojih je komponenta dielektrične funkcije u ravni velika, na primer kada je modul

dielektrične funkcije ε_o mnogo veći od 1, tada se član $\cos \theta$ može zanemariti, pa $r_s \approx -1$. Sličan efekat se može postići i pomoću velikog upadnog ugla, jer je tada $\cos \theta \ll 1$. Kada se iskoristi ova aproksimacija, izraz (2.40) dobija oblik:

$$\langle \varepsilon \rangle \approx \sin^2 \theta \left(1 + \sin^2 \theta \varepsilon_o \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_e - \sin^2 \theta} \right). \quad (2.41)$$

Iz relacije (2.41) sledi da u slučaju kada je moduo ε_e dosta veliki, ta relacija se može aproksimirati tako da u pseudodielektričnoj funkciji figuriše samo ε_o , s obzirom na to da se $\sin^2 \theta$ može gotovo zanemariti u odnosu na ε_e . Sa druge strane, kada je ε_e uporedivo sa $\sin^2 \theta$, tada vrednost ε_e postaje značajna. Ovakvo ponašanje se očekuje na rezonantnim učestanostima, s obzirom na to da u okolini rezonance realni deo postaje mali [14]. Neka je komponenta ε_e dielektrične funkcije u blizini rezonance data Lorencovim (engl Lorentz) modelom koji glasi:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_{\infty e} \frac{\omega_L - \omega}{\omega_T - \omega}, \quad (2.42)$$

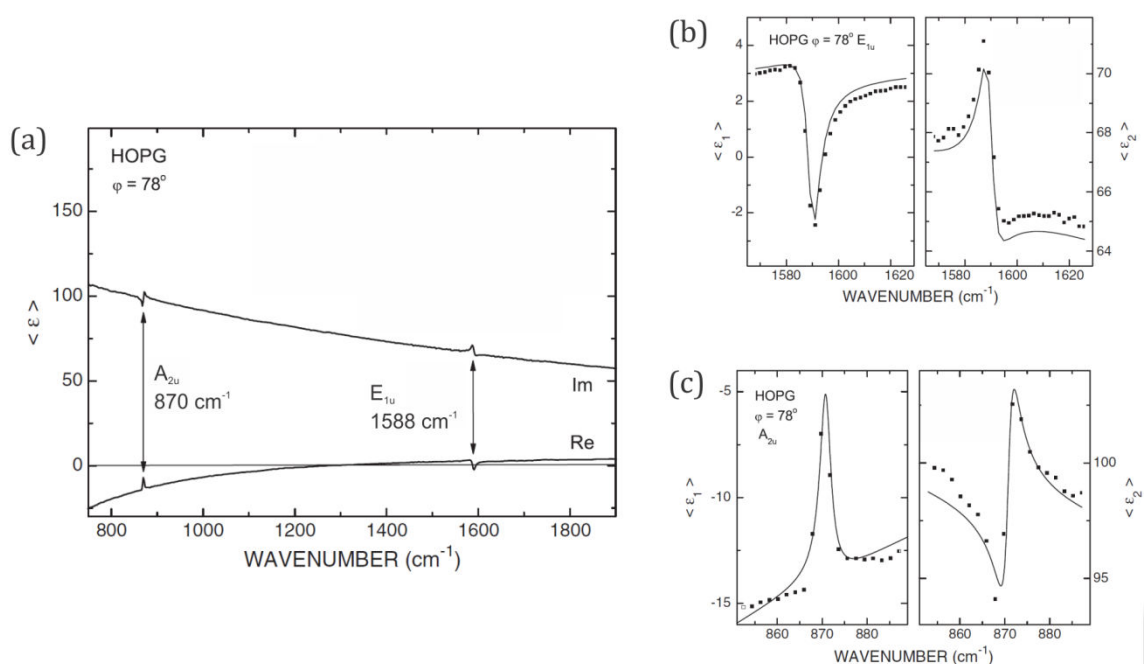
pri čemu su ω_L i ω_T učestanosti za longitudinalni i transverzalni optički fonon, respektivno, dok je $\varepsilon_{\infty e}$ konstanta. Tada se član koji je vezan za ε_e u relaciji (2.41) može napisati kao:

$$\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_e - \sin^2 \theta} = \frac{\varepsilon_{\infty e}}{\varepsilon_{\infty e} - \sin^2 \theta} \frac{\omega_L - \omega}{\omega_T + (\omega_L - \omega_T) \varepsilon_{\infty e} / (\varepsilon_{\infty e} - \sin^2 \theta) - \omega}. \quad (2.43)$$

Za velike vrednosti parametra $\varepsilon_{\infty e}$, tj. kada je $\varepsilon_{\infty e} \gg 1$, rezonanca se javlja u blizini ω_L , s obzirom da $(\omega_L - \omega_T) \varepsilon_{\infty e} / (\varepsilon_{\infty e} - \sin^2 \theta) - \omega \rightarrow 1$. Radi jednostavnije analize, Lorencov izraz za dielektričnu funkciju u relacijama (2.42) ne sadrži gubitke, koji bi bili opisani imaginarnim delom dielektrične funkcije. Međutim, gubici su realni i sprečavaju divergenciju izraza (2.43), te se moraju se uračunati. Velika polarizabilnost u ravni garfenskih slojeva vidi se direktno iz merenja kao velika vrednost pseudodielektrične funkcije (sl. 2.9(a)). Brz pad realnog dela pseudodielektrične funkcije sa smanjenjem talasnog broja javlja se usled postojanja slobodnih elektrona, dok na imaginarni deo najviše utiču međuzonski

prelazi. U spektrima se mogu očitati strukture koje su karakteristične za fononske modove.

Pseudodielektrična funkcija sadrži u sebi obe komponente dielektričnog tenzora, ϵ_o i ϵ_e te ih je, radi potpunije analize, potrebno nekako razdvojiti. Jedan od načina da se to uradi je da se izmeri refleksijski spektar pri skoro normalnoj incidenciji, s obzirom na to da se tada gotovo eliminiše uticaj komponente ϵ_e i ostaje samo odziv iz ravni [38,35]. U ovoj komponenti dielektričnog tenzora, javlja optički fonon na 1589 cm^{-1} [35].



Slika 2.9: (a) Realni i imaginarni deo dielektrične funkcije HOPG meren na upadnom uglu od 78° . Najbolji fit pomoću (b) Fano modela, koji odgovara ekstraordinarnoj komponenti i (c) Lorencovog modela, koji odgovara ordinarnoj komponenti dielektrične funkcije [35].

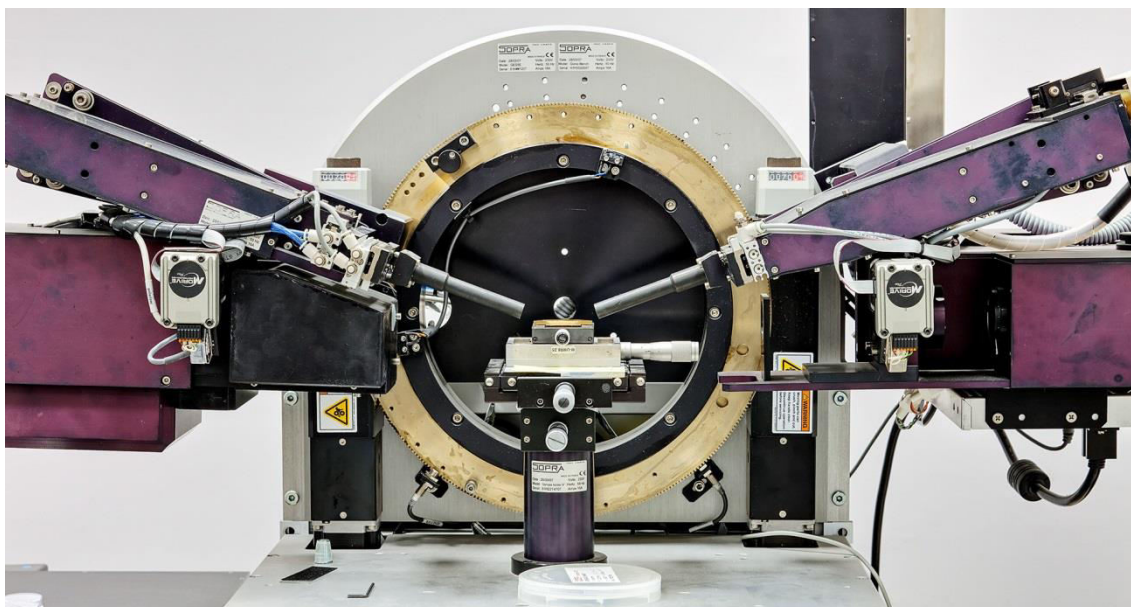
Sprezanje spektralne linije koja odgovara pobuđivanju fonona sa kontinuumom nastalim usled slobodnih nosilaca dovodi do izmene profila iz simetričnog (Lorencov profil) u asimetričan (Fano profil) što se može uočiti na izdvojenom delu pseudodielektrične funkcije u blizini fonona koji se javlja u ϵ_o (sl.

2.9(b)). Sa druge strane, vibracija koja se javlja u pravcu ose kristala na 868 cm^{-1} , izdvojena je na slici sl. 2.9(c).

Naša elipsometrijska merenja u infracrvenom delu spektra pokazala su se kao vrlo korisna za opisivanje jako anizotropne strukture kao što je HOPG. Identifikovana su dva optička fononska moda, jedan koji se javlja u ravni paralelnoj sa grafenskim slojevima i drugi koji se javlja u pravcu optičke ose. Uočena je i jaka disperzija u ravni usled postojanja slobodnih nosilaca.

2.4 Elipsometrijski eksperiment

Uređaj na kom su izvršena elipsometrijska merenja prikazana u ovom radu je SOPRA GES-5 IR i nalazi se u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku u Beogradu (sl. 2.10).

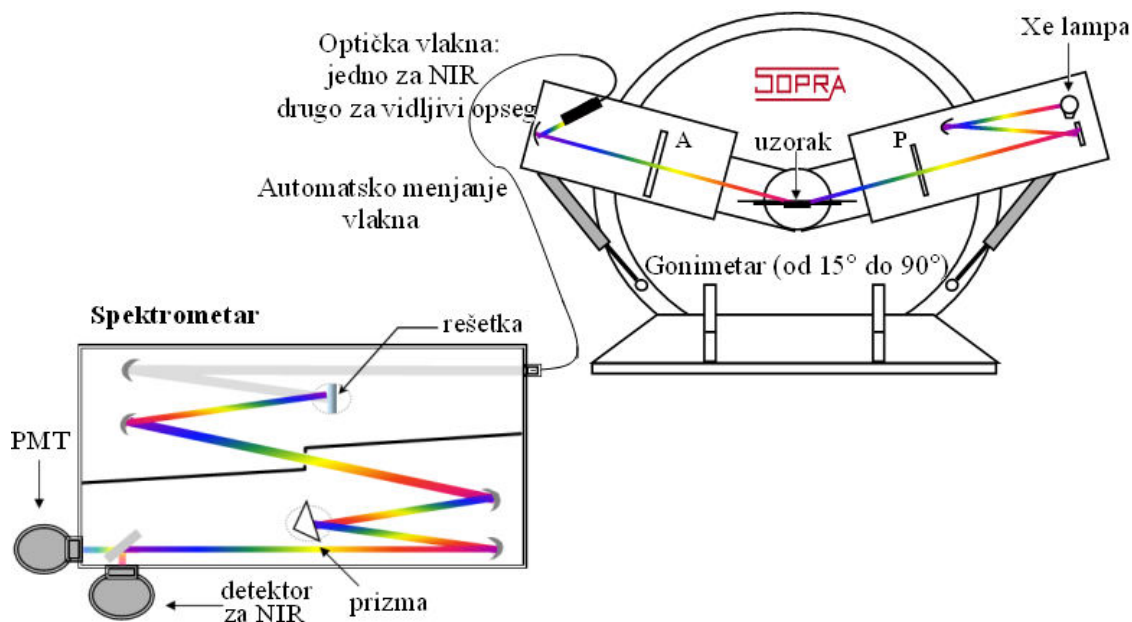


Slika 2.10: SOPRA GS5 IR spektroskopski elipsometar u laboratoriji Centra za čvrsta stanja i nove materijale, Instituta za fiziku u Beogradu.

SOPRA GS5 IR elipsometar radi u dve različite konfiguracije, u zavisnosti od spektralnog opsega koji pokriva. Može se reći da su na istom goniometru, koji služi za podešavanje upadnog ugla, smeštena dva različita elipsometra. Na višim učestanostima, u UV-vis (engl. *ultraviolet-visible*) 190-900 nm, kao i u NIR (engl. *Near Infrared*) delu spektra 750-2000 nm, elipsometar radi u konfiguraciji sa rotirajućim polarizatorom, koji se moduliše signal ugaonom brzinom 5-6 Hz. Za merenja u MIR (engl. *Mid Infrared*) 385-7000 cm^{-1} delu spektra koristi se FTIR modul sa analizatorom koji se rotira u četiri različita položaja. Prema tome, ukupan merni opseg ovog instrumenta je 190 nm do 26 μm .

2.4.1 Elipsometrijski instrument na optičkim učestanostima

Šema uređaja koji radi u UV-Vis-NIR delu spektra prikazana je na sl. 2.11. Osnovni delovi sistema su: goniometarska klupa, izvor svetlosti, optička klupa koju čine polarizatorska i analizatorska ruka, spektrometar, detektori i naravno sva prapratna računarska oprema za kontrolu uređaja.



Slika 2.11: Šematski prikaz SOPRA GS5 IR spektroskopskog elipsometra za merenja u UV-Vis-NIR opsegu.

Izvor svetlosti je ksenonska lampa sa kratkim lukom, snage 75 W koja emituje kontinualan spektar talasnih dužina od UV do NIR, tj. 185-2000 nm. Svetlost zatim ulazi u polarizatorsku ruku, reflektuje se od dva ogledala i usmeravaju se ka polarizatoru koji se konstantno okreće ugaonom brzinom ω (5-6 Hz). Pre ulaska u polarizator, svetlost prolazi kroz aperturu koja ima ulogu da smanji divergenciju snopa, što je bitno za postizanje ravanskog talasa sa dobro definisanim uglom. Polarizator (kao i analizator) je Rohonova (engl. Rochon) prizma. Nakon prolaska kroz polarizator, svetlost je linearno polarizovana. Osim pomenutih delova, postoje i opcioni delovi kao što je zatvarač za otklanjanje uticaja šuma i atenuatori da bi se sprečilo zasićenja detektora. Osim toga, može se koristiti i kompenzator za povećanje osetljivosti merenja.

Nakon napuštanja polarizatorske ruke, svetlost pada na uzorak pod unapred definisanim uglom. Željeni ugao se postiže pomoću goniometra na kom su smeštene polarizatorska i analizatorska ruka. Nakon refleksije, svetlost je u opštem slučaju eliptično polarizovana. Pre prolaska svetlosti u sistem za detekciju, potrebno ju je linearno polarizovati. To se ostvaruje pomoću analizatora. Nakon prolaska svetlosti kroz analizator, sistemom ogledala prosleđuje se u snop optičkih vlakana koji je vodi do spektrometra. Spektrometar izdvaja određenu talasnu dužinu koja pada na detektor, a u zavisnosti da od toga da li se elipsometrijski parametri mere u UV-Vis ili NIR delu spektra, koriste se fotomultiplikator i poluprovodnički fotodetektor, respektivno. Detektor pretvara optički signal u električni, dobija se informacija o intenzitetu svetlosti koja pada na detektor i dalje se signal obrađuje pomoću računara.

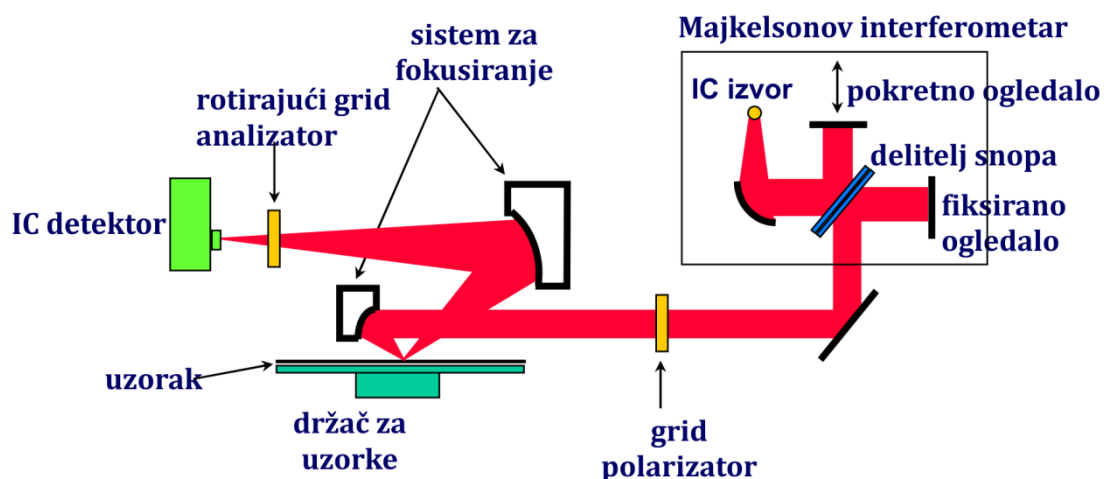
U ovom opsegu se koristi skenirajući spektrometar visoke rezolucije. Čine ga dva disperzivna elementa, a to su: difrakciona rešetka i prizma. U ovom instrumentu se zapravo koriste dve difrakcione rešetke za ceo opseg i to UV-Vis rešetka koja radi u opsegu 186-950 nm i NIR rešetka koja radi u opsegu 750-2100 nm. Rešetka odvaja određenu talasnu dužinu, a zatim prizma prelama dolazeće talasne dužine i na taj način se ponaša kao filter za više difrakcione redove koje je proizvela rešetka. Tako se postiže visoka rezolucija spektrometra (0.5 nm).

Površina poprečnog preseka snopa je reda veličine 1-10 mm², zavisno od apertura na izlazu iz polarizatora. Da bi se potisnula refleksija sa zadnje strane

transparentnih uzoraka (minimalne debljine 0.7 mm), pomoću dodatne opcije *mikrospota*, u snop optičkih vlakana koja vode u spektrometar, refokusira se samo korisna refleksija. Dimenzije spota u ovoj opciji su $365 \times 270 \mu\text{m}^2$ za upadni ugao od 75° . Ova opcija se pokazala kao ključna za karakterizaciju uzoraka malih površina [39,40].

2.4.2 Elipsometrijski instrument u infracrvenom delu spektra

Šema uređaja koji radi u MIR delu spektra ($350\text{-}7000 \text{ cm}^{-1}$) prikazana je na sl. 2.12. Izvor je SiC globar i svetlost koja dolazi sa njega ulazi u Majkelsonov interferometar. Zatim se zrak šalje na grid polarizator, koji je karakteristična komponenta za ostvarivanje linearne polarizacije svetlosti u infracrvenom delu spektra. Ovaj polarizator je postavljen pod nekim određenim uglom i nema ulogu rotirajućeg elementa. Nakon prolaska kroz polarizator, svetlost pada na uzorak i postaje eliptično polarizovana.



Slika 2.12: Šematski prikaz SOPRA GS5 IR spektroskopskog elipsometra za merenja u MIR opsegu.

Pomoću sistema za fokusiranje, svetlost se nakon refleksije vodi na grid analizador. Mere se intenziteti svetlosti za četiri različita položaja analizatora i na

osnovu toga se rekonstruiše elipsometrijski spektar, kao što je opisano u Poglavlju 2.3.1. U sistemu za detekciju, koriste se pirolitički DTGS-TEC detektor koji radi u opsegu $385\text{-}6500\text{ cm}^{-1}$ i fotoprovodni MCT-A detektor koji radi u opsegu $580\text{-}7000\text{ cm}^{-1}$. MCT-A detektor je osjetljiviji, dok DTGS-TEC detektor radi na nešto većim talasnim dužinama, pa se dodatno proširuje merni opseg.

Poglavlje 3

Disperzije jako konfiniranih površinskih plazmona u pravougaonim fišnet strukturama

3.1 Uvod

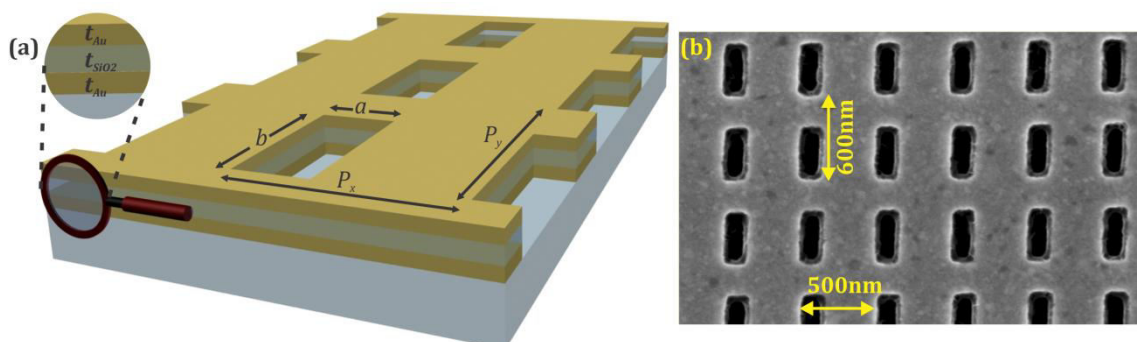
Fišnet nanostrukture su prvi put predložene kao vrlo efikasne naprave za postizanje negativnog indeksa prelamanja na visokim učestanostima u bliskom infracrvenom [41,42,43,44,45], a kasnije i u optičkom delu spektra [46,47]. Negativni indeks prelamanja nudi mogućnost za razne egzotične primene, kao što su supersočiva [48] i plašt nevidljivosti [49]. Optičke osobine ovakvih materijala se mogu pokazati i u 2D strukturama, a poslednji korak ka primenama su 3D strukture sa posebnim karakteristikama. Jedan od najvećih izazova je fabrikacija 3D materijala velikih dimenzija sa negativnim indeksom prelamanja. U okviru evropskog FP7 projekta NIM-NIL, efikasna fabrikacija velikih uzoraka ostvarena je korišćenjem nanoimprint litografije (engl. *Nanoimprint Litography* – NIL).

Fišnet strukture su po svom sastavu naizmenično složeni tanki slojevi metala i dielektrika, u kojima su dvodimenzionalno (2D) periodično izbušene rupe. Kada se zanemare rupe, ove strukture se mogu posmatrati analogno takozvanim MIM strukturama, koje su opisane u Poglavlju 1.2.2 ovog rada. Svaki pojedinačni metal/dielektrik interfejs može da podrži SPP. Kako su slojevi dovoljno tanki da su njihove debljine uporedive ili manje od dubine prodiranja SPP za pojedinačne interfejse, mora se uzeti u obzir sprezanje SPP [50]. Od spregnutih SPP u MIM strukturama, naročito su interesantni jako konfinirani SPP, koji se javljaju u

središnjem dielektričnom filmu, tzv. GPP (engl. *Gap Surface Plasmons*). S obzirom na male debljine filmova i jako konfiniranje svetlosti, MIM strukture dosta obećavaju u oblasti nanofotonike. Trenutno, jedno od važnih spornih pitanja za eksploataciju GPP je njihovo direktno optičko pobuđivanje i sprezanje sa upadnom svetlošću. Jedan od načina da se prevaziđe ovaj problem je da se upadna svetlost raseje u GPP pomoću 2D periodične rešetke, kao što je fišnet nanostruktura. U ovom poglavlju se, korišćenjem spektroskopske elipsometrije, ispituje optičko pobuđivanje GPP u fišnet strukturama sa pravougaonim rupama. Posmatraćemo kako efikasnost sprezanja GPP sa upadnom svetlošću zavisi od njene polarizacije [51].

3.2 Parametri strukture

Na sl. 3.1(a) dat je šematski prikaz fišnet nanostrukture izučavane u ovom radu, dok je na sl. 3.1(b) data SEM (videti Poglavlje 5) sl. uzorka snimljena odozgo. Širina rupa je $a = 180$ nm, a dužina $b = 400$ nm, dok su konstante pravougaone rešetke $P_x = 500$ nm, a $P_y = 600$ nm. Tanki filmovi su nanoseni na supstrat od stakla, a debljine metalnih slojeva zlata su $t_{Au} = 30$ nm, dok je debljina dielektričnog sloja silicijum dioksida $t_{SiO_2} = 37$ nm.



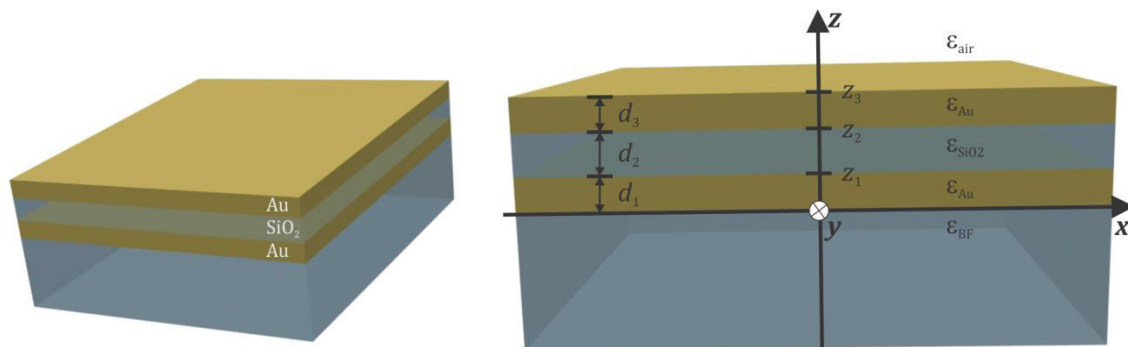
Slika 3.1: (a) Šematski prikaz fišnet nanostrukture sa označenim geometrijskim parametrima. (b) SEM sl. površine dvodimenziono periodične strukture.

Prethodno navedeni geometrijski parametri su korišćeni u simulacijama elipsometrijskih spektara u programskom paketu COMSOL Multiphysics. Za dielektrične funkcije, tj. indekse prelamanja filmova koji čine fišnet strukture, podaci su pronađeni u literaturi. Indeks prelamanja za silicijum dioksid je $n_{\text{SiO}_2} = 1.45$, a isti taj indeks prelamanja je uzet i za supstrat, odnosno borofloatno staklo. Dielektrična funkcija za zlato je uzeta iz Ref. [15], dok je struktura koja se izučava napravljena je metodom NIL [10].

Elipsometrijska merenja su sprovedena na SOPRA GS5IR spektroskopskom elipsometru pri upadnim uglovima u rasponu od 25° do 85° , sa korakom od 5° . Posmatran je elipsometrijski odziv u dve međusobno ortogonalne upadne ravni, koje su ujedno i ravni simetrije za ovu strukturu. Jedna upadna ravan je paralelna sa kraćom, a druga sa dužom periodom rešetke.

3.3 Petofazni sistem bez rupa

Pre prvih elipsometrijskih merenja, potrebno je oceniti pozicije rezonantnih učestanosti GPP u fišnet nanostrukturama. Od njih zavisi na kom delu EM spektra će se vršiti merenja, kao i odgovarajuće simulacije. Za tako nešto potreban je jednostavan, analitički model koji bi relativno brzo dao te informacije [50]. Kao što je rečeno u uvodu ovog poglavlja, u slučaju tankih filmova dolazi do sprezanja SPP koji se javljaju na pojedinačnim interfejsima, a disperzije spregnutih SPP u slojevitim strukturama se razlikuju od disperzija SPP na pojedinačnim interfejsima samo dve polubeskonačne sredine. S obzirom na debljine filmova u izučavanoj fišnet strukturi, sprezanje SPP se mora uzeti u obzir [52]. Za razliku od već opisane MIM strukture, ovde imamo nešto komplikovaniji slučaj, jer slojevi metala na vrhu i dnu dielektrika nisu polubeskonačni, već veoma tanki (30 nm), a dolazi i do rasejanja SPP na rupama.



Slika 3.2: Geometrija petofaznog modela bez rupa, gde se između dva tanka metalna zlatna filma debljine $d_{Au} = d_1$ i permitivnosti ϵ_{Au} nalazi tanak dielektrični sloj silicijum dioksida, debljine $d_{SiO_2} = d_2$ i permitivnosti ϵ_{SiO_2} . Supstrat je BF staklo, dok je ambijent vazduh.

