

האוניברסיטה העברית בירושלים
הפקולטה למתמטיקה ומדעי הטבע
המחלקה לפיזיקה יישומית

עבודת גמר לתואר מוסמך בנושא:

**פליטה כיוונית מחד-שכבת ננוגבישים המצומדת
לסריג מתכתי בעל חריצים הקטנים מאורך הגל**

איילת שטראוס

בהנחיית: ד"ר יוסי פלטיאל

ינואר 2012

טבת ה'תשע"ב

לנתנאל ולידינו

תקציר

ננוגבישים מוליכים למחצה הינם מועמדים בעלי פוטנציאל רב בתחום מקורות אור לפוטונים בודדים בטמפרטורת החדר בגלל מבנה הפסים המוגדר שלהם, המציג אנרגיות בדידות המאפשרות עירור ופליטה של פוטון בודד. עם זאת, הפוטונים הנפלטים מננוגבישים אלו הם בעלי כיוונית רנדומאלית ודבר זה מקשה על איסוף הסיגנל, ולכן על יעילות ההתקן.

סריגים ננומטרים מתכתיים בעלי מחזוריות הקטנה מאורך הגל הם מוקד למחקר פעיל בגלל תגובותיהם האלקטרומגנטיות הייחודיות. אחת התופעות המעניינות היא מיקוד של שדה אלקטרומגנטי חזק באזורים קטנים באמצעות רזוננסים פלסמוניים משטחיים. תופעה זו מעלה אפשרויות חדשות למיקוד של אור הנפלט מננוגבישים מוליכים למחצה.

במחקר זה נבדקה האפשרות לצמד בין סריג ננומטרי המאפשר היווצרות רזוננסים פלסמוניים על פני השטח, לבין ננוגבישים מוליכים למחצה הפולטים פוטונים בודדים באורך גל מוגדר, לקבלת מקור אור הפולט פוטונים עם כיוונית מוגדרת.

השגנו חיבור בין שכבה בודדת של ננוגבישים לבין מבנה הסריג המתכתי באמצעות חד-שכבה מקשרת של מולקולות אורגניות ספציפיות. באופן כזה אנו שולטים על צימוד בין הננוגבישים לבין פני השטח של הסריג. התוצאות שלנו מראות כי בתדר התהודה של המבנה המתכתי הידוע כתדר פלסמון-פולריטון משטחי, מתקבל צימוד יעיל בין תדרים אלו לבין מעברי האנרגיה המובילים לעירור ופליטה אופטית מהננוגבישים. התוצאה של צימוד זה היא המאפשרת פליטה קרינתית כיוונית ביותר. צימוד יעיל זה נצפה גם עבור שכבה בודדת של ננוגבישים בצפיפות נמוכה מאוד. בנוסף ראינו התאמה מאוד יפה למודל תיאורטי המחשב את הגברות השדה על פני שטח המתכת בהתחשב בפרמטרים כמו קיטוב, זווית הדגם והצד ממנו בוצע העירור. הסקנו כי הגברות שדה מחושבות אלו הן המשפיעות על צפיפות המצבים לפליטה של פוטון מננוגביש.

נעשה ניתוח כמותי של אחוז הפליטה הקדמית וגובה ההגבר.

מחקר זה מהווה בסיס לפיתוח של מקור אור דטרמיניסטי לפוטון בודד, המאפשר יכולת איסוף גבוה ויכול לעבוד באורכי גל שונים בטמפרטורת החדר.

האפשרות ליצור מקור אור יעיל לפוטון בודד באמצעים פשוטים יחסית יכולה לתרום רבות לקידום מחקרים בתחומים שונים כדוגמת חישה קוונטית ותקשורת קוונטית.

תודות

ברצוני להודות לכל מי שתמך ועזר במהלך עבודה זו. ראשית לד"ר יוסי פלטיאל על הנחיתו ונכונותו לייעץ ולעזור כשנדרש ועל האופטימיות שלו בנוגע לעניין הרב שבמחקר גם לפני שהגענו לתוצאות המיוחלות. לשירה שידעה ללמד תהליכים, לתמוך, להקשיב, לתת רעיונות וגם לנהל שיחת חולין במקרה הצורך. תודה גם לפרופסור רונן רפפורט אשר במעבדתו בוצעו מדידות המהוות חלק נרחב מהניסוי, על האמצעים ועל חוות הדעת.

לכל הסטודנטים במעבדה שיצרו אוירה נעימה ולא מלחיצה ואפשרו גם רגעים רציניים של לימוד ומחשבה וגם רגעי שחרור וצחוק- לאבנר, ערן, אייל, נעמי, גיא, אורן, עמרי, ויעלה. לסטודנטים שהצטרפו לאחרונה שנותנים הרגשה נעימה וידידותית בעת הביקור במעבדה. במיוחד ברצוני להודות לאודליה- העוסקת בניסוי המשך למחקר זה, שתמכה ועודדה מאז שנפגשנו לראשונה ושהשקיעה ועזרה לי רבות בעת כתיבת העבודה.

לניצן לבנה- אשר יחד איתו בוצע חלק משמעותי מהניסוי, ובעזרתו והדרכתו הגעתי לתוצאות המקוות. תודה על הזמן שהקדשת לעניין ועל כך שתמיד הכל נעשה בחיוך וברוח טובה. תודה גם לשאר חברי המעבדה של פרופסור רונן רפפורט ש"סבלו" אותי מדי פעם ותמיד ידעו להאיר פנים וגם לעזור כשנדרש.

תודה לכל חברי שהשקיעו מזמנם בקריאת העבודה ונתינת הערות מחכימות. תודה גדולה ורבה למשפחתי היקרה, להורים על הדחיפה העידוד והתמיכה שבזכותם אני מה שאני ולמשפחת שטראוס על הדאגה לפרטים הקטנים והגדולים והיותם מזומנים לעזור גם בעניינים טכניים כמו בייביסיטר..

ולמשפחתי המצומצמת- לילדי המתוקים והחמודים שימשיכו ויגדלו וישאלו שאלות. ואחרון חביב נתנאל היקר! תודה לך על הכל, על היותך איתי ברגעים טובים וקשים, על הניג'וזים ועל הפידבקים ועל שאנחנו יחד. תודה לבורא עולם.

תוכן העניינים:

1	מבוא
3	פרק 1: רקע תיאורטי
3	1.1 פלסמונים משטחיים
4	1.1.1 פלסמונים משטחיים בקיטובים TE ו- <i>TM</i>
7	1.1.2 צימוד של פלסמונים משטחיים לאור נראה- פלסמונים-פולריטונים משטחיים
8	1.1.3 העברת אור מוגברת דרך חריצים הקטנים מאורך הגל
8	1.1.3.1 קיטוב <i>TM</i>
10	1.1.3.2 קיטוב <i>TE</i>
10	1.1.4 תיאוריה מאוחדת להעברה מוגברת בקיטובים השונים ומודל לחישובים נומריים
12	1.2 נקודות קוונטיות ננוגבישיות מחומרים מוליכים למחצה
12	1.2.1 מוליכים למחצה- מבנה פסים ותכונות אופטיות
14	1.2.2 תהליכי ייצור של נקודות קוונטיות
14	1.2.3 מבנה של ננוגבישים קוונטיים
17	1.3 אפקט פרסל- פליטה מוגברת במהוד
19	1.4 התארגנות עצמית חד-שכבתית
20	1.4.1 מצע ומולקולות המרכיבים חד שכבות מאורגנות עצמית
20	1.4.2 יצירת חד שכבות מאורגנות עצמית
22	פרק 2: שיטות ניסיוניות ואפיון דגמים
22	2.1 שיטות לאפיון דגמים
22	2.1.1 מיקרוסקופ אלקטרוני סורק- SEM- scanning electron microscope
22	2.1.2 מיקרוסקופ כוח אטומי- AFM- atomic force microscope
23	2.1.3 ספקטרוסקופיית קרני X- XPS- X-ray photoelectron spectroscopy
24	2.1.4 ספקטרומטר אופטי וגלאי פוטודיודה
24	2.2 הכנת הדגמים ומדידות לאפיונם- פיתוח תהליך הספיחה
25	2.2.1 חומר ומבנה המצע
25	2.2.2 תהליכי עיבוד וניקוי של המצע
26	2.2.3 מולקולות אורגניות
26	2.2.3.1 סוגי מולקולות
27	2.2.3.2 אפיון
30	2.2.4 נקודות קוונטיות
30	2.2.4.1 ספיחה
30	2.2.4.2 אפיון
31	2.2.4.3 אפיון אופטי
33	2.2.5 תהליך סופי- דגם למדידות אופטיות
34	2.2.5.1 פרוצדורת הספיחה

34.....	2.3 מערכת הניסוי האופטית.....
37.....	פרק 3: תוצאות וניתוח המדידות האופטיות.....
37.....	3.1 תוצאות ניסיוניות.....
37.....	3.1.1 מדידות פליטה מחד-שכבה של ננוגבישים.....
39.....	3.1.2 ספקטרום העברה של אור לבן דרך הסריג.....
40.....	3.1.3 השפעת זווית הפגיעה על ספקטרום הפליטה מחד-שכבת ננוגבישים על פני הסריג.....
41.....	3.1.4 מדידות ספקטרום פליטה כיוונית מננוגבישים על גבי סריג.....
46.....	3.2 סימולציות וחישובים.....
46.....	3.2.1 התאמה בין חישוב נומרי להגברים השונים שנצפו.....
47.....	3.2.2 הגבר, מפתח זוויתי ומקדם האיכות של פליטה כיוונית.....
51.....	3.2.3 הוכחת קיום הצימוד בין סריג לפוטון הבודד.....
53.....	פרק 4: סיכום ומטרות להמשך.....
53.....	4.1 סיכום.....
53.....	4.2 מטרות להמשך המחקר.....
55.....	ביבליוגרפיה.....
58.....	רשימת קיצורים:.....
59.....	נספחים.....
60.....	מאמר- Nano Letters.....
66.....	מאמר- JOCA-B, התקבל לפרסום.....

מבוא

בשנים האחרונות נעשה צעד גדול בתחום המזעור- קיימת כיום יכולת שליטה הנדסית גבוהה במערכות ומבנים ננומטריים אותם ניתן לייצר ואף לאפיין. האפשרות ליצור מעין אטומים מלאכותיים^{1,2} או מערכות מכאניות זעירות³ ומעגלים חשמליים מזעריים, פותחת דלת להקטנת רכיבים שונים בהם אנו משתמשים בחיי היומיום ויצירת סוגים חדשים ומגוונים של מכשירים המיועדים לחדירה לאזורים ממוקדים בגוף האדם למשל או למחקר בסיסי של תופעות ייחודיות המתרחשות במימדים אלו.

אפשרויות מעניינות בתחום האופטיקה והתקשורת הקוונטית נפתחות עם בניית ננו-מקור אור הפולט פוטונים בודדים באורך גל נבחר. ננו-מקור כזה, יחד עם מערכת יעילה העובדת בסקאלה קטנה מאורך הגל וקולטת ומגלה פוטונים בודדים, הם אבני בניין לייצור מערכות אופטיות ממוזערות מורכבות לצורכי חישה ומוליכי גלים⁴ ושאר מערכות המבוססות על שזירה קוונטית. באמצעות מקור אור יעיל הפולט פוטון בודד ומאפשר שליטה בתכונות כמו קיטוב, ניתן אף לקדם מחקר בסיסי בתחום הקוונטים ולתת דחיפה לנושא המחשוב הקוונטי והמידע הקוונטי⁵.

קיימות כיום מספר גישות ושיטות ליצירת מקורות אור לפוטונים בודדים⁶. במחקרים שונים נעשה שימוש בפסיאודו מקורות לפוטון בודד כדוגמת לייזרים מוחלשים⁷, באופן כזה לא מתקבל בוודאות פוטון בודד ולכן אין מדובר במקור אמיתי דטרמיניסטי לפוטון בודד. אפשרויות נוספות המיושמות כיום הן מערכות בעלות שתי רמות אנרגיה ביניהן יתכן מעבר אלקטרוני ופליטה של קרינה. מערכות כדוגמת אטום דמוי מימן⁸, מרכז אילוח במבנה יהלום⁹ ונקודות קוונטיות¹⁰ הן מועמדות טובות לננו-מקורות אור דטרמיניסטיים. יחד עם זאת, השגת שליטה במערכות אלו אינה פשוטה. כך למשל בידוד של אטום והחזקתו בתנאים מתאימים, או צימוד של אילוח ביהלום לתווך אופטי מגביר, הם נושאים מאתגרים. בנוסף על כך יש חשיבות למערכות המאפשרות עבודה בטמפרטורת החדר, דבר שאינו טריוויאלי עבור מערכות קוונטיות.

נקודות קוונטיות ננוגבישיות (Nanocrystal Quantum Dots- NQD) העשויות חומרים מוליכים למחצה הינן מועמדות חשובות לקטגוריית מקורות אור ננומטריים לפוטון בודד^{11,12}. זאת בשל האפשרות לעבודה בטמפרטורת החדר, הקלות היחסית שבייצורם באמצעים כימיים והיותם "חופשיים" כך שניתן למקם אותם כפי רצוננו במקומות שונים היוצרים תווך מגביר. עם זאת קיימת בעיה מרכזית עם ננוגבישים אלו- פליטה של פוטון בודד מתרחשת לכיוון רנדומאלי דבר המקשה מאוד על יכולת הגילוי והאיסוף של קרינה כזו¹³.

על מנת להתגבר על בעיית הפליטה הלא כיוונית אנו מציעים את השילוב בין ננוגבישים פעילים אופטיים לבין מבנה ננומטרי פאסיבי היוצר או ממקד קרינה אלקטרומגנטית נכנסת, במטרה לשלוט ולנתב את התכונות האופטיות.

מבנים ננומטריים מתכתיים בעלי מחזוריות הקטנה מאורך הגל (metallic sub wavelength) (nanometric structures) נהנים מתשומת לב מחקרית בגלל תגובותיהם האלקטרומגנטיות הייחודיות. רזוננסים פלסמוניים¹⁴, העברת אור מוגברת¹⁵, הגבר תהודה חזק של השדה האלקטרומגנטי על פני השטח באזורים הקטנים מאורך הגל¹⁶ ומבנה פסים מוגדר היטב עבור

העברה והחזרה של קרינה אלקטרומגנטית נכנסת¹⁷ הם תופעות שנצפו בניסויים שונים. תופעות אלו פותחות דלת למגוון יישומים עם ננו מבנים מתכתיים כאבני בניין עבור התקנים אופטיים שונים: לייזרים¹⁸, חומרים בעלי אינדקס שבירה שלילי¹⁹ ואפשרות לניתוב של אור, אפשרות אחרונה זו היא מוקד מחקר זה.

הרעיון שלנו הוא ליצור מערכת המשלבת בין ננוגבישים מוליכים למחצה למבנה מתכתי הקטן מאוד הגל עליו נוצרות הגברות שדה ממוקדות, על מנת לקבל צימוד בין חלקי המערכת שיגביר את ההסתברות לפליטה של פוטונים המנותבים לכיוון מסוים.

צעד ראשון בכיוון נעשה במחקר זה בו חיברנו בין ננוגבישים ומבנה חריצים מחזורי במתכת במטרה לצפות בפליטה כיוונית של הפוטונים ולהראות כי הרעיון הבסיסי של מיקוד האור הנפלט מננוגבישים על ידי סריג מתכתי מחזורי הינו ישים ונותן תוצאות טובות.

פרק 1 מהווה רקע תיאורטי בתחומים בהם עוסקת העבודה-

הבסיס לנושא הצימוד בין מבנים מחזוריים מתכתיים לבין ננוגבישים כולל:

חלק העוסק בפלסמונים משטחיים והגברות של שדה אלקטרומגנטי על פני שטח של מבנים מתכתיים מחזוריים וחלק על ננוגבישים של מוליכים למחצה. בנוסף יובא תאור של צימוד בין תווך מגביר למערכת שתי רמות אנרגיה ויוצג אפקט פרסל.

החלק על התארגנות עצמית של מולקולות וחלקיקים מסביר את הרעיון מאחורי השיטות להכנת הדגמים.

פרק 2 סוקר את שיטות העבודה והמכשירים בהם השתמשנו ומתאר את התהליך שפיתחנו עד להכנת הדגם הסופי למדידות אופטיות. הפרק כולל גם מדידות אפיון של הדגם הסופי ודגמים אחרים בשלבי התהליך השונים. בנוסף מוצגת בו מערכת הניסוי האופטית.

פרק 3 מציג את תוצאות המדידות האופטיות שנעשו על הדגמים הסופיים ובו ינתן ניתוח כמותי ואיכותי לתופעות שנצפו.

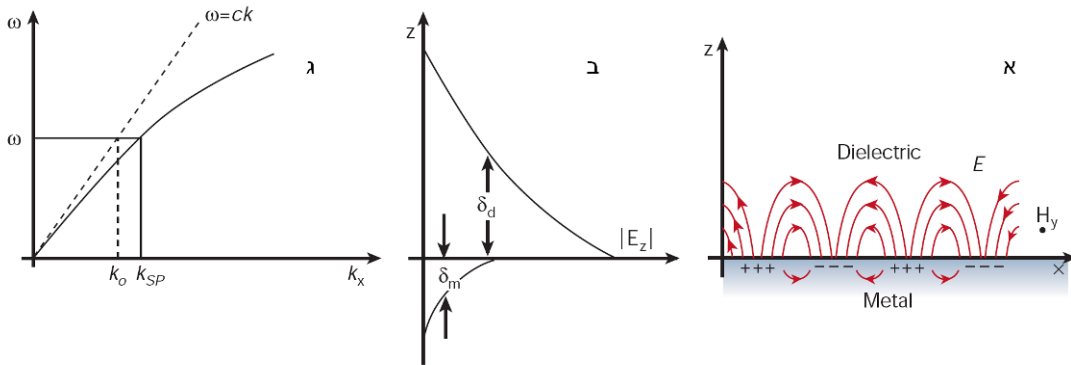
פרק 4 מסכם את העבודה ומניח יסודות וכיוונים עתידיים להמשך מחקר זה.

בסוף העבודה מצורפים **כנספחים** שני מאמרים- הראשון פורסם ב- Nano Letters²⁰ בו מוצגות תוצאות ממחקר זה. המאמר השני²¹, התקבל לפרסום ב- JOSA-B והוא כולל ניתוח תיאורטי ומודל חישובי עבור המבנים המתכתיים ותופעות הצימוד ביניהם לבין ננוגבישים, תופעות אשר נצפו במחקרנו.

פרק 1: רקע תיאורטי

1.1 פלסמונים משטחיים

פלסמונים²² - Plasmons הם אוסילציות בצפיפות המטען בתווך מוליך כגון פלסמה או מתכת. פלסמונים משטחיים (SP) Surface Plasmons הם גלים אלקטרומגנטיים (אמ"ג) המתקדמים על פני משטח המגע בין חומר מוליך לחומר דיאלקטרי כגון משטח מתכת/אוויר. גלים אמ"ג אלו נוצרים מתנודות בצפיפות האלקטרונים במתכת ולהם תכונות מיוחדות בעלות מגוון רחב של יישומים מרתקים שמעוררים עניין ומאמץ מחקרי רב. באיור 1.1 ניתן לראות את השדה החשמלי וצפיפות המטען המרכיבים את הגל הפלסמוני. השדה האמ"ג של פלסמונים משטחיים לכוד ומרוכז על פני השטח ודועך אקספוננציאלית בכיוון האנכי למשטח כפי שניתן לראות בגרף (איור 1.1). תופעה זו מתרחשת מכיוון שקיים צימוד בין השדות האמ"ג והתנודות של אלקטרוני המתכת המהווים "גז אלקטרונים" או פלסמה.

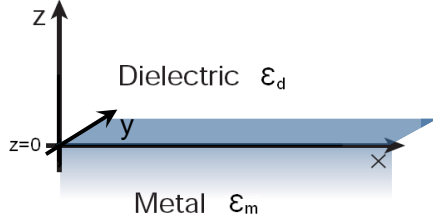


איור 1.1: (א) תיאור הגל האלקטרומגנטי והמטען המשטחי המרכיבים את הפלסמונים המשטחיים. (ב) השדה החשמלי הדועך כתלות במרחק מהמשטח. (ג) יחס הדיספרסיה של פלסמונים משטחיים ביחס לזה של גל אלקטרומגנטי מישורי (קו מקוקו).

פתרון של גל מתקדם עבור משוואות מקסוול על פני שטח מגע בין חומר מתכתי לדיאלקטרי ייתן לנו את האופי המתמטי של הפלסמונים המשטחיים. לפתרון הפלסמונים המשטחיים של משוואות מקסוול ישנן שתי תכונות חשובות שנדון בהן בהמשך: ראשית, ניתן לקיים פלסמונים משטחיים בקיטוב Transverse Magnetic (TM) בלבד- כאשר השדה המגנטי ניצב לאורך היוצא מהמשטח. שנית, אין צימוד בין אור בתווך חפשי לבין פלסמונים משטחיים מכיוון שעקומת הדיספרסיה של הפלסמן המשטחי נמצאת תמיד מחוץ לקונוס האור של יחס הדיספרסיה בתווך הדיאלקטרי, כפי שמוצג בגרף באיור 1.1.

1.1.1 פלסמונים משטחיים בקיטובים TE ו-TM

נעבור כעת לאפיון מתמטי של הפלסמונים המשטחיים. נניח שני תווכים לא מגנטיים: תווך מוליך בעל מקדם דיאלקטרי מרוכב ותווך דיאלקטרי בעל מקדם דיאלקטרי ממשי. נמצא פתרון עבור גל



איור 1.2: שני תווכים בעלי מקדם דיאלקטרי ϵ_d ו- ϵ_m המופרדים ע"י המישור $z=0$.

אלקטרומגנטי המתקדם על פני משטח המגע בין החומר המתכתי לדיאלקטרי במישור $z=0$ כפי שניתן לראות באיור 1.2. מתחילים ממשוואות מקסוול ללא שדות חיצוניים. תחת ההנחות כי התווך ליניארי איזוטרופי והומוגני בכל אחד מהחומרים, מתכתי ודיאלקטרי בנפרד, ועל ידי שימוש במשוואות מקסוול עם תלות הרמונית בזמן, ניתן לכתוב את משוואות הגלים (משוואות הלמהולץ) באופן הבא:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \epsilon \mathbf{E} = 0 \quad (1.1)$$

כאשר \mathbf{E} שדה חשמלי, $\epsilon = \epsilon(z)$ הפרופיל הדיאלקטרי של המערכת ו $k_0 = \frac{\omega}{c}$ וקטור הגל של האור הפוגע (ω - תדירות האור הפוגע).

הגל מתקדם בכיוון x כאשר בכיוון y הבעיה הומוגנית (ראה איור 1.2), נחפש פיתרון בכיוון ההתקדמות, שיהיה מהצורה: $\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{i\beta_{sp}x}$ כאשר $\beta_{sp} = k_x$ מקדם ההתפשטות המרוכב של הפלסמונים המשטחיים. הצבת הפיתרון במשוואת הלמהולץ תיתן:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - \beta_{sp}^2) \mathbf{E}(z) = 0 \quad (1.2)$$

השימוש במשוואות מקסוול, בנגזרת בכיוון \hat{x} ($\frac{\partial}{\partial x} = i\beta_{sp}$) ובהומוגניות בכיוון \hat{y} ($\frac{\partial}{\partial y} = 0$), יובילו אותנו לסדרה של שש משוואות שאותן נפריד למשוואות המתאימות לשני קיטובים ליניאריים. נפתור את המשוואות בנפרד עבור קיטוב Transverse Electric (TE) - שדה חשמלי ניצב לאורך היוצא מהמשטח, ועבור קיטוב Transverse Magnetic (TM) - שדה מגנטי ניצב לאורך היוצא מהמשטח, ונראה שהפלסמונים המשטחיים מופיעים בקיטוב TM בלבד. נתחיל בקיטוב TE, בקיטוב זה השדות שאינם מתאפסים הם: $\mathbf{H}_x, \mathbf{H}_z, \mathbf{E}_y$ (\mathbf{H} - שדה מגנטי) ולכן נישאר עם המשוואות הבאות:

$$\frac{\partial \mathbf{E}_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 \mathbf{H}_x \quad (\text{א } 1.3)$$

$$\beta_{sp} \mathbf{E}_y = \omega\mu_0 \mathbf{H}_z \quad (\text{ב } 1.3)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta_{sp}^2) \mathbf{E}_y = 0 \quad (\text{ג } 1.3)$$

נשים לב כי משוואה (ג 1.3) היא משוואת הגלים עם רכיבי השדה החשמלי שאינם מתאפסים. כעת נשתמש בתנאי השפה עבור התווך הדיאלקטרי והתווך המתכתי. נתחיל בפתרונות האפשריים עבור כל אחת מהמשוואות בכל אזור בנפרד. הפתרונות עבור האזור הדיאלקטרי ($z > 0$):

$$\mathbf{E}_y(z) = A_2 e^{i\beta_{sp}x} e^{-k_2 z} \quad (\text{א } 1.4)$$

$$\mathbf{H}_x(z) = -\frac{i}{\omega\mu_0} k_2 A_2 e^{i\beta_{sp}x} e^{-k_2 z} \quad (\text{ב } 1.4)$$

$$\mathbf{H}_z(z) = \frac{\beta_{sp}}{\omega\mu_0} A_2 e^{i\beta_{sp}x} e^{-k_2 z} \quad (\text{ג } 1.4)$$

כאשר A_2 - האמפליטודה ו k_2 - וקטור הגל הניצב למשטח המגע באזור הדיאלקטרי. הפתרונות עבור האזור המתכתי ($z < 0$) הם:

$$\mathbf{E}_y(z) = A_1 e^{i\beta_{sp}x} e^{k_1 z} \quad (\text{א } 1.5)$$

$$\mathbf{H}_x(z) = \frac{i}{\omega\mu_0} k_1 A_1 e^{i\beta_{sp}x} e^{k_1 z} \quad (\text{ב } 1.5)$$

$$\mathbf{H}_z(z) = \frac{\beta_{sp}}{\omega\mu_0} A_1 e^{i\beta_{sp}x} e^{k_1 z} \quad (\text{ג } 1.5)$$

כאן A_1 - האמפליטודה ו k_1 - וקטור הגל הניצב למשטח המגע באזור המתכתי. מעבר רציף של השדות \mathbf{E}_y ו- \mathbf{H}_x במשטח המגע בין החומרים ב- $z = 0$, מוביל לתנאים הבאים:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_2 = A \\ A(k_1 + k_2) &= 0 \end{aligned} \quad (1.6)$$

הצימוד למשטח דורש דעיכה של אמפליטודת השדות ככל שמתרחקים מ $z=0$ לשני הכיוונים, זאת אומרת שהחלק הממשי של $k_{1,2}$ צריך לקיים: $\text{Re}[k_{1,2}] > 0$, תנאי זה מתקיים עבור $A=0$ בלבד ולכן אנו רואים שלא מתקיימים פלסמונים משטחיים בקיטוב TE. נעבור כעת לקיטוב TM, השדות שאינם מתאפסים במקרה זה הם: $\mathbf{E}_x, \mathbf{E}_z, \mathbf{H}_y$ והמשוואות המתאימות הינן:

$$\frac{\partial \mathbf{H}_y}{\partial z} = i\omega \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}_x \quad (\text{א } 1.7)$$

$$\beta_{sp} \mathbf{H}_y = -\omega \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}_z \quad (\text{ב } 1.7)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta_{sp}^2) \mathbf{H}_y = 0 \quad (\text{ג } 1.7)$$

הפתרונות עבור התחום הדיאלקטרי ($z > 0$) הם:

$$\mathbf{H}_y(z) = A_2 e^{i\beta_{sp}x} e^{-k_2z} \quad (\text{א } 1.8)$$

$$\mathbf{E}_x(z) = \frac{i}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 A_2 e^{i\beta_{sp}x} e^{-k_2z} \quad (\text{ב } 1.8)$$

$$\mathbf{E}_z(z) = -\frac{\beta_{sp}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} A_2 e^{i\beta_{sp}x} e^{-k_2z} \quad (\text{ג } 1.8)$$

והפתרונות עבור התחום המתכתי ($z < 0$) הינם:

$$\mathbf{H}_y(z) = A_1 e^{i\beta_{sp}x} e^{k_1z} \quad (\text{א } 1.9)$$

$$\mathbf{E}_x(z) = -\frac{i}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_1 A_1 e^{i\beta_{sp}x} e^{k_1z} \quad (\text{ב } 1.9)$$

$$\mathbf{E}_z(z) = -\frac{\beta_{sp}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} A_1 e^{i\beta_{sp}x} e^{k_1z} \quad (\text{ג } 1.9)$$

כמו במקרה שלעיל נשתמש בתנאי לרציפות השדה האלקטרומגנטי במשטח המגע $z=0$ ונקבל:

$$A_1 = A_2 = A$$

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (1.10)$$

כבר הזכרנו כי החלק הממשי של $k_{1,2}$ צריך להיות חיובי ולקיים: $\text{Re}[k_{1,2}] > 0$, מה שמוביל אותנו לכך שהסימנים של ε_1 ו- ε_2 יהיו בהכרח הפוכים. תנאי זה יכול להתקיים רק אם אחד החומרים דיאלקטרי והשני מתכתי- בעל מקדם דיאלקטרי שלילי, מה שמעיד על תכונה בסיסית של הפלסמונים המשטחיים היכולים להתקיים על פני משטח מגע בין חומר דיאלקטרי למתכת בלבד. הצבה של הפתרונות של H_y בתחום הדיאלקטרי והמתכתי (משוואות 1.8, א, 1.9) בתוך משוואת הגלים המתאימה (1.7 ג) תיתן:

$$k_1^2 = \beta_{sp}^2 - k_0^2 \varepsilon_1 \quad (1.11 \text{ א})$$

$$k_2^2 = \beta_{sp}^2 - k_0^2 \varepsilon_2 \quad (1.11 \text{ ב})$$

בעזרת משוואה (1.10) נקבל משתי המשוואות לעיל את יחס הדיספרסיה של הפלסמונים המשטחיים:

$$\beta_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (1.12)$$

נעיר כאן כי גם כאשר מדובר במתכות אידיאליות בהן אין איבודים כלל, קרי $\text{Im}[\varepsilon_1] = 0$ עדיין מתקבל יחס דיספרסיה, ואז β_{sp} ממשי לגמרי, זאת אומרת שאין חדירה של הגל האלקטרומגנטי לתוך המוליך, והגל נשאר על פני השטח בלבד כמצופה במתכות אלו.