Za polaznu tačku u oceni pozicija rezonanci posmatračemo petofazni sistem bez rupa prikazan na sl. 3.2. On ima iste slojeve kao fišnet nanostruktura (iste debljine, isti materijali, isti supstrat i isti ambijent). Ključna razlika se ogleda u tome što nisu izbušene rupe, tako da je za očekivati da su modovi u fišnet nanostrukтури na neki način perturbovani SPP koji se javljaju u petofaznoj strukturi bez rupa. Pretpostavimo da su slojevi paralelni sa xy -ravni, kao na sl. 3.2. Tada je dielektrična funkcija zavisna samo od z -koordinate, tj. $\epsilon = \epsilon(z)$. Da bismo izračunali disperzionu relaciju za SPP, potrebno je da posmatramo talase koji se prostiru u x -pravcu, dok se u y -pravcu ne menjaju. Pri računanju disperziju SPP, tražimo rešenja koja evanescentno opadaju u z -pravcu, a sa druge strane prostiru se duž razdvojne površine (xy -ravni) i uz nju su konfinirani. Pored toga, rešenja ćemo tražiti samo u p -polarizaciji, kada su nenulte samo H_y , E_x i E_z komponente polja. Talasni vektor u z -pravcu za svaku i -tu od pet sredina je $k_i = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_i}$. Odgovarajuće komponenta polja za ambijent, tj. $z > z_3$ su [50]:

$$\begin{aligned}
H_y &= -i \frac{\beta}{\mu} A e^{-k_1 z} e^{i\beta x}, \\
E_x &= -\frac{\beta k_1}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_1} A e^{-k_1 z} e^{i\beta x}, \\
E_z &= -i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_1} A e^{-k_1 z} e^{i\beta x}.
\end{aligned} \tag{3.1}$$

Odgovarajuće komponente polja za metalni sloj na vrhu, tj. $z_2 < z < z_3$ su:

$$\begin{aligned}
H_y &= -i \frac{\beta}{\mu} B e^{-k_2 z} e^{i\beta x} - i \frac{\beta}{\mu} C e^{k_2 z} e^{i\beta x}, \\
E_x &= -\frac{\beta k_2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_2} B e^{-k_2 z} e^{i\beta x} + \frac{\beta k_2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_2} C e^{k_2 z} e^{i\beta x}, \\
E_z &= -i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_2} B e^{-k_2 z} e^{i\beta x} - i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_2} C e^{k_2 z} e^{i\beta x}.
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Za dielektrični sloj u sredini, tj. za $z_1 < z < z_2$ komponente polja su:

$$\begin{aligned}
H_y &= -i \frac{\beta}{\mu} D e^{-k_3 z} e^{i\beta x} - i \frac{\beta}{\mu} E e^{k_3 z} e^{i\beta x}, \\
E_x &= -\frac{\beta k_3}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_3} D e^{-k_3 z} e^{i\beta x} + \frac{\beta k_3}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_3} E e^{k_3 z} e^{i\beta x}, \\
E_z &= -i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_3} D e^{-k_3 z} e^{i\beta x} - i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_3} E e^{k_3 z} e^{i\beta x}.
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Odgovarajuće komponente polja za metalni sloj na supstratu, tj. $0 < z < z_1$ su:

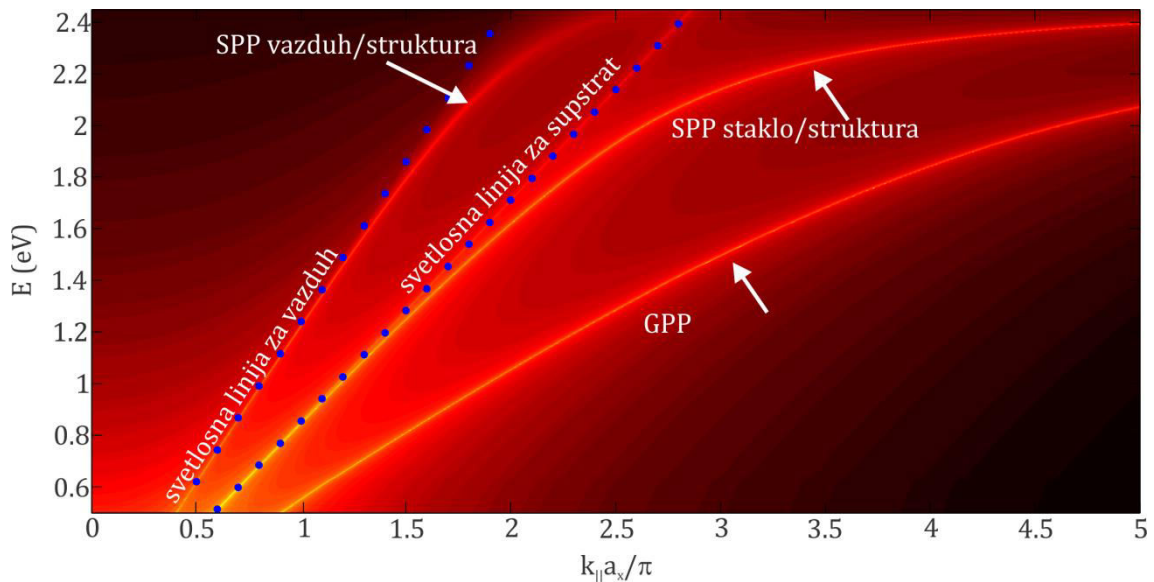
$$\begin{aligned}
H_y &= -i \frac{\beta}{\mu} F e^{-k_4 z} e^{i\beta x} - i \frac{\beta}{\mu} G e^{k_4 z} e^{i\beta x}, \\
E_x &= -\frac{\beta k_4}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_4} F e^{-k_4 z} e^{i\beta x} + \frac{\beta k_4}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_4} G e^{k_4 z} e^{i\beta x}, \\
E_z &= -i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_4} F e^{-k_4 z} e^{i\beta x} - i \frac{\beta^2}{\omega \mu \varepsilon_0 \varepsilon_4} G e^{k_4 z} e^{i\beta x}.
\end{aligned} \tag{3.4}$$

I konačno, odgovarajuće komponente polja za supstrat, tj. za $z < 0$ su:

$$\begin{aligned}
 H_y &= -i \frac{\beta}{\mu} H e^{k_5 z} e^{i\beta x}, \\
 E_x &= \frac{\beta k_5}{\omega \mu \epsilon_0 \epsilon_5} H e^{k_5 z} e^{i\beta x}, \\
 E_z &= -i \frac{\beta^2}{\omega \mu \epsilon_0 \epsilon_5} H e^{k_5 z} e^{i\beta x}.
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Dielektrične funkcije u izrazima (3.1)-(3.5) su $\epsilon_1 = 1, \epsilon_2 = \epsilon_4 = \epsilon_{Au}, \epsilon_3 = \epsilon_{SiO_2} = 1.45^2, \epsilon_5 = \epsilon_{BF} = 1.45^2$. Dielektrične funkcije za zlato su uzete iz Ref. [15], dok su A, B, C, D, E, F, G i H konstante.

Disperzione relacije za SPP se konačno dobijaju tako što se rešava prethodni sistem jednačina uz uslov da se izjednače tangencijalne komponente polja H_y i E_x na pojedinačnim razdvojnim površinama, tj. za $z = 0, z = z_1 = d_1 = t_{Au}, z = z_2 = d_1 + d_2 = t_{Au} + t_{SiO_2}$ i $z = z_3 = d_1 + d_2 + d_3 = t_{Au} + t_{SiO_2} + t_{Au}$. Uslov da postoji rešenje je da je determinanta ovog sistema $DET = 0$. Mi smo taj problem rešili grafički, nacrtavši $\log(1/DET)$ za različite vrednosti normalizovane paralelne komponente upadnog talasnog vektora $k_{||}$ i energije, pa svetle linije



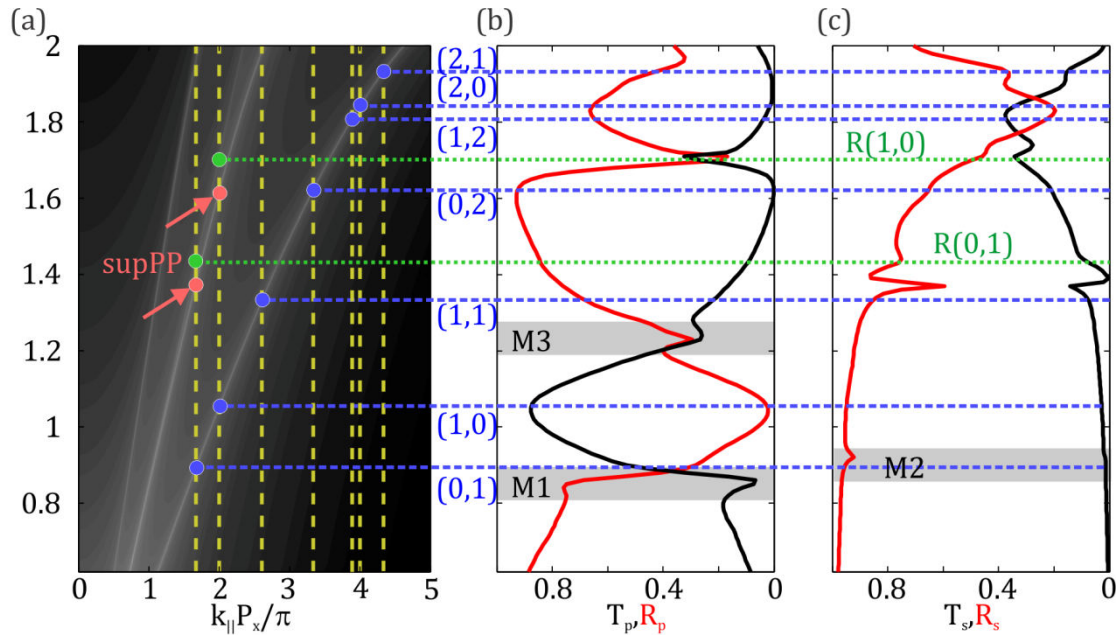
Slika 3.3: Mapa disperzione relacije modova za petofaznu struktru bez rupa. Plavim tačkicama su obeležene svetlosne linije (disperzije fotona) za vazduh i supstrat.

predstavljaju rešenja, odnosno disperzije SPP (sl. 3.3).

S obzirom na to da je fišnet nanostruktura zapravo 2D periodična rešetka, uslov za pobuđivanje SPP u fišnet nanostrukturama je [50]:

$$|\mathbf{k}_{SPP}| = |\mathbf{k}_{||} + n\mathbf{G}_x + m\mathbf{G}_y|, \quad (3.6)$$

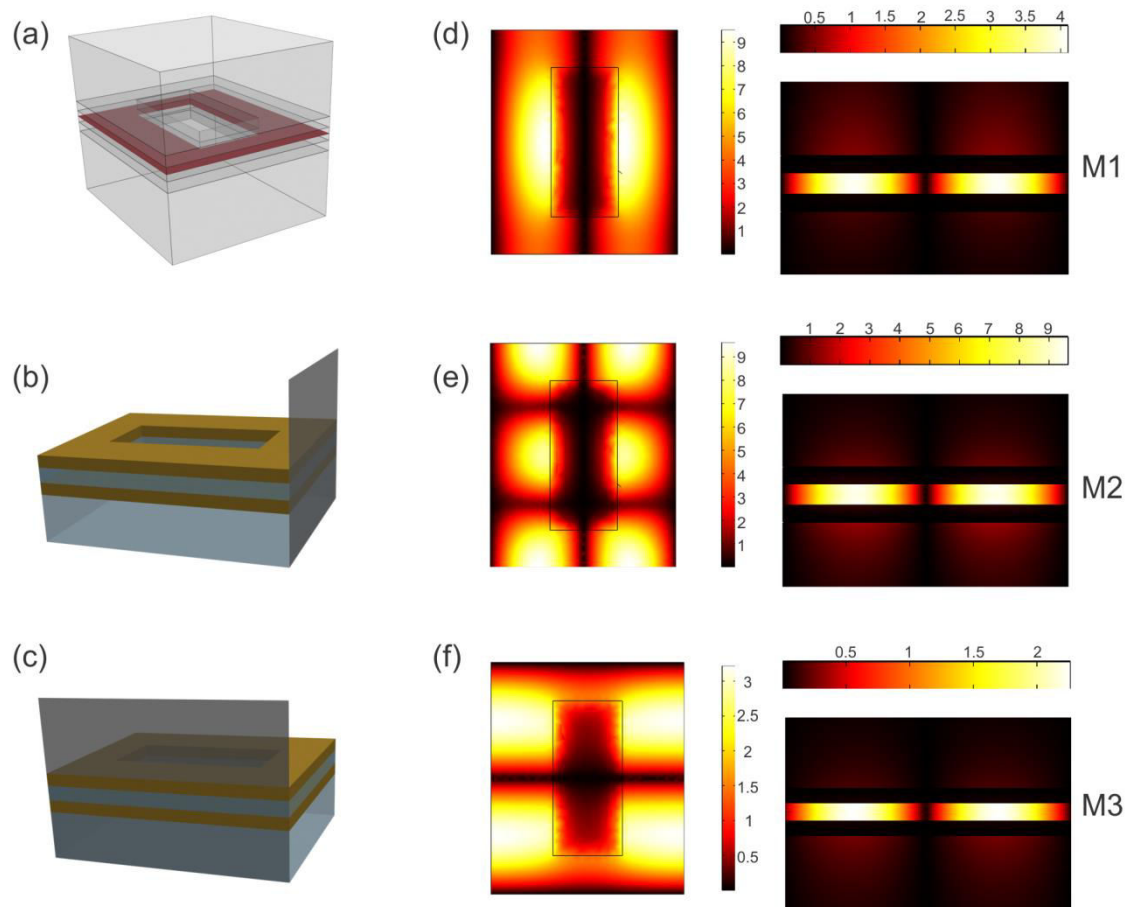
pri čemu je \mathbf{k}_{SPP} talasni vektor SPP, $\mathbf{k}_{||}$ paralelna komponenta upadnog talasnog vektora, $\mathbf{G}_x = \hat{\mathbf{e}}_x 2\pi/P_x$ i $\mathbf{G}_y = \hat{\mathbf{e}}_y 2\pi/P_y$ vektori u recipročnom prostoru, dok su n i m redovi Blohovich (nem. Bloch) modova u periodičnoj strukturi. Pre nego što pređemo na elipsometrijske spektre fišnet struktura, posmatraćemo izračunate spektre refleksije i transmisije pri normalnoj incidenciji, kada je $\mathbf{k}_{||} = 0$.



Slika 3.4: (a) Mape disperzionih relacija sa ucrtanim (žutim) linijama koje odgovaraju uslovu pobuđivanja pomoću rešetke. Koefficienti refleksije (crvene linije) i transmisije (crne linije) za (b) p-polarizaciji, gde je $\mathbf{E}_{inc} = (E_x, 0, 0)$ i (c) s-polarizaciju, gde je $\mathbf{E}_{inc} = (0, E_y, 0)$. Zelene isprekidane linije označavaju očekivane pozicije Rejljevih anomalija, a plave GPP. Crvenim strelicama su označene očekivane pozicije SPP na staklo/rešetka razdvojnoj površi.

Na sl. 3.4(a), data je skraćena mapa disperzija sa sl. 3.3, samo u crno-beloj paleti boja. Disperzije plazmona se uočavaju kao svetle linije i ove disperzije predstavljaju levu stranu jednačine (3.6). Žute uspravne isprekidane linije su grafički prikaz desne strane jednačine (3.6), kada je $k_{\parallel} = 0$. Crvenim kružićima su obeleženi preseki koji odgovaraju pobuđivanju spoljašnjih plazmon polaritona na razdvojnoj površini između supstrata i rešetke. Pored disperzija SPP, na mapi se vide i disperzije fotona u supstratu i vazduhu (svetlosne linije) za te dve sredine. U preseku linija desne strane relacije (3.6) i ovih disperzija, dobijaju se pozicije Rejljevih anomalija. Obeležene su zelenim kružićima. Plavim kružićima su označeni preseki koji odgovaraju pobuđivanju GPP i biće u fokusu ovog rada.

Učestanosti na kojima dolazi do pobuđivanja GPP u fišnet strukturama se mogu odrediti iz spektara refleksije i transmisije za p- (sl. 3.4(b)) i s-polarizaciju (sl. 3.4(c)). Plavim isprekidanim linijama su označene očekivane pozicije rezonanci za GPP. One su ucrtane da bi se lakše napravila uporedna analiza predviđanja modela i spektara. Sivim zonama su označene strukture u spektru koje potencijalno odgovaraju pobuđivanju GPP i obeležene su sa M1, M2 i M3. Modu M1 u p-polarizaciji bi odgovaralo pobuđivanje (1,0) GPP u petofaznoj strukturi. Modu M2 u s-polarizaciji bi odgovarao (0,1) GPP mod, dok bi modu M3 u p-polarizaciji odgovarao (1,1) GPP mod. Poklapanje između pozicija dobijenih na osnovu analitičkog modela i pozicija rezonanci u fišnet nanostrukтури nije idealno, dok su rezonantne učestanosti GPP modova crveno pomerene u odnosu na aproksimaciju. Ovo neslaganje se javlja usled perturbacije GPP za glatku strukturu, koje unose rupe u fišnetu. Da bi se potvrdila njihova priroda, potrebno je proveriti raspodelu polja ovim učestanostima. Na sl. 3.5 prikazane su relativne raspodele polja $|E_z|$ u odnosu na upadno polje E_0 ($|E_z|/|E_0|$) za modove M1, M2 i M3. Za sve tri rezonance, električno polje jako koncentrisano u središnjem dielektričnom sloju, što potvrđuje da su pobuđeni GPP. Za modove M1 i M2, vertikalni poprečni presek je na sredini između dve rupe u xz-ravni (sl. 3.5(b)), dok je za mod M3 poprečni presek takođe na sredini između dve rupe, samo u yz-ravni (sl. 3.5(c)).



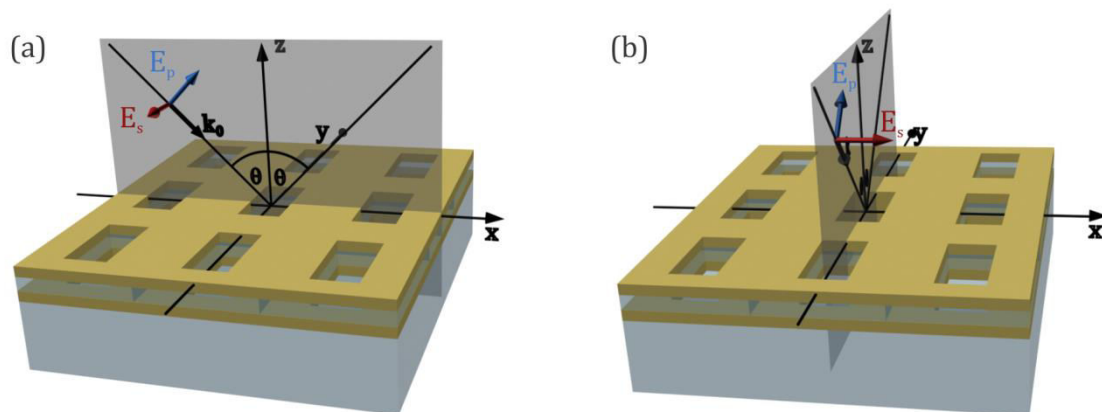
Slika 3.5: (a) Horizontalni poprečni presek za sva tri moda, (b) vertikalni poprečni presek za M1 i M2 i (c) vertikalni poprečni presek za M3. Raspodele električnog polja $|E_z|/|E_0|$ na najniže tri rezonantne učestanosti koje odgovaraju pobuđivanju GPP pri normalnoj incidenciji i to (d) M1 na 0.87 eV, (e) M2 na 0.93 eV i (f) M3 na 1.23 eV.

Pored modova M1, M2 i M3, iz petofaznog modela sledi da se u ovom delu spektra, može očekivati pobuđivanje i (1,0) odnosno (0,1) površinskog plazmona na metal/supstrat površi, kao i (0,2), (2,0) i (2,1) GPP. Pored toga, uključuju se i viši difrakcioni redovi za površinu rešetka/supstrat. Međutim, modove na višim energijama nije moguće sa sigurnošću identifikovati u spektrima, jer su jako blizu jedan drugog i dolazi do njihovog međusobnog preklapanja i hibridizacije. Zbog toga je fokus ove studije na fundamentalnoj i nekoliko najnižih GPP rezonanci koje se javljaju u opsegu 0.62-1.25 eV.

3.4 Označavanje modova fišnet strukture

Kada bismo se oslonili na petofazni model razmatran u prethodnom poglavlju, mogli bismo da nazovemo GPP modove u fišnet nanostrukture po tome koji par (n,m) iz jednačine (3.6) je omogućio njihovo pobuđivanje. Međutim, ovaj model je samo aproksimacija i što su rupe veće, to je pozicija GPP pobuđenih u fišnetu više pomenjena u odnosu na njihove pozicije u petofaznoj strukturi. Zato je potrebna drugačija nomenklatura.

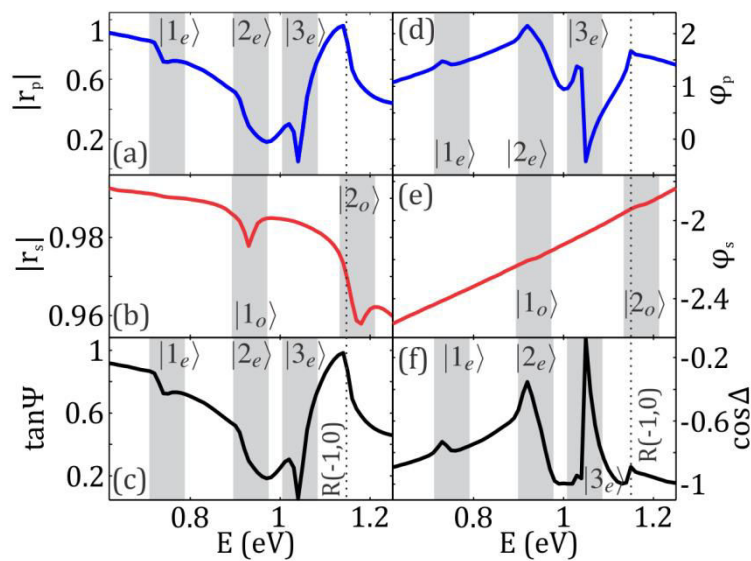
U fišnet nanostrukture postoje dve ravni refleksione simetrije, ovde xz - i yz -ravan koje su ujedno i upadne ravni u kojima su vršena elipsometrijska merenja. Simetrija upadnog ravanskog talasa koji pobuđuje GPP, poklapa se sa simetrijom pobuđenog GPP. U slučaju kada komponenta upadnog električnog polja paralelna sa ravni fišneta leži u upadnoj ravni, tj. u p-polarizaciji, pobuđuju se parni modovi, označeni indeksom „e“ (engl. *even*). Kada je ista komponenta električnog polja normalna na upadnu ravan, onda se pobuđuju neparni modovi, označeni indeksom „o“ (engl. *odd*). Tako da modove pobuđene u slučaju kada je upadna xz -ravan, a talas p-polarizovan označavamo sa $|1_e\rangle, |2_e\rangle, |3_e\rangle$ itd, dok u s-polarizaciji imamo $|1_o\rangle, |2_o\rangle, |3_o\rangle$ itd. To isto važi i za yz -upadnu ravan.



Slika 3.6: (a) Upadna xz -ravan i (b) yz -ravan.

3.5 Elipsometrija pravougaonih fišnet struktura

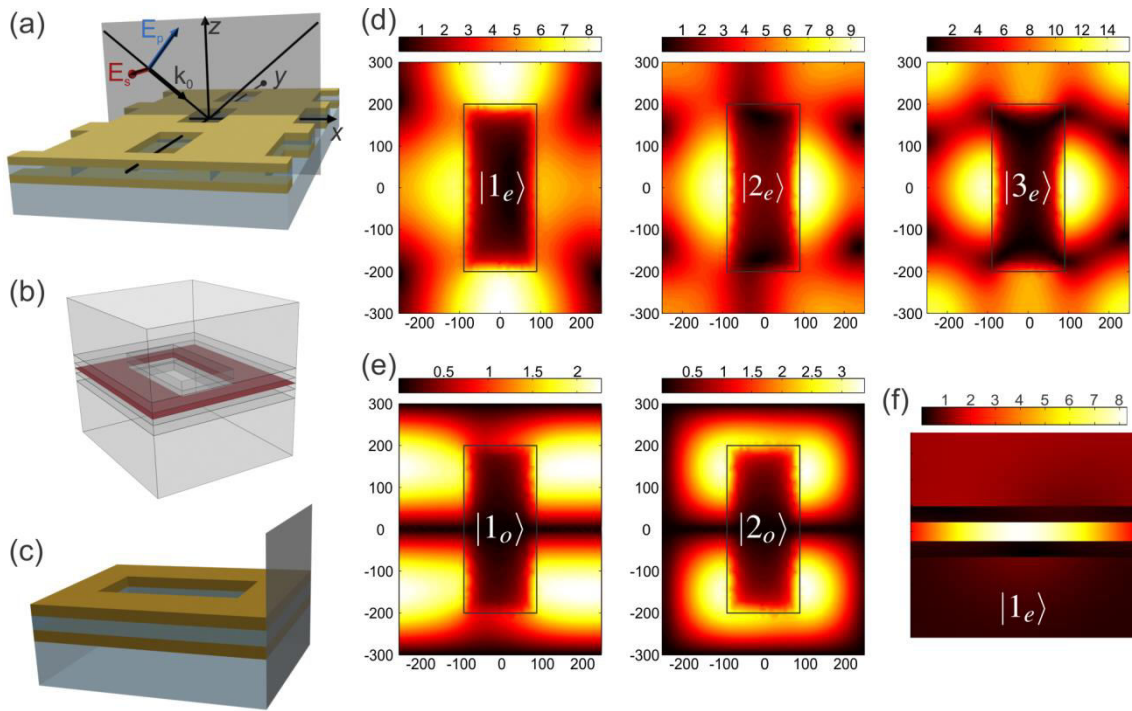
S obzirom da se elipsometrijska merenja gotovo uvek vrše pri kosom upadnom uglu, analiza spektara refleksije i transmisije pri normalnoj incidenciji nije dovoljna. Zato smo analizirali izračunate spektre kompleksnih koeficijenata refleksije pri upadnom uglu od 45° u xz -upadnoj ravni za dve različite polarizacije i uporedili sa izračunatim elipsometrijskim spektrima (sl. 3.7).



Slika 3.7: Apsolutna vrednost kompleksnog koeficijenta refleksije u (a) p-polarizaciji, (b) s-polarizaciji za xz -upadnu ravan. Faze kompleksnog koeficijenta refleksije u (d) p-polarizaciji i (e) s-polarizaciji. (c) i (f) Elipsometrijski parametri.

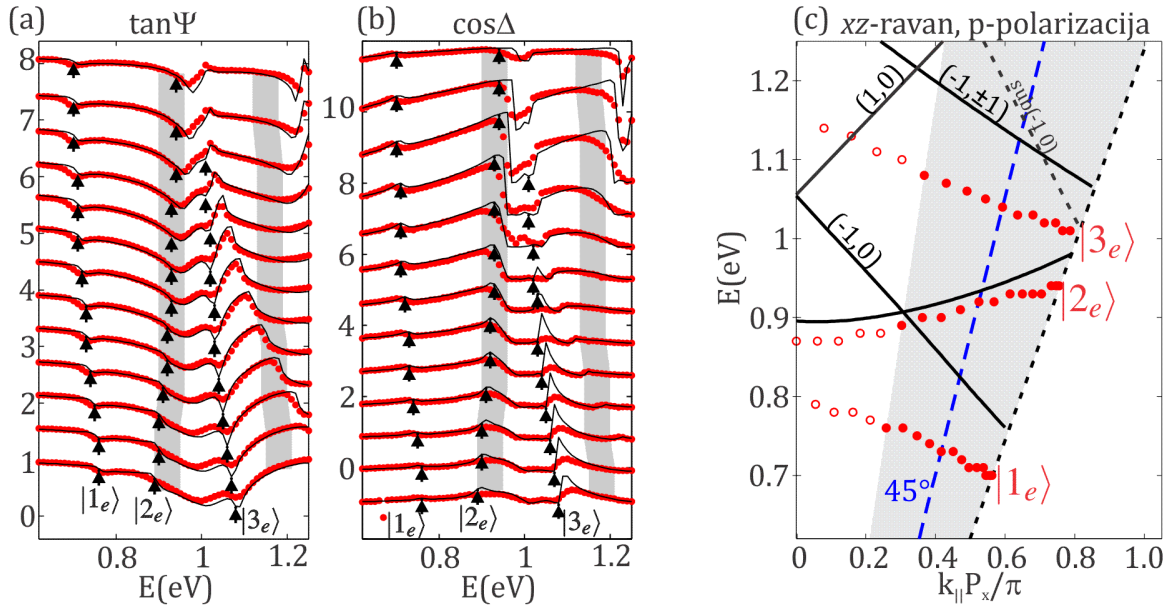
Analogno slučaju koeficijenata refleksije pri normalno incidenciji, postoje određene strukture u spektru koje potencijalno odgovaraju pobuđivanju GPP, što potvrđuju prostorne raspodele polja na tim rezonancama. Konkretno, prostorne raspodele z -komponente amplitude električnog polja $|E_z|$ izražene u odnosu na upadno polje $|E_0|$, dakle $|E_z|/|E_0|$ na GPP rezonantnim učestanostima za xz -upadnu ravan pri upadnom uglu od 45° prikazane su na sl. 3.8. Raspodele polja su računane u horizontalnoj ravni koja se nalazi na sredini visine dielektričnog sloja (sl. 3.8(b)). Raspodela polja za parne modove koji se pobuđuju pri p-polarizaciji,

dakle $|1_e\rangle$ na 0.73 eV, $|2_e\rangle$ na 0.92 eV i $|3_e\rangle$ na 1.04 eV, prikazane su na sl. 3.8(d). Neparni modovi koji se pobuđuju u s-polarizaciji, dakle $|1_o\rangle$ na 0.93 eV i $|2_o\rangle$ na 1.16 eV su prikazani na sl. 3.8(e). Da bismo pokazali da su ovi modovi jako konfinirani, prikazali smo i raspodelu polja za $|1_e\rangle$ mod (sl. 3.8(f)) po poprečnom preseku definisanom na sl. 3.8(c) i može zaključiti da je polje na GPP rezonantnim učestanostima jako konfinirano u središnjem sloju, te da je zaista pobuđen GPP.



Slika 3.8: (a) xz -upadna ravan. (b) Horizontalna presečna ravan u kojoj je prikazana raspodela $|E_z|/|E_0|$ prikazana u (d) za parne modove i (e) za neparne modove. (c) Vertikalna presečna ravan u kojoj je prikazana raspodela $|E_z|/|E_0|$ za rezonancu $|1_e\rangle$ prikazana na (f). Upadni ugao na kom su računane raspodele polja je 45° .

Vratimo se na elipsometrijske spektre prikazane na sl. 3.7. Spektar $\tan\Psi$ jako liči na spektar $|r_p|$, što i nije neočekivano jer je $\tan\Psi = |r_p|/|r_s|$, a sve vrednosti spektra $|r_s|$ su vrlo blizu 1. To navodi na zaključak da su GPP modovi koji se vide u elipsometrijskim spektrima za upadnu xz -ravan u stvari modovi koji se vide u p-polarizaciji.