1.1.2 צימוד של פלסמונים משטחיים לאור נראה- פלסמונים-פולריטונים משטחיים

ראינו לעיל (איור 1.1 ג) כי אין צימוד בין עקומת הדיספרסיה של אור בתוך דיאלקטרי לבין עקומת הדיספרסיה של הפלסמונים המשטחיים. הפלסמון המשטחי המצומד לאור נקרא פלסמון-פולריטון- משטחי Surface Plasmon Polariton (SPP). ניתן לעורר פלסמון פולריטון משטחי במספר שיטות: צימוד עלי ידי פריזמה, מיקוד אלומת אור על דפקט או בליטה בגודל ננומטרי ועירור על ידי חוד בשדה הקרוב. בעבודה זו השתמשנו בשיטה אחרת- צימוד למשטח מחזורי של חריצים. בשיטה זו מערך מחזורי של חריצים במתכת מאפשר לנו להוסיף לווקטור הגל של האור הפוגע וקטור בראג התלוי באורך המחזוריות שקבענו וכאשר תהיה התאמה בין הפאזות נקבל היווצרות פלסמונים משטחיים. נניח כי התנע של האור הנכנס בכיוון ההתקדמות הינו $k_x = k \sin \theta$ אזי התאמת הפאזות תתרחש כאשר:

$$\beta_{spp} = k \sin \theta + v g \quad (1.13)$$

כאשר ν הינו מספר שלם המעיד על סדר החריץ בסריג, ו $g = \frac{2\pi}{d}$, d - גודל היחידה המחזורית.

במונחים של אורך גל, עבור זווית פגיעה $\theta = 0$ נוכל לכתוב את משוואה 1.13 כך:

$$\lambda_{spp} = nd \quad (1.14)$$

כאשר n הוא מקדם השבירה של החומר.

כפי שנראה בהמשך בשיטה זו ניתן לקבל התאמה טובה מאוד בין הפאזות של מקדם הדיספרסיה באור הנראה ובפלסמונים המשטחיים וכך לעוררם על פני השטח.

1.1.3 העברת אור מוגברת דרך חריצים קטנים מאורך הגל

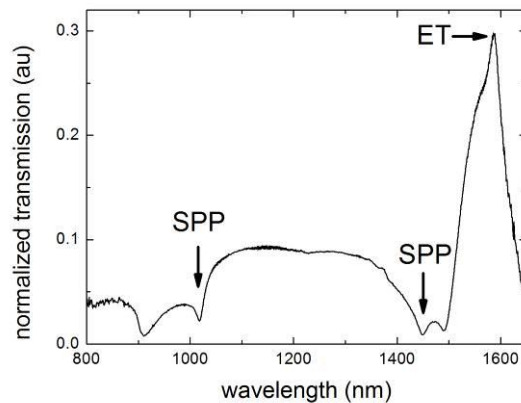
1.1.3.1 קיטוב TM

בשנת 1998 פרסמו Ebbesen ושותפיו תופעה מעניינת שנצפתה בניסויים שנערכו אצלם במעבדה, העברת אור מוגברת - Enhanced Transmission (ET) דרך מערך דו מימדי של חורים ננומטריים הקטנים מאורך הגל²³, התופעה נצפתה גם עבור מערך ננומטרי חד מימדי של חריצים¹⁷. מדובר ב"העברה מוגברת" כאשר כמות האור המועברת דרך משטח מתכתי מחורר, גדולה ביחס לכמות האור שניתן לחשב באופן פשוט על ידי היחס הגיאומטרי בין החורים במשטח לבין המסך המתכתי.

לדוגמא: אם החורים תופסים 1% מכלל השטח, נצפה שרק אחוז אחד מכלל האור הנכנס יועבר לצד השני. בהעברה מוגברת ET רואים כי אחוז האור המועבר יכול להיות גדול מ- 1% במבנים מחזוריים ננומטריים בהם הפתחים קטנים מאורך הגל.

התוצאות הללו העלו שתי שאלות: ראשית כיצד יכול היחס בין האור המוקרן לאור המועבר להיות גדול מהיחס הגיאומטרי בין שטח החורים לשטח המתכת? שנית עבור חריצים קטנים מאורך הגל קיימת תיאורית הפיזור של Bethe²⁴ שממנה אפשר ללמוד כי האור- T דועך בתוך החור כפונקציה של: $T \propto \left(\frac{r}{\lambda}\right)^4$ כאשר r הוא רדיוס החור (הקטן מאורך הגל $\lambda > 2r$). לפי תיאוריה זו אנו מצפים להעברה אפילו יותר נמוכה מהיחס הגיאומטרי בין שטח החורים לשטח המתכת.

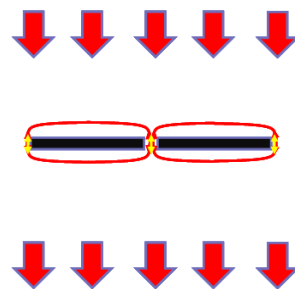
ניתן לראות בגרף (איור 1.3) כי אחוז האור המועבר שמדדנו באורך הגל 1600 nm גבוה מאחוז החריצים ביחס למתכת. בנוסף אורך גל זה ארוך פי 4 ויותר מרוחב החריצים במתכת העומד על 350 nm. עוד אנו רואים כי הרזוננסים הפלסמוניים המחושבים בהתאם לזווית ומבנה הדגם נותנים מינימום העברה והם מופיעים באורכי גל קצרים יותר. נושא זה מעלה תהיות שונות ונחוצה לנו הבנה עמוקה יותר של העניין.



איור 1.3: מדידות העברת אור לבן בקיטוב TM שערכנו במעבדה על דגם בעל מערך חריצים הקטנים מאוד הגל. מחזוריות המערך 1200 nm. העברה מוגברת של 30% מסומנת ב- ET מתקבלת באורך הגל 1600 nm בעוד המתכת מכסה רק 29% מהשטח. הערכים בהם מתקבלים הרזונסים הפלסמונים מסומנים ב- SPP.

הסברים ראשוניים לתופעת ההעברה המוגברת רמזו על מעורבות של פלסמונים משטחיים בתהליך הקורה בקיטוב $TM^{15,25}$. הרעיון הוא שפלסמונים משטחיים יוצרים אינטראקציה משני צידי הסריג המתכתי, ובאמצעות הצימוד אל הפלסמונים משני צידי המשטח האור הנכנס הופך לפלסמון פולריטון משטחי ובכך מצומד אל עברו השני של המשטח ובחזרה לקרינה מצד זה. הפלסמונים הופכים לקרינה בצד הנגדי באמצעות אותו וקטור סריג שהפך את האור לפלסמונים מלכתחילה, איור 1.4 נותן תמונה אינטואיטיבית של התהליך. ההסבר הזה פשוטי מדי, הוא אינו מתמודד עם כך שבאורך הגל המתאים להיווצרות פלסמונים לפי החישוב, מתקבל מינימום במדידת ההעברה ולא מקסימום (ניתן לראות בגרף באיור 1.3 שלעיל הפרדה בין מינימום העברה למקסימום הגבר באורכי גל שונים). הנושא הזה נקרא האנומליה של ריילי-וודס (Rayleigh-Woods anomaly) ונדון בספרות המדעית^{26,27}. בעיה נוספת עם ההסבר הפשוט של הפלסמונים המשטחיים היא שהוא אינו מספק הסבר לתופעה נוספת שנצפתה- הגדלת עובי המתכת גורמת להסחה לאדום של ספקטרום הפליטה המוגברת. ממצאים אלו מובילים למסקנה כי צריך להוסיף למודל הפלסמונים המשטחיים אופני תנודה המתקיימים במהוד שנוצר בתווך החריצים (חיצים צהובים באיור 1.4). כך ניתן להסביר את העובדה ששינוי באורך התווך (במילים אחרות: גובה שכבת המתכת והחריצים שבה) משנה את אורך הגל המתאים לרזוננס של העברה מוגברת.

איור 1.4: תאור של אופני תנודה פלסמונים פולריטונים משטחיים מעוררים משני צידי המתכת- קווים אדומים. על מנת שהגל האלקטרומגנטי יעבור דרך החריצים יש צורך במנגנון עזר נוסף המסומן על ידי חיצים צהובים- אופני תנודה הנוצרים בתווך החריצים. החיצים האדומים הגדולים הם האור הנכנס והיוצא.

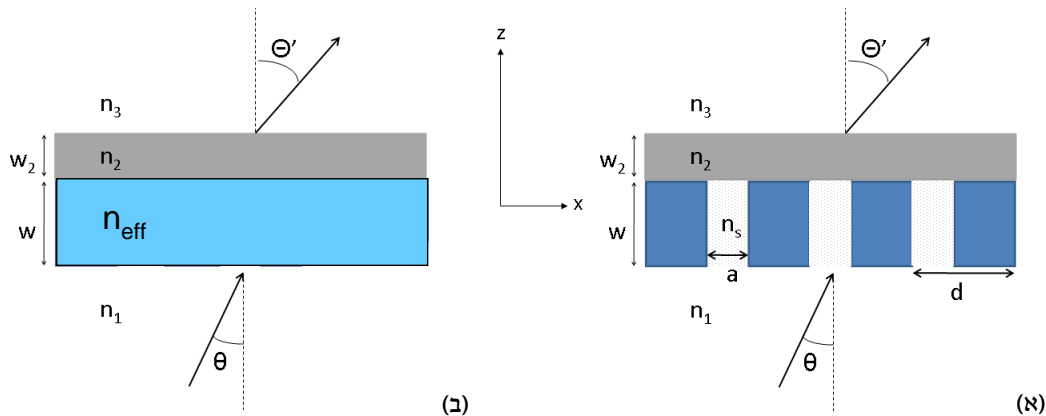


1.1.3.2 קיטוב TE

תוצאות מפתיעות²⁰ הצביעו על כך שתופעת ההעברה המוגברת מתקיימת גם בקיטוב TE כאשר מוסיפים שכבה דיאלקטרית, למרות שלא נחזתה מלכתחילה. בקיטוב זה הרי לא מתקיימים גלים עומדים מסוג פלסמונים משטחיים כפי שהראינו לעיל בפרק 1.1.1. אופני תנודה המתקדמים בקיטוב זה הם של מוליך גלים וקיים אורך גל בו תהיה החזרה מלאה ואפס העברה כמו במהוד. כאן העברה מוגברת נובעת מצימוד לגלים עומדים-דועכים הנוצרים בתווך הדיאלקטרי הנוסף, כתוצאה ממחזוריות בראג במבנה החריצים. פרוט נוסף על כך במאמר של שוורץ²¹ מהמעבדה של פרופסור רונן רפפורט (מצורף בנספח).

1.1.4 תיאוריה מאוחדת להעברה מוגברת בקיטובים השונים ומודל לחישובים נומריים

עד כה הבנו בצורה אינטואיטיבית כי העברה מוגברת בקיטוב TM נובעת מגלים עומדים המשלבים אופנים של תווך מוליך גל בתוך החריצים ושל פלסמונים פולריטונים משטחיים משני צידי המתכת (מכאניזם נעזר ב SPP). לעומת קיטוב TE שבו ההעברה המוגברת נובעת מגלים עומדים דמויי בראג המתקיימים בתווך הדיאלקטרי מעל החריצים עם צימוד דועך לתווך החריצים (מכאניזם נעזר באופני תנודה של מהוד). כאן נציג בקצרה את הרעיון של מודל המשלב את שתי הגישות ל TE ו TM ושיטה לחישובים נומריים המתאימה גם היא לשני הקיטובים. השתמשנו בסימולציות נומריות אלו בניתוח התוצאות.



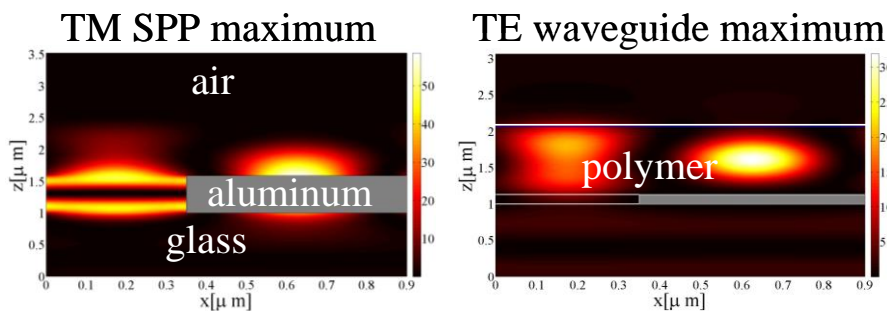
איור 1.5: (א) מבנה החריצים במתכת- חתך צידי. אפור- זכוכית. כחול- אלומיניום. מקדמי השבירה של החומרים השונים מסומנים ב- n_i . (ב) מוליך גל אפקטיבי בו מחשיבים את מערך החריצים כמשטח דיאלקטרי אחיד בעל מקדם שבירה n_{eff} .

תיאוריה מאוחדת המחברת בין העברה מוגברת בקיטוב TM ובקיטוב TE פותחה במעבדת פרופסור רפפורט על ידי עילי שוורץ²¹. המאמר מצורף בנספח ולא ניכנס כאן לפרטים החישוביים, רק נדגיש כי התיאוריה נקראת תיאורית תווך בראג אפקטיבי (Effective Bragg Cavity (EBC,

והיא מתייחסת לאזור המערך המחזורי כאל תווך דיאלקטרי בעל מקדם שבירה אפקטיבי n_{eff} (איור 1.5ב). הטענה היא כי התנאי להיווצרות רזוננס להעברה מוגברת בשני הקיטובים הוא מצב בו מתקיים פתרון עבור המשוואה האנליטית של מוליך הגלים האפקטיבי (התווך האפקטיבי שבאיור 1.5א). על פי המודל התיאורטי, כדי שתתקיים העברה מוגברת צריך להתקיים גל עומד בכיוון z בתוך המערכת עם אופן תנודה $m \neq 0$.

בנוסף, פותחה סימולציה לחישוב נומרי של השדה הקרוב במבנה החריצים המסבירה את התופעות של ספקטרום העברה מוגבר ומונח באורכי גל ספציפיים. סימולציה זו מתבססת על הרעיון הבסיסי של Treacy²⁷ שניתן לחשב העברה מוגברת דרך מערך חורים במתכת על ידי תיאוריית הפיזורים הדינאמית. תיאוריה זו פותחה במקור לחישוב פיזורים של קרני-X מגבישים אך על ידי הרחבה שלה ניתן להתייחס באופן כללי למסכים מתכתיים מחזוריים בעלי חריצים הקטנים מאורך הגל.

בחישוב הנומרי סוכמים את האמפליטודות של מספר רב של אופני תנודה במערכת ובאמצעות ניתוח לקבל גרף, המוצג באיור 1.6, הנותן את פרופיל העוצמה של השדה האמ"ג בתוך "תא יחידה" של מבנה החריצים המחזורי שלנו. חישוב זה מתבסס הן על תיאוריית הפיזורים הדינאמית²⁷ שהזכרנו ועל העקרונות של אנליזת הגלים המצומדים (RCWA- Rigorous Coupled-Wave Analysis)²⁸. מחישובים אלו ניתן להבין את המנגנון העומד מאחורי העברה מוגברת ולראות כי בקיטוב TM מתקבל פרופיל שדה אמ"ג של גל עומד במהוד עם SPP- גל משטחי (איור 1.6). חישובים אלו עבור השדה הקרוב מרמזים על תיחום גבוה של אנרגיה אמ"ג, כאשר בקיטוב TE האנרגיה מרוכזת על פני השטח של המתכת. לעומת זאת בקיטוב TE, במבנה עם שכבת פולימר, האנרגיה מתרכזת במרכז המהוד הנוצר מהפולימר ואינה קרובה מאוד לפני שטח המתכת (איור 1.6). בהתחשב בתוצאות אלו אנחנו השתמשנו בתופעת ריכוז האנרגיה על פני השטח בקיטוב TM על מנת לקבל פליטה מוגברת וכיוונית מננוגבישים קוונטיים הצמודים למתכת.



איור 1.6: פרופיל עוצמת השדה האמ"ג על פני תא יחידה של דגם אלומיניום על זכוכית עבור הקיטובים TE ו-TM מחושב על ידי הסימולציה. מימין לגרף סרגל הצבעים של עוצמת השדה המתקבלת בדגם המנורמל ביחס לעוצמת השדה בואקום. ניתן לראות כי השוני המהותי בין שני המנגנונים מתבטא באזור בו מתקיימת עוצמה מקסימאלית.

1.2 נקודות קוונטיות ננוגבישיות מחומרים מוליכים למחצה

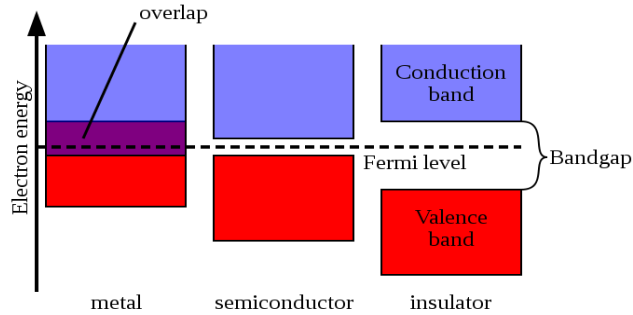
חלקיקים בגדלים ננומטרים פותחים בפני עולם המדע מגוון חדש של אפשרויות הן מבחינת מחקר טהור- באשר לתופעות קוונטיות למשל, הבאות לידי ביטוי בגדלים אלו, והן מבחינת יישומים שונים ומגוונים המתאפשרים בזכות גודלם ותכונותיהם השונות. הוספת חוזק לחומרים, פליטה של אור לצורך לייזרים²⁹ ולסימון אזורים ממוקדים, איסוף קרינה אלקטרומגנטית בתאים סולאריים^{30,31} ו"מכונות" זעירות הן רק דוגמאות מעטות מיני רבות לאפליקציות של ננוחלקיקים. על כן בשנים האחרונות תחום הננו הינו חזית מחקר המעוררת עניין בקרב חוגים שונים ומגוונים בעולם המדעים. ננוגבישים של מוליכים למחצה הינם משפחה ייחודית של חומרים בתוך קבוצת החומרים הננומטרים. בחומרים אלו גודל החלקיק משפיע גם על התכונות האלקטרו-אופטיות שלו ולא רק על התכונות המכאניות. תחילה ניתן סקירה קצרה על רמות אנרגיה אלקטרוניות בחומר, ובפרט במוליכים למחצה, ולאחר מכן נעבור לננוגבישים שהם בעצם חלקיקים שגודלם הוא מסדר גודל של ננומטרים ספורים עד עשרות ננומטרים, התחומים בשלושת המימדים.

1.2.1 מוליכים למחצה- מבנה פסים ותכונות אופטיות

עבור אטום בודד קיימות רמות אלקטרוניות בדידות. צרוף של מספר אטומים יחד יוצר פיצול ברמות האנרגיה ומתקבלת רמת אנרגיה נמוכה- קושרת ורמה גבוהה- אנטי קושרת. בגביש נפחי (bulk) רמות האנרגיה מתקרבות וניתן לדבר על רצף של מצבים. לכל גביש יש פס ערכיות בעל אנרגיה נמוכה ופס הולכה בעל אנרגיה גבוהה, עם זאת קיים תחום בו לא נוצרים מצבי אנרגיה חדשים ובו אין לאלקטרון בגביש מצבים מותרים. פער אנרגיה זה בין פס הערכיות לפס ההולכה הוא הפער האסור ה- Energy Gap.

ההבדל בין מתכות מבודדים ומוליכים למחצה הוא בגובה פער האנרגיה ובמיקומה של רמת פרמי. במתכות פער האנרגיה קטן או לא קיים, רמת פרמי נמצאת באמצע פס ההולכה, לכן פס ההולכה מלא נושאי מטען בחציו גם בטמפרטורת החדר. זאת אומרת שקיימים מצבים רבים מותרים ולכן מתאפשרת ההולכה. במבודדים פער האנרגיה גדול מאוד רמת פרמי במרכז הפער, לכן אין מצבים זמינים להולכת נושאי המטען ולא מתקיימת ההולכה בטמפרטורת החדר. במוליכים למחצה פער האנרגיה גדול מ- k_bT לכן הם בעקרון מבודדים. בחומרים אלו פער האנרגיה עדיין קטן יחסית או שניתן להוסיף חומרים מזהמים שמקרבים את רמת פרמי לאחד הפסים מכאן ניתן בקלות יחסית לספק את האנרגיה הדרושה למעבר של אלקטרונים לפס ההולכה או חורים לפס הערכיות. איור 1.7 מציג את פערי האנרגיה עבור סוגי החומרים שהזכרנו.

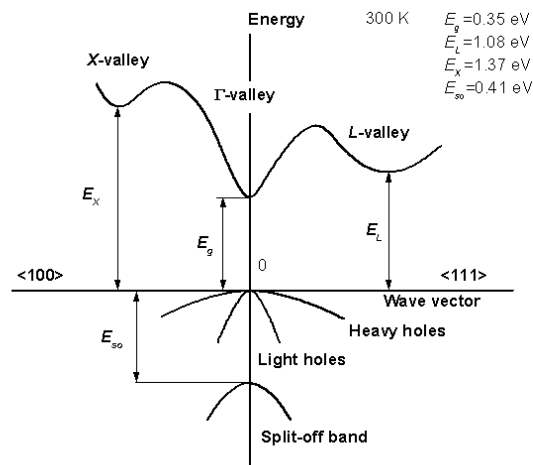
איור 1.7: מבנה פסים ופער האנרגיה בין פס הערכיות לפס ההולכה במתכת, מוליך-למחצה ומבודד



נשתמש במודל האלקטרון החופשי (Free Electron Model) כדי לתאר את האלקטרון בגביש מוליך למחצה (מל"מ). לפי מודל זה מתחשבים באינטראקציות של האלקטרון רק עם יוני הגביש כאשר האינטראקציות בין האלקטרונים מתבטאות במסה האפקטיבית של האלקטרון. תנועת האלקטרון בגביש מחזורי מתוארת על ידי פונקציה בלוח המורכבת מפוטנציאל מחזורי $U(r)$ מוכפל בפונקציה האלקטרון החופשי e^{ikr} :

$$\Psi = e^{ikr} U(r) \quad (1.15)$$

פתרון משוואת שרדינגר עבור פונקציה בלוח נותן את האנרגיה עבור כל נקודה במרחב התנע k . ניתן להציג פיתרון זה באופן גרפי ולקבל את מבנה הפסים האופייני של כל חומר מוליך למחצה כמצג באיור 1.8 עבור אינדיום-ארסניד.



איור 1.8: מבנה פסים של גביש נפחי של מוליך למחצה InAs מתקבל מפתרון משוואת שרדינגר, במרחב התנע k .³²

כאשר נבלעת במערכת אנרגיה בגודל $-E_g$ פער האנרגיה בין פס הערכיות לפס ההולכה, ניתן לעורר אלקטרונים ולהעבירם לפס ההולכה. פעולה זו יוצרת חור בפס הערכיות והזוג אלקטרון-חור נקרא אקסיטון. דעיכת אלקטרון יכולה להתרחש בשני אופנים - על ידי פליטה קרינתית של פוטון בודד בעל אנרגיה בגודל הפער או באופן לא קרינתי דרך מעבר חום לתנודות של הגביש המכונות פונונים.

חומרים שבהם המקסימום של פס הערכיות והמינימום של פס ההולכה נמצאים באותו k הם חומרים בעלי פער ישיר. לעומת זאת חומרים שבהם המקסימום והמינימום בעלי תנע k שונה הם בעלי פער עקיף. חוק שימור התנע עבור אלקטרון וחור דורש $\Delta k = 0$ זאת אומרת שלא יכולה להתרחש רקומבינציה של מטענים בעלי תנע שונה אלא אם כן יתרחש תהליך נוסף כמו העברת תנע לתנודות הגביש, ולכן אנו מבינים שחומרים בעלי פער ישיר בהם $\Delta k = 0$ הם בעלי פעילות אופטית גבוהה הרבה יותר מאשר חומרים בעלי פער עקיף.

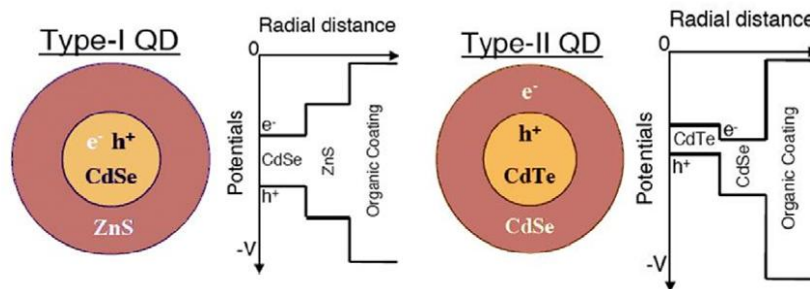
1.2.2 תהליכי ייצור של נקודות קוונטיות

ניתן לייצר נקודות קוונטיות במגוון דרכים "כימיות" ו"פיזיקאליות". ישנן שתי דרכים מרכזיות לעשות זאת: האחת בגישה של top down - מהחומר הרציף עליו מפעילים שיטות גזירה וליטוגרפיה על מנת לפרקו לגדלים ננומטרים. השיטה השנייה נקראת bottom-up ובגישה זו מגדלים את הנקודה הקוונטית החל מאטומים בודדים ועד לגודל הרצוי. הגידול נעשה בשתי שיטות מרכזיות. הגישה ה"פיזיקאלית" מבוססת על Molecular Beam Epitaxy (MBE)³³ בה משתמשים באנרגיות גבוהות ומנדפים אטומים על פני המשטח עד לקבלת הגודל הרצוי של החלקיק. הגישה השנייה פועלת בסביבת עבודה של אנרגיות נמוכות ומבוססת על כימיה קולואידית, על ידי הזרקת חומר המוצא לממס בטמפרטורה גבוהה ויצירת זרעים ננומטרים סביבם מתגבשים ננוגבישים². אלו הם ננוגבישי מוליך למחצה, יש להם ליבה אי אורגנית והם עטופים בשכבת ליגנדות ממולקולות אורגניות. העטיפה האורגנית מאפשרת פסיבציה אלקטרונית וכימית של פני השטח ומונעת הילכדות מטענים ברמות אנרגטיות של dangling bonds. זה גם מה שמאפשר לנו להשתמש בננוגבישים בתור "אטומים מלאכותיים מוגדלים" בעלי תכונות של מסיסות וראקטיביות הנקבעת על ידי התכונות של הליגנדות המכסות את פני השטח. בניגוד לנקודות קוונטיות המגודלות על מצע, כאן השליטה על גודל הנקודות טובה יותר ואין ערבוב בין חומרי הננוגבישים לחומרי המצע³⁴ מכיוון שננוגבישים המגודלים בתמיסה הם "חפשיים" - ניתן לחבר אותם באופן לא חודרני לסוגים שונים של מצע לבחירתנו. אנחנו השתמשנו בננוגבישי מל"מ אלו לצורך המחקר הזה.

1.2.3 מבנה של ננוגבישים קוונטיים

בנוסף ליציבות שתורמת שכבת הליגנדות האורגניות, מבנה של קליפה-ליבה (core/shell) תורם גם הוא לפסיבציה האלקטרונית של פני השטח של ננוגבישים. על ידי גידול שכבת מל"מ נוספת מחומר אחר העוטפת את הליבה, ניתן להעלות את יעילות הפליטה הקרינתית ולמנוע הילכדות של נושאי מטען במלכודות - trap states. כאשר מתאימים בין חומר הקליפה לליבה בננוגבישים ישנם שני פרמטרים עיקריים: הראשון הינו קבוע הסריג - יש צורך בקבוע סריג המתאים לחומר הליבה על מנת לא ליצור עוד מתיחות ועיוותים במבנה, והשני - פער האנרגיה של החומר, על מנת ליצור תיחום של פונקצית הגל של האלקטרון בתוך הקליפה, ומניעת חדירתה לתוך המעטפת. מבנה אשר בו רמת האנרגיה של הקליפה גבוהה משמעותית גם בפס הערכיות וגם בפס ההולכה

נקרא מבנה type-I, מבנה בו החומר הנוסף אינו תוחם את פונקציית הגל של אחד מנושאי המטען נקרא מבנה type-II המבנים השונים מוצגים באיור 1.9 ננוגבישים מהסוג השני מאופיינים בניצולת קוונטית נמוכה. אנחנו השתמשנו במבנה type-I.