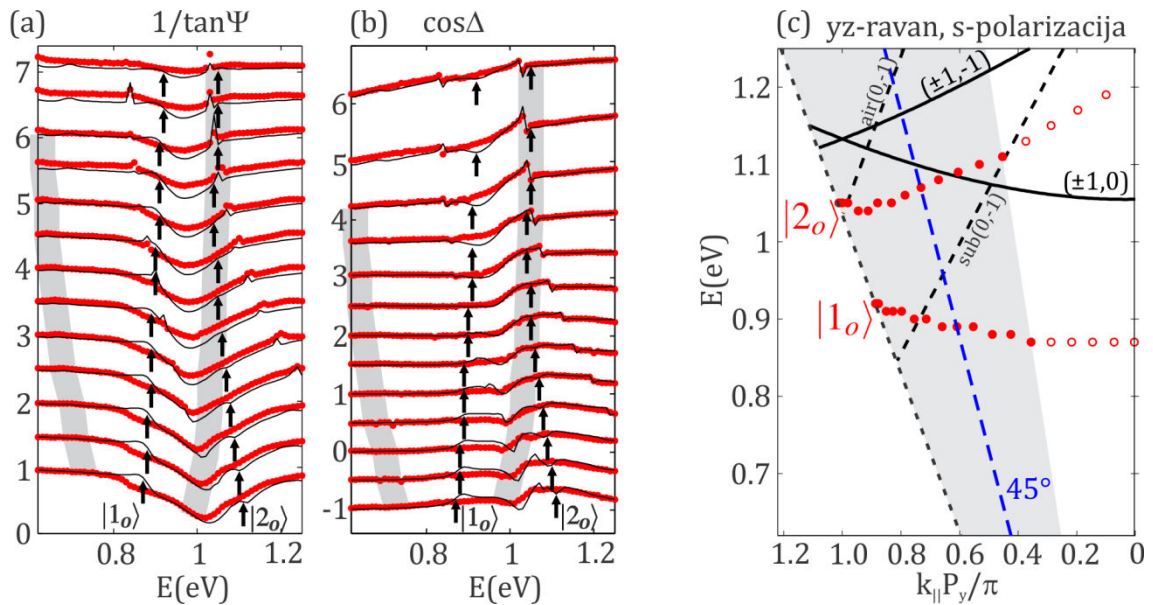


Slika 3.9: (a) $\tan \Psi$ i (b) $\cos \Delta$, elipsometrijski spektri za upadnu xz-ravan izmereni (crveni kružići) i simulirani (pune linije), pri čemu strelice označavaju strukture u spektru koje odgovaraju GPP. (c) Mapa disperzije za GPP pobuđene u fišnet nanostrukтури i to merenja i simulacije (puni kružići, siva zona) i simulacije (prazni kružići). Sva merenja su sprovedena na SOPRA GS5 spektroskopskom elipsometru koji se nalazi u Institutu za fiziku u Beogradu.

Na sl. 3.9(a-b), dati su elipsometrijski spektri fišnet nanostruktura za upadnu xz-ravan i za upadne uglove θ , počev od 25° do 85° sa korakom od 5° , pri čemu su uzastopni spektri $\tan \Psi$ i $\cos \Delta$ vertikalno izmešteni za po 0.6 i 0.9, respektivno. Pune linije označavaju simulirane elipsometrijske spektre, dok kružići označavaju eksperimentalne podatke. Uočljivo je dobro slaganje između simulacija i eksperimenta, što znači da su korišćeni odgovarajući parametri u simulacijama, kao i da su strukture dobijene NIM-NIL tehnologijom izuzetno kvalitetne. Strelice pokazuju pozicije u spektru koje odgovaraju pobuđivanju GPP i one su vidljive i u $\tan \Psi$ i u $\cos \Delta$. Pobuđeni GPP u fišnet nanostrukture obeleženi su sa $|1_e\rangle$, $|2_e\rangle$ i $|3_e\rangle$ i vidljivi su kako u elipsometrijskim, tako i u refleksionim spektrima za p-polarizaciju, što je diskutovano ranije (sl. 3.7(a-f)). Mapa disperzija GPP za xz-upadnu ravan u p-polarizaciji, data je na sl. 3.9(c). Crnim punim linijama su

označene disperzije GPP za slučaj petofazne strukture bez rupa dobijenih modelom iz Poglavlja 3.3. Disperzione krive GPP u fišnet nanostrukture značajno odstupaju od disperzija u petofaznoj strukturi, pomerene su ka nižim učestanostima i imaju drugačiji, blaži nagib. Razlog za to su upravo izbušene rupe, na kojima dolazi do rasejanja GPP. Plavom isprekidanom linijom je izdvojen ugao od 45° , a refleksioni spektri za obe polarizacije, kao i elipsometrijski spektar pri ovom uglu incidencije su već diskutovani i prikazani na sl. 3.7(a-f). Crnom isprekidanom linijom je prikazana disperzija Rejljeve anomalije koja se javlja na razdvojnoj površi između supstrata i rupičaste rešetke, a vide se blago i izračunatim i izmerenim spektrima.

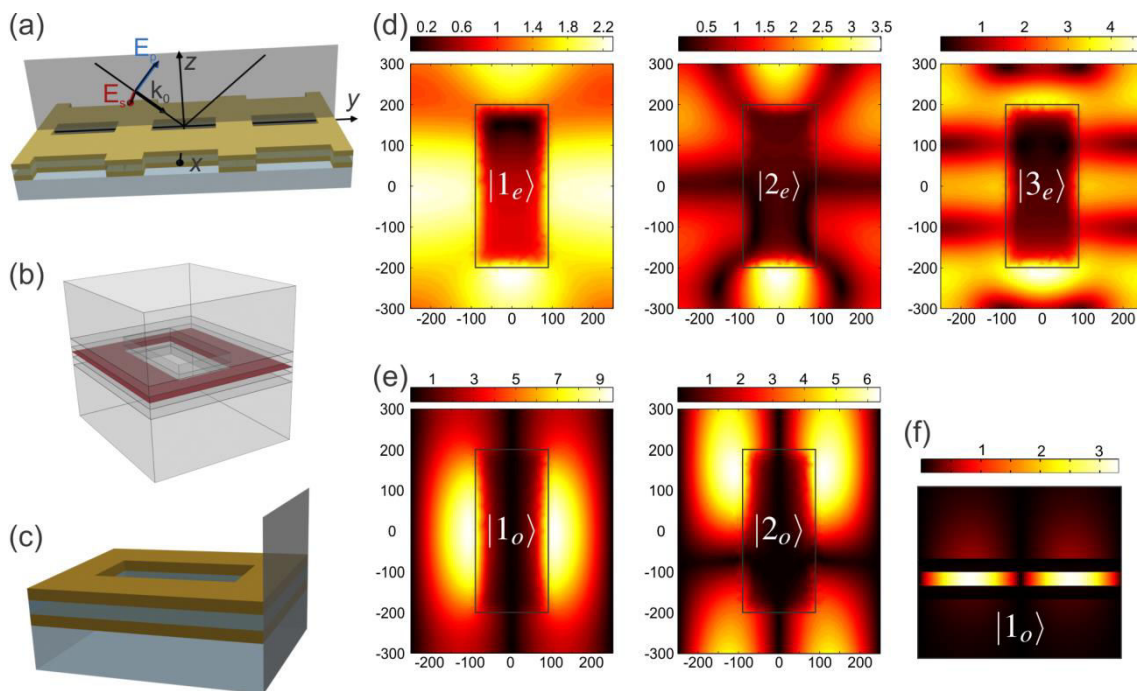
Ista analiza koja urađena za elipsometrijski odziv za upadnu xz -ravan, urađena je i za yz -ravan. Na sl. 3.10(a-b), dati su elipsometrijski spektri fišnet nanostrukture za upadnu yz -ravan i za upadne uglove θ , opet za uglove od 25° do



Slika 3.10: (a) $1/\tan\Psi$ i (b) $\cos\Delta$, elipsometrijski spektri za upadnu yz -ravan izmereni (crveni kružići) i simulirani (pune linije), pri čemu strelice označavaju strukture u spektru koje odgovaraju GPP. (c) Mapa disperzije za GPP pobuđene u fišnet nanostrukture i to merenja i simulacije (puni kružići, siva zona) i simulacije (prazni kružići). Sva merenja su sprovedena na SOPRA GS5 spektroskopskom elipsometru koji se nalazi u Institutu za fiziku u Beogradu.

85° sa korakom od 5°, pri čemu su spektri $1/\tan \Psi$ i $\cos \Delta$ pomereni vertikalno za po 0.5. Pobuđeni GPP koji se mogu videti u elipsometrijskim spektrima obeleženi su sa $|1_o\rangle$ i $|2_o\rangle$, jer se pobuđuju u s-polarizaciji (otuda i oznaka „o“). Sada je koeficijent refleksije u p-polarizaciji vrlo blizak 1. Prikazana je i mapa disperzija za GPP u fišnet nanostrukture. Punim kružićima su obeleženi oni podaci koji se mogu dobiti iz merenja i simulacija, dok su praznim kružićima obeleženi oni delovi disperzija koji su dobijeni samo iz simulacija. Ponovo je uočljivo veliko odstupanje disperzija GPP u fišnet strukturama i glatkom petofaznom modelu.

Odgovarajuća prostorna raspodela polja $|E_z|/|E_0|$ za yz-upadnu ravan pri upadnom uglu od 45° prikazana je na sl. 3.11. Za parne modove koji se pobuđuju pri p-polarizovanoj upadnoj svetlosti, dakle $|1_e\rangle$ na 0.67 eV, $|2_e\rangle$ na 1.03 eV i $|3_e\rangle$



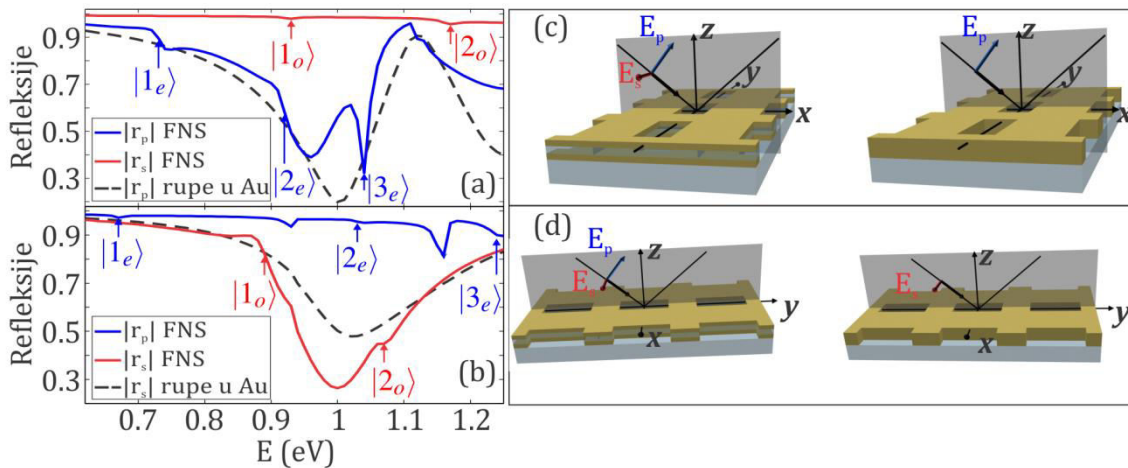
Slika 3.11: (a) yz-upadna ravan. (b) Horizontalna presečna ravan u kojoj je prikazana raspodela $|E_z|/|E_0|$ prikazana u (d) za parne modove i (e) za neparne modove. (c) Vertikalna presečna ravan u kojoj je prikazana raspodela $|E_z|/|E_0|$ za rezonancu $|1_o\rangle$ rezonancu prikazana na (f). Upadni ugao na kom su računate rezonance je 45°.

na 1.24 eV, raspodele polja su date na sl. 3.11(d). U slučaju s-polarizovane upadne svetlosti, raspodele polja za $|1_o\rangle$ na 0.89 eV i $|2_o\rangle$ na 1.06 eV su prikazani na sl. 3.11(e). Da bismo pokazali da su pobuđeni modovi zaista GPP, prikazali smo i raspodelu polja za $|1_o\rangle$ mod (sl. 3.11(f)) po poprečnom preseku definisanom na sl. 3.8(c).

Sumirano, u elipsometrijskim spektrima za xz -upadnu ravan uočljivije su pozicije rezonantnih učestanosti GPP koje odgovaraju p-polarizaciji, dok su za yz -upadnu ravan uočljivije rezonance GPP pobuđene u s-polarizaciji. U oba slučaja, GPP rezonance su jače izražene kada je električno polje orijentisano duž kraće ivice pravougaone rešetke.

3.6 Izuzetna optička transmisija

Spektri refleksije za p- i s-polarizaciju za obe upadne ravni, pri upadnom uglu od 45° , dati su na sl. 3.12(a,b), dok su odgovarajuće konfiguracije upadnog polja date su na sl. 3.12(c,d). Kada je upadna xz -ravan, apsolutna vrednost kompleksnog koeficijenta refleksije u p-polarizaciji ($|r_p|$) se daleko više menja nego koeficijent refleksije u s-polarizaciji ($|r_s|$) koji je vrlo blizu 1, pa je za očekivati da njihov količnik $\tan \Psi = |r_p|/|r_s| \sim |r_p|$. Slično važi i za upadnu yz -ravan, pri čemu je u tom slučaju $1/\tan \Psi = |r_s|/|r_p| \sim |r_s|$. U oba slučaja, za xz -ravan i p-polarizaciju, odnosno za yz -ravan i s-polarizaciju, postoji jako izraženo udubljenje, širine oko 0.2 eV, sa minimumom u blizini 1 eV. Istovetno široko udubljenje se može uočiti i u izračunatim spektrima refleksije izbušene zlatne filmove na supstratu od stakla, za upadnu xz -ravan u p-polarizaciji i za yz -ravni u s-polarizaciji. Debljina posmatranih zlatnih filmova je $2t_{Au} + t_{SiO_2}$. Na sl. 3.12(a,b), spektri refleksije za izbušeni metalni film su prikazani crnim isprekidanim linijama. U spektrima



Slika 3.12: Apsolutne vrednosti koeficijenta refleksije $|r_p|$ (plava linija) i $|r_s|$ (crvena linija) i (a) $|r_p|$ za upadnu xz -ravan, a (b) $|r_s|$ za upadnu yz -ravan (crna isprekidana linija) za slučaj 2D-periodično izbušenih rupa u metalnom filmu. (c) Upadna xz -ravan i (d) yz -ravan.

transmisije koji nisu prikazani ovde, u opsegu gde postoji jako izraženo udubljenje u refleksiji javlja se pojačana transmisija, slično kao što se može primetiti na sl. 3.4(b) za normalnu incidenciju. Ova pojava je poznata kao izuzetna optička transmisija ili EOT (engl. *Extraordinary Optical Transmission*) [53]. EOT karakteriše pojačana transmisija svetlosti kroz otvor manji od talasne dužine upadnog EM zračenja u neprozirnom, metalnom filmu koji je periodično izbušen rupama.

EOT predstavlja optički fenomen u kom neproziran film koji sadrži podtalasne (manje od talasne dužine upadne svetlosti) otvore transmituje više svetlosti nego što bi se očekivalo na osnovu klasične teorije o prolasku svetlosti kroz pojedinačne male otvore koje je opisao Bete (nem. Bethe) [54]. Naime, on je u svom izvođenju idealizovao strukturu i posmatrao je kao beskonačno tanak savršeni provodnik, sa kružnim rupama. Na osnovu tih pretpostavki, došao je do izraza za efikasnost transmisije η_B (normalizovano na površinu rupe) $\eta_B = 64(kr)^4/27\pi^2$, gde je $k = 2\pi/\lambda$ talasni vektor upadne svetlosti, λ njena talasna dužina, a r poluprečnik kružnog otvora. Ovaj izraz navodi na zaključak da bi transmisija trebalo da opada monotono sa λ za talasne dužine veće od r . Ipak, kod

struktuiranih metalnih filmova to nije slučaj. Izbušeni metalni film više nije isključivo ekran koji blokira svetlost, već na rezonantnim učestanostima SPPa postaje medijum koji potpomaže transmisiju.

Efekat EOT je otkriven pri proučavanju transmisije kroz 2D mrežu podtalasnih rupa izbušenih u metalnim filmovima [53,55]. Kako su filmovi bili optički debeli, EM talasi su mogli samo da tuneluju kroz rupe. Pokazalo se da je za neke talasne dužine, transmisija normalizovana na površinu rupe, prevazilazila 1. Na ovim talasnim dužinama, periodično izbušene rupe u metalnom filmu transmituju više svetlosti nego velika, makroskopska rupa čija je dimenzija jednaka zbiru svih malih rupa.

Postoji više objašnjenja izuzetne transmisije kroz kružnu rupu [56,57] i oni uglavnom navode na to da ove rezonance potiču od pobuđivanja lokalizovanog površinskog plazmona na ivicama rupe. Za razliku od rupe kružnog oblika, kod pravougaonih rupa postoji i zavisnost od polarizacije upadne svetlosti [55,58]. Neka je komponenta upadnog polja paralelna sa ravni filma sa pravougaonim rupama označena sa $E_{||}^{inc}$. Lokalizovane rezonance rupe za slučaj kada je $E_{||}^{inc}$ paralelna sa kraćom ivicom pravougaonika se javljaju na nižim učestanosti nego u slučaju kada je $E_{||}^{inc}$ paralelna sa dužom ivicom pravougaonika.

U slučaju periodično izbušenih rupa u metalnom filmu, pored pojedinačnih efekata koji se vezuju za same rupe, mora se uzeti u obzir i njihov kolektivni efekat, jer do izražaja dolazi difrakcija. Površinski EM modovi sa obe strane filma spregnuti su kroz evanescentna polja unutar rupe, a rezultujući mod koji se javlja usled sprezanja doprinosi maksimumu u transmisiji. U metalnim filmovima, ovi površinski modovi su SPP na strukturiranoj površini [59]. Fišnet nanostruktura se može posmatrati kao izbušeni film u kom su otvoreni dodatni kanal rasejanja svetlosti u dielektrik, a to su GPP [60]. Dakle, EOT je veoma složena pojava koja nastaje usled postojanja hibridizovanih modova u 2D periodično izbušenim filmovima ali i fišnet nanostrukturama. Ovi hibridizovani modovi su kombinacija lokalizovane rezonance u rupi, površinskih plazmona i Rejljevih anomalija.

Kada se uporede odzivi za tanak metalni film i fišnet nanostrukture, razlike u spektrima predstavljaju pobuđeni GPP modovi. Oni su vidljiviji, a pojačanje lokalnih polja veće za polarizaciju u kojoj postoji EOT, nego u polarizaciji u kojoj je EOT daleko od GPP rezonanci. To navodi na zaključak da je upravo EOT mehanizam odgovoran za pojačano pobuđivanje GPP, jer ako je jača transmisija kroz strukturu, to onda mora biti jače i sprezanje upadnog EM zračenja sa GPP.

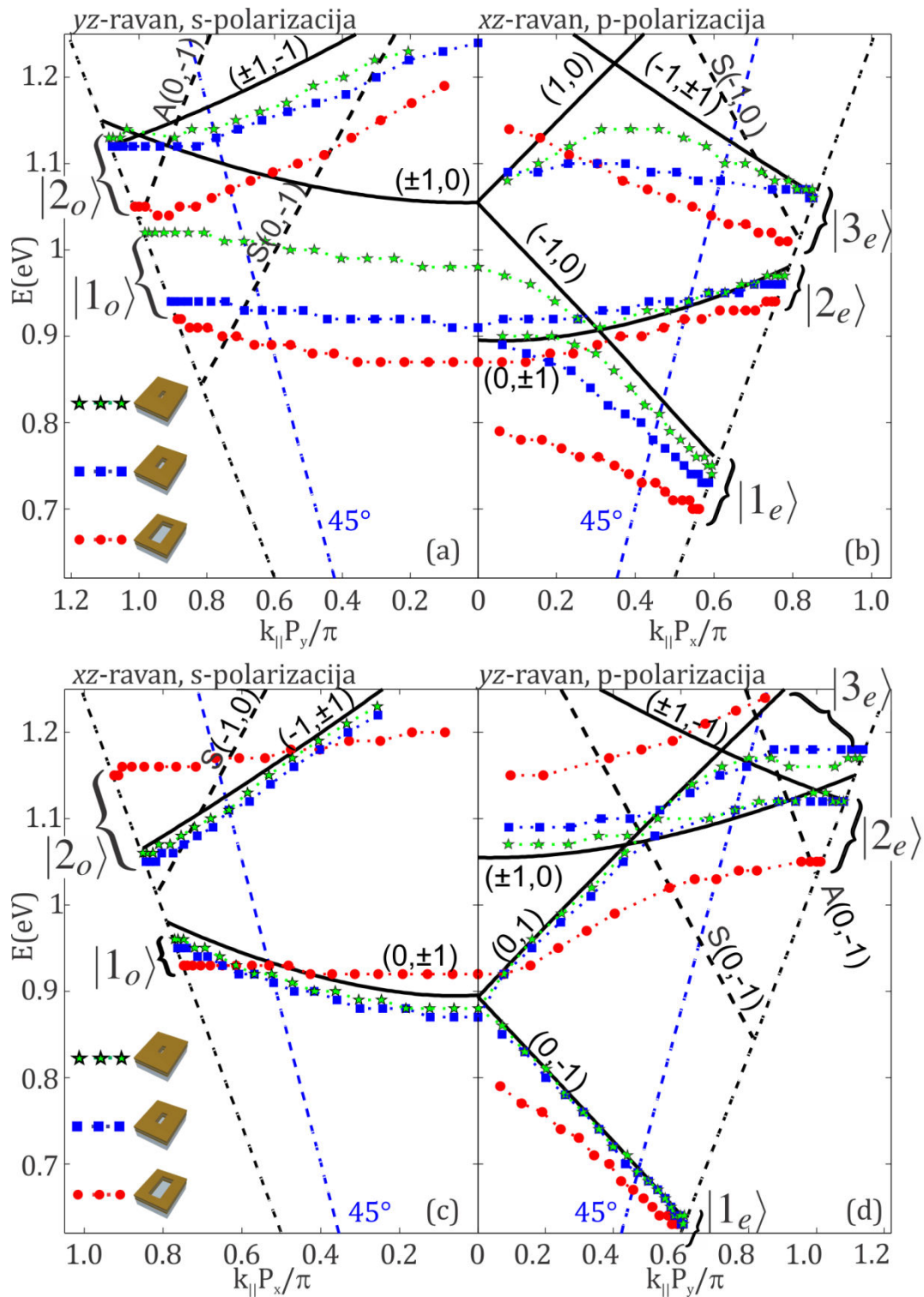
Da bismo proverili da li je samo lokalizovani mod rupe odgovaran za jače sprezanje upadnog zračenja sa GPP, numerički smo posmatrali fišnet nanostrukture koje imaju iste periode kao i već pomenute fišnet nanostrukture, ali su dimenzije rupa promenjene. Nove dimenzije odabrane su tako da je zadržan odnos širina/dužina, dok je svaka od te dve dimenzije smanjena dva, odnosno tri puta. Na taj način, rezonanca rupe je pomeren van energetskog opsega gde se javljaju GPP, pa lokalizovani mod rupe više ne učestvuje u sprezanju GPP sa upadnim EM zračenjem.

3.7 Zonska struktura za GPP

Mape disperzije za GPP, tj. pozicije rezonantnih učestanosti u zavisnosti od komponente upadnog talasnog vektora u ravni, prikazane su na sl. 3.13. Posmatrane su dve upadne ravni, (xz - i yz -) i obe polarizacije za svaku. Analizirane su disperzije GPP za tri različite dimenzije rupe: $180 \times 400 \text{ nm}^2$ (crveni kružići), $90 \times 200 \text{ nm}^2$ (plavi kvadratići) i $60 \times 133.3 \text{ nm}^2$ (zelene zvezdice). Crnim isprekidanim linijama označene su Rejljeve anomalije kao $A(m, n)$ i $S(m, n)$ u zavisnosti od toga da li se javljaju na vazduh(ambijent)/struktura ili supstrat/struktura interfejsu, respektivno. Pored disperzija pobuđenih GPP u fišnet strukturama, crnim punim linijama ucrtane su i disperzije GPP u glatkoj strukturi (sl. 3.3) savijene u prvu Brillouinovu (fran. Brillouin) zonu [61,50]. Slaganje između disperzija GPP u fišnet i glatkoj strukturi je bolje kada su rupe manje, što je i za očekivati s obzirom na to da je perturbacija GPP za glatku

strukturu tada najmanja. Za slučajeve kada je vektor upadnog električnog polja paralelan sa dužom stranicom rupe (sl. 3.13(c-d)), disperzije GPP za fišnet nanostrukture od petofaznog modela čak i za velike rupe se prilično dobro slažu sa disperzijama u glatkoj strukturi. Međutim, u druga dva slučaja, kada je vektor upadnog električnog polja paralelan sa kraćom stranicom rupe, (sl. 3.13(a-b)), odstupanje čak i za najmanje rupe više nije zanemarljivo.

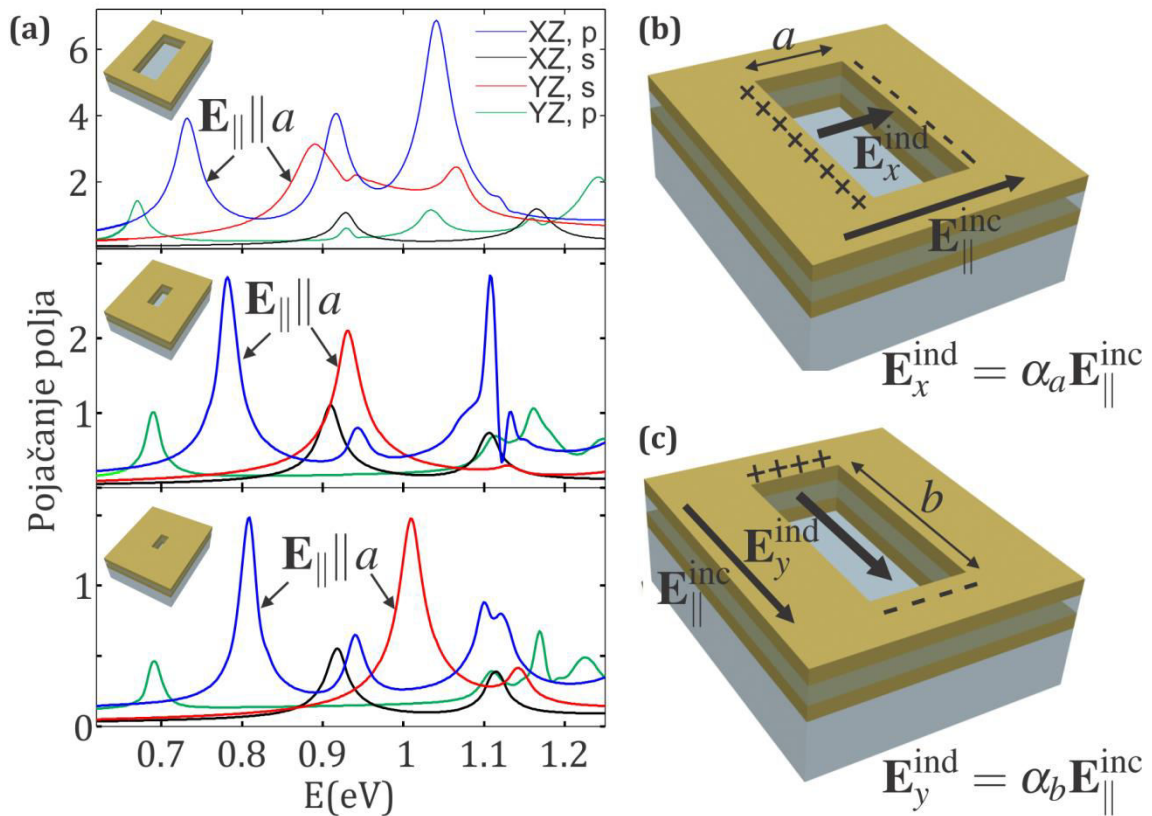
Kada se posmatraju disperzije fišnet GPP u slučaju veoma malih rupa i kada je $E_{||}^{inc}$ paralelno sa dužom ivicom (sl. 3.13(c-d)), one su jako bliske savijenim disperzijama GPP u glatkoj petofaznoj strukturi. Tada disperzije GPP ne prate samo jednu određenu disperziju savijenih GPP, već se javlja antikrosing (engl. *anticrossing*), odnosno prelivanje jednog moda u drugi. Tako na primer, disperzija GPP $|2_e\rangle$ u slučaju *yz*-upadne ravni u *p*-polarizaciji (sl. 3.13(d)) prvo prati disperziju (0,1) GPP, a zatim na oko 1.07 eV počinje da prati disperziju ($\pm 1,0$) GPP, da bi na oko 1.12 eV pratila ($\pm 1, -1$) GPP. Prema tome, GPP modove u fišnetu nije pogodno označiti na isti način na koji se označavaju GPP u glatkoj petofaznoj strukturi. Kada je perturbacija GPP u fišnetu veća, tj. u slučajevima prikazanim na sl. 3.13(a-b), tada situacija postaje još složenija pa je gotovo nemoguće koristiti ovu analogiju.



Slika 3.13: (a) Mape disperzija GPP za različite veličine rupa za yz-ravan i s-polarizaciju, (b) xz-ravan i p-polarizaciju, (c) xz-ravan i s-polarizaciju i (d) yz-ravan i p-polarizaciju. Disperzije su računane za dimenzije rupa: $180 \times 400 \text{ nm}^2$ (crveni kružići), $90 \times 200 \text{ nm}^2$ (plavi kvadratići) i $60 \times 133.3 \text{ nm}^2$ (zelene zvezdice).

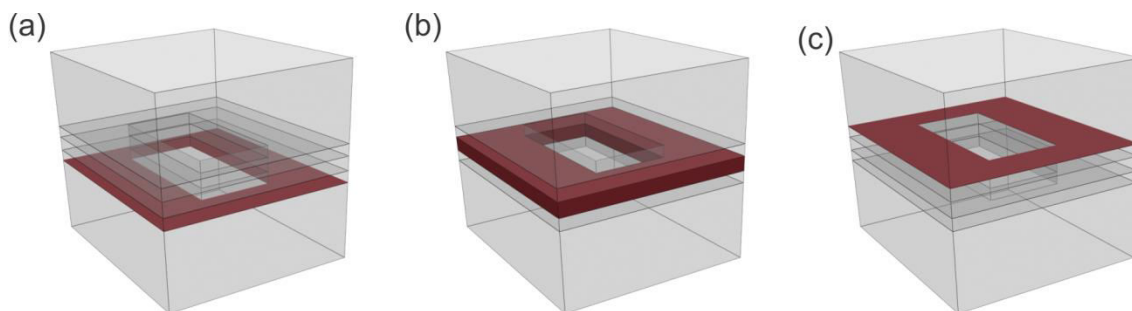
3.8 Pojačanje polja u dielektričnom sloju

Jačina sprezanja upadnog zračenja sa GPP može se posmatrati i sa stanovišta pojačanja električnog polja unutar dielektričnog sloja. Na sl. 3.14(a) data su pojačanja polja za sve tri dimenzije rupa pri upadnom uglu od 45° . U slučaju kada je električno polje polarizovano duž kraće ivice rupe, dakle za xz -upadnu ravan i p -polarizaciju, odnosno za yz -upadnu ravan i s -polarizaciju pojačanje polja na rezonantnim učestanostima nekoliko puta veće nego u druga dva slučaja, bez obzira na veličinu rupe.