איור 1.9: מבנה type-I ו-type-II של ננוגבישים קוונטיים בעלי קליפה וליבה.

1.2.2 – אפיון מתמטי של ננוגבישים- מודל פשוט

במשוואה 1.15 ראינו את הפונקציה המתאימה לאלקטרון חפשי בגביש כאשר יש רצף של מצבי אנרגיה. כאשר מקטינים את מימדי הגביש לגדלים של ננומטרים בודדים מגיעים למצב בו הננוגביש קטן מרדיוס בוהר. רדיוס בוהר הינו הרדיוס בו האלקטרון מרוחק מהמטען ההפוך לו- חור במקרה שלנו, והוא נתון על ידי:

$$a_B = \frac{\epsilon_r m_e}{\mu} \cdot 0.53 \quad (1.16)$$

ϵ_r - מקדם דיאלקטרי של החומר, m_e - מסה אפקטיבית של אלקטרון, μ - פרמיאביליות מגנטית. במקרה כזה כבר לא נכון להשתמש בפונקציה של אלקטרון חפשי ויש לעבור לפונקציה של חלקיק בקופסה.

ניתן כעת מודל פשוט המציג את המבנה האלקטרוני של ננוגבישי מל"מ. נתחיל בחישוב רמות אנרגיה של חלקיק בבור פוטנציאל כדורי אינסופי, ונשתמש גם בהנחת המסה האפקטיבית¹² אותה הזכרנו לעיל (בפרק 1.2.1). כאשר מעוררים ננוגביש קוונטי מתקבל אקסיתון- זוג מטענים המורכב מאלקטרון וחור, עלינו לחשב את רמות האנרגיה של שני החלקיקים ולהוסיף את האינטראקציה הקולומבית השוררת ביניהם. ההמילטוניאן נראה כך:

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 \Psi + \left(\frac{e^2}{\epsilon_r |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + V_{well}(\vec{r}_e) + V_{well}(\vec{r}_h) + E_g \right) \Psi = E\Psi \quad (1.17)$$

כאשר e ו- h מסמנים אלקטרון וחור בהתאמה, E_g - פער האנרגיה. ובור פוטנציאל ספרי נתון על ידי:

$$V_{well} = \begin{cases} 0 & |\vec{r}| < R_{core} \\ \infty & \text{אחרת} \end{cases} \quad (1.18)$$

R_{core} הינו רדיוס הנוגביש.

על מנת לפתור את המשוואה נתעלם כעת מפער האנרגיה המהווה הזזה בקבוע, אותו נוסיף בסוף. האיבר הקולומבי מהווה הפרעה קטנה וגם אותו נעזוב ונחזור אליו בסוף החישוב. ללא איברים אלו יש לנו המילטוניאן פריק וניתן לכתוב את האנרגיות כסכום האנרגיות של האלקטרון והחור. באמצעות אנרגית התיחום של בור פוטנציאל אינסופי נקבל את האנרגיות העצמיות (נשים לב שהאנרגיות בדידות):

$$E_{n,l} = \frac{(\hbar k_{n,l})^2}{2mR_{core}^2} \quad (1.19)$$

$$k_{n,l} = \begin{cases} (\pi n)^2 & l = 0 \\ (\beta_{n,l})^2 & l > 0 \end{cases} \quad (1.20)$$

n, l, m הינם מספרים קוונטיים כמו באטום המימן. $\beta_{n,l}$ - האפס ה- n עבור פונקצית בסל ספרית מהסוג הראשון. הפונקציות העצמיות ניתנות ע"י:

$$\Psi_{n00} = \frac{1}{\sqrt{2\pi R_{core}}} \frac{\sin\left(\frac{n\pi r}{R_{core}}\right)}{r} \quad (1.21)$$

$$\Psi_{nlm} = A_{nl} j_l\left(\frac{\beta_{nl} r}{R_{core}}\right) Y_l^m(\theta, \varphi); l, m \neq 0 \quad (1.22)$$

כאן $j_l(x)$ הינה פונקצית בסל כדורית מהסוג הראשון, A_{nl} - פקטור הנרמול ו- $Y_l^m(\theta, \phi)$ הרמוניות כדוריות. על מנת למצוא את רמות האנרגיה השלמות יש להוסיף את האינטראקציה הקולומבית. מדובר בהפרעה קטנה הנוספת בעקבות אינטראקציה זו. האנרגיות העצמיות הפותרות את משוואת שרדינגר:

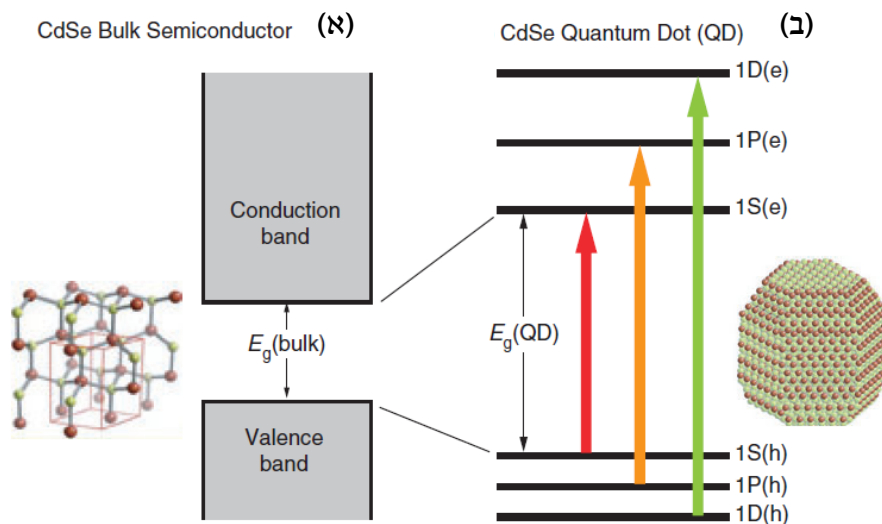
$$E = E_g + \frac{(\hbar k_{n_e, l_e})^2}{2m_e R_{core}^2} + \frac{(\hbar k_{n_h, l_h})^2}{2m_h R_{core}^2} - E_{colomb} \quad (1.23)$$

קיבלנו את אנרגיית התייחום הקוונטי, בה גודל האנרגיה תלוי בגודל החלקיק- פרופורציונלי הפוך ל- R_{core} . זאת אומרת שניתן לשלוט על גובה האנרגיה על ידי שינוי גודל החלקיק. בנוסף אנו רואים כי האלקטרונים והחורים הם בעלי אנרגיה בדידה בניגוד לרצף המצבים הקיים בגביש נפחי (bulk) (איור 1.10). פער האנרגיה המחושב בין הרמה התחתונה בפס ההולכה לבין הרמה העליונה בפס הערכיות:

$$\Delta E = E_g + \frac{(\hbar k_{1,0})^2}{2m_e R_{core}^2} + \frac{(\hbar k_{1,0})^2}{2m_h R_{core}^2} - E_{coulomb} = E_g + \frac{(\hbar k_{1,0})^2}{2\mu R_{core}^2} - E_{coulomb} \quad (1.24)$$

μ - מסה מצומצמת של אלקטרון וחור.

הערה: ההנחה של בור פוטנציאל אינסופי שבו פונקציית הגל מתאפסת מחוץ לקופסה הינה קירוב. על מנת לקבל תוצאות מדויקות יש להתחשב בגובה המחסום עבור מבנה נתון. גובה המחסום משפיע על הפונקציות והאנרגיות העצמיות.



איור 1.10: (א) פס אנרגיה רציף עבור גביש נפחי של מל"מ כדוגמת קדמיום סלניד, פס הערכיות ופס ההולכה מופרדים על ידי פער האנרגיה E_g . (ב) רמות אנרגיה כמו-אטומיות בדידות של ננוגביש מל"מ, המוגדרות באמצעות רדיוס הננוגביש R .¹²

1.3 אפקט פרסל- פליטה מוגברת במהוד.

ניתן לחשב קצב פליטה ספונטאנית של אטום בעל שתי רמות אנרגיה המצומד למהוד בעל אופן תנודה בודד בגבול הצימוד החלש³⁵. השינוי בתכונות הפליטה של האטום הנמצא בתווך ביחס לאטום חפשי מכונה אפקט פרסל על שם E.M. Percell אשר חקר את הנושא ב1946³⁶. נניח אטום בתווך בעל אופן תנודה בודד ונפח V_0 . כוונת הביטוי "אופן בודד" היא כי ישנו אופן תהודה יחיד המתקיים בתווך המהוד הקרוב לתדר הפליטה של האטום, אך יתכנו אופנים נוספים

הרחוקים מרזוננס הפליטה. משתמשים בתורת הפרעות מכיוון שמדובר בצימוד חלש, ומקבלים את קצב המעבר בין רמות אנרגיה לקבלת פליטה ספונטאנית מאטום חפשי על ידי כלל הזהב של פרמי:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{12}|^2 g(\omega) \quad (1.25)$$

כאשר $g(\omega)$ - צפיפות המצבים, M_{12} - אלמנט מטריצת המעבר. אני מניחים כי לתוך המהוד יש אופן תהודה בעל תדירות זוויתית ω_c עם רוחב $\Delta\omega_c$ במחצית

$$Q = \frac{\omega}{\Delta\omega} : Q \text{ גובה הפיק, המוגדר על ידי מקדם האיכות}$$

מכיוון שמדובר בתוך בעל תדר תהודה בודד חייב להתקיים: $\int_0^\infty g(\omega) d\omega =$ לכן משתמשים

בלורנציאן עבור $g(\omega_0)$:

$$g(\omega_0) = \frac{2}{\pi\Delta\omega_c} \frac{\Delta\omega_c^2}{4(\omega_0 - \omega_c)^2 + \Delta\omega_c^2} \quad (1.26)$$

ω_0 הינו תדר המעבר של האטום בעל 2 רמות.

בתנאי רזוננס- $\omega_0 = \omega_c$, ועל ידי שימוש בהגדרת מקדם האיכות נקבל:

$$g(\omega_0) = \frac{2}{\pi\Delta\omega_c} = \frac{2Q}{\pi\omega_0} \quad (1.27)$$

מציבים את אלמנט המטריצה M_{12} ואת $g(\omega_0)$ בכלל הזהב של פרמי ומקבלים:

$$W^{cav} = \frac{2Q\mu_{12}^2}{\hbar\epsilon_0 V_0} \xi^2 \frac{\Delta\omega_c^2}{4(\omega_0 - \omega_c)^2 + \Delta\omega_c^2} \quad (1.28)$$

כאשר: $\xi = \frac{\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\epsilon}}{|\mathbf{p}||\boldsymbol{\epsilon}|}$ פקטור אוריינטציה מנורמל של הדיפול.

קצב המעבר בין רמות אנרגיה של אטום חפשי:

$$W^{free} = \frac{\mu_{12}^2 \omega^3}{3\pi \hbar \epsilon_0 c^3} \quad (1.29)$$

היחס בין קצב המעבר בין רמות אנרגיה עבור אטום בתווך לבין קצב המעבר עבור אטום חפשי יתן לנו את פקטור פרסל:

$$F_p = \frac{W^{cav}}{W^{free}} = \frac{\tau_R^{free}}{\tau_R^{cav}} = \frac{3Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V_0} \xi^2 \frac{\Delta\omega_c^2}{4(\omega_0 - \omega_c)^2 + \Delta\omega_c^2} \quad (1.30)$$

ובתנאי רזוננס ($\omega_0 = \omega_c$), כאשר הדיפול ממוקם לאורך קווי השדה, מתקבל:

$$F_p = \frac{3Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V_0} \quad (1.31)$$

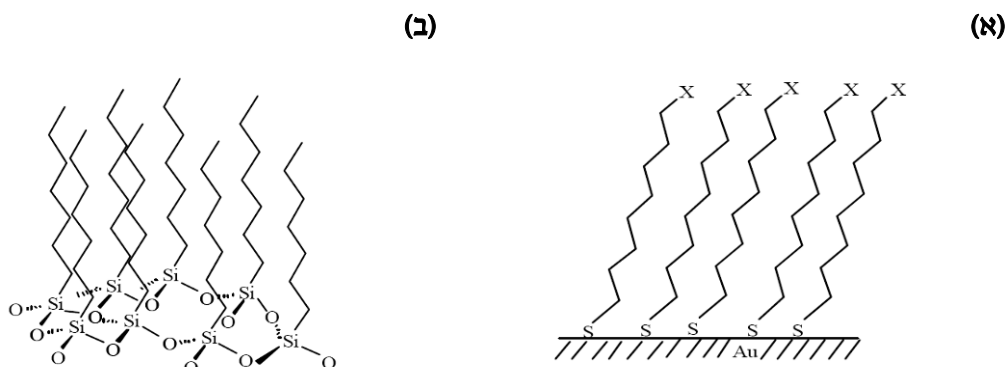
$F_p > 1$ מעיד כי הפליטה הספונטאנית מוגברת על ידי התווך. ולעומת זאת $F_p < 1$ מציין שהתווך מרסן את הפליטה מהאטום. כדי לקבל פליטה מוגברת אנו דורשים F_p גבוה, מדרישה זו נובע צורך בתווך בעל מקדם איכות Q גבוה ונפח V_0 קטן. אנו משתמשים במחקר זה במודל לצימוד בין דיפול לתווך כאשר הדיפולים הינם ננוגבישים בעלי תדר מעבר ω_0 והתווך הינו מבנה מחזורי מתכתי בעל תדר תהודה ω_c .

1.4 התארגנות עצמית חד-שכבתית

התארגנות עצמית (או התרכבות) - self assembly (SA) הינה תהליך בו נוצר מבנה מסודר מתוך מערכת לא מאורגנת בעקבות אינטראקציות פנימיות בין מרכיבי המערכת וללא התערבות חיצונית. האינטראקציות בין המרכיבים יכולות להיות מגוונות- אינטראקציות חלשות כמו קשרי ואן דר ואלס, קשרי מימן בספיחה פיזיקלית או אינטראקציות חזקות עם קשר קוולנטי בספיחה כימית. אבני הבניין להתארגנות עצמית יכולים להיות אטומים, מולקולות או מבנים ננומטרים בעלי צורות ותפקידים שונים³⁷.

התארגנות עצמית חד שכבתית- self assembled monolayer (SAM)³⁸ מתרחשת כאשר מולקולות פעילות שטח מתארגנות באופן ספונטאני ויוצרות שכבה בודדת מסודרת של מולקולות על פני שטח של מצע כלשהו, זאת כתוצאה מאפייניות של קצה אחד- ראש המולקולה אל המצע. חד-שכבות מאורגנות עצמית הינן תופעה מעניינת, הן מציגות תופעות פיזיקליות וכימיות שונות ומאפשרות מחקר בסיסי בתחומים רבים כדוגמת אינטראקציות בין מולקולות למצע, חומרים פעילי שטח והתארגנות עצמית. ההיווצרות של מערך מסודר והקלות בה ניתן לחבר קבוצות פונקציונליות שונות מאפשרים מגוון רחב של יישומים³⁹ עבור מערכות אלו. שתי מערכות נפוצות

בתחום הינן מערכת חד שכבתית של (R-SH) Alkane thiol על מצע זהב ומערכת של מולקולות (R-SiH₃) Alkane silane מסודרות בשכבה בודדת על פני השטח (איור 1.11), בהן גם אנחנו התמקדנו בניסויים שלנו.



איור 1.11 (א) חד-שכבה של alkylthiolate על גבי זהב. (ב) חד-שכבה של alkylsilane³⁸

1.4.1 מצע ומולקולות המרכיבים חד שכבות מאורגנות עצמית

המצע עליו מונחת חד-שכבה (monolayer) של מולקולות עשוי לרוב מתכת אצילה כדוגמת זהב או בעלת פני שטח מחומצנים כדוגמת אלומיניום, יתכן גם מצע מחומר מל"מ. צורתו יכולה להיות שטוחה, עם בליטות וחריצים או כדורית. לפי חומר המצע בוחרים מולקולות מתאימות, בעלות ראש עם זיקה לחומר המתאים. נציין שני סוגי מצע מתכתיים- מתכות אצילות כדוגמת זהב וכסף, ומתכות בעלות שכבה חמצנית כדוגמת אלומיניום.

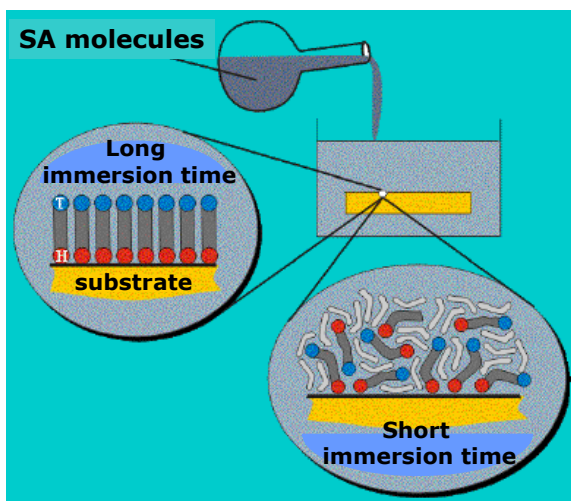
קבוצה הנקשרת היטב למצע מתכת אצילה היא ה- Thiol המורכבת מגופרית מימנית-SH (איור 1.11א). לעומת זאת כאשר יש שכבה חמצנית קבוצת Silane, הסיליקון המימני SiH₃ או סיליקון כלורידי SiCl₃, עדיפה ומתחברת היטב למשטח (איור 1.11ב). סוף השרשרת יכול להשתנות לפי התכונות הרצויות לנו. אנחנו השתמשנו בקצה שיתחבר היטב לננוגבישי InAs וגם הוא הורכב ממולקולות Silane או Thiol.

1.4.2 יצירת חד שכבות מאורגנות עצמית

יצירה של חד שכבות מאורגנות עצמית יכולה להיות מתוך פאזה גזית או נוזלית. על כל פנים בתחילת התהליך נוצר מגע בין מולקולות למצע ולאחר מכן נדרש זמן התארגנות על מנת לקבל שכבה מסודרת (איור 1.12).

על מנת להכין חד- שכבה מתוך מולקולות בפאזה גזית מנדפים את המולקולות על המצע, זהו תהליך הכולל מספר שלבים המפורטים במאמר של Schwartz⁴⁰. ספיחת שכבת מולקולות בודדת על גבי מצע בתמיסה נעשית באופן הבא: מטבילים את הדגם בתוך הנוזל למשך הזמן הנדרש. לעיתים יש צורך בשטיפות ובניעור על ידי סוניקציה של שאריות המולקולות שלא נספחו על מנת

לוודא שהשכבה תתארגן בצורה מסודרת. התהליך עבור Alkanethiol על גבי מצע זהב (Au) הינו: הטבלת המצע בתמיסה מדוללת של Alkanethiol באתנול ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) למשך 12-72 שעות בטמפרטורת החדר באווירה יבשה תחת חנקן (N_2). עבור מולקולות Alkanesilane על מצע אלומיניום (Al) התהליך כולל הטבלת הדגם בתמיסה מדוללת יבשה של Bicyclohexyl (BCH)

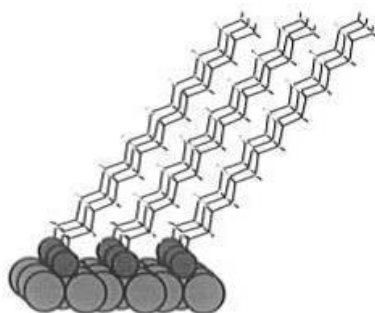


איור 1.12: התארגנות בזמן של חד שכבה מאורגנת עצמית

או Toluene (C_7H_8) למשך דקות, וניעור הדגם באמצעות סוניקציה בממס.

ישנם גורמים שונים המשפיעים על אחידות ועובי השכבות כדוגמת הטמפרטורה וריכוז החומר הנספח בתמיסה. טמפרטורת החדר משפרת את הקינטיקה של הספיחה ומורידה פגמים. ריכוז נמוך של החומר הנספח דורש זמן ספיחה ארוך יותר ונותן בדרך כלל מבנה מסודר וצפוף יותר.

עובי השכבה מושפע גם מאורך השרשרת של החומר הנספח ומבנה השכבה יושפע ממבנה המצע והנספח, למשל הפרעות מבניות של הנספח יתנו שכבה פחות צפופה, זאת ועוד ישנן שרשראות של מולקולות אשר מתחברות למצע מסוים ועומדות בזווית השונה מ 90° כדוגמת Alkanethiol על זהב לעומת על כסף (איור 1.13).



איור 1.13: תיול על זהב נוטה ב- 30° ביחס לניצב היוצא מהמשטח³⁸

פרק 2: שיטות ניסיוניות ואפיון דגמים

מטרת המחקר הייתה למדוד פליטה כיוונית מנוגבישי מל"מ המחוברים למצע של סריג מתכתי הקטן מאורך הגל באמצעות חד-שכבה של מולקולות אורגניות, המכוונת ומגברת על ידי רזוננסים פלסמוניים (SPP) של הסריג. בפרק זה נפרט את המכשירים בהם השתמשנו לאפיון דגם הסריג המתכתי עם חד-שכבת ננוגבישים, את תהליך הייצור של הדגם עם המדידות לאפיונו ואת מערכת המדידה האופטית.

2.1 שיטות לאפיון דגמים

2.1.1 מיקרוסקופ אלקטרוני סורק – SEM- scanning electron microscope

מיקרוסקופ אלקטרוני⁴¹ זה מייצר קרן אלקטרוני בתחום אנרגיה של 5-30 keV. הקרן המכוונת אל דגם, העשוי מחומר מוליך, סורקת את פני השטח שלו. הקרן פוגעת בפני הדגם גורמת לפליטה של אלקטרוני בעלי אנרגיות שונות מהחומרים שבדגם. סוגי האלקטרוני הנפלטים כוללים אלקטרוני החוזרים מפני השטח עם אנרגיה הקרובה לאנרגיית הקרן הפוגעת (Back-scattered Electrons – BE) ואלקטרוני משניים בעלי אנרגיה נמוכה יותר (Secondary Electrons – SE). כמו כן נפלטת קרינה אלקטרומגנטית בספקטרום רחב (כולל קרני-X) כתוצאה מהעירור של אלקטרוני באטומי הדגם על ידי קרן האלקטרוני. במכשיר מספר גלמים המיועדים לגלות כל אחד מסוגי הקרינה הנפלטים, ואשר באמצעותם ניתן ללמוד אופיינים שונים על הדגם. אנחנו התמקדנו בעיקר במיפוי פני השטח, ועל מנת לראות חלקיקים בגדלים ננומטריים עבדנו ברזולוציה גבוהה (high resolution mode- HR). המיפוי נעשה באמצעות קרינת האלקטרוני המשניים (SE), כאן שינויים נקודתיים בעובי שכבה או חלקיק וכן בפונקציית העבודה על או בסביבת החלקיק- תורמים לתמונה המתקבלת. בנוסף נעזרנו בפליטת קרני-X ועשינו אנליזה של הספקטרום שלהם (energy dispersive X-ray –EDS spectroscopy) על מנת ללמוד על החומרים המרכיבים את הדגם. דבר זה מתאפשר הודות לכך שלכל חומר ספקטרום קרינת X אופייני משלו. המכשיר בו השתמשנו במחקר- HR-SEM Sirion של חברת FEI נמצא במרכז הנאנו של האוניברסיטה.

2.1.2 מיקרוסקופ כוח אטומי – AFM- atomic force microscope

מיקרוסקופ כוח אטומי הינו אחד מאופני הפעולה של המיקרוסקופ הסורק SPM-scanning probe microscope. עקרון הפעולה של מיקרוסקופ זה⁴² הוא כוחות משיכה מקומיים הפועלים

בין חוד דק מאוד לדגם, הנותנים תאור גיאומטרי של פני השטח תוך כדי סריקת הדגם. יתרון ה AFM על פני ה SEM המוזכר לעיל הוא שהמכשיר הזה אינו מוגבל למצע מוליך.

המכשיר מבצע מדידות על פני שטח של דוגמאות בסדר גודל $25\text{nm}-80\mu\text{m}$, ומודד כוחות עד סדר גודל של 10^{-11}N . החוד של המיקרוסקופ נמצא בקצה זיז דק, ועשוי כך שקצהו חד, עד לרמה של אטום בודד שנמצא בקצה החוד, ישנם חודים בגדלים שונים. החוד מונע על פני הדוגמה בצירים x,y,z באמצעות גבישים פיזואלקטריים. מצב ההפעלה בו השתמשנו היה סריקה שבה הכוח נשאר קבוע והחוד מתקרב ומתרחק מפני השטח של הדוגמה בהתאם. מיקום החוד נמדד באמצעות גלאי – על ידי לייזר המוקרן אל הזיז הדק ומוחזר אל גלאי בהתאם לגובה זווית הקורה.

ה-AFM רגיש לשינויים בציר המאונך של הדגם אבל סובל מרזולוציה יחסית נמוכה בציר המאונך התלוי במימדי החוד. ככל שהחלקיקים קטנים יותר כך השגיאה במימד הרחבי גדולה יותר. התוצאה המתקבלת לאחר סריקת פני השטח של החומר באמצעות המיקרוסקופ היא טופוגרפיה תלת ממדית של הדגם, אך לא ניתן להסיק ממנה את הרכב החומר.

המכשיר בו השתמשנו- *Scanning Probe Microscope Dimension 3100 Nanoscope V* של חברת Veeco גודל טיפ: 5nm . נמצא במרכז הנאנו של האוניברסיטה.

2.1.3 ספקטרוסקופית קרני X – XPS- X-ray photoelectron spectroscopy

XPS הינה שיטה ספקטרוסקופית הנותנת מידע על הנוסחה האמפירית, ההרכב הכימי והמצב האלקטרוני, של היסודות הקיימים על פני שטח הדוגמא.

המדידה מתבצעת על ידי הקרנת הדגם בקרני רנטגן (X-ray), כתוצאה מההקרנה אלקטרון ליבה משתחרר ומגיע לגלאי המזהה את האנרגיה הקינטית שלו. הגלאי מתרגם את המידע לאנרגית הקשר על פי המשוואה: $E_b = h\nu - E_{kin} - W_f$ כאשר: $h\nu$ - אנרגית הפוטון הנבלע הידועה, E_{kin} - האנרגיה הקינטית הנמדדת של האלקטרון. W_f - פונקציית העבודה של הדגם (מצע+ חומר ספוח).

מכיוון שהאלקטרון נפלט מהרמות הפנימיות, המידע המתקבל מלמד על אופי האטום. לפוטואלקטרון הנפלט אנרגיה נמוכה ולכן אלקטרונים מאזורים עמוקים יותר בעובי הדגם לא יגיעו עד לגלאי, זוהי מגבלה על עומק החדירה של המכשיר ולכן XPS היא שיטת פני שטח רגישה והמדידות הן בתחום הננומטרים (1-30 שכבות אטומיות). כל האלקטרונים העמוקים יותר הנפלטים כתוצאה מהקרינה נלכדים בתוך החומר. מהמדידה מתקבל ספקטרום פליטה של אלקטרוני ליבה כנגד אנרגית קשר של פוטואלקטרונים שנאספו ואופיינו. מכיוון שאנרגית הקשר של הפוטואלקטרונים אופיינית לאטומים מהם הם נפלטו, הספקטרום הכולל מספר קווים לכל יסוד נותן אנליזת פני שטח, ומאפיין את האטומים שעל גבי הדגם.

המדידה רגישה רק ליסודות ממסה 3 ומעלה ולכן אין רגישות למימן או להליום.

המכשיר בו השתמשנו- *X-Ray Photoelectron and Auger Spectroscopy – Axis Ultra* של חברת Kratos Analytical במרכז נאנו של האוניברסיטה.

2.1.4 ספקטרומטר אופטי וגלאי פוטודיודה

באמצעות ספקטרומטר המחובר לגלאי ניתן למדוד ספקטרום בליעה או פליטה של חומרים שונים. הספקטרומטר הינו מכשיר שהרכיב החשוב בו הוא סריג נפיצה המפצל את האור הנכנס לקווי הספקטרום השונים שלו, כך שכל אורך גל פוגע במקום אחר על פני המסך בתוך המכשיר. הגלאי הממוקם על המסך מאפשר גילוי עוצמה של האור הפוגע בו, וכך- לפי המיקום על פני המסך ולפי העוצמה הנמדדת בגלאי ניתן לגלות את הספקטרום של האור הנכנס לגלאי.