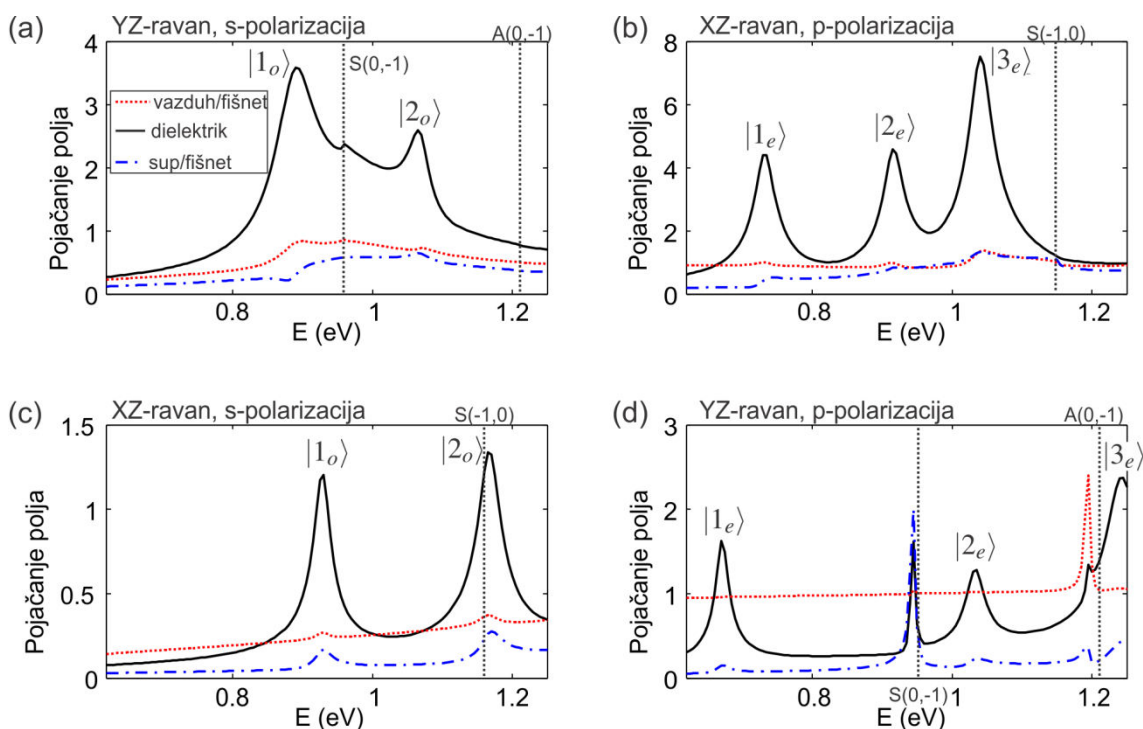
Slika 3.14: (a) Spektri pojačanja polja u dielektričnom sloju pri upadnom uglu od 45° za tri različite veličine rupe. Polarizacija rupe duž njene (b) kraće i (c) duže stranice.

Dalja potvrda hipoteze da određena usrednjena pojačanja polja u dielektričnom sloju zaista odgovaraju pobuđivanju GPP, a nisu prevashodno rezultat pobuđivanja nekog drugog moda fišneta, dobija se iz uporedne analize pojačanja polja u dielektriku sa pojačanjem polja na fišnet/vazduh i fišnet/staklo interfejsima. Mesta gde su računata ova usrednjena pojačanja polja prikazane su na sl. 3.15.



Slika 3.15: Crvenom bojom su osenčane pozicije gde su računata srednja pojačanja polja: (a) po razdvojnoj površini supstrat/fišnet, (b) po zapremini središnjeg dielektričnog sloja i (c) po razdvojnoj površini vazduh/fišnet.

Usrednjena pojačanja polja na ove tri pozicije su računata za obe upadne ravni (xz - i yz - upadnu ravan), kao i za obe polarizacije, pri upadnom uglu od 45° i prikazana su na sl. 3.16. Pozicije vrhova u spektru pojačanja polja u središnjem sloju odgovaraju pobuđivanju GPP. Ove pozicije su identifikovane i označene u spektrima sa $|1_e\rangle$, $|2_e\rangle$, $|3_e\rangle$, $|1_o\rangle$ i $|2_o\rangle$. Isprekidane vertikalne linije odgovaraju spektralnoj poziciji Rejljevih anomalija koje se javljaju na razdvojnoj površi vazduh/fišnet (označeni sa „A“) i supstrat/fišnet (označeni sa „S“). U slučaju kada je električno polje upadnog zraka paralelno sa kraćom ivicom rupe (sl. 3.16(a-b)), pojačanje u središnjem sloju nekoliko puta je veće nego u slučaju kada je upadno polje polarizovano paralelno dužoj ivici rupe (sl. 3.16(c-d)). Na učestanostima koje odgovaraju pobuđivanju GPP, srednje pojačanje polja u dielektriku je daleko veće nego na razdvojnim površima supstrat/fišnet i vazduh/fišnet (sl. 3.16(a-d)).



Slika 3.16: Usrednjeno pojačanje polja računato u dielektričnom sloju (crna puna linija), na površi supstrat/fišnet (plava linija tačka crta) i na površi vazduh/fišnet (crvena tačkasta linija) za (a) yz-upadnu ravan, s-polarizaciju, (b) xz-upadnu ravan, p-polarizaciju, (c) xz-upadnu ravan, s-polarizaciju i (d) yz-ravan, p-polarizaciju.

Jedino u slučaju yz-upadne ravni i p-polarizacije (sl. 3.16(d)) postoji vrh u blizini pozicije Rejljeve anomalije koji je viši od nekih GPP vrhova. Ako se vratimo na sliku disperzija SPP u petofaznom modelu (sl. 3.3) možemo primetiti da su disperzija SPP na spoljašnjim interfejsima (vazduh/fišnet i supstrat/fišnet) za energije do 1.3 eV vrlo bliske svetlosnim linijama (u vazduhu i supstratu, respektivno), samo blago crveno pomerene. U opsegu u kom su vršena merenja, očekuje se pobuđivanje samo najnižih spoljašnjih SPP. U slučaju xz-upadne ravni, očekuje se samo spoljašnji $(-1,0)$ SPP na supstrat/fišnet površi, dok u slučaju yz-upadne ravni, očekuje se samo $(0,-1)$ SPP na obe spoljašnje površi. Vrh u spektru srednjeg pojačanja polja na sl. 3.16(d) u dielektričnom sloju na 0.95 eV odgovara pobuđivanju spoljašnjeg SPP na supstrat/fišnet površi, dok manje izraženi vrh na 1.19 eV odgovara pobuđivanju spoljašnjeg SPP na vazduh/fišnet površi.

Na osnovu svih prethodnih analiza, EOT i pojačanja polja u dielektriku, dolazi se do zaključka da kada je E_{\parallel}^{inc} paralelno sa kraćom ivicom rupe, odnosno $E_{\parallel}^{inc} \parallel a$ (sl. 3.14(b)), GPP su efikasnije pobuđeni upadnim zračenjem nego u slučaju kada je $E_{\parallel}^{inc} \parallel b$ (sl. 3.14(b)). Pored toga, disperzije GPP u slučaju $E_{\parallel}^{inc} \parallel a$ više odstupaju od disperzija u petofaznom modelu bez rupa, nego kada je $E_{\parallel}^{inc} \parallel b$. Ovi efekti postoje i kod manjih rupa, kada su spektralne pozicije GPP daleko od lokalizovanih rezonanci pravougaone rupe. Drugim rečima, oba efekta postoje i kada nema rezonance rupe. Optički odziv pravougaonih rupa, dovoljno daleko od njihove rezonance, može se diskutovati pomoću kvazistatičkog modela [62]. Zgodno je da se dalje pravougaone rupe aproksimiraju eliptičnim rupama, jer za njihovu polarizabilnost postoji analitička formula, a suština se ne menja. Krenućemo od polarizabilnosti elipsoida, α_i u i -tom pravcu (i može uzeti vrednosti x, y ili z). Ona je proporcionalna sa [24]:

$$\alpha_i \propto \frac{\varepsilon_{int} - \varepsilon_{ext}}{(1 - L_i)\varepsilon_{ext} + L_i\varepsilon_{int}} \quad (3.7)$$

gde su ε_{ext} i ε_{int} dielektrične konstante spoljašnje i unutrašnje sredine, respektivno, a L_i faktor depolarizacije u i -tom pravcu definisan kao [63]:

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^{\infty} \frac{dq}{s_i^2 + q} \frac{1}{\sqrt{(q + a^2)(q + b^2)(q + c^2)}} \quad (3.8)$$

gde su a, b i c ose elipsoida, a $s_i = a, b, c$. Eliptične rupe su specijalan slučaj elipsoida, pri čemu rupa ne može biti polarizovana u z -pravcu, jer odgovara slučaju $c \rightarrow \infty$. Za faktor depolarizacije važi da je $L_a + L_b + L_c = 1$, a kod eliptičnih rupa $L_c = 0$. To znači da je faktor depolarizacije u pravcu kraće ose, u ovom slučaju u x -pravcu (na osnovu jednačine (3.8) veći od $1/2$, dok je u y -pravcu faktor depolarizacije manji od $1/2$). Dakle važi $|\alpha_a| > |\alpha_b|$, tj. polarizabilnost u pravcu paralelnom sa kraćom osom pravougaonika je veća od polarizabilnosti u pravcu paralelnom sa dužom osom.

Rupe u fišnet strukturi su posrednik preko koga se direktno pobuđuju GPP, pa je njihovo pobuđivanje srazmerno sa intenzitetom kojim se upadna svetlost

rasejava na rupama. U prvoj aproksimaciji, rasejavanje upadnog zračenja je srazmerno sa polarizabilnošću rupe duž pravca električnog polja $E_{||}^{inc}$, a pobuđivanje GPP u fišnet nanostrukture je jače kada je $E_{||}^{inc}$ paralelno sa kraćom stranicom rupe. Formiranje zonske strukture u fišnet nanostrukture se može posmatrati kao efekat koji nastaje usled rasejanja GPP glatke petofazne strukture na 2D periodično raspoređenim rupama. Očekivano je da u prvoj aproksimaciji odstupanje od slučaja bez rupa raste sa rasejanjem GPP na pojedinačnim rupama. S obzirom na to da je vektor električnog polja GPP paralelan sa $E_{||}^{inc}$, u slučaju kada je $E_{||}^{inc} \parallel a$, rasejanje GPP je veće nego kada je $E_{||}^{inc} \parallel b$, tako da je odstupanje disperzija za GPP u fišnet nanostrukture od slučaja bez rupa veće u slučaju kada je $E_{||}^{inc} \parallel a$.

3.9 Zaključak

U ovom poglavlju je pokazano da pobuđivanje GPP u jako tankoj troslojnoj fišnet strukturi umnogome zavisi od polarizacije upadnog zračenja. Njihovo pobuđivanje je efikasnije kada je komponenta upadnog električnog polja u ravni fišneta orijentisana u pravcu kraće ivice rupe. Kombinovanjem eksperimentalnih i numeričkih rezultata, došli smo do zaključka da je i odstupanje disperzija GPP u fišnetu od onih u glatkoj strukturi veće kada je $E_{||}^{inc} \parallel a$, nego kada je $E_{||}^{inc} \parallel b$. Prve analize su upućivale da je razlog za to EOT mehanizam nastao usled pobuđene lokalizovane rezonance rupe. Smanjivanjem dimenzija rupe, a samim tim i pomeranjem lokalizovane rezonance daleko od GPP, pokazano je da pored EOT, na GPP utiču i kvazistatičke polarizabilnosti pojedinačnih rupa.

Poglavlje 4

Spektroskopska elipsometrija zlatnih prekinutih prstenova u infracrvenom delu spektra

4.1 Uvod

U ovom poglavlju će biti prikazana spektroskopska elipsometrija 2D periodično poređanih zlatnih prekinutih prstenova (engl. *Split Ring Resonators* – SRR) u srednjem infracrvenom delu spektra. SRR strukture su postale naročito interesantne kada su predložene kao gradivni elementi za veštačke materijale sa negativnim indeksom prelamanja [64]. Ideja je bila sledeća: komponenta magnetskog polja upravna na ravan u kojoj leže SRR indukovala bi struju u metalu koja bi, u zavisnosti od rezonantnih osobina SRR, stvarala magnetsko polje koje može da podrži ili se suprotstavi upadnom magnetskom polju. Postavljanjem SRR u 2D periodičnu rešetku dolazi do kolektivnog odziva rezonatora na magnetsku pobudu, pa se dovoljno daleko od strukture njihov odziv može posmatrati kroz efektivnu permeabilnost. Naročito su interesantne one učestanosti na kojima efektivna permeabilnost postaje negativna, jer bi se tada SRR mogli koristiti kao elementi za dobijanje negativnog indeksa prelamanja [64].

SRR su pre svega plazmonske nanostrukture kod kojih se pri interakciji sa elektromagnetskim poljem mogu pobuditi lokalizovani površinski plazmoni [65,66,67]. S obzirom na geometriju SRR, mogu se posmatrati kao savijene nanožice koje imaju svoje karakteristične rezonance. Ove rezonance se mogu opisati i kao stojeći plazmonski talasi, pa u zavisnosti od broja čvorova koji se

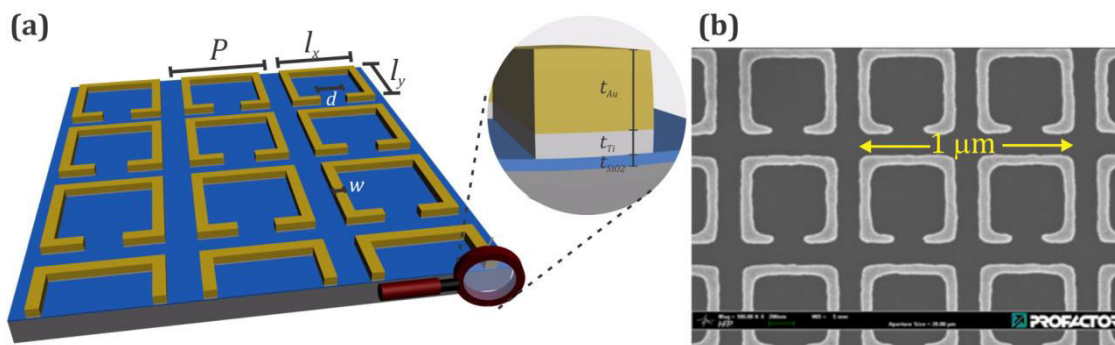
javljaju u raspodeli polja/gustine struje pobuđuje se osnovna rezonanca, kao i rezonance višeg reda, što zavisi od veličine SRR [68].

Pozicije rezonanci SRR se eksperimentalno mogu odrediti na osnovu spektara refleksije i transmisije kako pri normalnoj, tako pri kosoj incidenciji [69,70,71,72,73]. Međutim, ove tehnike daju samo informaciju o amplitudi reflektovanog odnosno transmitovanog talasa, dok se faze talasa ne mogu tako lako izmeriti, pogotovo na višim učestanostima [69]. Spektroskopska elipsometrija inherentno meri razliku faza za dve polarizacije, kako na nižim tako i na višim učestanostima. Zbog toga se čini kao dobar kandidat za karakterizaciju plazmonske nanostrukture kao što su SRR [74], što je i potvrdilo i naše istraživanje [75,76].

4.2 Parametri strukture

Na sl. 4.1(a) dat je šematski prikaz SRR strukture korišćene u istraživanju, dok je na sl. 4.1(b) data SEM slika uzorka snimljena odozgo. Perioda jedinične ćelije je $P = 1000$ nm, osnova prstenova i bočna dužina su $l_x = l_y = 790$ nm. Širina prstenova je $w = 80$ nm, dok je veličina vazdušnog procepa $d = 250$ nm. Debljina sloja zlata je $t_{Au} = 54$ nm. Supstrat je silicijum, a na njemu se nalazi prirodno narastao sloj silicijum-dioksida debljine $t_{SiO_2} = 2$ nm. Između silicijum-dioksida i zlata nalazi tanak sloj titanijuma, koji služi za bolju adheziju zlata na supstrat, a njegova debljina je $t_{Ti} = 4$ nm.

Navedeni geometrijski parametri korišćeni su pri simulacijama elipsometrijskog odziva SRR u programskim paketima RETICOLO-2D i COMSOL Multiphysics. Dielektrična funkcija zlata uzeta je iz Ref. [15], pretpostavljena dielektrična funkcija za Si je 11.9, dok su dielektrične funkcije u infracrvenoj oblasti za SiO₂ i Ti uzeti Ref. [77]. Struktura koja se izučava napravljena je NIL metodom [10].



Slika 4.1: (a) Šematski prikaz 2D periodično raspoređene SRR sa označenim geometrijskim parametrima. (b) SEM sl. površine proučavanog uzorka.

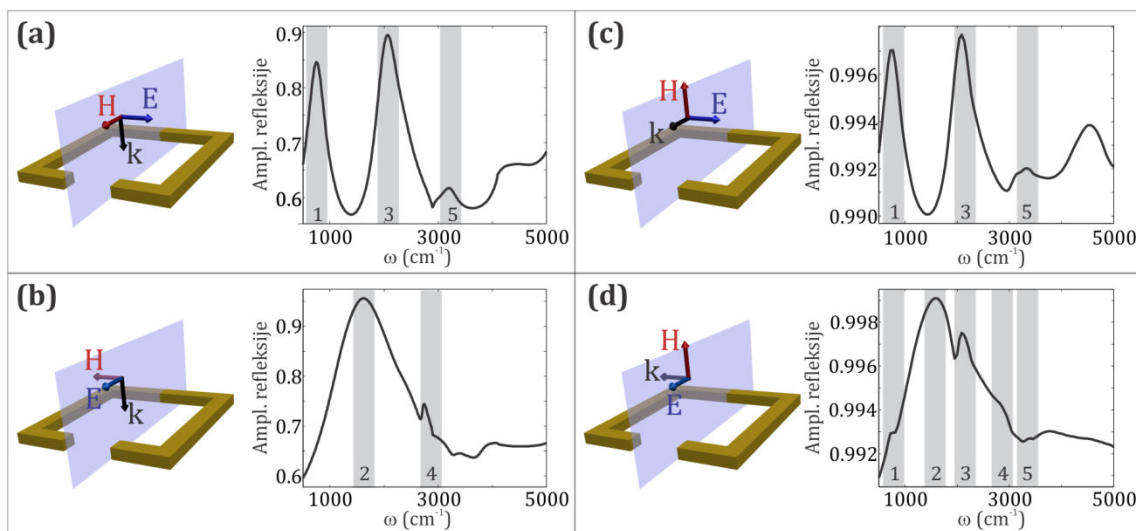
Elipsometrijska merenja sprovedena su u opsegu od 500 do 5000 cm^{-1} sa rezolucijom od 4 cm^{-1} na tri različita upadna ugla 18° , 40° i 65° . Korišćen je nekomercijalni fotometrijski lab-elipsometar u srednjem infracrvenom delu spektra konstruisan za infracrvenu liniju zračenja na sinhrotronu BESSY II, koji je spolja prikačen na Bruker Furije-transform infracrveni spektrometar. Amplituda je merena za sva tri upadna ugla, dok je apsolutnu razliku faza bilo moguće meriti samo na uglovima 40° i 65° . Proračuni i merenja su urađena za dve međusobno ortogonalne upadne ravni, pri čemu je jedna ravan ogledalske simetrije za SRR.

4.3 Specijalne konfiguracije

Elipsometrijski odziv se meri pri kosom upadnom uglu, pa je zgodno pre njegove analize proučiti specijalne slučajeve i to kada je upadni zrak upravan na ravan SRR i kada je skoro paralelan sa tom ravni. Ovde su predstavljeni numerički rezultati, pri čemu smo posmatrali SRR opisan u prethodnom poglavlju, s tim što su izostavljeni slojevi SiO_2 i Ti.

SRR imaju jednu ogledalsku ravan simetrije koja je upravna na procep SRR i osenčana je na sl. 4.2. Prema simetriji SRR, kada je vektor električnog polja upravan na ravan simetrije, mogu se pobuditi neparni modovi [78], a kada je sa

njom paralelan (kada leži u ravni simetrije), pobuđuju parni. Neparni modovi su označeni kao prvi („1“), treći („3“) i peti („5“), dok su parni modovi označeni kao drugi („2“), odnosno četvrti („4“). Kada magnetsko polje upadnog zračenja ima komponentu upravnu na ravan SRR, ono indukuje struju u SRR koja daje rezultatnu magnetizaciju u centru SRR, pa je za očekivati da pobuđeni modovi imaju asimetričnu raspodelu struje u prstenu.



Slika 4.2: Specijalne konfiguracije upadnog talasa.

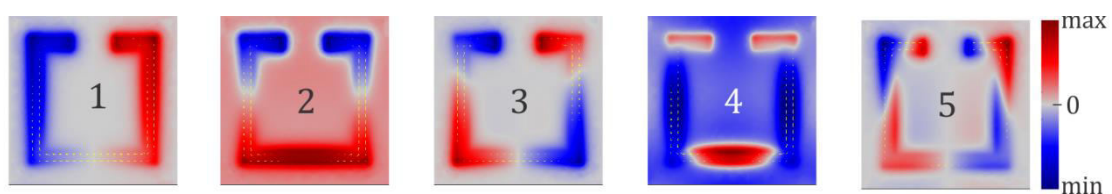
Posmatrajmo konfiguracije u kojima je upadni zrak upravan na ravan SRR (sl. 4.2(a-b)). Tada je vektor magnetnog polja paralelan sa ravni SRR, pa ne postoji rezonantni odziv na magnetsko polje. U slučaju kada je vektor električnog polja upravno na ravan simetrije (sl. 4.2(a)), mogu se uočiti neparni modovi, „1“ (750 cm⁻¹), „3“ (2100 cm⁻¹) i „5“ (3300 cm⁻¹), dok u slučaju kada je vektor električnog polja paralelan sa ravni simetrije, tj. leži u njoj (sl. 4.2(b)), očekuje se da će biti pobuđeni simetrični, odnosno parni modovi. Oni su istaknuti u spektru i označeni kao „2“ (1600 cm⁻¹) i „4“ (2750 cm⁻¹).

Posmatrajmo sada konfiguraciju u kojima je upadni zrak skoro paralelan sa ravni SRR (upadni ugao od 89°), a vektor električnog polja paralelan sa ravni SRR (sl. 4.2(c-d)). Kada je vektor električnog polja upravno na ravan simetrije (sl. 4.2(d)), interakcija između upadnog zračenja sa SRR rezultuje pobuđivanjem

neparnih modova. Vektor magnetskog polja je skoro upravan na ravan SRR, pa i on doprinosi pobuđivanju neparnih modova, tako da u spektrima možemo uočiti modove „1“, „3“ i „5“.

Kada vektor električnog polja leži u ravni simetrije i paralelan je sa ravni SRR (sl. 4.2(d)), simetrija dozvoljava pobuđivanje parnih modova „2“ i „4“. Vektor magnetskog polja je skoro upravan na ravan SRR, što dovodi do pobuđivanja neparnih modova „1“, „3“ i „5“. Ali nije samo magnetsko polje zaslužno za pobuđivanje neparnih modova. U tome učestvuje i električno polje, jer dolazi do takozvane *retardacije* [68]. Da bi se razumeo ovaj efekat, potrebno je posmatrati ravanski talas koji pada na SRR. Kada je upadni talas upravan na ravan SRR, tada je vektor električnog polja konstantan kroz čitavu 2D periodičnu strukturu SRR. Međutim, kada upadni talas pada pod uglom različitim od 0° , faza električnog polja, zajedno sa fazom talasnog vektora upadnog zračenja varira kroz strukturu. Ako se upadna ravan se ne poklapa sa ravni simetrije, onda ni polje nije simetrično u odnosu na ravan simetrije, što omogućava pobuđivanje asimetričnih modova.

U konfiguraciji kada je električno polje skoro upravno na ravan SRR, a magnetsko paralelno sa ravni SRR ne očekuju se prethodno opisane rezonance, pa te konfiguracije nisu posebno analizirane.



Slika 4.3: Raspodela z-komponente električnog polja E_z po modovima na 20 nm iznad ravni SRR, sa ucrtanim strelicama koje odgovaraju gustini struje na sredini debljine prstenova.

Da bi se ustanovio karakter rezonanci, na sl. 4.3 je date su raspodele struja u prstenu i z-komponente električnog polja E_z za sve rezonance. Broj čvorova u raspodeli električnog polja (gustine struje) u prstenu za određeni plazmowski mod definiše red tog moda, pa tako za osnovni plazmowski mod ima jedan čvor u

raspodeli polja (nema čvorova u raspodeli gustine struje), za drugi mod imaju dva čvora u raspodeli polja (jedan u raspodeli struje), za treći tri čvora u raspodeli polja (dva u raspodeli struje) itd. Neparni modovi imaju asimetričnu raspodelu struja u prstenu, tj. u centru prstena postoji rezultatni dipolni magnetski moment različit od nule. U konfiguracijama u kojima je magnetsko polje skoro normalno na ravan SRR očekuje se da indukuje neku rezultatnu struju, što opet odgovara pobuđivanju neparnih modova, o čemu je bilo reči ranije. Sa druge strane, parni modovi imaju simetričnu raspodelu struja u prstenu, pa je u centru prstena rezultatni magnetski moment nula. Osobina SRR da u nekim konfiguracijama njihov rezultatni magnetski moment bude različit od nule, a da se pri tom on može sprežati sa magnetskim poljem upadnog zračenja je povod da se govori o efektivnoj permeabilnosti 2D periodično postavljenih SRR. Kada je efektivna permeabilnost manja od nule, SRR potencijalno predstavljaju komponente za ostvarivanje negativnog indeksa prelamanja [64].

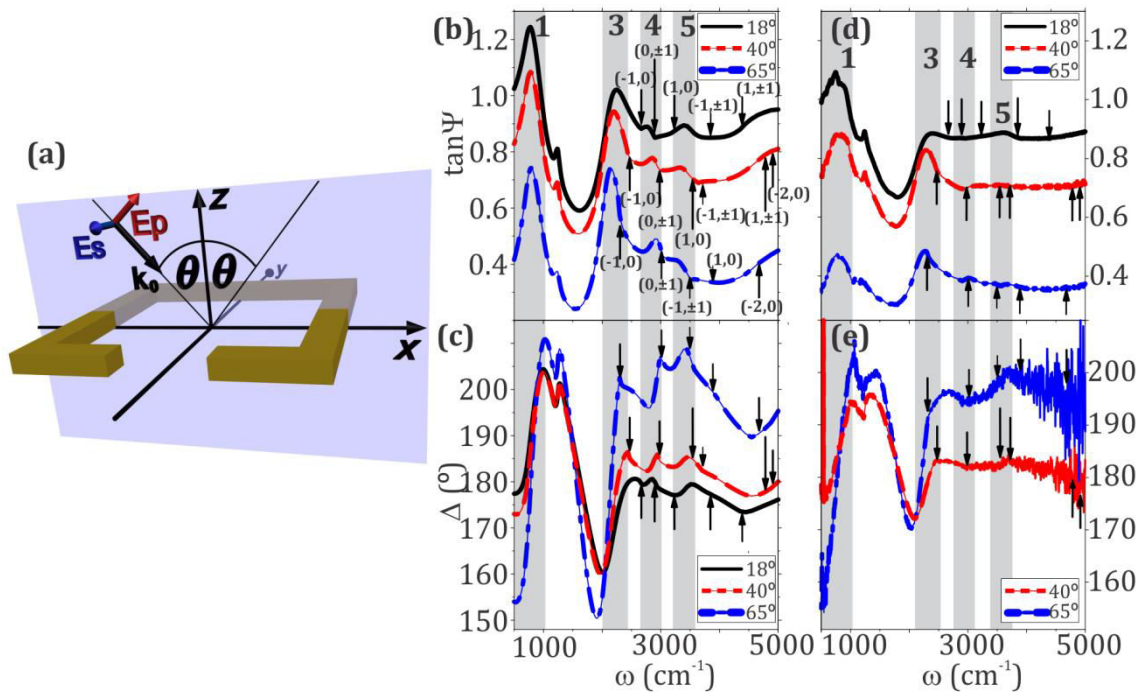
4.4 Elipsometrija zlatnih prekinutih prstenova

Posmatrajmo elipsometrijski odziv strukture opisane u Poglavlju 1.2 za upadnu xz -ravan. Izračunati elipsometrijski parametri prikazani su na sl. 4.4(b-c) i upoređeni su sa izmerenim parametrima sl. 4.4(d-e). Spektri odnosa amplituda koeficijenata refleksije za dve polarizacije, dakle elipsometrijski parametar $\tan \Psi$ u izračunatim spektrima, se kvalitativno jako dobro slažu sa izmerenim spektrima (bar na učestanostima do 3000 cm^{-1}), pri čemu su amplitude nešto šire i manje izražene u izmerenim nego u izračunatim spektrima. Potencijalni razlog za ovu razliku može biti nehomogeno širenje usled manjih nesavršenosti nastalih prilikom fabrikacije uzoraka, kao što su manja odstupanja u geometriji pojedinačnih prstenova od onih savršenih korišćenih u proračunima. Takođe, dielektrične funkcije za materijale koji čine strukturu uzeti su iz literature, a one se mogu donekle razlikovati od onih u fabrikovanoj strukturi. Kada su u pitanju razlike faza za dve polarizacije,

elipsometrijski parametar Δ se jako dobro slaže u merenjima i proračunima (bar do 3000 cm^{-1}), dok na višim učestanostima izmereni spektri postaju šumoviti, što je direktna posledica eksperimentalne postavke prikazane na liniju sinhrotrona BESSY II.

Jedna od glavnih prednosti elipsometrije ogleda se u tome što je to apsolutna tehnika i nisu potrebna referentna merenja. Međutim, to je i mana ove tehnike, jer daje odnos koeficijenata refleksije za dve polarizacije, ali ne daje informacije o pojedinačnim polarizacijama. Radi pravilnog tumačenja elipsometrijskih spektara, izračunati su kompleksni koeficijenti refleksije za p- i s-polarizaciju za tri različita upadna ugla, 18° , 40° i 65° .