גלאי פוטודיודה מורכב מחומר מוליך למחצה, אצלנו מדובר ב- InGaAs בעל פער אנרגיה המאפשר גילוי של אורכי גל בטווח 0.9-1.7 מיקרון. המבנה הוא של צומת P-N, אור באורך גל מתאים הפוגע בשכבת המיחסור בצומת גורם ליצירת נושאי מטען, הנמשכים לפי סימנם לאחד מצידי הצומת וכך מתקבל זרם המעיד על פוטון פוגע.

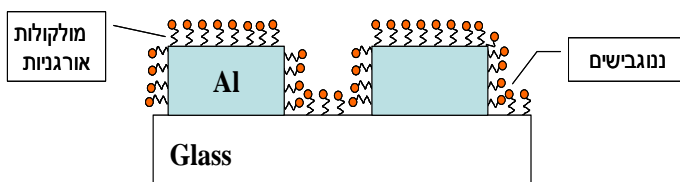
ספקטרומטרים וגלאים בהם השתמשנו: במעבדה שלנו ספקטרומטר FHR640 וגלאי DSS- IGA020L של חברת Horiba Jobin-Yvon. במעבדה של פרופסור רפפורט גלאי- OMA- V:512-1.7 של חברת Princeton Instruments מקורר בחנקן נוזלי, ספקטרומטר- Acton SpectraPro-500.

2.2 הכנת הדגמים ומדידות לאפיונם- פיתוח תהליך הספיחה

הדגמים הורכבו משלוש שכבות אחת על גבי השנייה (איור 2.1): שכבה ראשונה- מצע המורכב מחומר מתכתי וחומר דיאלקטרי (כאשר המבנה המיועד למדידות אופטיות הוא של מערך מחזורי במתכת המאפשר היווצרות שדות אלקטרומגנטיים ממוקמים ומוגברים- פלסמוניים). שכבה שנייה- כיסוי המצע בחד-שכבה של מולקולות אורגניות. תפקיד המולקולות לקשר בין המצע לבין הנוגבישים⁴³ בשכבה הבאה. שכבה שלישית- ננוגבישי מל"מ המתחברים למולקולות ומפוזרים על פני הדוגמה בשכבה בודדת של חלקיקים, זהו המקור ליצירת פוטונים בודדים.

במהלך העבודה נבחנו פרמטרים שונים עבור אופן הכנת הדוגמאות עד שהגענו לשילוב שנתן את התוצאות הטובות ביותר. השתמשנו בחומרי מצע שונים אשר להם הענקנו טיפול ראשוני מגוון, על ידי שטיפות, ניקוי וכיסוי במספר שיטות. בחנו מולקולות בעלות אורכים שונים ואטומים קושרים שונים על מנת לספוח אליהם ננוגבישים משני סוגים עיקריים: ננוגבישי מל"מ העשויים אינדיום-ארסניד/קדמיום-סלניד (InAs\CdSe) במבנה קליפה-ליבה וננוחלקיקים מזהב.

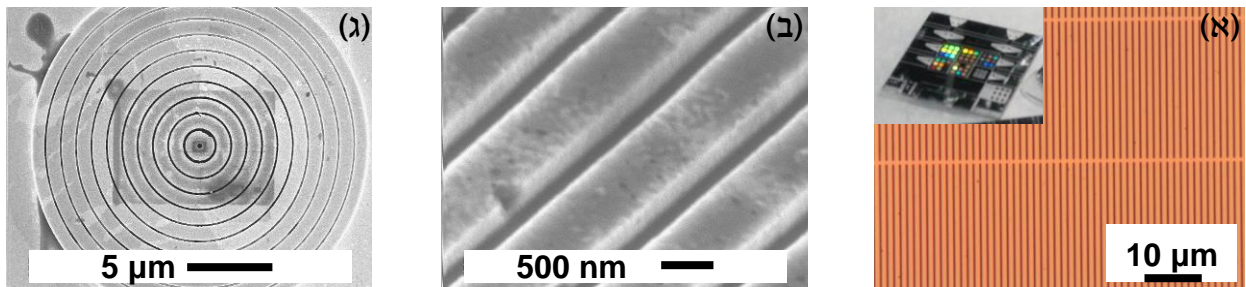
המולקולות האורגניות והנוגבישים מסודרים על פני המצע בצורת חד-שכבות מאורגנות עצמית (SAM).



איור 2.1: שלוש השכבות המרכיבות את הדגם- מצע של זכוכית ואלומיניום, חד-שכבה של מולקולות אורגניות ועליה חד-שכבה של ננוגבישים. הערה: האיור אינו משקף את סדרי הגודל האמיתיים

2.2.1 חומר ומבנה המצע

עבור מצע הדגם נוסו מספר אפשרויות שחלקן מופיעות באיור 2.2 שלהלן. חומרי המצע השונים שנבחנו: אלומיניום על זכוכית- זכוכית עם סריג אלומיניום מחזורי, האלומיניום נודף על גבי הזכוכית ובאמצעות ליטוגרפיה אופטית נקבעו חריצים וצורות בדגם, האלומיניום הוסר בפרוצדורה של איכול רטוב. דגמים אלו התקבלו מוכנים ממעבדת פרופסור רפפורט (איור 2.2א,ב). זהב על סיליקון- דגמים שהוכנו בתהליך של פבריקציה בחדר הנקי שכלל ליטוגרפיה אופטית של מסכה, נידוף זהב על הדגם ואיכול רטוב. עדשה פלסמונית מזהב- הוכנה על ידי משה חרץ ממעבדת פרופסור רפפורט (איור 2.2ג) באמצעות פרוצדורה עם קרן אלקטרוניים (electron beam).

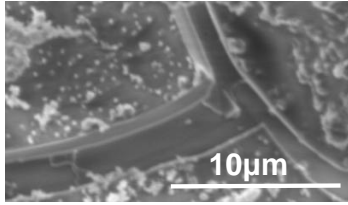


איור 2.2: (א) דגם אלומיניום על זכוכית, תמונה פנימית- צורת הדגם בגודל טבעי, תמונה גדולה- הגדלת מיקרוסקופ אופטי של החריצים (אזורים צבעוניים בתמונה קטנה), צבע בהיר- אלומיניום, צבע כהה- חריצים באלומיניום שמתחתם נראית זכוכית. (ב) תמונת SEM, רצועות האלומיניום על גבי זכוכית. (ג) תמונת SEM של דגם העדשה הפלסמונית מזהב על גבי זהב.

2.2.2 תהליכי עיבוד וניקוי של המצע

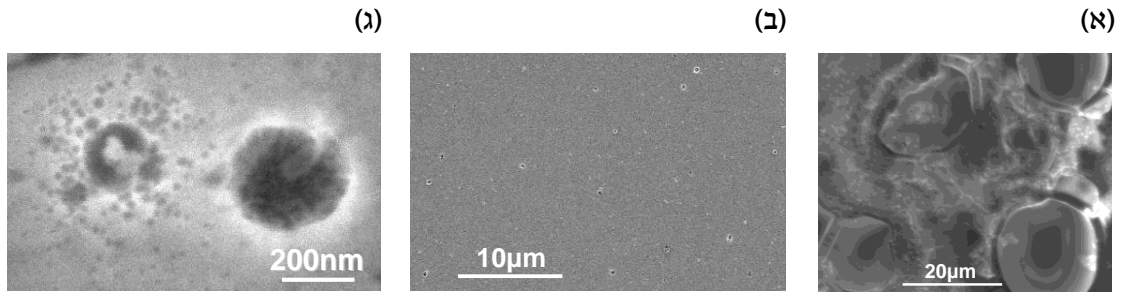
ניקוי המצע והכלים הינו שלב ראשון בתהליך הספיחה והוא הכרחי על מנת לקבל ספיחה טובה- כיסוי אחיד של המשטח וחד-שכבה מסודרת. פרוצדורת הניקיון הבאה בוצעה על הדגמים הסופיים: שטיפה ללא הרתחה עם אצטון ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) ואתנול ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ועשר דקות במכשיר הפלסמה (Plasma Asher) לניקוי שיירים אורגניים. במהלך הניסויים נבדקה גם אפשרות של ניקוי הדגם על ידי הרתחה בממסים אלו, (זהו האופן בו מנקים את הכלים) אבל ראינו שטיפול אגרסיבי זה מזיק לדגם כפי שניתן לראות באיורים 2.3 ו- 2.4א.

בנוסף, רצינו לבדוק תהליך של ספיחה המאפשרת כיסוי בררני של חלק מסוים מהדוגמה במולקולות וננוגבישים ולא של כולה. כדי ליצור דגם כזה ערכנו שני ניסויים מאוד ראשוניים בתחום ולא המשכנו מעבר לכך. האפשרויות אותן בחנו: כיסוי חלקי של המצע באמצעות שכבת Polymethyl methacrylate- PMMA על מנת למנוע ספיחת חד-שכבה אורגנית באזור המכוסה, ושטיפת הכיסוי בסוף התהליך המותיר אחריו אזור ללא ספיחה. הדרך השנייה בה ניסינו ליצור ספיחה באזור ממוקד היתה באמצעות הטבלת דגם של אלומיניום על זכוכית בחומצה הידרוכלורית (HCl) על מנת לאכל שכבה חמצנית מעל גבי האלומיניום בדגם ולאחר מכן לספוח מולקולות בעלות זיקה לחמצן שנשאר רק בחלק של הזכוכית, המורכבת מסיליקון חמצני (SiO_2).



איור 2.3: תמונת SEM של נזקי ההרתחה- חלקים שבורים בדגם אלומיניום על גבי זכוכית. הנקודות הלבנות- שכבה אורגנית ולכלוך.

בפועל הדוגמה עם העדשה הפלסמונית (איור 2.2) כוסתה בשכבת PMMA ובמרכז הדוגמה נעשה חור ללא כיסוי אך ה-PMMA נשטף באצטון בתחילת התהליך, הכיסוי החלקי הוסר והתקבלה ספיחה על כל העדשה (איורים 2.6, 2.8). בבדיקה נוספת גילינו שניתן לעשות תהליך ספיחה עם שכבת PMMA בתוך הממס אתנול, אך טבילת הדגם בטולואן (Toluene) מסירה את שכבת ה-PMMA. הממס הזה הינו נקודה בעייתית בתהליך מכיוון שהננוגבישים בהם השתמשנו ממוסים בטולואן ולא מצאנו פיתרון לבעיה זו. התהליך שכלל הטבלה בחומצה גרם נזק לדגמים כמוצג באיור 2.4 ומעבר לכך לא הצלחנו לראות הבדלים משמעותיים בספיחה בין תהליך זה לתהליך ללא HCl ועל כן ויתרנו על שלב זה בספיחות מאוחרות יותר.



איור 2.4: תמונות SEM של נזקי HCl לאלומיניום על גבי זכוכית. (א) דגם שעבר הרתחה באצטון ואתנול והטבלה של 5 דקות ב HCl. (ב) דגם שעבר ניקוי עדין והטבלה של 5 שניות ב HCl. (ג) אותו דגם המוצג ב-(ב) בהגדלה פי 200.

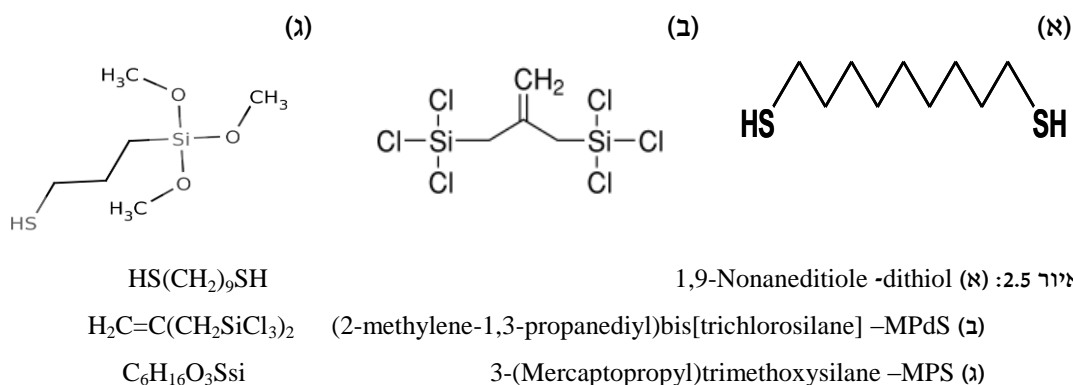
2.2.3 מולקולות אורגניות

על פני המצע הנבחר יצרנו חד-שכבה מאורגנת עצמית (SAM) של מולקולות אורגניות, בשיטה של ספיחה מתמיסה באופן שצוין לעיל בפרק 1.4.2 שברקע התיאורטי. המולקולות בהן השתמשנו היו שרשראות של פחמנים באורכים שונים בעלות קבוצות קושרות שונות בקצותיהן (ראש וזנב). בחלק זה נפרט את סוגי המולקולות בהן השתמשנו ואת הדרכים לאפיון חד-שכבה אורגנית שנוצרה על פני המצע.

2.2.3.1 סוגי מולקולות

כפי שהוזכר ברקע התיאורטי (פרק 1.4) עלינו להתאים בין הקבוצות הקושרות במולקולה לבין חומר המצע אליו היא תיספח ומכיוון שנוסו חומרי מצע שונים, נבדקו גם מולקולות שיתאימו לחומרים אלו במטרה להוות קישור בין המצע לבין הננוגבישים בשכבה הבאה.

על גבי מצע זהב וסיליקון ומצע של עדשה פלסמונית מזהב ספחנו חד שכבה של 1,9-Nonanedithiol (איור 2.5א). למולקולה זו ראש וזנב זהים המורכבים מקבוצה קושרת של גופרית מימנית-SH, קבוצה זו ידועה כנקשרת היטב לזהב⁴⁴. על מצע האלומיניום והזכוכית ערכנו מספר ספיחות של מולקולות מסוגים שונים. בדקנו ספיחה של מולקולות ה-dithiol שהוזכרו לעיל (איור 2.5א). על דגם נפרד ספחנו מולקולות של (2-methylene-1,3-propanediyl)bis[trichlorosilane] (MPdS) (איור 2.5ב) מולקולות אלו הן בעלות קבוצה קושרת זהה משני הקצוות המורכבת מסיליקון כלוריד- (SiCl_3) silane, קבוצה זו נקשרת היטב לשכבה חמצנית. החמצן נוכח על פני אלומיניום בצורת אלומינה (Al_2O_3) וקיים גם בזכוכית המכילה סיליקה (SiO_2) . סוג נוסף של מולקולות שספחנו למצע זה היה ה-3-(Mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPS) (איור 2.5ג) למולקולה זו ראש בעל קבוצה קושרת של silane (SiO_3) וזנב בעל קבוצה קושרת של thiols (SH) (הידוע גם בשם mercaptan). כל המולקולות הללו נקשרות גם לאטומי InAs או CdSe אשר על פני הגבישים המוליכים למחצה. הבדל נוסף בין סוגי המולקולות הוא הממסים שלהם, בתהליך הספיחה מולקולות dithiol נמצאות בתמיסה עם אתנול לעומתן מולקולות MPdS ו-MPS מומסות ב-Bicyclohexyl (BCH) ובמהלך הפרוצדורה עבור מולקולות אלו הדגם עובר גם סוניקציה בטולואן. לממסים חשיבות בספיחה בררנית, כמו בניסוי הראשוני של דגם העדשה הפלסמונית עם כיסוי PMMA שהוזכר לעיל בפרק 2.2.2.