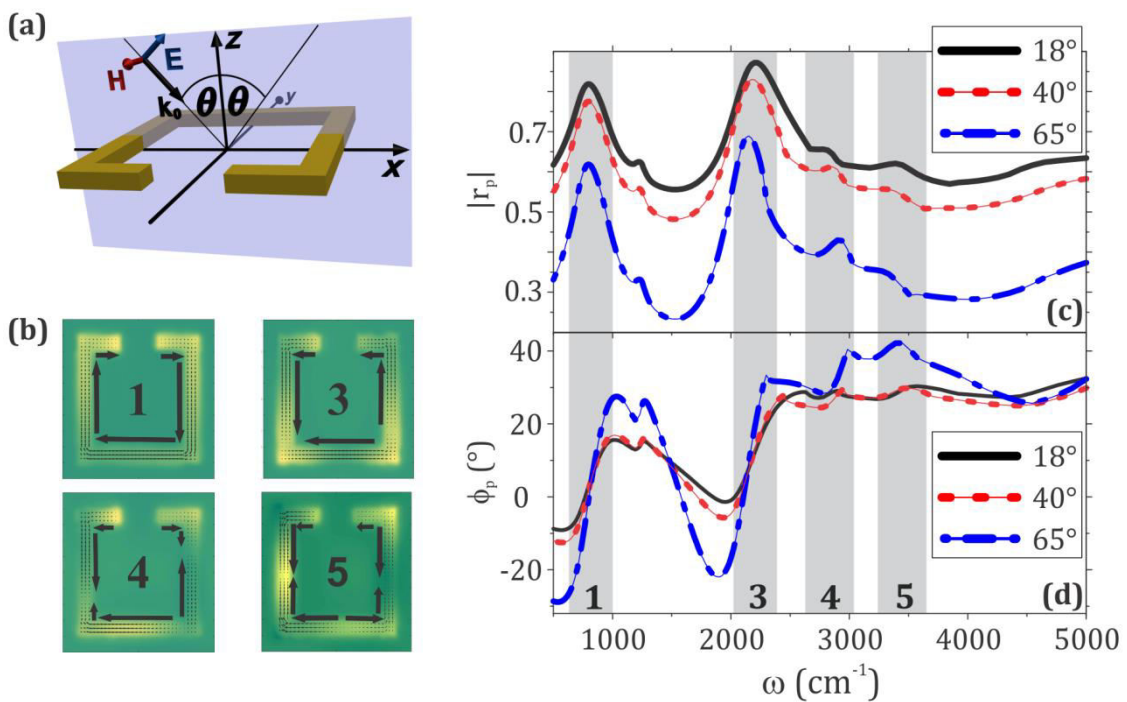
U konfiguraciji u kojoj je upadna xz-ravan, a zrak p-polarizovan (sl. 4.5(a)) prikazane su apsolutna vrednost i faza kompleksnog koeficijenta refleksije za sva tri upadna ugla (sl. 4.5(c-d)). U spektrima refleksije postoje jasno izražene rezonance na 800 cm^{-1} („1“), 2220 cm^{-1} („3“) i 3450 cm^{-1} („5“). S obzirom na to da



Slika 4.4: (a) Jedinična ćelija SRR, sa upadnom xz-ravni. Elipsometrijski spektri za upadnu xz-ravan (b-c) izračunati i (d-e) izmereni [76].

je upadni zrak p-polarizovan, komponenta vektora električnog polja u ravni SRR je upravna na ravan simetrije, pa električno polje pobuđuje neparne modove. Pored maksimuma koji odgovaraju neparnim modovima, u spektrima refleksije postoji i manje izražen maksimum na 2900 cm^{-1} i on odgovara pobuđivanju parnog „4“ moda. Na osnovu simetrijske analize pri normalnoj incidenciji, parni modovi se ne očekuju, ali pri kosoj incidenciji, usled retardacije polja kroz SRR strukturu ovaj mod je moguće pobuditi [68].

Na sl. 4.5(b) data je raspodela struja u prstenovima, kao i raspodela $|E_z|$ komponente polja i na rezonantnim učestanostima pri upadnom uglu od 65° . Raspodele polja potvrđuju prirodu rezonanci, tj. da rezonance koje se vide u spektru odgovaraju pobuđivanju „1“, „3“, „4“ i „5“ modova. Pored rezonanci SRR, u spektru refleksije se može uočiti struktura na učestanosti 1250 cm^{-1} . Ona odgovara

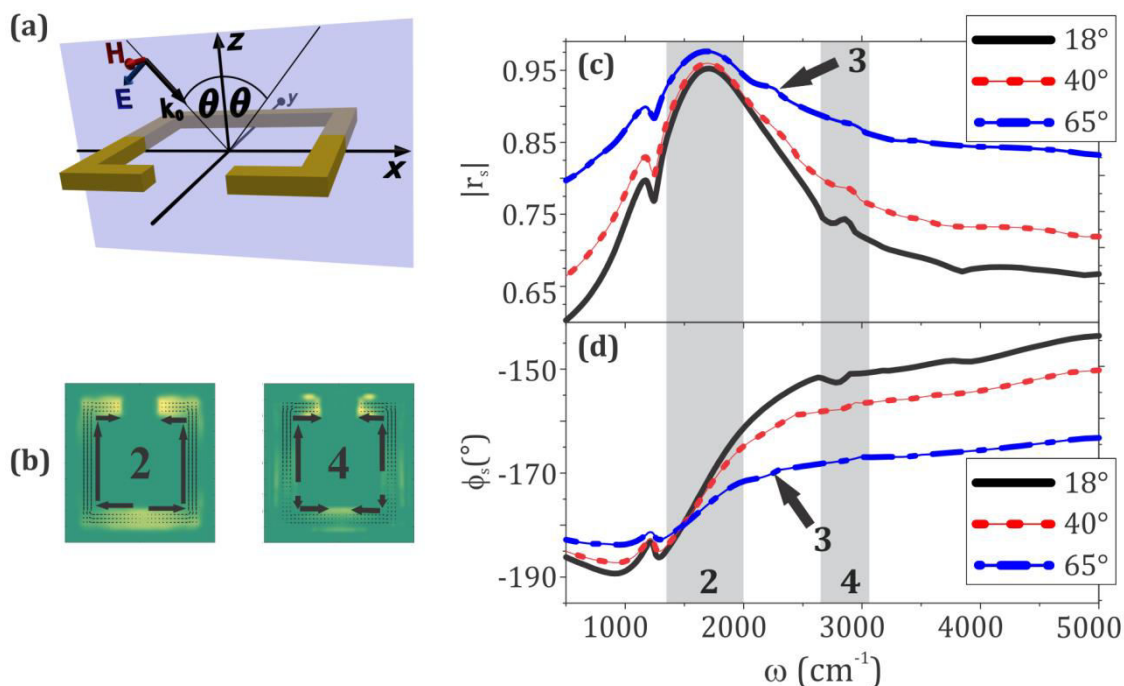


Slika 4.5: (a) Šema upadne xz -ravni i p-polarizovanog upadnog polja. (b) Raspodele struja u prstenovima i komponente $|E_z|$ polja na rezonantnim učestanostima pri upadnom uglu od 65° . (c) Apsolutna vrednost i (d) faza koeficijenta refleksije u datoj konfiguraciji.

fononskim zonama koje se javljaju u sloju SiO₂ koji se prirodno formira na Si supstratu.

Kada je upadna xz-ravan, a upadni talas s-polarizovan (sl. 4.6(a)), električno polje leži u ravni simetrije, pa se mogu očekivati parni modovi. I zaista, u spektrima refleksije se mogu uočiti pobuđene rezonance na 1700 cm⁻¹ („2“) i 2900 cm⁻¹ („4“). Ponovo, raspodele struja u prstenu i komponente polja $|E_z|$ potvrđuju da se zaista radi o modovima „2“ i „4“. Pored ovih rezonanci, koje proizilaze iz simetrije SRR pri normalnoj incidenciji, može se uočiti i rezonanca na 2220 cm⁻¹ koja odgovara pobuđivanju „3“ moda. Kako je u pitanju kosa incidencija, magnetsko polje upadnog talasa ima komponentu koja upravna na ravan SRR i ta komponenta pobuđuje ovu neparnu rezonancu. Osim toga, faza električnog polja varira kroz SRR, te iako električno polje leži u ravni simetrije, raspodela upadnog polja je asimetrična u odnosu na ravan simetrije, dolazi do retardacije i opet se pobuđuje „3“ mod. Ovaj efekat je izraženiji za veće upadne uglove i „3“ mod postaje vidljiviji u spektru, što je i očekivano s obzirom da se tada povećava i komponenta magnetskog polja upravna na ravan SRR.

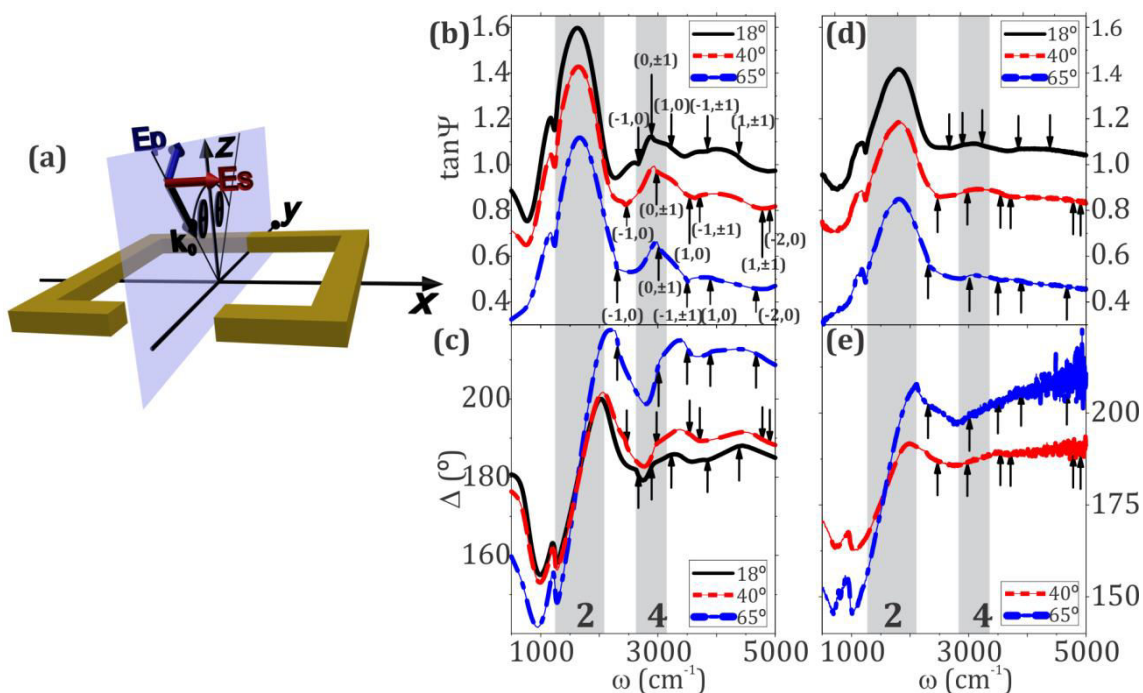
Uporedimo sada elipsometrijske spektre (sl. 4.4(b-c)) sa spektrima refleksije za p- (sl. 4.5(c-d)) i s- (sl. 4.6(c-d)) polarizaciju. Maksimumi u spektrima $\tan \Psi$ odgovaraju maksimumima u refleksionim spektrima u p-polarizaciji. Takođe, prevoji u spektrima Δ odgovaraju prevojima u spektrima ϕ_p . Ovi strmi nagibi u spektrima faze su ono što čini sturkturu osetljivijom na promene u indeksu prelamanja okoline, kao i na slojeva koji ulaze u sastav strukture. Samim tim, elipsometrija SRR je dobar kandidat za biosenzore. Plazmonski modovi SRR koji se jasno mogu uočiti u elipsometrijskim spektrima su „1“ i „3“, a kada se spektar pažljivije pogleda, mogu se uočiti i „4“ i „5“ mod.



Slika 4.6: (a) Šema upadne xz -ravni i s-polarizovanog upadnog polja. (b) Raspodele struja u prstenovima i komponente $|E_z|$ polja na rezonantnim učestanostima pri upadnom uglu od 65° . (c) Apsolutna vrednost i (d) faza koeficijenta refleksije u datoj konfiguraciji.

Pored maksimuma u spektrima $\tan \Psi$ koji odgovaraju pobuđivanju plazmotskih modova, može se uočiti i struktura u spektru na 1250 cm^{-1} , a kako je ranije napomenuto, ona odgovara fononskim zonama silicijum dioksida koji je prirodno narastao na silicijumskom supstratu. Takođe, u spektrima se mogu uočiti strukture koje odgovaraju Rejljevim anomalijama i one su obeležene strelicama (sl. 4.1(b)).

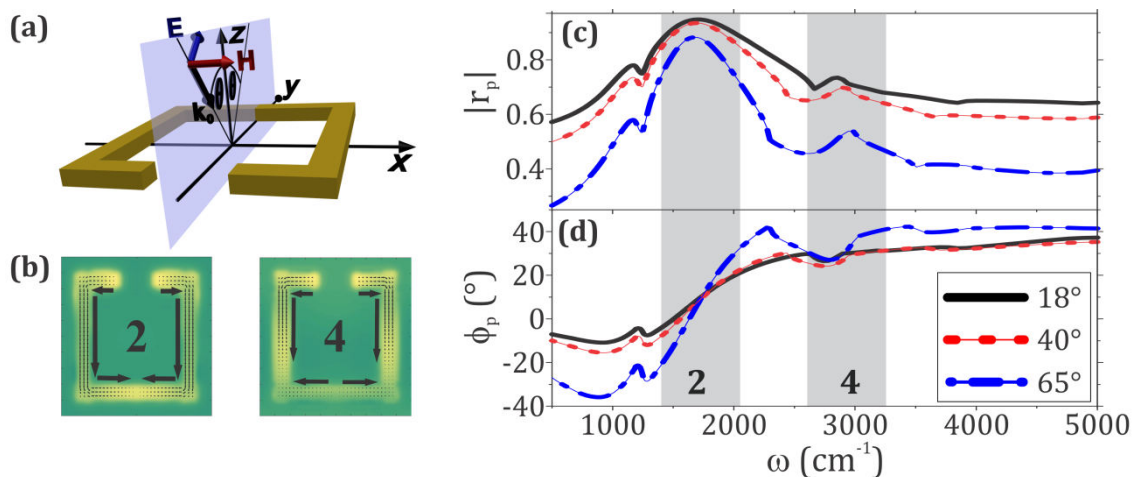
Posmatrajmo elipsometrijske spektre SRR za upadnu yz -ravan (sl. 4.7) koja je ujedno i ravan simetrije za SRR. Izračunati elipsometrijski parametri prikazani su na sl. 4.4(b-c) i upoređeni su sa izmerenim parametrima sl. 4.4(d-e). Spektri elipsometrijskog parametra $\tan \Psi$ u izračunatim spektrima se ponovo kvalitativno jako dobro slažu sa izmerenim spektrima, dok su amplitude ponovo nešto šire i manje izražene u izmerenim nego u izračunatim spektrima iz istog razloga koji je



Slika 4.7: (a) Jedinična ćelija SRR, sa upadnom yz-ravni. Elipsometrijski spektri za upadnu yz-ravan (b-c) izračunati i (d-e) izmereni [76].

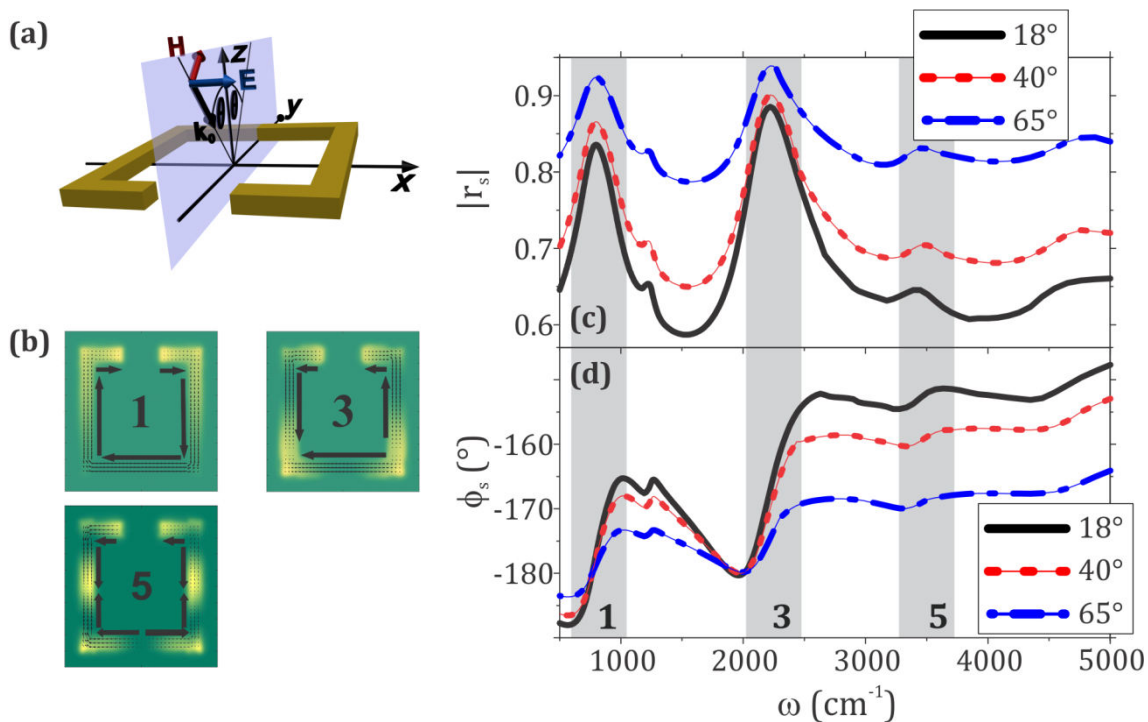
naveden u prethodnom slučaju. Takođe, parametar Δ se jako dobro slaže u merenjima i proračunima (bar do 3000 cm^{-1}), dok se na višim učestanostima izmereni spektri ponovo postaju šumoviti.

Radi pravilnog tumačenja elipsometrijskih spektara, izračunati su koeficijenti refleksije za p- i s-polarizaciju za tri različita upadna ugla, 18° , 40° i 65° i za yz-upadnu ravan i prikazani na sl. 4.8(c-d), odnosno sl. 4.9(c-d), respektivno. U slučaju kada je upadni zrak p-polarizovan, u spektrima refleksije se vide jasno izražene rezonance na 1700 cm^{-1} i 2900 cm^{-1} koje odgovaraju „2“ i „4“, dakle parnim plazmanskim modovima SRR. S obzirom na to da je u ovoj konfiguraciji električno polje u ravni simetrije, to je i očekivano da se pojave parni modovi, a raspodele polja i struja to i potvrđuju.



Slika 4.8: (a) Šema upadne yz -ravni i p-polarizovanog upadnog polja. (b) Raspodele struja u prstenovima i komponente $|E_z|$ polja na rezonantnim učestanostima pri upadnom uglu od 65° . (c) Apsolutna vrednost i (d) faza koeficijenta refleksije u datoj konfiguraciji.

U s-polarizaciji, električno polje je upravno na ravan simetrije SRR, dok magnetsko polje ima komponentu upravnu na ravan SRR. Stoga je očekivano da će biti pobuđeni neparni plazmوني modovi SRR i zaista, kada se posmatraju spektri refleksije na sva tri ugla, lako su uočljivi „1“ na 800 cm^{-1} , zatim „3“ na 2220 cm^{-1} i „5“ na 3450 cm^{-1} . Ponovo, maksimumi u elipsometrijskim spektrima $\tan\Psi$ odgovaraju maksimumima u spektrima refleksije za p-polarizaciju, a prevoji u Δ , prevojima u ϕ_p , pa u ovoj konfiguraciji u elipsometrijskim spektrima možemo jasno videti „2“ i „4“ mod.



Slika 4.9: (a) Šema upadne yz -ravni i s-polarizovanog upadnog polja. (b) Raspodele struja u prstenovima i komponente $|E_z|$ polja na rezonantnim učestanostima pri upadnom uglu od 65° . (c) Apsolutna vrednost i (d) faza koeficijenta refleksije u datoj konfiguraciji.

4.5 Fano rezonance

Vibraciona spektroskopija molekula i tankih slojeva veoma se često koristi kao karakterizaciona tehnika u oblastima organske i neorganske hemije, zatim u proučavanju sredine, industrijskoj hemiji, nauci o materijalima, fizičkoj hemiji, medicini itd. Danas glavni izazov predstavlja proučavanje vibracionih spektara malog broja molekula, a da bi se to postiglo, potrebno je da se pojača osetljivost na njihov odziv. U tu svrhu se koriste metode kao što su SERS (engl. *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) i SEIRS (engl. *Surface Enhanced Infrared Spectroscopy*). U biti, ove tehnike koriste sposobnost sredine da pojača lokalna elektromagnetska polja i na taj način pojača odziv molekula odnosno fonona u ultratankim slojevima [79].

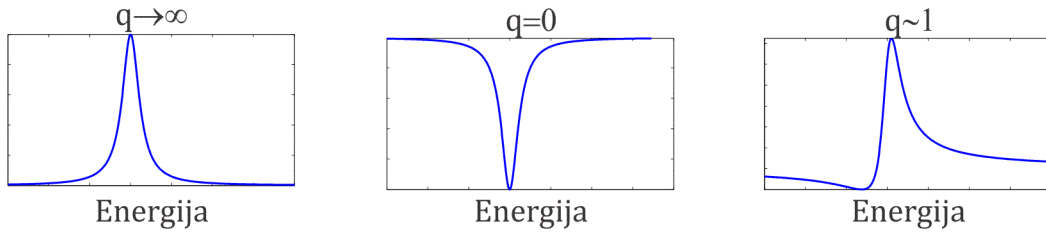
Pojačanje u IR spektroskopiji se može postići korišćenjem plazmonskih nanostruktura, kod kojih na rezonantnim učestanostima dolazi do velikog pojačanja bliskog polja. Najefikasnije pojačanje neke molekulske ili fononske rezonance postiže se kada je pozicija tih rezonanci bliska rezonantnoj učestanosti plazmonskih struktura, jer je tu pojačanje lokalnih polja najveće. Tada dolazi do njihovog rezonantnog sprezanja.

Periodično poređani SRR, koji su tema ovog istraživanja, predstavljaju dobre kandidate za SEIRS. U izučavanoj strukturi, na supstratu od silicijuma postoji prirodno narastao sloj SiO₂, koji ima karakteristične fonone u srednjem infracrvenom delu spektra. Upravo na tim učestanostima su i plazmone rezonance SRR. Priroda rezonanci koje postoje u tankom sloju SiO₂ će biti objašnjene kasnije u tekstu, ali jedno je sigurno, da rezonance SRR pojačavaju odziv koji potiče od sloja SiO₂. S obzirom na širine ovih rezonanci, njihovo sprezanje se može posmatrati analogno sa kvantno mehaničkom interakcijom između diskretnih i kontinualnih stanja, pri čemu se javljaju tzv. Fano profili [80].

Oblik rezonance u slučaju kada dolazi do sprezanja diskretnih stanja, DS, sa kontinuiranim stanjima, CS (engl. *Continuum State*) ima sledeću formu [81,82]:

$$\sigma(\mathcal{E}) = \frac{(\mathcal{E} + q)^2}{\mathcal{E}^2 + 1}, \quad (4.1)$$

pri čemu je q parametar oblika ili asimetrije profila, poznat i kao Fano parametar i predstavlja odnos amplituda rezonantnog rasejanja diskretnog stanja (DS) i pozadinskog kontinualnog stanja (CS). U relaciji (4.1), parametar \mathcal{E} je redukovana energija, koja zavisi od energije upadnog fotona, energije DS, E_d i širine DS, Γ_d . Ovaj parametar je definisan kao $\mathcal{E} = 2(E - E_d)/\Gamma_d$. Spektralni oblik rezonanci se može podeliti u tri različite grupe u zavisnosti od vrednosti parametra q i to kada je $q \rightarrow \infty$, zatim za $q = 0$ i kada q ima neku vrednost između. Profili rezonanci za ova tri slučaja predstavljeni su na sl. 4.10. U prvom slučaju, dakle kada je $q \rightarrow \infty$, verovatnoća da bude pobuđeno CS je veoma mala, pa je profil rezonance određen prolaskom kroz DS, tako da ima Lorencov oblik. U slučaju kada je $q = 0$, javlja se simetrična antirezonanca, dok u slučaju kada je q konačno, profil rezonance ima asimetričan oblik.



Slika 4.10: Različiti oblici Fano rezonance dobijeni tako što je menjan parametar asimetrije, q i kada je CS ravno.

Fano oblik opisan relacijom (4.1) važi u slučaju kada je CS ravno. Međutim kada su plazmonske rezonance CS za neke molekulske vibracije koje su tada DS, CS ne mogu predstaviti ravnom linijom. Pretpostavimo da plazmonska rezonanca ima Lorencov oblik. Ako je energija plazmonske rezonance E_p i širinom Γ_p , onda se zavisnos CS može opisati relacijom:

$$L(E) = \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_p}{\Gamma_p/2}\right)^2}. \quad (4.2)$$

I dalje spektar ima Fano profil opisan relacijom (4.1), s tim što su redukovana energija \mathcal{E} i parametar asimetrije q predstavljeni sledećim analitičkim formulama:

$$q = \frac{vw/g}{\Gamma_d(E)/2} + \frac{E - E_p}{\Gamma_p/2}, \quad (4.3)$$

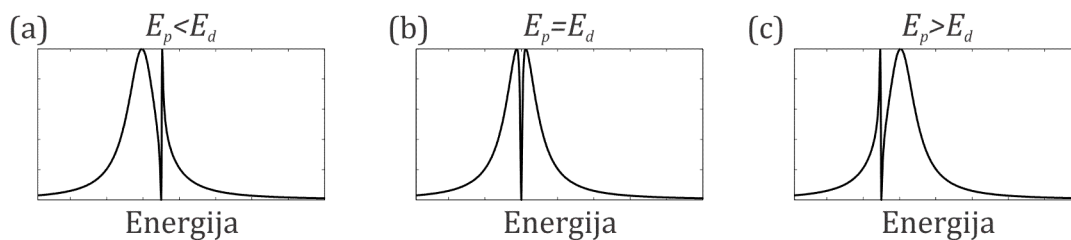
$$\mathcal{E} = \frac{E - E_d}{\Gamma_d(E)/2} - \frac{E - E_p}{\Gamma_p/2}, \quad (4.4)$$

$$\Gamma_d(E) = 2\pi v^2 L(E). \quad (4.5)$$

U relacijama (4.3)-(4.5), uvedeni su i parametri sprezanja i to između upadnog fotona i DS označen sa w , zatim između upadnog fotona i CS označen sa g i između CS i DS označen sa v . Na sl. 4.11 prikazan je primer u kome je faktor sprezanja w dosta manji (gotovo 0) u odnosu na g i v i to u tri slučaja kada je $E_p < E_d$, zatim kada je $E_p = E_d$ i kada je $E_p > E_d$. Kada je $w \ll g$, oblik rezonance je uglavnom

određen plazmionskom rezonancom. Sa druge strane, DS je najvećim delom pobuđeno indirektno, preko plazmonske rezonance. U ovakvom modelu, sa ovakvim koeficijentima sprezanja, minimum Fano rezonance leži uvek između dva maksimuma.

Ipak, u spektrima refleksije na sistemima koje čine periodično ili neperiodično poređane nanostrukture (u ovom slučaju SRR), oblik rezonanci nije simetričan Lorencijan. Taj oblik se bolje može opisati korišćenjem asimetričnog Fano profila. Naime, ovaj efekat se može shvatiti kao Fano interferencija između spektra rasejanja na SRR koji u biti ima Lorencov oblik i ravnog kontinuuma koji se javlja usled refleksije na delovima koji nisu pokriveni SRR i na interfejsima [83]. Osim toga, dolazi do sprezanja susednih SRR, što dodatno utiče na spektralni odziv cele strukture, a ne sme se zaboraviti da je dielektrična funkcija metala od kog su napravljene nanostrukture takođe spektralno zavisna.



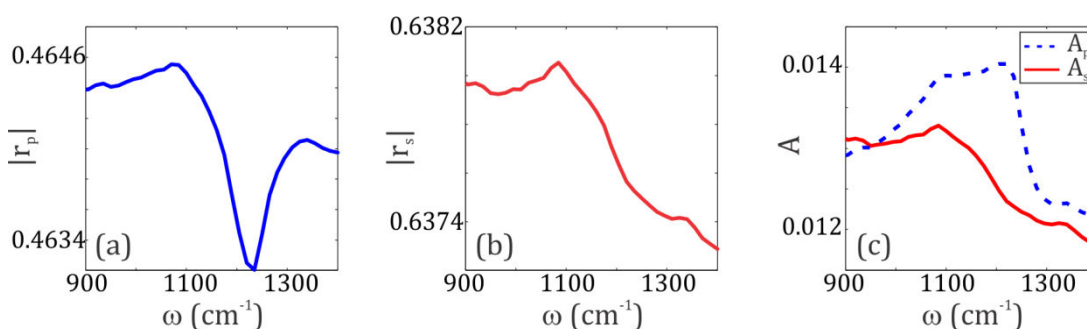
Slika 4.11: Fano rezonance za tri različita slučaja pozicija rezonantnih energija DS i CS kada je sprezanje DS sa upadnim fotonima dosta manje od sprezanja CS sa upadnim fotonima i CS sprezanja sa DS.

4.6 Pojačanje infracrvene spektroskopske elipsometrije

Periodično postavljeni SRR predstavljaju plazmonske strukture koje na rezonantnim učestanostima imaju veliko pojačanje bliskog polja, te se mogu koristiti za pojačanje signala u infracrvenoj spektroskopiji. Prva odnosno osnovna rezonanca izučavanih SRR se nalazi na oko 800 cm^{-1} , a druga rezonanca na oko

1700 cm^{-1} . Pozicije obe rezonance su blizu fononskim zonama silicijum dioksida, koji je ovde prirodno narastao na silicijumskom supstratu.

Posmatrajmo sada samo 2 nm tanak prirodno narastao sloj SiO_2 na supstratu od silicijuma. Izračunati su koeficijenti refleksije $|r_p|$ i $|r_s|$ i prikazani na sl. 4.12(a-b), kao i koeficijenti apsorpcije u ove dve polarizacije, prikazane na sl. 4.12(c), pri upadnom uglu od 40° . U spektru apsorpcije za ovu strukturu u s-polarizaciji, može se uočiti asimetrična apsorpciona zona na oko 1080 cm^{-1} i ona odgovara pobuđivanju TO (engl *Transverse Optical*) moda silicijum dioksida. Međutim, kada se pogleda spektar apsorpcije u p-polarizaciji, pored apsorpcione zone na učestanosti TO moda, postoji i dodatna apsorpciona zona na 1250 cm^{-1} čija učestanost odgovara učestanosti LO (engl. *Longitudinal Optical*) moda. S obzirom da je ovaj mod po prirodi longitudinalan, a elektromagnetski talas transverzalan, jasno je da nije moguće da je pobuđen LO fonon, već da mora postojati neko drugo objašnjenje.



Slika 4.12: Koeficijent refleksije u (a) p- i (b) s- polarizaciji, kao i (c) koeficijent apsorpcije za obe polarizacije za 2nm tanak film SiO_2 na Si supstratu.

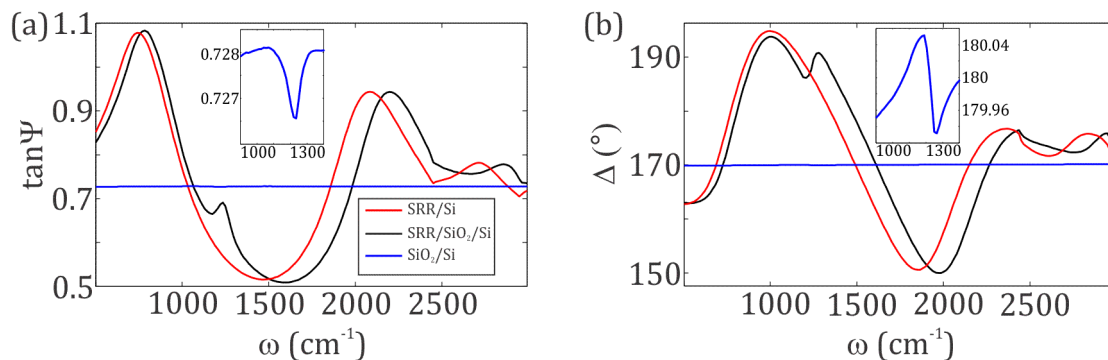
Objašnjenje leži u klasičnoj elektromagnetskoj teoriji [84]. Iz graničnih uslova kada nema slobodnih naelektrisanja na interfejsu neke dve sredine, normalne komponente dielektričnog pomeraja (D_1^\perp, D_2^\perp) sa obe strane interfejsa moraju biti jednake, odnosno:

$$D_1^\perp = \varepsilon_1 E_1^\perp = \varepsilon_2 E_2^\perp = D_2^\perp, \quad (4.6)$$

pri čemu indeks „1“ se odnosi na vazduh, a indeks „2“ se odnosi na SiO₂. Kako je $\varepsilon_1 = 1$ iz relacije (4.6) sledi da za male vrednosti ε_2 (kao što je u okolini rezonance), polje u tankom filmu SiO₂ mora biti jako pojačano. Kako je apsorpcija proporcionalna sa poljem unutar filma, to znači da je ona izražena za učestanosti gde $Re[\varepsilon_2] \rightarrow 0$, a to je u okolini učestanosti LO moda. Kako je u s-polarizaciji, komponenta električnog polja upravna na film jednaka 0, dok je u p-polarizaciji različita od 0, to se ovaj efekat u slučaju ravnog filma očekuje samo u p-polarizaciji.

Kada su u pitanju 2D raspoređeni SRR, ovaj efekat postoji i u p- i u s-polarizaciji, s obzirom na to da dolazi do rasejanja upadnog zračenja na SRR. Kako dielektrična funkcija SiO₂ ima spektralnu zavisnost karakterističnu za rezonancu koja odgovara pobuđivanju IR aktivnih fonona, to je i spektralna zavisnost opisanog efekta u tankim filmovima, zavisi od dielektrične funkcije SiO₂.

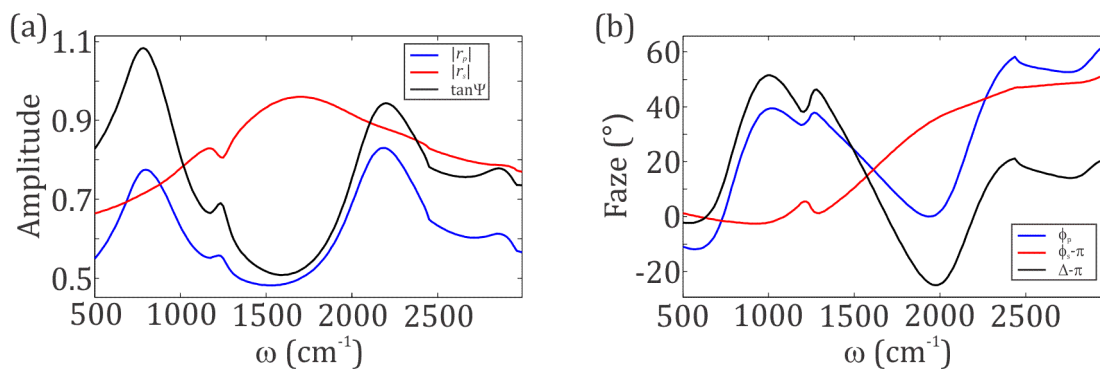
Vratimo se na tanak film SiO₂ ispod 2D periodično postavljenih SRR. Na sl. 4.13 dati su elipsometrijski spektri za upadni ugao od 40° u tri slučaja: kada ispod SRR nema SiO₂ sloja, zatim kada postoji 2 nm deo sloj SiO₂ ispod SRR i na kraju samo 2 nm SiO₂ bez SRR na njemu. Ono što se odmah može uočiti je da je signal koji potiče od sloja SiO₂ na oko 1250 cm⁻¹ dosta jači kada se na njemu nalaze SRR, što se dešava u blizini pozicija njegovih plazmonske rezonanci.



Slika 4.13: (a) $\tan \Psi$ i (b) $\cos \Delta$ u tri slučaja, kada ispod SRR nema sloja SiO₂ na supstratu od Si (crvena linija), zatim kada ispod SRR ima SiO₂ i na kraju kada je samo sloj SiO₂ na supstratu. Umetak predstavlja izdvojen deo spektra za SiO₂ na Si u okolini fononskih zona SiO₂.

Za pravilno tumačenje elipsometrijskih spektara, neophodno je razdvojiti refleksije za dve polarizacije. Na sl. 4.14 dati su koeficijenti refleksije za p- i s-polarizacije kao i odgovarajući elipsometrijski parametri. Radi lakšeg poređenja, faza za s-polarizaciju i elipsometrijski parametar Δ su pomereni za π . U obe polarizacije, rezonanca koja odgovara efektu tankog sloja SiO₂ ima Fano oblik. Rezonanca koja potiče od SiO₂ filma je daleko uža od rezonanci SRR, tako da se pri njihovom sprezanju može posmatrati kao DS, dok se rezonance SRR mogu posmatrati kao CS. U p-polarizaciji, pobuđena je osnovna rezonanca čija rezonantna energija je niža od rezonance u SiO₂, tako da imamo slučaj $E_d > E_p$ (sl. 4.11(a)). Zaista oblik krive u spektru $|r_p|$ odgovara Fano obliku datom za tu situaciju. Međutim, deo krive koji odgovara DS je manje izražen nego na sl. 4.11. To je zato što do sprezanja rezonanci ne dolazi na celom sloju SiO₂, već samo ispod SRR. Sprezanje je najjače tamo gde je blisko polje najjače, a kod osnovne rezonance SRR to je na krajevima prstenova. Sa druge strane, u s-polarizaciji, imamo $E_d < E_p$, što odgovara slučaju datom na slici sl. 4.11(c). Fano profili za DS u ove dve polarizacije su suprotni, pa kada se računa elipsometrijski parametar $\tan \Psi$, Fano profil za rezonancu u SiO₂ postaje još izraženiji. Zato bi se moglo reći da je elipsometrijski spektar još osetljiviji na postojanje sloja SiO₂. Kada se posmatraju faze, situacija je slična. Struktura u spektru koja odgovara rezonanci u SiO₂ je izraženija u spektru Δ nego u druga dva spektra.

Najveće pojačanje signala neke rezonance očekuje se pri njenom tačnom preklapanju sa plazmonsom rezonancom, ali očigledno je da značajno pojačanje postoji i kada taj uslov nije ispunjen. Interesantno je primetiti da se pored osnovne, u SEIRS tehnikama mogu koristiti i više plazmonske rezonance SRR. To dalje znači da bi se za jednu geometriju SRR pravilnim izborom upadne ravni i polarizacije, moglo ostvariti efekti pojačanja na širem opsegu učestanosti.



Slika 4.14: (a) Amplitude sa elipsometrijskim parametrom $\tan\Psi$ i (b) faze sa elipsometrijskim parametrom Δ koeficijenta refleksije za p- i s-polarizaciju.

4.7 Zaključak

U okviru ovog istraživanja, pokazano je kako se elipsometrija, sa svim svojim prednostima, može koristiti kao tehnika za optičku karakterizaciju SRR struktura. Rezonantno pojačanje bliskog polja u infracrvenom delu spektra, omogućuje pojačanje signala kako vibracija u molekulu, tako i fononskih rezonanci. Ista struktura daje poboljšanu osetljivost na različitim učestanostima, koje odgovaraju pobuđivanju plazmonskih rezonanci SRR. Ovo ukazuje na to da su SRR dobri kandidati za primene u SEIRS tehnikama. Pozicije rezonanci SRR struktura se mogu približno odrediti tako što bi se uočili maksimumi u spektrima $\tan\Psi$, odnosno prevoji u spektrima Δ . U slučaju da je potrebno odrediti pozicije neparnih modova (u ovom istraživanju konkretno prvi, treći i peti mod), upadna ravan bi trebala da bude upravna na ravan simetrije SRR, a kada je potrebno odrediti pozicije parnih modova (ovde drugog i četvrtog), potrebno je da upadna ravan bude paralelna sa ravni simetrije SRR. Uočeno je još da usled retardacije, kosa incidencija dozvoljava pobuđivanje nekih modova koji se ne mogu pobuditi kada je upadni zrak upravan na ravan SRR.

Poglavlje 5

Elipsometrija i korelacione tehnike

5.1 Uvod u korelacione tehnike

Spektroskopska elipsometrija (SE) je jedna od najosetljivijih tehnika za optičku karakterizaciju materijala kako na makroskopskoj tako i na nano skali. Od brojnih prednosti koje nudi SE, posebno se ističe to što je apsolutna tehnika, te nisu potrebna dodatna referentna merenja. Zatim SE je nedestruktivna, jako precizna i brza tehnika, pa se često koristi za karakterizaciju u procesima koji se odvijaju u realnom vremenu. SE na izlazu daje dva parametra, odnos amplituda i razlika faza za dve karakteristične polarizacije (detaljnije u poglavlju 2). Kada je u pitanju karakterizacija masivnih uzorka (engl. *bulk*), optičke konstante mogu direktno da se odrede na osnovu jednostavne relacije, bez upotrebe složene Kramers-Kronig analize. SE je veoma osetljiva na promene debljine slojeva čak i kada su te promene reda veličine dela nanometra i samim tim nametnula se kao potencijalni kandidat za karakterizaciju nanomaterijala [13]. Dakle, elipsometrija je veoma osetljiva tehnika, ali ključni problem za karakterizaciju kako makroskopskih uzoraka, tako i onih nanometarskih dimenzija je u tome što najčešće nije poznato šta ona to sa takvom osetljivošću meri [85].

Jedna od najvećih mana SE ogleda se u tome što je za pravilnu interpretaciju elipsometrijskih veličina potreban odgovarajući optički model, koji detaljno i precizno opisuje strukturu koja se izučava. Veoma često su za konstrukciju dobrog optičkog modela potrebni dodatni podaci koji se ne mogu pretpostaviti samo na osnovu izrade uzoraka. Do njih se dolazi pomoću neke od drugih tehnika za karakterizaciju i one za elipsometriju predstavljaju *korelacione tehnike*.

Optički model sadrži u sebi broj elemenata strukture, sastav i morfologiju tih elemenata, kao i podatke o strukturi u celosti. Nekada je za opisivanje strukture neophodno pozvati u pomoć neku od korelacionih tehnika, na osnovu kojih se može odrediti broj filmova u slojevitoj strukturi, njihov sastav, podaci o neravninama na površini, podaci o stvaranju dodatnih među-slojeva na spojevima različitih filmova itd. Korelacione tehnike pružaju komplementarne informacije za proveru tačnosti, reproducibilnosti i rezolucije elipsometrijskih podataka. Najjednostavnija podela korelacionih tehnika koje se najčešće koriste je na one koje služe za dobijanje slike i analitičke tehnike. Prve uključuju razne vrste mikroskopije, dok se analitičke odnose na neku od spektroskopskih tehnika.

5.2 Tehnike za dobijanje slike

Mikroskopija igra veliku ulogu u revoluciji nanotehnologije. Mikroskopske tehnike omogućavaju direktno određivanje oblika, veličine, atomske/molekulske strukture i orijentacije nanomaterijala na osnovu njihove slike, što je ključna stvar za razumevanje novih, kompleksnih materijala. Tehnike koje se najčešće koriste u ove svrhe su:

1. **TEM** - (engl. *Transmission Electron Microscopy*) mikroskopska tehnika koja radi na principu interakcije elektronskog zraka sa ultratankim uzorkom, pri njegovoj transmisiji kroz uzorak. Na osnovu interakcije formira se sl., pri čemu ona biva uvećana i fokusirana na neki ekran (fluorescentni ekran, sloj fotografskog filma, CCD kameru...). TEM pruža mogućnost formiranja slike značajno veće rezolucije nego kada se koriste optički mikroskopi, što je posledica male de Brogljeve (fran. De Broglie) talasne dužine za elektrone [86]. To dalje omogućava proučavanje veoma finih detalja.
2. **SEM** - (engl. *Scanning Electron Microscopy*) formira sliku tako što skenira fokusirani elektronski zrak velike energije po površini uzorka. Dolazi do interakcije između upadnih elektrona i uzorka, što rezultuje nekim

signalom (stvaranje sekundarnih elektrona, elektroni rasejani unazad, karakteristični X-zraci, struja kroz uzorak, itd.). Na taj način, dobijaju se podaci o uzorku, kao što su tekstura, hemijski sastav, kristalna struktura, orijentacija materijala koji čine taj uzorak itd.

3. **FE-SEM** - (engl. *Field Emission SEM*) u odnosu na standardni SEM sistem, koristi zrak dosta manjeg poprečnog preseka, reda veličine nanometra. U kombinaciji EDS (engl. *Energy Dispersive Spectrometer - EDS*) instaliranim na ovom mikroskopu, moguće je napraviti elementalnu analizu (određivanje koji su elementi prisutni i/ili u kojoj količini) različitih uzoraka. Postiže ultravisoku rezoluciju, može se koristiti za kvantitativnu elementalnu analizu, dati informacije o topografiji uzorka, njegovom sastavu, detektovati veoma male varijacije u elementarnom sastavu i sve ovo može da se odradi veoma brzo.
4. **AFM** - (engl. *Atomic Force Microscopy*) koristi interakciju između skenirajuće sonde i uzorka za određivanje osobina površine. Mogućnosti ove tehnike, odnosno rezoluciju ne određuje talasna dužina upadne svetlosti, već geometrija same sonde. Tipična maksimalna rezolucija u ravni iznosi 5-10 nm, ali pomoću specijalne igle može da se spusti i do 1 nm. Obično AFM instrumenti omogućavaju i druge skenirajuće tehnike, kao što su STM (engl. *Scanning Tunneling Microscopy*), zatim MFM (engl. *Magnetic Force Microscopy*), koja meri magnetske osobine uzorka, LFM (engl. *Lateral Force Microscopy*) koja meri sile frikcije igle kako ona prolazi kroz uzorak, itd.
5. **STM** - (engl. *Scanning Tunneling Microscopy*) meri elektronsku gustinu stanja materijala na površini koristeći struju tunelovanja. Naime, kada se provodna igla dovede veoma blizu površine koja se posmatra, primenjeni napon između površine i uzorka može da omogući tunelovanje elektrona između njih. Smatra se da je dobra lateralna rezolucija za STM reda veličine 0.1 nm, dok je dobra rezolucija po dubini reda veličine 0.01 nm. Ova tehnika se može koristiti ne samo u ultravisokom vakuumu, već i u ambijentalnim uslovima, kao i u raznim tečnostima i gasovima. Radna temperatura se može menjati od blizu apsolutne nule, do nekoliko stotina

stepeni Celzijusa. Međutim, ova tehnika ima svoje izazove jer zahteva veoma čiste površine, kao i oštre tipove (igle).

5.2.1 Elipsometrija i mikroskopija na bazi atomskih sila

Kao što je napomenuto ranije u tekstu, jedna od glavnih prednosti elipsometrije u odnosu na standardnu reflektometriju ogleda se u tome što na izlazu umesto jedne SE daje dve veličine. To omogućava direktno određivanje dielektrične funkcije (ε) masivnih uzoraka, bez upotrebe komplikovanih matematičkih analiza i to na osnovu relacije [14]:

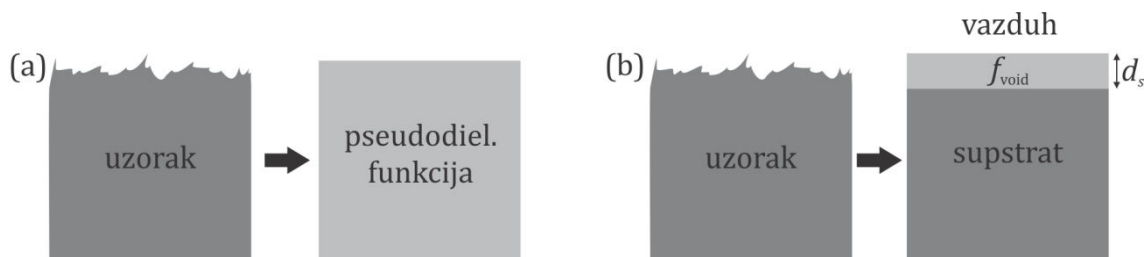
$$\varepsilon = \sin^2 \theta \left[1 + \tan^2 \theta \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right], \quad (5.1)$$

gde je θ upadni ugao, a $\rho = r_p/r_s$. Za takvu analizu, neophodno je da površina na koju pada zrak bude gotovo idealno ravna, jer se suprotnom u optički model moraju uključiti neravnine na površini. Po nekoj proceni, kada karakteristična veličina površinskih neravnina prevazilazi 30% upadne talasne dužine, greške koje nastaju pri njihovom zanemarivanju se ne mogu tolerisati, te je pri analizi slojevitih struktura procena neravnina na površini jako važna. Na sl. 5.1(a) je prikazan realan uzorak sa neravninama na površini i njegovo modelovanje kada se one zanemare. Primenom tog optičkog modela, dobija se takozvana pseudodielektrična funkcija koja se izračunava na osnovu (5.1), gde se uzorak posmatra kao idealno ravan izotropan uzorak. Ipak, za ovakav uzorak je preciznija analiza opisana na sl. 5.1(b), pri čemu su neravnine na površini uračunate kroz model koji postavlja tanak uniformni film na supstrat, a supstrat je u stvari materijal čija se dielektrična funkcija meri. Ovaj film je mešavina materijala supstrata i ambijenta (vazduha). Tako imamo parametre d_s i f_{void} , pri čemu se prvi odnosi na debljinu filma neravnina, a drugi na udeo vazduha u tom filmu [14]. Konkretno u primeru prikazanom na sl. 5.1(b), u optičkom modelu koji odgovara

uzorku sa neravninama, ravan, uniformni sloj neravnina debljine d_s i dielektrične funkcije ε_1 , je postavljen na masivni uzorak, tj. supstrat dielektrične funkcije ε_2 (dielektrična funkcija ambijenta je ε_0). Sloj neravnina je mešavina materijala koji odgovara supstratu i ambijentu. Najčešće se uzima da je $f_{void} = 50\%$. Kada se primeni teorija efektivne sredine za ove dve faze, dielektrična funkcija neravnina se može lako oceniti, a najčešće se za to koristi Brugemanov (nem. Bruggema) model koji primenjen ovde glasi [14]:

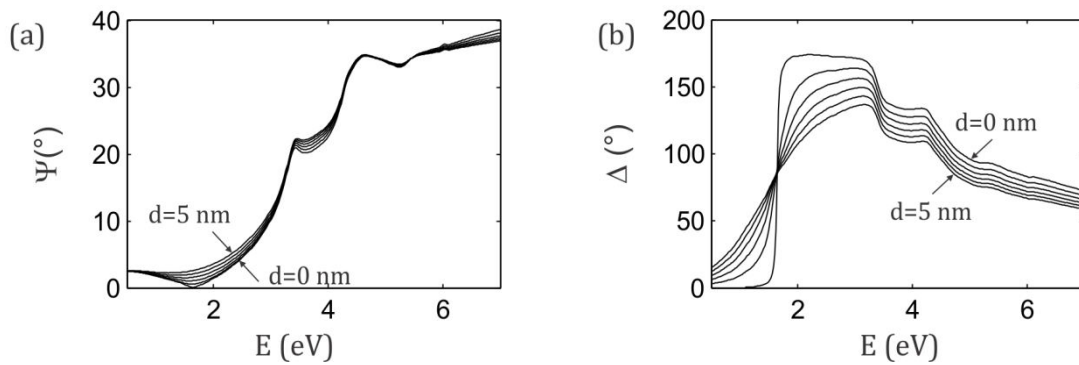
$$f_{void} \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1} + (1 - f_{void}) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} = 0. \quad (5.2)$$

Parametri f_{void} i $1 - f_{void}$ predstavljaju verovatnoće da se materijali dielektričnih funkcija ε_1 i ε_2 nađu u nekom sfernom prostoru.



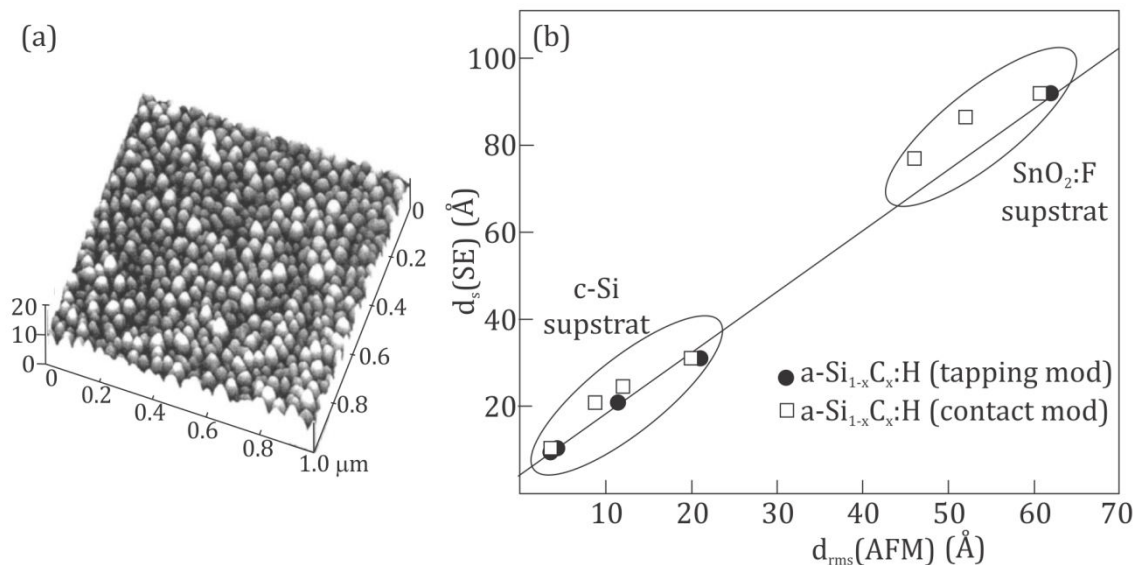
Slika 5.1: (a) Optički model koji ne uračunava neravnine na površini i (b) optički model koji uključuje neravnine na površini kroz tanak film koji je mešavina vazduha (f_{void}) i supstrata ($1 - f_{void}$).

Kao demonstracija toga koliko neravnine utiču na elipsometrijski odziv, na sl. 5.2 prikazani su izračunati elipsometrijski spektri (Ψ, Δ) kristalnog silicijuma u vazduhu, za različite veličine neravninama na površini, pri upadnom uglu od 75° . Može se primetiti da se sa promenom debljine d_s od 0 do 5 nm, parametar Δ brzo menja, dok parametar Ψ ostaje gotovo nepromenjen. Dakle, ako se sprovede pravilna analiza, d_s se može oceniti iz spektra Δ .



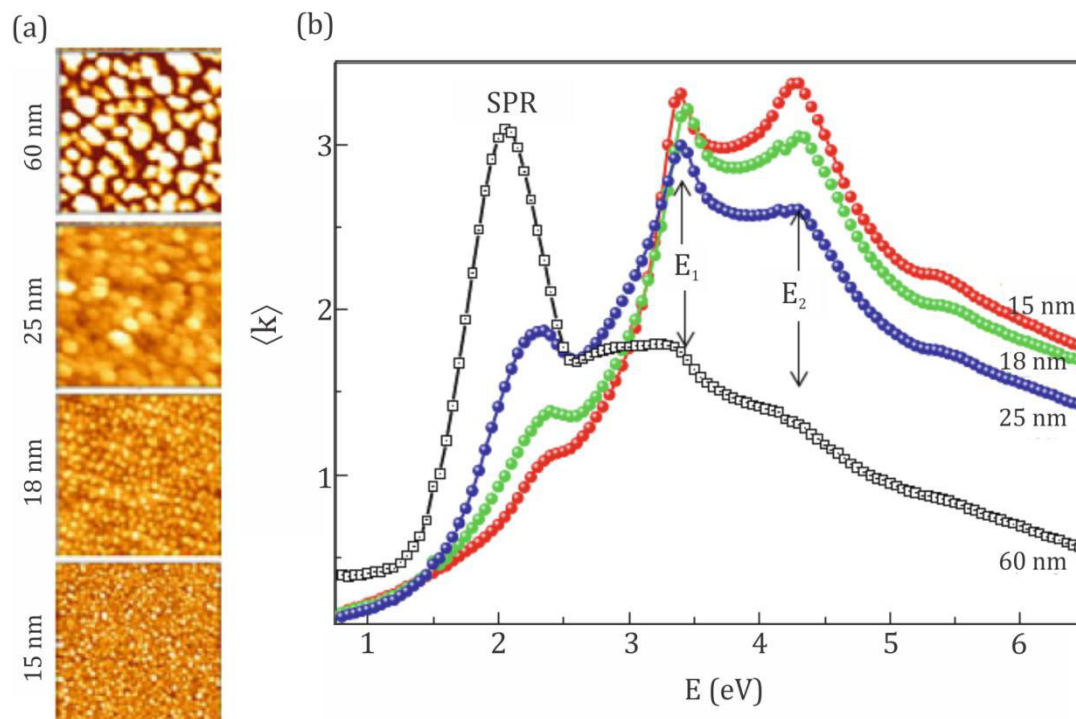
Slika 5.2: Spektri (Ψ, Δ) kristalnog silicijuma, pri upadnom uglu 75° , bazirani na optičkom modelu koji uključuje različite debljine sloja neravnina, pri čemu je udeo vazduha i supstrata 50%.

Veličine neravnina na površini moguće je oceniti i na osnovu AFM merenja površine uzorka. One se mogu korelisati sa veličinama dobijenim na osnovu SE. Postoji dosta primera u literaturi gde su korišćene ove dve tehnike za potpuniju karakterizaciju nekog materijala. Jedan primer u kakvoj su korelaciji merenja neravnina na površini uzorka dobijena na osnovu SE i AFM analize prikazana su na sl. 5.3 [87]. Naime, merena je visina neravnina a-Si_{1-x}C_x:H filmova pomoću SE u realnom vremenu i pomoću AFM (u beskontaktnom i kontaktnom modu). Ustanovljeno je da visine neravnina merene korišćenjem ove dve tehnike povezuje relacija $d_s(SE) = 1.5d_{rms}(AFM) + 0.4$ nm, gde je $d_s(SE)$ debljina dobijena na osnovu SE analize, a $d_{rms}(AFM)$ debljina koja je ocenjena na osnovu AFM merenja. Ova relacija je dobijena na osnovu linearnog usaglašavanja (fitovanja) merenja visine neravnina pomoću SE i pomoću AFM metode u beskontaktnom modu. Odabran je beskontaktni mod je su tako izmerene veće visine neravnina, pre svega zbog veće rezolucije. Pokazano je da ista relacija povezuje ove dve tehnike i kada se posmatraju isti filmovi na dva različita supstrata, kristalnom silicijumu (c-Si) i SnO₂:F.



Slika 5.3: (a) Primer AFM slike $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ filma. (b) Korelacija između površinskih neravnina određenih na osnovu AFM merenja u kontaktnom (prazni kvadrati) i beskontaktnom (puni kružići) i SE merenja. Korišćene su dve vrste supstrata, jedan gladak kristalni Si (skup tačaka ograničen elipsom dole-levo) i drugi $\text{SnO}_2\text{:F}$ sa 6 nm visokim neravninama. Puna linija označava usaglašavanje (fit) sa podacima dobijenim u beskontaktnom modu.

U poglavljima 3 i 4 ovog rada, pokazano je da je SE dobar kandidat za karakterizaciju plazmotskih materijala. Jedan takav primer primene SE u plazmonici je karakterizacija zlatnih nanočestica direktno nanosenih na silicijumski supstrat [88]. Optički odziv metalnih nanočestica pre svega zavisi od njihove veličine, što je i pokazano na sl. 5.4(b), a razmatrano je i u poglavlju 1.3.1 ovog rada. Prikazan je pseudo-koeficijent ekstinkcije $\langle k \rangle$, izračunat na osnovu pseudodielektrične funkcije, za četiri različite veličine nanočestica 15 nm, 18 nm, 25 nm i 60 nm. Veličine zlatnih nanočestica određene su na osnovu AFM sl., prikazanih na sl. 5.4(a). Može se primetiti da se plazmonska rezonanca na oko 2 eV crveno pomera sa povećanjem veličine nanočestica, dok vrednost $\langle k \rangle$ raste.



Slika 5.4: (a) AFM slike zlatnih nanočestica dimenzija $500 \times 500 \text{ nm}^2$; (b) Pseudo koeficijent ekstincije zlatnih nanočestica na c-Si supstratu za različite veličine nanočestica i to 15 nm (crveni kružići), 18 nm (zeleni kružići), 25 nm (plavi kružići) i 60 nm (beli kvadratići).

Obeležene su još i pozicije kritičnih tački E_1 i E_2 u kristalnom silicijumu [88]. Dakle, korišćenjem spektroskopske elipsometrije u korelaciji sa AFM merenjima moguće je praćenje formiranja zlatnih nanočestica na supstratu od silicijuma u realnom vremenu, ali i određivanje njihovih plazmonske osobina nakon formiranja nanočestica. Generalno, za brzu karakterizaciju nekih materijala, SE je idealan kandidat, ali tek kada se pomoću neke druge tehnike potvrdi tačan model.

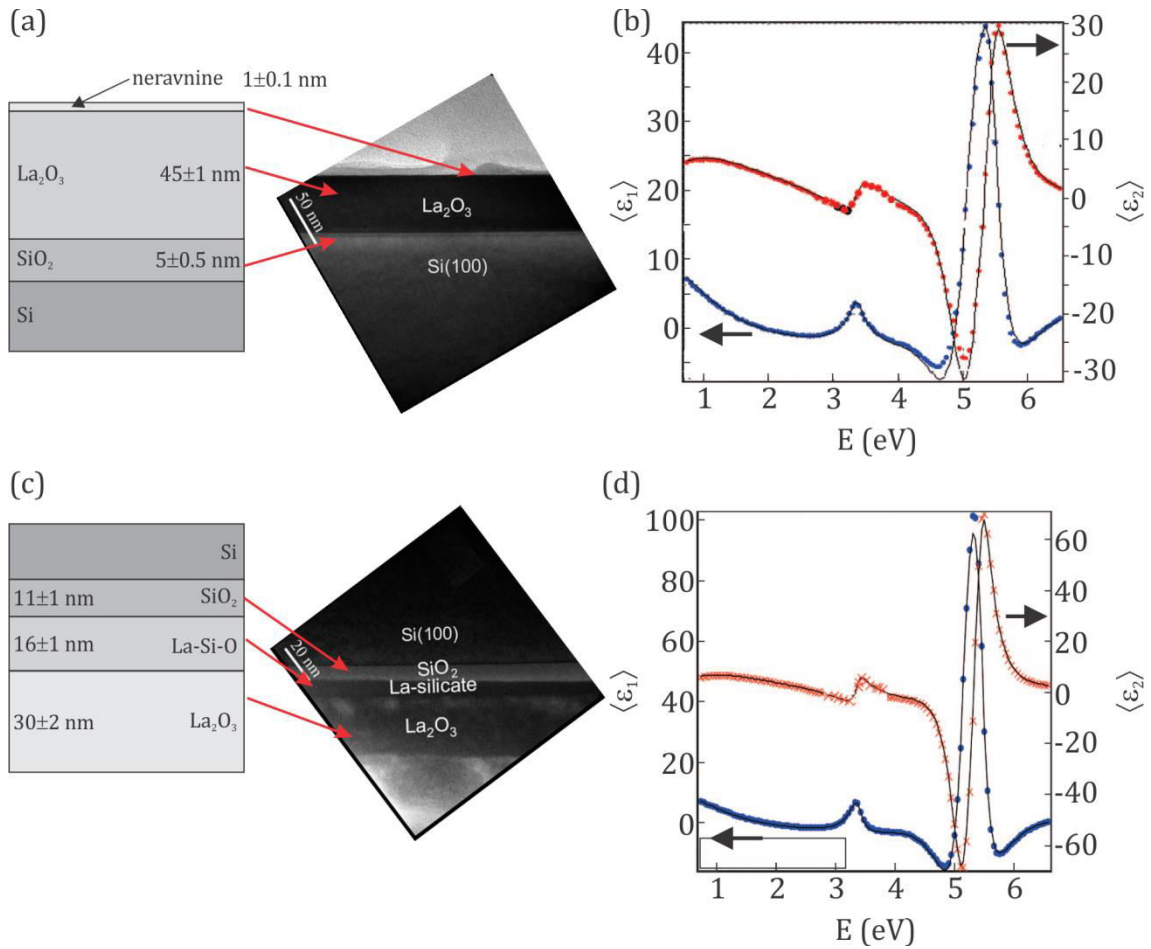
5.2.2 Elipsometrija i transmisiona elektronska mikroskopija

Na prethodnom primeru, pokazano je kako se AFM metoda može koristiti za karakterizaciju površine uzorka, odnosno za određivanje visine neravnina. Međutim, AFM metoda ne može reći ništa o debljini filmova u slojevitim strukturama, kao ni o tome da li se formirao neki dodatni sloj između filmova. Ove veličine itekako utiču na elipsometrijske spektre, pa je poželjno nekako doći do podataka o njima. Jedan od načina da se ispita poprečni presek nekog uzorka je da se izvrši njegova TEM analiza.

Posmatrajmo primer u kome su praćene promene mikrostrukturnih i optičkih osobina koje nastaju plazma odgrevanjem filmova lantan oksida dobijenih sol-gel metodom [89], pri čemu su ti filmovi na silicijumskom supstratu. Pre optičke karakterizacije, izvršena je TEM analiza poprečnih preseka uzorka nakon odgrevanja na dve različite temperature, a TEM slike su prikazane na sl. 5.5(a,c). Poprečni presek filma koji je odgrevan na vazduhu pri temperaturi od 500°C u toku 1 h prikazan je na sl. 5.5(a). Analizom se može zaključiti da je formiran uniforman film La_2O_3 , debljine oko 50 nm. Kada se malo pažljivije pogleda TEM sl., može se uočiti veoma tanak sloj na film/supstrat interfejsu, debljine oko nekoliko nanometara i to je sloj SiO_2 . Sa druge strane, TEM sl. poprečnog preseka uzorka odgrevanog na 700°C u toku 1 h, pokazuje nešto kompleksniju strukturu (sl. 5.5(c)). Naime, tanak sloj SiO_2 koji se javljao i u prethodnom slučaju je nešto deblji i procenjeno je da je reda veličine oko 10 nm. Što se tiče La_2O_3 filma, on je debljine oko 40 nm i više nije onako gladak, već se mogu razlikovati mali domeni u kojima je najverovatnije došlo do formiranja zrnastih La_2O_3 struktura u filmu. Osim toga, javlja se dodatni sloj (~10 nm) na interfejsu SiO_2 i La_2O_3 , koji nema kristalnu strukturu. On najverovatnije potiče od interakcije između SiO_2 i La_2O_3 , pri čemu se formiraju La-silikati.

Na osnovu TEM analize, formirani su odgovarajući optički modeli koji su neophodni za pravilnu interpretaciju SE spektara. Najboljim usaglašavanjem pseudodielektričnih funkcija datih relacijom (5.1), između optičkog modela i eksperimentalnih rezultata, precizno su određene debljine pojedinih slojeva (sl.

5.5(b-d)). Jednom kada je pomoću TEM analize pokazano da je SE analiza validna za karakterizaciju ovakvih uzoraka, SE se može koristiti za određivanje mikrostrukturnih promena u filmu u zavisnosti od temperature odgrevanja i to u realnom vremenu. Nije neophodno svaki put odraditi tehnički zahtevnu TEM analizu, koja i ne može da se sprovede u realnom vremenu.



Slika 5.5: TEM slike i na osnovu njih konstruisani odgovarajući optički modeli za uzorke odgrewane na (a) 500°C i (b) 700°C. Eksperimentalni (tačke) i najbolji fit (linije) realnog i imaginarnog dela pseudodielektrične funkcije uzoraka odgrevanih u vazduhu u toku 1 h, na (b) 500°C i (d) 700°C.

5.3 Analitičke tehnike

Analitičke tehnike za izučavanje materijala uključuju:

- hemijsku karakterizaciju (stohiometrija, hemijska kompozicija, itd.),
- određivanje strukture (kristalna struktura, hemijske veze, neuređenost itd.),
- funkcionalne osobine (optičke osobine, električne osobine, itd.).

Najčešće korišćene tehnike za proučavanje stohiometrije i hemijskog sastava nanomaterijala su XPS (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) i Auger spektroskopija. Pored ovih tehnika, interesantne su još i FTIR i NMR (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*). Za neorganske slojeve i tanke filmove, profil hemijskog sastava se obično proučava pomoću SIMS (engl. *Secondary Ion Mass Spectroscopy*). Analitičke tehnike koje se najčešće koriste kao korelacione tehnike pri elipsometrijskim merenjima su:

1. **XPS** – spektroskopska tehnika pomoću koje se određuje elementalni sastav čak i u veoma malim zapreminama, hemijska stanja i elektronska stanja elemenata koji ulaze u sastav izučavanog materijala itd. Princip rada ove tehnike se zasniva na ozračivanju uzorka datog materijala X-zracima, pri čemu se istovremeno meri kinetička energija i broj elektrona koji se odvoje sa njegove površine, do dubine od 10 nm. Na osnovu tih podataka se izvlače ostali parametri. Za XPS merenja potreban je visok vakuum.
2. **FTIR** – fotometrijska tehnika u kojoj su disperzivni elementi kao što su difrakcione rešetke i prizme zamenjene interferometrima, pri čemu se najčešće koristi Majkelsonov interferometar. Nakon refleksije na uzorku ili transmisije kroz njega, snima se interferogram nakon čega sledi Furijeova transformacija signala. Odatle se rekonstruišu refleksioni i transmisioni spektri. Ova tehnika je neinvazivna, a pored toga karakteriše je velika spektralna rezolucija i visoka tačnost talasnog broja na celom spektralnom opsegu, od dalekog infracrvenog do vidljivog dela spektra. FTIR omogućava indirektno određivanje veličina nanočestica preko efekta fononskog ograničenja.

3. **SIMS** – tehnika koja se koristi u izučavanju materijala, tj. njihovih površina. Sastav površina čvrstih materijala i tankih filmova se određuje tako što se površina uzorka bombarduje primarnim jonima, pri čemu dolazi do iskakanja sekundarnih jona sa te površine. Sekundarni joni se analiziraju pomoću masenog spektrometra i na osnovu te analize dobijaju se podaci o elementarnom, izotropskom ili molekulskom sastavu površine. Ovo je najosetljivija tehnika za analizu površine, s obzirom na mogućnost detekcije elemenata prisutnih u veoma malim zapreminama.
4. **XRD** – (engl. *X-ray Diffraction*) tehnika koja se najčešće koristi za određivanje strukture materijala i veličinu zrna nanokristala. Atomsko uređenje u kristalu se određuje tako što X-zraci padaju na kristal i rasejavaju se u različitim pravcima. Na osnovu ugla i intenziteta rasejanog zraka, može da se rekonstruiše trodimenzionalna sl. gustine elektrona u kristalu. Iz gustine elektrona, mogu se izvući srednje pozicije atoma u kristalu, kao i hemijske veze, neuređenost i mnoge druge informacije.
5. **Raman spektroskopija** – koristi se za izučavanje rasejanja svetlosti na optičkim modovima kvazi-čestica u nekom materijalu kao što su fononi, plazmoni, magnoni itd. Naime, oslanja se na neelastično rasejanje (ili Ramanovo rasejanje) monohromatske svetlosti, čiji izvor je najčešće laser u vidljivom, bliskom infracrvenom i ultraljubičastom delu spektra. Laserska svetlost interaguje sa molekulskim vibracijama, fononima ili drugim ekscitacijama u sistemu, što rezultuje stvaranjem neelastično rasejanih fotona, čija učestanost je ispod ili iznad učestanosti laserske linije. Pomeraj u energiji u odnosu na lasersku liniju nosi informaciju o tim ekscitacijama. FTIR daje slične, ali komplementarne informacije, jer su selekciona pravila Raman i IC modove različita. Glavno ograničenje Ramanove spektroskopije, kao i FTIR ogleda se u tome što ove tehnike imaju slabu prostornu rezoluciju, pa ne mogu da se koriste u karakterizaciji pojedinačnih nanomaterijala. U poslednje vreme, postale su izuzetno atraktivne jako osetljive Raman tehnike kao što su SERS (engl. *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) i TERS (engl. *Tip Enhanced Raman Spectroscopy*). Konkretno za SERS se koristi elektromagnetska energija jako

koncentrisana na površini metalnih nanostrukture, pri čemu dolazi do velikog pojačanja Raman signala. Ovo pojačanje može da bude reda veličine 10^{10} - 10^{11} , što opet znači da se u odgovarajućoj konfiguraciji, može odrediti Raman spektar pojedinačnih molekula.

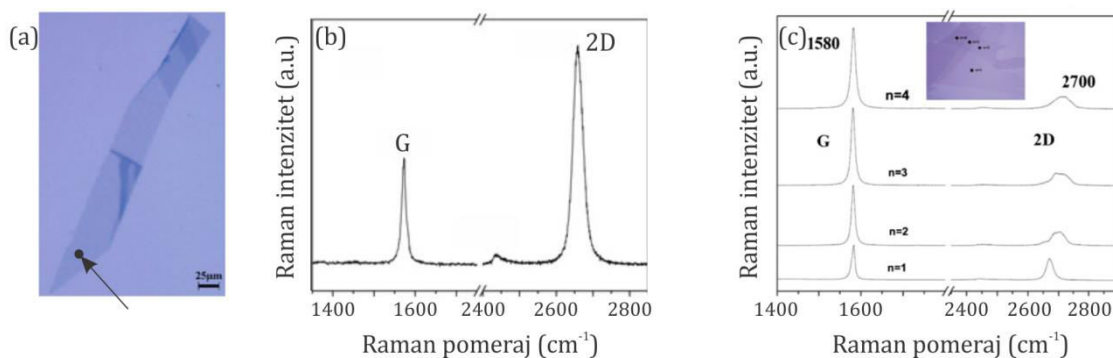
5.3.1 Elipsometrija i FTIR reflektometrija

Dielektrične funkcije izotropnih materijala se mogu direktno izmeriti na osnovu elipsometrijskih merenja, pri čemu su elipsometrijski parametri i dielektrična funkcija povezani relacijom (5.1). Međutim, u anizotropnim materijalima to nije slučaj. Naime, dielektrična funkcija se menja u zavisnosti od pravca prostiranja i polarizacije upadnog talasa, a sama analiza elipsometrijskih rezultata pomoću konvencionalnih Frenelovih koeficijenata postaje prilično otežana. Mora se uvesti poseban matematički formalizam za obradu podataka dobijenih merenjem ovakvih uzoraka. Pored toga, potrebna je posebna eksperimentalna konfiguracija koja bi obezbedila merenje više parametara, na osnovu kojih bi mogla da se pravilno odredi dielektrična funkcija anizotropnog materijala. Ovo se može izbeći u nekim specijalnim slučajevima, recimo kada je orijentacija optičke ose u uniaksijalnim kristalima unapred poznata. Tada se dodatni podaci mogu dobiti na osnovu spektrofotometrijskih merenja.

U poglavlju 2.3.3, proučavan je optički odziv unaksijalnog kristala HOPG u srednjem infracrvenom delu spektra korišćenjem SE. Cilj je bio da se odrede komponente dielektričnog tenzora ovog materijala, koje nose informaciju o infracrvenim aktivnim vibracijama dva moda koja se javljaju, jedan u pravcu paralelnom sa ordinarnom osom, a drugi u pravcu ekstraordinarne ose. Analiza elipsometrijskih spektara, potpomognuta je refleksionim merenjima pri normalnoj incidenciji, pri čemu je odvojen optički odziv koji potiče iz ravni.

5.3.2 Raman spektroskopija i elipsometrija grafena

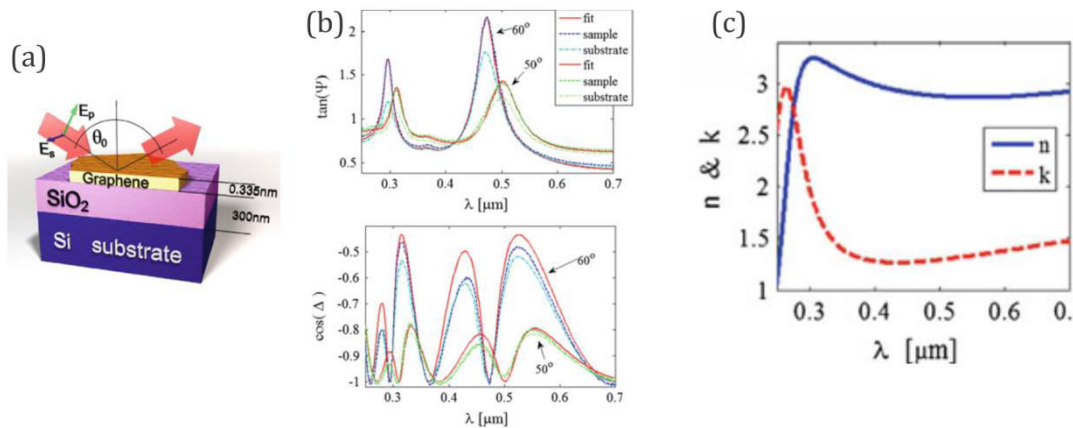
Raman spektroskopija se u korelaciji sa SE koristi najčešće kao dopunska metoda, da se potvrdi priroda nekog efekta ili kao komplementarna metoda, kada se koristi zajedno sa FTIR SE. Međutim, pokazalo se da je ova tehnika jako efikasna i za druge primene. Na primer, na osnovu Raman analize može se odrediti broj grafenskih slojeva, što je i prikazano na sl. 5.6. Naime, Raman spektar jednog i nekoliko slojeva grafena ispoljava dva izražena vrha i to G-vrh, koji predstavlja normalni mod u ravni grafenskog sloja, koji dozvoljava simetrija i 2D vrha koji je u stvari dvo-fononski mod. Koliko slojeva je u pitanju (do 5 slojeva), može se zaključiti na osnovu oblika 2D vrha, koji se nalazi na 2700 cm^{-1} . Ukoliko je u pitanju samo jedan sloj grafena, ovaj vrh je simetričan, dok je za više slojeva oblik ovog vrha asimetričan. Takođe, kada je u pitanju jedan grafenski sloj visina vrha 2D moda je dosta veća od visine vrha G moda. Broj slojeva, sa druge strane, određuje debljinu uslovno rečeno grafena (s obzirom na to da on može biti jednoslojan ili višeslojan).



Slika 5.6: (a) Grafenska fleka snimljena optičkim mikroskopom, pri čemu je obeleženo mesto na kom je izmeren (b) Ramanov spektar, pri čemu se vidi da je u pitanju grafenski monosloj. (c) Raman spektri snimljeni na različitim mestima na fleci, pri čemu je obeležen broj grafenskih slojeva.

Kada se pomoću Raman spektroskopije locira jednoslojni grafen, može se preći na njegova elipsometrijska merenja [39]. SE je vrlo pogodna tehnika za

karakterizaciju grafena, s obzirom na to da je jako osetljiva na promene debljine slojeva, pa čak i reda veličine desetog dela nanometra. Na sl. 5.7(b) su prikazani SE spektri grafena na silicijumskom supstratu prekrivenom slojem SiO_2 , kao i realni i imaginarni deo indeksa prelamanja grafena, određenih analizom SE spektara (sl. 5.7(c)).



Slika 5.7: (a) Optički model uzorka pomoću kog su fitovani (b) elipsometrijski spektri. (c) Realni i imaginarni deo indeksa prelamanja grafenskog monosloja.

U ovom poglavlju, istaknuta je uloga korelacionih tehnika, kada se karakterišu materijali korišćenjem SE. One mogu biti veoma korisne za kreiranje optičkog modela, koji je od krucijalne važnosti za pravilnu interpretaciju elipsometrijskih spektara. Različite tehnike daju različite perspektive na isti problem, što kao rezultat daje kvalitetniju i potpuniju analizu komplikovanih sistema kao što su nanomaterijali i različite plazmonske nanostrukture. U ovom radu su predstavljene samo neke od korelacionih tehnika, ali se u literaturi mogu pronaći i mnoge druge tehnike koje služe kao potpora SE.

Poglavlje 6

Zaključak

U ovom radu je prikazano kako se korišćenjem spektroskopske elipsometrije mogu karakterisati SRR i fišnet nanostrukture. Iako su ovakve strukture postale predmet intenzivnog istraživanja zbog mogućnosti njihove primene za ostvarivanje negativnog indeksa prelamanja, u ovom radu su posmatrane iz ugla plazmonike.

Inherentna osobina spektroskopske elipsometrije da na izlazu daje dve vrednosti u odnosu na jednu, koja se dobija u standardnim refleksionim merenjima predstavlja njenu veliku prednost. Za pravilno tumačenje elipsometrijskih spektara potreban je odgovarajući model koji uključuje kako geometriju strukture, tako i sve njene optičke osobine. U analizi struktura koje imaju elemente reda veličine talasne dužine i veće, ne mogu se koristiti klasični modeli, već je neophodan rigorozan pristup korišćenjem nekog od numeričkih alata. U ovom radu su korišćeni COMSOL Multiphysics (RF modul) i RETICOLO-2D. Prvi se koristi za izučavanje ponašanja elektromagnetskih talasa na visokim učestanostima i zasniva se na metodi konačnih elemenata. RETICOLO-2D se koristi pri analizi periodičnih struktura i zasniva se RCWA (engl. *Rigorous Coupled Wave Analysis*). Ovde su kombinovani i upoređivani rezultati obe metode, ali i numeričke simulacije elipsometrijskih spektara sa eksperimentalnim rezultatima. Dobro slaganje je omogućilo da se sa velikom pouzdanošću kroz simulacije izračunaju još neke veličine do kojih se ne može doći eksperimentalno, što je omogućilo pravilnu interpretaciju elipsometrijskih spektara.

Pri izučavanju pravougaonih fišnet nanostrukture, koristili smo elipsometrijska merenja na više različitih upadnih uglova i odredili kako optičko pobuđivanje GPP u ovim strukturama zavisi od polarizacije upadne svetlosti. Pokazano je da se GPP koji se javljaju u tankom, dielektričnom sloju usađenom između dva tanka metalna filma mnogo efikasnije pobuđuju kada je električno polje upadnog zračenja orijentisano duž kraće ivice pravougaone rupe. Osim toga, i samo rasejanje GPP na rupama je daleko izraženije kada su oni polarizovani duž

kraće ivice rupe, što smo zaključili na osnovu kako izmerenih, tako i izračunatih disperzija GPP. Za izučavanu strukturu, ovaj efekat je mogao biti povezan sa pobuđivanjem lokalizovanog moda rupe. Međutim, pokazano je da čak i u slučaju dosta manjih rupa istog odnosa širine i visine, kada je lokalizovani mod rupe daleko od GPP, zavisnost od polarizacije i dalje postoji. Danas se dosta očekuje od metal/izolator/metal strukture u nanooptici i optoelektronici, kao i u drugim brojnim primenama, baš zbog jako konfiniranih GPP, a njihova direktna ekscitacija jedan od osnovnih problema. Kako se u fišnet strukturama njihovo pobuđivanje direktno, ovaj rad je od izuzetne važnosti za njihove primene, jer pokazuje kako se pomoću pravougaonih rupa oni mogu jače ili slabije sprežati sa upadnim poljem.

SRR su strukture u kojima se javljaju lokalizovani površinski plazmoni. S obzirom da su SRR izučavani ovde dovoljno veliki da imaju rezonantni odziv u srednjem infracrvenom delu spektra, ne može se posmatrati samo njihova osnovna, dipolna rezonanca, već je neophodno odrediti učestanost rezonanci višeg reda. U ovom radu je pokazano kako se to može uraditi pomoću spektroskopske elipsometrije. Pokazano je da se pravilnim izborom upadne ravni, lako mogu odrediti rezonantne pozicije parnih, odnosno neparnih rezonanci. S obzirom da pri pobuđivanju lokalizovanih plazmona dolazi do jakog pojačanja polja, ove strukture su odlični kandidati za primene u pojačanoj infracrvenoj spektroskopskoj elipsometriji, što je pokazano na primeru tankog sloja SiO₂. Pored toga, oni se mogu koristiti u biosenzorima, kao i u sensorima promene indeksa prelamanja okoline u kojoj se nalaze.

Sumirano, značaj ovog istraživanja leži u eksploataciji spektroskopske elipsometrije, kao nedestruktivne, neinazivne, veoma precizne i brze tehnike za karakterizaciju plazmonskih nanostrukture. Ali ne samo to, njena velika osetljivost pruža mogućnost za primene ove tehnike u najmodernijim sensorima koji se mogu koristiti u oblastima od medicine do nacionalne bezbednosti.

LITERATURA

- [1] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, "Plasmonics for extreme light concentration and manipulation," *Nature Materials*, vol. 9, pp. 193-204, 2010.
- [2] A. Sommerfeld, "Über die Fortpflanzung electrodynamischer Wellen längs eines Drahtes," *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 67, pp. 233-290, 1899.
- [3] J. Zenneck, "Über die Fortpflanzung ebener elektromagnetischer Wellen längs einer ebenen Leiterfläche und ihre Beziehung zur drahtlosen Telegraphie," *Annalen der Physik*, vol. 23, pp. 846-866, 1907.
- [4] E. Kretschmann, H. Raether, "Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light," *Zeitschrift für Naturforschung*, vol. 23a, pp. 2135-2136, 1968.
- [5] S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and applications*. Berlin: Springer, 2007.
- [6] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *Nature*, vol. 424, pp. 824-830, 2003.
- [7] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, "Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons," *Journal of Optics A*, vol. 5, pp. S16-S50, 2003.
- [8] G. Boisde, A. Harmer, *Chemical and biochemical sensing with optical fibers and waveguides*. Boston: Artech House, 1996.
- [9] M. I. Stockman, "Nanoplasmonics: The physics behind the applications," *Physics Today*, vol. 64, pp. 39-44, 2011.

- [10] I. Bergmair, M. Mühlberger, K. Hingerl, E. Pshenay-Severin, T. Pertsch, E. B. Kley, H. Schmidt, H., R. Schöftner, "3D materials made of gold using nanoimprint lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 87, pp. 1008-1010, 2010.
- [11] *COMSOL Multiphysics (RF module) 4.4*. 1 New England Executive Park, Burlington, MA 01803, USA, 1998-2013.
- [12] J. P. Hugonin, P. Lalanne, *RETICOLO code for grating analysis*. Palaiseau: Institute d'Optique, 2005.
- [13] M. Losurdo, M. Bergmair, G. Bruno, D. Cattelan, C. Cobet, A. de Martino, K. Fleischer, Z. Dohcevic-Mitrovic, N. Esser, M. Galliet, R. Gajic, D. Hemzal, K. Hingerl, J. Humlicek, R. Ossikovski, Z. V. Popovic, O. Saxl , "Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, pp. 1521-1554, 2009.
- [14] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: Principles and applications*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [15] P. B. Johnson, R. W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Physical Review B*, vol. 6, pp. 4370-4379, 1972.
- [16] L. Solymar, E. Shamonina, *Waves in metamaterials*. Oxford: Oxford University Press, 2009.
- [17] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, "Nano-optics of surface plasmon polaritons," *Physics Reports*, vol. 408, pp. 131-314, 2005.
- [18] G. Isić, R. Gajić, "Lifetime and propagation length of light in nanoscopic metallic slots," *Journal of Optical Society of America*, vol. 31, pp. 393-399, 2014.
- [19] E. N. Economu, "Surface plasmons in thin films," *Physical Review*, vol. 182, pp. 539-554, 1969.
- [20] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by method of frustrated total reflection," *Zeitschrift fur Physics*, vol. 216, pp. 938-410, 1968.

- [21] H. Reather, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces*. New York: Springer, 1988.
- [22] L. Rayleigh, "On the dynamical theory of gratings," *Proceedings Royal Society of London*, vol. 79, pp. 399-416, 1907.
- [23] R. W. Wood, "On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum," *Proceedings of The Physical Society*, vol. 18, pp. 296-275, 1902.
- [24] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. New York: John Wiley & Sons, 1983.
- [25] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speaiell kolloidaler Metallösungen," *Annalen der Physik*, vol. 25, pp. 377-455, 1908.
- [26] J. R. Krenn, G. Schider, W. Rechberger, B. Lamprecht, A. Leitner, "Design of multipolar plasmon excitations in silver nanoparticles," *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 3379-3381, 2000.
- [27] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1977.
- [28] H. G. Tompkins, E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*. Norwich: William Andrew Inc., 2005.
- [29] G. Baym, *Lectures on quantum mechanics*. New York: Westview Press, 1969.
- [30] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*. New York: John Wiley and sons inc., 1962.
- [31] A. Roseler, "Spectroscopic ellipsometry in the infrared," *Infrared Physics*, vol. 21, pp. 349-355, 1981.
- [32] M. Schubert, *Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures*. Berlin: Springer Tracts in Modern Physics, 2004.

- [33] N. Jens, *Elements of modern X-ray physics*. Chichester: John Wiley , 2011.
- [34] M. Gensch, K. Hinrichs, A. Rosler, E. H. Korte, "Instrumentation for FT-IR reflection spectroscopy with synchrotron radiation," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 376, pp. 626-630, 2003.
- [35] J. Humlicek, A. Nebojsa, F. Munz, M. Miric, R. Gajic, "Infrared ellipsometry of highly oriented pyrolytic graphite," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 2624-2626, 2011.
- [36] R. Kostić, M. Mirić, T. Radić, M. Radović, R. Gajić, Z. V. Popović, "Optical characterization of graphene and highly oriented pyrolytic graphite," *Acta Physica Polonica A*, vol. 116, pp. 718-721, 2009.
- [37] J. Humlicek, A. Roeseler, "IR ellipsometry of the highly anisotropic materials alpha-SiO₂ and alpha-Al₂O₃," *Thin Solid Films*, vol. 234, pp. 332-336, 1993.
- [38] R.J. Nemanich, G. Lucovsky, S.A. Solin, "Infrared active optical vibrations of graphite," *Solid State Communicatios*, vol. 23, pp. 117-120, 1977.
- [39] A. Matković, U. Ralević, G. Isić, M. M. Jakovljević, B. Vasić, I. Milošević, D. Marković, R. B. Gajić, "Spectroscopic ellipsometry and the Fano resonance modeling of graphene optical parameters," *Physica Scripta*, vol. T149, p. 014069, 2012.
- [40] G. Isić , M. M. Jakovljevic, M. Filipović, Đ. Jovanović, B. Vasić, S. Lazović, N. Puac, Z. Lj. Petrović, R. Kostić, R. B. Gajić, J. Humlicek, M. Losurdo, G. Bruno, I. Bergmair, K. Hingerl, "Spectroscopic ellipsometry of few-layer graphene," *Journal of Nanophotonics*, vol. 5, p. 051809, 2011.
- [41] S. Zhang, F. Wenjun, K. J. Malloy, S. R. J. Brueck, N. C. Panoiu, R. M. Osgood, "Demonstration of metal-dielectric negative-index metamaterials with improved performance at optical frequencies," *Journal of Optical Society of America B*, vol. 23, pp. 434-438, 2006.
- [42] G. Dolling, M. Wegener, A. Schädle, S. Burger, S. Linden, "Observation of magnetization waves in negative-index photonic metamaterials," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 231118, 2006.

- [43] G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, C. M. Soukoulis, S. Linden, "Simultaneous negative phase and group velocity of light in a metamaterial," *Science*, vol. 312, pp. 892-894, 2006.
- [44] A. Mary, S. G. Rodrigo, F. J. Garcia-Vidal, L. Martin-Moreno, "Theory of negative-refractive-index response of double-fishnet structure," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 103902, 2008.
- [45] S. Zhang, W. Fan, N. C. Panoiu, K. J. Malloy, R. M. Osgood, S. R. J. Brueck, "Experimental demonstration of near-infrared negative-index metamaterials," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 137404, 2005.
- [46] C. García-Meca, R. Ortuño, F. J. Rodríguez-Fortuño, J. Martí, A. Martínez, "Double-negative polarization-independent fishnet metamaterial in the visible spectrum," *Optics Letters*, vol. 34, pp. 1603-1605, 2009.
- [47] C. M. Soukoulis, S. Linden, M. Wegener, "Negative refractive index at optical wavelengths," *Science*, vol. 315, pp. 47-49, 2007.
- [48] J. B. Pendry, "Negative refraction makes a perfect lens," *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 3966-3969, 2000.
- [49] D. Schurig, J. J. Mock, B. J. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr, D. R. Smith, "Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies," *Science*, vol. 314, pp. 977-980, 2006.
- [50] R. Ortuno, C. Garca-Meca, F. J. Rodrguez-Fortuo, J. Mart, A. Martnez, "Role of surface plasmon polaritons on optical transmission through double layer metallic hole arrays," *Physical Review B*, vol. 79, p. 075425, 2009.
- [51] M. M. Jakovljević, G. Isić, B. Dastmalchi, I. Bergmair, K. Hingerl, R. Gajić, "Polarization-dependent optical excitation of gap plasmon polaritons through rectangular hole arrays," *Applied Physics Letters*, vol. 106, p. 143106, 2015.
- [52] D. J. Cho, W. Wu, F. Wang, Y. R. Shen, "Probing the plasmonic band structure of an optical metamaterial," *Physical Review B*, vol. 89, p. 035434, 2014.

- [53] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff, "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole array," *Nature*, vol. 391, pp. 667-669, 1998.
- [54] H. A. Bethe, "Theory of diffraction by small holes," *Physical Review*, vol. 66, pp. 163-180, 1944.
- [55] K. J. Klein Koerkamp, S. Enoch, F. B. Segerink, N. F. van Hulst, L. Kuipers, "Strong influence of hole shape on extraordinary optical transmission," *Physical Review Letters*, vol. 92, p. 183901, 2004.
- [56] A. Degiron, H. J. Lezec, N. Yamamoto, T. W. Ebbesen, "Optical transmission properties of a single subwavelength aperture in a real metal," *Optics Communications*, vol. 239, pp. 61-66, 2004.
- [57] E. Popov, N. Bonod, M. Neviere, H. Rigneault, P. F. Lenne, P. Chaumet, "Surface plasmon excitation on a single subwavelength hole in a metallic sheet," *Applied Optics*, vol. 44, pp. 2332-2337, 2005.
- [58] K. L. van der Molen, K. J. Koerkamp, S. Enoch, F. B. Segerink, N. F. van Hulst, L. Kuipers, "Role of shape and localized resonances in extraordinary transmission through periodic arrays of subwavelength holes: Experiment and theory," *Physical Review B*, vol. 72, p. 045421, 2005.
- [59] F. J. Garcia-Vidal, L. Martin-Moreno, T. W. Ebbesen, L. Kuipers, "Light passing through subwavelength apertures," *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, pp. 729-787, 2010.
- [60] C. García-Meca, R. Ortuño, F.J. Rodríguez-Fortuño, J. Martí, A. Martínez, "Negative refractive index metamaterials aided by extraordinary optical transmission," *Optics Express*, vol. 17, pp. 6026-6031, 2009.
- [61] M. Iwanaga, "In-plane plasmonic modes of negative group velocity in perforated waveguides," *Optics Letters*, vol. 36, pp. 2504-2506, 2011.
- [62] B. Sepulveda, Y. Alaverdyan, J. Alegret, M. Kall, P. Johansson, "Shape effects in the localized surface plasmon resonance of single nanoholes in thin metal films," *Optics Express*, vol. 16, pp. 5609-5616, 2008.

- [63] D. Stroud, "Generalized effective-medium approach to conductivity of an inhomogeneous material," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3368-3373, 1975.
- [64] D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, "Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity," *Physical review Letters*, vol. 84, pp. 4184-4187, 2000.
- [65] C. Rockstuhl, F. Lederer, C. Etrich, T. Zentgraf, J. Kuhl, H. Giessen, "On reinterpretation of resonances in split-ring resonators at normal incidence," *Optics Express*, vol. 14, pp. 8827-8836, 2006.
- [66] J. Zhou, T. Koschny, C. M. Soukoulis, "Magnetic and electric excitation in split ring resonators," *Optics Express*, vol. 15, pp. 17881-17890, 2007.
- [67] C. Y. Chen, S. C. Wu, T. J. Yen, "Experimental verification of standing-wave plasmon resonances in split-ring resonators," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 034110, 2008.
- [68] G. Schider, J. R. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, A. Leitner, F. R. Ausnegg, W. L. Schaich, I. Puscasu, B. Monacelli, G. Boreman, "Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires," *Physical Review B*, vol. 68, p. 155427, 2003.
- [69] W. J. Padilla, D. R. Smith, D. N. Basov, "Spectroscopy of metamaterials from infrared to optical frequencies," *Journal of Optical Society of America B*, vol. 23, pp. 404-414, 2006.
- [70] T. Driscoll, D. N. Basov, W. I. Padilla, "Electromagnetic characterization of planar metamaterials by oblique angle spectroscopic measurements," *Physical Review B*, vol. 75, p. 115114, 2007.
- [71] C. Menzel, R. Singh, C. Rockstuhl, W. Zhang, F. Lederer, "Effective properties of terahertz double split-ring resonators at oblique incidence," *Journal of Optical Society of America B*, vol. 26, p. B143, 2009.
- [72] K. B. Alici, E. Ozbay, "Oblique response of split-ring-resonator-based left-handed metamaterials slab," *Optics Letters*, vol. 34, pp. 2294-2296, 2009.

- [73] T. F. Gundogdu, I. Tsiapa, A. Kostopoulos, G. Konstantinidis, N. Katsarakis, "Experimental demonstration of negative magnetic permeability in the far-infrared frequency regime," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 084103, 2006.
- [74] T. J. Yen, J. Padilla, N. Fang, D. C. Vier, D. R. Smith, J. B. Pendry, D. N. Basov, X. Zhang, "Terahertz magnetic response from artificial materials," *Science*, vol. 303, pp. 1494-1496, 2004.
- [75] M. Jakovljević, B. Vasić, G. Isić, R. Gajić, T. Oates, K. Hinrichs, I. Bergmair, K. Hingerl, "Oblique incidence reflectometry and spectroscopic ellipsometry of split-ring resonators in infrared," *Journal of Nanophotonics*, vol. 5, p. 051815, 2011.
- [76] M. M. Jakovljević, G. Isić, B. Vasić, T. W. H. Oates, K. Hinrichs, I. Bergmair, K. Hingerl, R. Gajic, "Spectroscopic ellipsometry of split ring resonators at infrared frequencies," *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 161105, 2012.
- [77] D. J. Shelton, D. W. Peters, M. B. Sinclair, I. Brener, L. K. Warne, L. I. Basilio, K. R. Coffey, G. D. Boreman, "Effect of thin silicon dioxide layers on resonant frequency in infrared metamaterials," *Optics Express*, vol. 18, pp. 1085-1090, 2010.
- [78] N. Katsarakis, T. Koschny, M. Kafesaki, E. N. Economou, C. M. Soukoulis, "Electric coupling to the magnetic resonance of split ring resonators," *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 2943-2945, 2004.
- [79] F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. Garcia-Etxarri, J. Aiyypurua, "Resonant plasmonic and vibrational coupling in a tailored nanoantenna for infrared detection," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 157403, 2008.
- [80] U. Fano, "Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts," *Physical Review*, vol. 124, pp. 1866-1878, 1961.
- [81] C. Genet, M. P. van Exter, J. P. Woerdmann, "Fano-type interpretation of red shifts and red tails in hole array transmission spectra," *Optics Communications*, vol. 225, pp. 331-336, 2003.

- [82] V. Giannini, Y. Francescato, H. Amrania, C. C. Phillips, S. A. Maier, "Fano resonances in nanoscale plasmonic systems: A parameter-free modeling approach," *Nano letters*, vol. 11, pp. 2835-2840, 2011.
- [83] M. Svedendahl, M. Kall, "Fano interference between localized plasmons and interface reflection," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 7533-7539, 2012.
- [84] V. P. Tolstoy, I. V. Chemyshova, V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [85] E. A. Irene, "A Brief History and State of the Art of Ellipsometry," in *Ellipsometry at Nanoscale*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 1-30.
- [86] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [87] R. W. Collins, I. An, H. Fujiwara, J. Lee, Z. Lu, J. Koh, P. I. Rovira, "Advances in multichannel spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 313-314, pp. 18-32, 1998.
- [88] R. Gajić, M. Jakovljevic, "Ellipsometry and correlation measurements," in *Ellipsometry at the nanoscale*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 669-703.
- [89] L. Armelao, M. Pascolini, G. Bottaro, G. Bruno, M. M. Giangregorio, M. Losurdo, G. Malandrino, R. Lo Nigro, M. E. Fragala, E. Tondello, "Microstructural and optical properties modifications induced by plasma and annealing treatments of lanthanum oxide sol-gel thin films," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 2911-2918, 2009.
- [90] E. Popov, N. Bonod, M. Nevriere, H. Rigneault, P. F. Lenne, P. Chaumet, "Surface plasmon excitation on a single subwavelength hole in a metallic sheet," *Applied Optics*, vol. 44, pp. 2332-2337, 2005.

PRILOZI

A. MATLAB kodovi

U ovom poglavlju su prikazani najrelevantniji MATLAB kodovi koji su korišćeni za računanje kompleksnih koeficijenata refleksije i transmisije za SRR strukture korišćenjem RETICOLO-2D kodova, kao i za računanje disperzija SPP u petofaznoj strukturi bez rupa.

A.1 Računanje spektara SRR

```
% Racunanje koeficijenata refleksije i transmisije za zadatu upadnu ravan i zadati
upadni ugao
clear all
%% Ulazni parametri
w = linspace(500,5000,381); % frekventni opseg
lambda = 1e4./w; % talasna duzina
angle_theta = [0 18 40 65]; % upadni uglovi
POI = 'XZ'; % upadna ravan moze biti XZ ili YZ
if strcmp(POI,'XZ')
    angle_delta = 0;
else angle_delta = 90; end
h = 15; % broj harmonika
%% Geometrijski parametri SRR-a
Px = 1; Py = 1; % periode u X- i Y-pravcu
l = 0.79; % duzina bocnih strana SRR
wl = 0.08; % debljina SRR
```



```

d = 0.25;          % sirina procepa
t = 0.054;        % debljina sloja zlata
%% Indeksi prelamanja
[lambda_Au, n_Au1, k_Au1] = materials('Au_n_k');
n_Au_all = interp1(lambda_Au , n_Au1, lambda); k_Au_all = interp1(lambda_Au ,
k_Au1, lambda);
n_Si = sqrt(11.9);
[lambda_SiO2ir, n_SiO2ir1, k_SiO2ir1] = materials('SiO2_produzen');
n_SiO2ir_all = interp1(lambda_SiO2ir , n_SiO2ir1, lambda); k_SiO2ir_all =
interp1(lambda_SiO2ir , k_SiO2ir1, lambda);
[lambda_Tiir, n_Tiir1, k_Tiir1] = materials('Ti_produzen');
n_Tiir_all = interp1(lambda_Tiir , n_Tiir1, lambda); k_Tiir_all = interp1(lambda_Tiir
, k_Tiir1, lambda);
n_i = 1;

%% Racunanje koeficijenata
mj = -h : h;
mk = -h : h;

for ugao = 1 : length(angle_thetau)
    angle_theta = angle_thetau(ugao);
    k_parallel = n_i * sin(angle_theta*pi/180); % paralelna komponenta talasnog
vektora
    %% Racunanje koeficijenata refleksije i transmisije za odredjeni ugao
    for i = 1 : length(lambda)
        wavelength = lambda(i); % talasna duzina u vakuumu
        period = [Px , Py]; % iste jedinice kao i talasna duzina mu
        % indksi prelamanja za talasnu duzinu 'wavelength'
        n_Au = n_Au_all(i) + 1i * k_Au_all(i);
        n_SiO2ir = n_SiO2ir_all(i) + 1i * k_SiO2ir_all(i);
        n_Tiir = n_Tiir_all(i) + 1i * k_Tiir_all(i);
    end
end

```

```

% Pocetni parametri za racun
parm = res0;
parm.res1.champ = 1; % EM polje se racuna tacno
nn = [h,h]; % skup Furijeovih harmonika koji se uzimaju u proracunima
% Teksture kojima su opisani slojevi
textures{1} = n_i;
textures{2} = {n_i , [0,0,l,l,n_Au,1], [0,0,l-2*wl,l-2*wl,n_i,1], [0,l/2-
wl/2,d,wl,n_i,1]};
textures{3} = {n_i , [0,0,l,l,n_Tiir,1], [0,0,l-2*wl,l-2*wl,n_i,1], [0,l/2-
wl/2,d,wl,n_i,1]};
textures{4} = n_SiO2ir;
textures{5} = n_Si;
% Debljine slojeva definisanih kroz teksture
profile = {[0.05, 0.054, 0.004, 0.002, 1], [1, 2, 3, 4, 5]};
% Izracunavanje svojstvenih modova u svim slojevima
aa = res1(wavelength, period, textures, nn, k_parallel, angle_delta, parm);
% Drugi korak u proracunima, racunanje koeficijenata
result = res2(aa , profile);
% Izdvajanje koeficijenata u odgovarajuce 3D matrice
for j = 1 : length(mj)
    for k = 1 : length(mk)
        Rpp(i,j,k) = result.TMinc_top_reflected.amplitude_TM{mj(j),mk(k)};
        Rss(i,j,k) = result.TEinc_top_reflected.amplitude_TE{mj(j),mk(k)};
        Rps(i,j,k) = result.TEinc_top_reflected.amplitude_TM{mj(j),mk(k)};
        Rsp(i,j,k) = result.TMinc_top_reflected.amplitude_TE{mj(j),mk(k)};
        Tpp(i,j,k) = result.TMinc_top_transmitted.amplitude_TM{mj(j),mk(k)};
        Tss(i,j,k) = result.TEinc_top_transmitted.amplitude_TE{mj(j),mk(k)};
        Tps(i,j,k) = result.TEinc_top_transmitted.amplitude_TM{mj(j),mk(k)};
        Tsp(i,j,k) = result.TMinc_top_transmitted.amplitude_TE{mj(j),mk(k)};
    end
end
end

```

```

        retio % brisanje privremenih fajlova

end

%% Upisivanje koeficijenata u odredjene fajlove za svaki od uglova

    dlmwrite(['real_Rpp_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],real(Rpp))
    dlmwrite(['imag_Rpp_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],imag(Rpp))
    dlmwrite(['real_Rss_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],real(Rss))
    dlmwrite(['imag_Rss_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],imag(Rss))
    dlmwrite(['real_Rps_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],real(Rps))
    dlmwrite(['imag_Rps_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],imag(Rps))
    dlmwrite(['real_Rsp_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],real(Rsp))
    dlmwrite(['imag_Rsp_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],imag(Rsp))
    dlmwrite(['real_Tpp_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],real(Tpp))
    dlmwrite(['imag_Tpp_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],imag(Tpp))
    dlmwrite(['real_Tss_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],real(Tss))
    dlmwrite(['imag_Tss_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],imag(Tss))
    dlmwrite(['real_Tps_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],real(Tps))

```

```

    dlmwrite(['imag_Tps_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],imag(Tps))
    dlmwrite(['real_Tsp_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],real(Tsp))
    dlmwrite(['imag_Tsp_SRR_' num2str(h) 'h_theta' num2str(angle_theta) '_delta'
num2str(angle_delta)],imag(Tsp))
end

```

A.2 Računanje disperzije SPP

```

% Disperzija plazmona za petoslojnu strukturu bez rupa graficki
c = 3e8;
e0 = 8.85e-12;
d2 = 30e-9; d3 = 37e-9; d4 = 30e-9;    % debljine slojeva
ax = 500e-9; ay = 600e-9;            % periode
z1 = d4; z2 = d4 + d3; z3 = d4 + d3 + d2;
sz = 501;                            % broj tacaka sz x sz
EeV = linspace(0.07,5,sz);          % opseg energija
lambda = 1.24./EeV;
w = 1e6 .* 2*pi*c./lambda;
beta_norm = linspace(0,5, sz);      % opseg normalizovanih vektora beta
beta = beta_norm *pi/ax;
[lambda_Au, n_Au1, k_Au1] = materials('Au_n_k_ceo_peglan');
n_Au_all = interp1(lambda_Au , n_Au1, lambda); k_Au_all = interp1(lambda_Au ,
k_Au1, lambda);
eps_r = n_Au_all.^2 - k_Au_all.^2; eps_i = 2*n_Au_all.*k_Au_all;
eps_Au = eps_r + 1i*eps_i;
% Dielektricne funkcije dielektricnih slojeva
eps1 = 1;

```

```

eps3 = 1.45^2;
eps5 = 1.45^2;
%% FORMIRANJE MATRICE
% Talasni vektori
fi = 0*pi/180;
nx =0; ny =0;          % savijanje u B-zonu
for i = 1 : length(beta)
    eps2(:,i) = eps_Au;
    eps4(:,i) = eps_Au;
    for j = 1 : length(w)
        k0 = w(j)/c;
        k1(j,i) = sqrt((beta(i)*cos(fi)+nx*2*pi/ax)^2 + (beta(i)*sin(fi)+ny*2*pi/ay)^2 -
k0^2*eps1);
        k2(j,i) = sqrt((beta(i)*cos(fi)+nx*2*pi/ax)^2 + (beta(i)*sin(fi)+ny*2*pi/ay)^2 -
k0^2*eps2(j,i));
        k3(j,i) = sqrt((beta(i)*cos(fi)+nx*2*pi/ax)^2 + (beta(i)*sin(fi)+ny*2*pi/ay)^2 -
k0^2*eps3);
        k4(j,i) = sqrt((beta(i)*cos(fi)+nx*2*pi/ax)^2 + (beta(i)*sin(fi)+ny*2*pi/ay)^2 -
k0^2*eps4(j,i));
        k5(j,i) = sqrt((beta(i)*cos(fi)+nx*2*pi/ax)^2 + (beta(i)*sin(fi)+ny*2*pi/ay)^2 -
k0^2*eps5);
    end
end
a11 = exp(-k1*z3); a12 = -exp(-k2*z3); a13 = -exp(k2*z3);
a21 = (k1./eps1).*exp(-k1*z3); a22 = -(k2./eps2).*exp(-k2*z3); a23 =
(k2./eps2).*exp(k2*z3);
a32 = exp(-k2*z2); a33 = exp(k2*z2); a34 = -exp(-k3*z2); a35 = -exp(k3*z2);
a42 = (k2./eps2).*exp(-k2*z2); a43 = -(k2./eps2).*exp(k2*z2);
a44 = -(k3./eps3).*exp(-k3*z2); a45 = (k3./eps3).*exp(k3*z2);
a54 = exp(-k3*z1); a55 = exp(k3*z1); a56 = -exp(-k4*z1); a57 = -exp(k4*z1);
a64 = (k3./eps3).*exp(-k3*z1); a65 = -(k3./eps3).*exp(k3*z1);
a66 = -(k4./eps4).*exp(-k4*z1); a67 = (k4./eps4).*exp(k4*z1);

```

```

a86 = k4./eps4; a87 = -k4./eps4; a88 = k5./eps5;
for i = 1 : sz
    for j = 1 : sz
        A = [a11(i,j) a12(i,j) a13(i,j) 0 0 0 0 0
             a21(i,j) a22(i,j) a23(i,j) 0 0 0 0 0
             0 a32(i,j) a33(i,j) a34(i,j) a35(i,j) 0 0 0
             0 a42(i,j) a43(i,j) a44(i,j) a45(i,j) 0 0 0
             0 0 0 a54(i,j) a55(i,j) a56(i,j) a57(i,j) 0
             0 0 0 a64(i,j) a65(i,j) a66(i,j) a67(i,j) 0
             0 0 0 0 0 1 1 -1
             0 0 0 0 0 a86(i,j) a87(i,j) a88(i,j)];
        F(i,j) = abs(det(A));
        F(i,j) = log(1./abs(F(i,j)));
    end
end
figure(1); hold on
[X,Y] = meshgrid(beta_norm, EeV);
contourf(X,Y,F,100, 'LineColor','none'); colormap('Gray');
set(gca,'FontName','Cambria','FontSize',12)
xlabel('k_{||}a_x/\pi')
ylabel('E (eV)')
% Crtanje svetlosnih linija
if (nx == 0) & (ny==0)
    st = 20; ms = 12; mc = 'b.';
    plot(beta_norm(1:st:length(beta_norm)),
beta_norm(1:st:length(beta_norm))*pi/ax*1.24/(2*pi*1e6),mc,'MarkerSize',ms)
    plot(beta_norm(1:st:length(beta_norm)),
beta_norm(1:st:length(beta_norm))*pi/ax*1.24/(2*1.45*pi*1e6),mc,'MarkerSize',
ms)
end

```

Biografija

Milka M. Jakovljević (Mirić) rođena je u Valjevu 8. maja 1984. godine, gde je pohađala osnovnu i srednju školu. Maturirala je u Valjevskoj gimnaziji na specijalizovano matematičkom smeru. Na Elektrotehničkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Nanoelektronika, optoelektronika i laserska tehnika, diplomirala je jula 2007 sa prosečnom ocenom 9.76, dok je jednogodišnje master studije pohađala je 2007/08. godine na istom fakultetu i završila sa prosečnom ocenom 10. Doktorske studije na Elektrotehničkom fakultetu u Beogradu, modul Nanoelektronika i fotonika, upisala je februara 2009. godine. Od 1. oktobra 2008. godine zaposlena je u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, Instituta za fiziku u Beogradu kao istraživač pripravnik, a 2010. godine unapređena je u zvanje istraživač saradnik. Tokom doktorskih studija, bila je učesnica više međunarodnih konferencija iz oblasti elipsometrije i plazmonike. Učestvovala je i u realizaciji evropskog FP7 projekta „Nanocharm“, čiji je osnovni zadatak bio eksploatacija elipsometrije i fotometrije za karakterizaciju nanomaterijala. Kandidatkinja je takođe učestvovala u realizaciji FP7 projekta „NIMNIL“, čiji je glavni zadatak bio dizajn, fabrikacija i karakterizacija materijala sa negativnim indeksom prelamanja. Oba ova projekta uticala su na tok izrade disertacije, a iz saradnje sa drugim stranim učesnicima projekta proizašli su značajni rezultati, publikovani u vodećim međunarodnim časopisima i saopšteni na međunarodnim skupovima.

Spisak objavljenih radova

1. **Jakovljević M. M.**, Isić G., Vasić B., Oates T. W. H., Hinrichs K., Bergmair I., Hingerl K., Gajić R.: *Spectroscopic ellipsometry of split ring resonators at infrared frequencies*, Applied Physics Letters, Vol 100, 2012, pp. 161105. **(IF = 3.794)**(ISSN: 0003-6951) doi: 10.1063/1.4703936
2. **Jakovljević M. M.**, Vasić B., Isić G., Gajić R., Oates T. W. H., Hinrichs K., Bergmair I., Hingerl K.: *Oblique incidence reflectometry and spectroscopic ellipsometry of split-ring resonators in infrared*, Journal of Nanophotonics, Vol 5, 2011, pp. 051815. **(IF = 1.570)** (ISSN: 1934-2608) doi: 10.1117/1.3601359
3. **Jakovljević M. M.**, Isić G., Dastmalchi B., Bergmair I., Hingerl K., Gajić R.: *Polarization-dependent optical excitation of gap plasmon polaritons through rectangular hole arrays*, Applied Physics Letters Vol 106, 2015, pp. 143106. **(IF = 3.515)**(ISSN: 0003-6951) doi: 10.1063/1.4917510
4. Vasić B., **Jakovljević M. M.**, Isić G., Gajić R. B.: *Tunable metamaterials based on split ring resonators and doped graphene*, Applied Physics Letters, Vol 103, 2013, pp. 011102. **(IF = 3.515)**(ISSN: 0003-6951) doi: 10.1063/1.4812989
5. Matković A., Ralević U., Chhikara M., **Jakovljević M. M.**, Jovanović Dj., Bratina G., Gajic R.: *Influence of transfer residue on the optical properties of chemical vapor deposited graphene investigated through spectroscopic ellipsometry*, Journal of Applied Physics, Vol. 114, 2013, pp. 093505. **(IF = 2.185)**(ISSN: 0021-8979) doi: 10.1063/1.4819967
6. Isić G., **Jakovljevic M.M.**, Filipović M., Jovanović Dj., Vasić B., Lazović S., Puac N., Petrović Z. Lj., Kostić R., Gajić R. B., Humlicek J., Losurdo M., Bruno G., Bergmair I., Hingerl K.: *Spectroscopic ellipsometry of few-layer graphene*, Journal of Nanophotonics, Vol 5, 2011, pp. 051809. **(IF = 1.570)** (ISSN: 1934-2608) doi: 10.1117/1.3598162

7. Humlíček J., Nebojsa A., Munz F., **Miric M.**, Gajic R.: *Infrared ellipsometry of highly oriented pyrolytic graphite*, Thin Solid Films, Vol 519, 2011, pp. 2624.(**IF = 1.890**)(ISSN: 0040-6090) doi: 10.1016/j.tsf.2010.12.091
8. Bergmair I., Hackl W., Losurdo M., Helgert C., Isić G., Rohn M., **Jakovljević M. M.**, Mueller T., Giangregorio M., Kley E. B., Fromherz T., Gajic R., Pertsch T., Bruno G., Muehlberger M.: *Nano- and microstructuring of graphene using UV-NIL*, Nanotechnology, Vol 23, 2012, pp. 335301.(**IF = 3.842**) (ISSN: 0957-4484) doi: 10.1088/0957-4484/23/33/335301
9. Matković A., Ralević U., Isić G., **Jakovljević M. M.**, Vasić B., Milosević I., Marković D. M., Gajić R. B.: *Spectroscopic ellipsometry and the Fano resonance modeling of graphene optical parameters*, Physica Scripta, Vol T149, 2012, pp. 014069.(**IF = 1.032**)(ISSN: 0031-8949) doi: 10.1088/0031-8949/2012/T149/014069
10. Kostić R. S., **Mirić M. M.**, Radić T., Radović M. B., Gajić R. B., Popović Z. V.: *Optical Characterization of Graphene and Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, Acta Physica Polonica A, Vol 116, 2009, pp. 718.(**IF = 0.433**)(ISSN: 0587-4246)
11. Isić G., Vasić B., **Miric M. M.**, Jokanović B., Bergmair I., Gajić R. B., Hingerl K.: *Modelling the Variable Angle Reflection and Transmission from Metamaterial Slabs*, Acta Physica Polonica A, Vol 116, 2009, pp. 631.(**IF = 0.433**)(ISSN: 0587-4246)
12. Gajić R., **Jakovljević M.**: *Ellipsometry at nanoscale, Ellipsometry and Correlation Measurement*, Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 669-703. (ISBN: 978-3-642-33956-1)

Radovi saopšetni na međunarodnim skupovima i štampani u izvodu (M₃₄):

13. **Mirić M.**, Vasić B., Isić G., Gajić R., Oates T., Hinrichs K., Bergmair I., Hingerl K.: *Analysis of the ellipsometric spectra of split ring resonators*, 3rd Mediterranean Conference on Nanophotonics MediNano-3, Belgrade 2010, Serbia, pp. 67.(ISBN: 978-86-8244-128-1)
14. **Jakovljević M. M.**, Isić G., Vasić B., Gajić R., Bergmair I., Hingerl K.: *Variable angle ellipsometry and polarized reflectometry of the fishnet metamaterials*, Photonica 2011, Belgrade 2011, Serbia, P.MM., pp. 85.(ISBN: 978-86-7306-110-8)
15. **Jakovljević M.**, Isić G., Vasić B., Gajić R., Oates T., Hinrichs K., Bergmair I., Hingerl K.: *Characterization of split ring resonators using spectroscopic ellipsometry*, Metamaterials 2011, Barcelona 2011, Spain, pp. 62.(ISBN: 978-952-67611-0-7)
16. **Jakovljević M. M.**, Isić G., Gajić R.: *Influence of hole size on angular dependence of rectangular fishnet structure's optical response*, Photonica 2013, Belgrade 2013, Serbia, pp. 148.(ISBN: 978-86-82441-36-6)

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Милка Јаковљевић

број индекса 5055/08

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Проучавање плазмонских наноструктура коришћењем
спектроскопске елипсометрије

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 06.05.2015. год.

Милка Јаковљевић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милка Јаковљевић

Број индекса 5055/08

Студијски програм Наноелектроника и фотоника

Наслов рада Проучавање плазмонских наноструктура коришћењем спектроскопске елипсометрије

Ментор др Радош Гајић

Потписани/а Милка Јаковљевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 06.05.2015. год.

Милка Јаковљевић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Проучавање плазмонских наноструктура коришћењем
спектроскопске елипсометрије

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 06.05.2015. год.

Мишка Јаковљевић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.