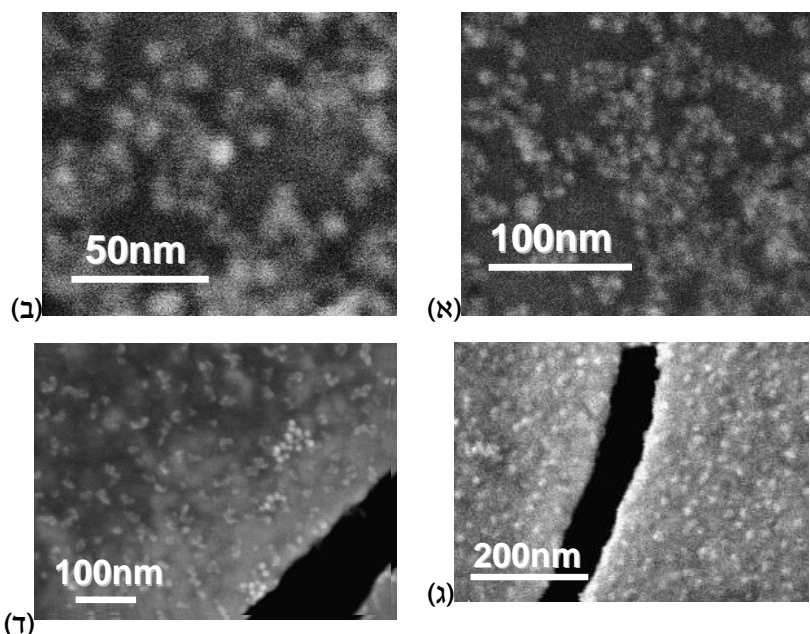


2.2.3.2 אפיון

אפיון השכבה האורגנית נעשה במספר שיטות ובאמצעות מכשירים שונים. רוב השיטות נתנו חייוי עקיף להימצאות השכבה האורגנית כאשר הן העידו על קיום חד-שכבת ננוגבישים המחוברת היטב למצע שאינה יורדת בשטיפה. ננקטו שתי שיטות אפיון עיקריות: הראשונה- אנליזה כימית של חומרי המצע, זאת באמצעות EDS ו-XPS והשיטה השנייה- שימוש במיקרוסקופים סורקים לקבלת תמונה טופוגרפית של פני השטח עם המיקרוסקופים SEM ו-AFM. לכל מדידה כזו יתרונות וחסרונות משלה. כאשר עשינו אנליזה כימית של חומרים על פני השטח באמצעות XPS

ראינו מהם החומרים הנוכחים על פני השטח אבל התקשינו לומר באיזו צפיפות הם נספחו אל הדגם, לעומת זאת תמונות טופוגרפיות נתנו לנו אינדיקציה לצפיפות הספיחה אך זאת רק כאשר היו צורות גיאומטריות ברורות כדוגמת ננוגבישים שהם בעלי צורה עגולה, בצפיפות גבוהה על הדגם. באופן כזה לא יכולנו לדעת בוודאות באילו חומרים מדובר.

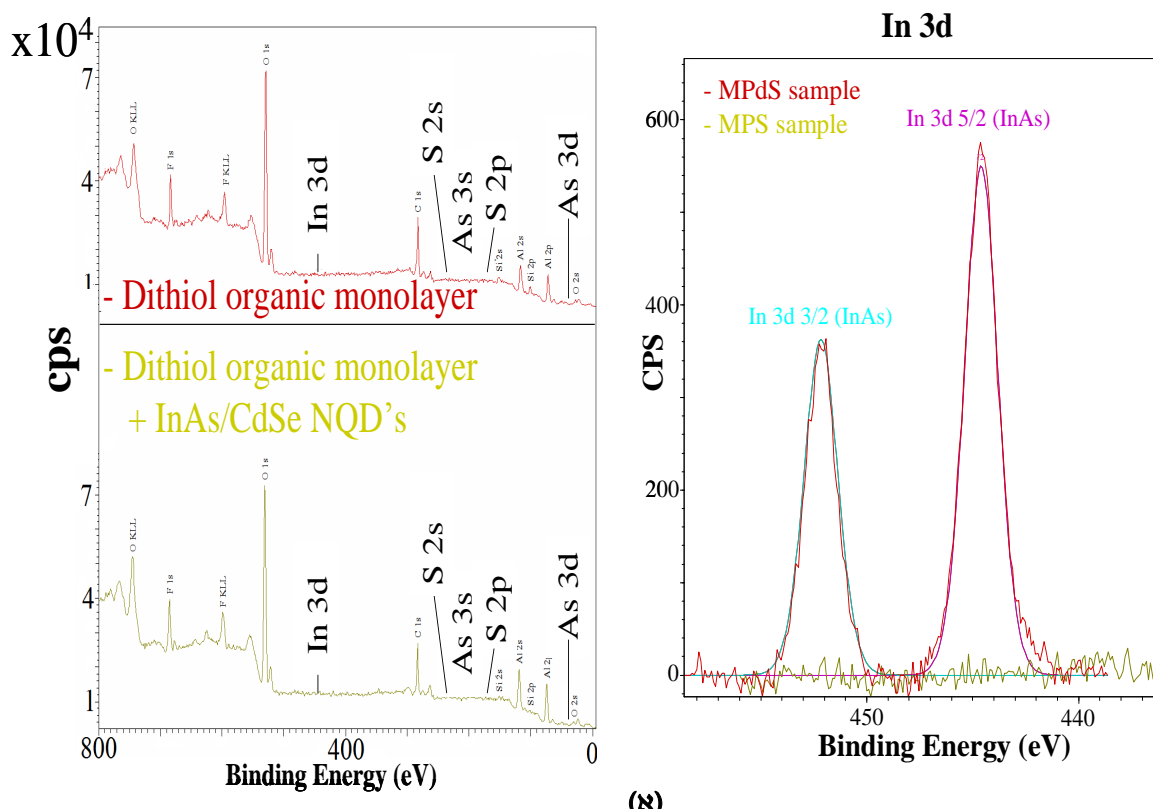
שיטת האפיון העקיף של השכבה האורגנית, בה אנו מודדים את נוכחות הננוגבישים על פני הדגם ננקטה מכיוון שהיא מספקת אינדיקציה טובה להימצאות המולקולות על פני השטח. ראינו זאת במכשיר ה-SEM: כאשר מדדנו דגם עליו הונחו ננוגבישים ללא תהליך ספיחת מולקולות אורגניות שקדם לכך הם נשטפו ממנו בקלות על ידי ממים. לעומת זאת דגם שעבר תהליך ספיחה אורגנית ושכבת ננוגבישים התחברה אליו נשאר כשהיה עם חד-שכבת ננוגבישים גם אחרי שטיפה בממים שונים וגם אחרי תהליך יותר אגרסיבי של סוניקציה בממים אלו (איור 2.6). זאת ועוד באנליזת XPS ראינו שכאשר אין שכבת ננוגבישים גם המולקולות האורגניות אינן קיימות על הדגם למרות שהדגם כן עבר תהליך של ספיחה, משמע כי השכבה האורגנית לא התחברה למשטח ועל כן לא היה מה שיחבר אליו את הננוגבישים (איור 2.7). מכאן אנו מסיקים כי השכבה האורגנית מקשרת היטב (קשר קוולנטי) בין המצע לבין הננוגבישים, והימצאותה חיונית לצורך יצירת חיבור זה.



איור 2.6: תמונות SEM של ננוגבישים ספוחים ומקושרים למצע באמצעות מולקולות אורגניות לפני ואחרי שטיפה בממים- לא נצפו הבדלים בספיחה כתוצאה מהשטיפה. (א) ננוגבישים מקושרים למצע אלומיניום באמצעות מולקולות MPdS לפני שטיפה בטולואן. (ב) ננוגבישים מקושרים למצע אלומיניום באמצעות מולקולות MPdS אחרי שטיפה בטולואן. (ג) ננוגבישים עם dithiol על זהב לפני שטיפה וסוניקציה באצטון. (ד) ננוגבישים עם dithiol על זהב אחרי שטיפה וסוניקציה באצטון.

להלן מוצגות תוצאות של אנליזת פני שטח הדגם באמצעות XPS כאשר נבחנה נוכחות האטומים אינדיום ארסניד וקדמיום- חומרים המרכיבים את הננוגבישים, תוצאות אלו מעידות גם על הימצאות או העדר השכבה האורגנית בדגם.

בגרפים המוצגים באיור 2.7 השווינו בין ספיחות על גבי מצע אלומיניום המנודף על זכוכית עם שלוש המולקולות בהן השתמשנו (איור 2.5). ניתן לראות כי הספיחה עם מולקולות MPdS וננוגבישי InAs/CdSe הצליחה והעדות לקיומם על פני הדגם היא הפיקים המתאימים לאנרגיה של אטומי אינדיום המוצגים בקו אדום בגרף שבאיור 2.7א. לעומת זאת אנליזת XPS על דגמים שעברו ספיחה עם מולקולות MPS ו dithiol לא מראה פסי אנרגיה המתאימים ליסוד אינדיום (גרף באיור 2.7ב), ולא פסי אנרגיה המתאימים ליסוד גופרית (S) שנמצא במולקולות ה dithiol (גרף 2.7ב). אנו מסיקים מניסויים אלו כי מולקולות MPdS נקשרו היטב לשכבת האלומיניום והזכוכית ולעומתן מולקולות ה-MPS ו dithiol לא נקשרו לשכבה זו.



איור 2.7: תוצאות XPS עבור שלושת סוגי המולקולות על מצע אלומיניום המנודף על זכוכית. (א) השוואה בין מצע אלומיניום שעבר ספיחה עם מולקולות MPdS (אדום) לבין מצע כזה שעבר ספיחה עם מולקולות MPS (צהוב). הפיקים באנרגיה המתאימה ליסוד אינדיום מופיעים בדגם הספוח ב MPdS ולא בדגם הספוח ב MPS. (ב) דגם שעבר ספיחה עם מולקולות dithiol גרף אדום-שכבה אורגנית בלבד על המצע, גרף צהוב- שכבה אורגנית וננוגבישים על המצע. בשני הדגמים לא נצפים פיקים באנרגיה המתאימה למולקולות האורגניות- היסוד גופרית (הפיקים אמורים להופיע בשני הגרפים) ואין פיקים המתאימים לננוגבישים- יסודות אינדיום וארסניד (אשר אמורים להופיע בגרף הצהוב). שאר הפיקים הנצפים הם של חמצן, פלואור, פחמן, סיליקון ואלומיניום וקיימים על פני שני הדגמים באותה מידה.

2.2.4 נקודות קוונטיות

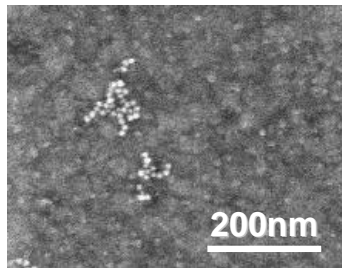
2.2.4.1 ספיחה

ספיחת הנקודות הקוונטיות אל הדגם נעשתה גם היא בתמיסה בשיטת ההתארגנות העצמית (SA), פרמטרים המשפיעים על הספיחה הם: סוג הנוגבישים, ריכוז הנוגבישים בתמיסה וזמן שהיית הדגם בתמיסה.

השתמשנו בשני סוגים של נקודות קוונטיות: נוגבישי מל"מ (InAs/CdSe (NQD) במבנה קליפה/ליבה type-I, וננוחלקיקים מזהב. המטרה העיקרית הייתה להשתמש בנוגבישי המל"מ בעלי ספקטרום הפליטה של 1000-1600 nm, (ראה איור 2.10 - ספקטרום פליטה) ננוגבישים אלו הינם מקור טוב ליצירת פוטון בודד כפי שהוסבר ברקע התיאורטי. ננוגבישי המל"מ התקבלו מהמעבדה של אורי בנין וסונתזו על ידי עדיאל זמרון.

2.2.4.2 אפיון

איור 2.8: חלקיקי זהב על גבי דגם עדשה פלסמונית מזהב. צבר הנקודות הלבנות הבולטות מורכב מננוחלקיקי זהב וברקע רואים ננוגבישי InAs/CdSe.



תמונות SEM מראות כי בספיחה של ננוחלקיקי זהב יחד עם ננוגבישים של InAs/CdSe על דגם העדשה הפלסמונית מזהב התקבל כיסוי נרחב של הדגם (איור 2.6ג,ד). בנוסף ניתן לראות

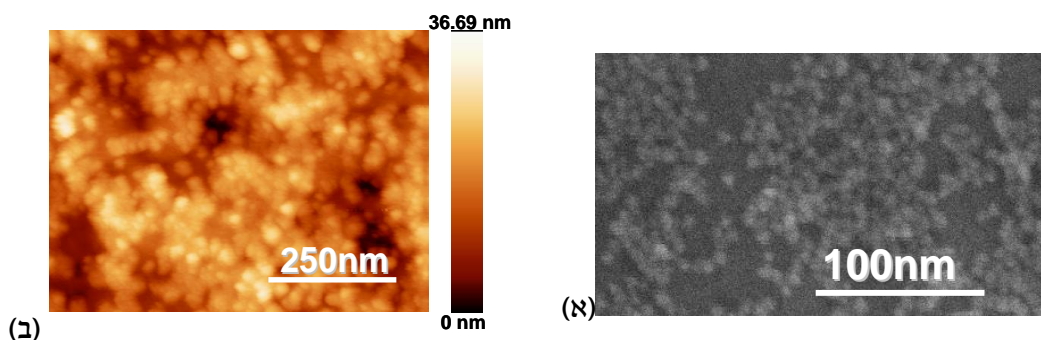
באיור 2.8 המובא משמאל את חלקיקי הזהב הבולטים יותר, שמסתדרים בצברים על דגם זה. עבור מצע אלומיניום וזכוכית ומולקולות MPdS נעשו מספר ספיחות של ננוגבישי InAs/CdSe כאשר ההבדל העיקרי בין ספיחה אחת לחברתה הוא בריכוז הנוגבישים בתמיסה. מצורפת טבלת הריכוזים לשלושה ניסויים שנעשו:

זמן שהיית דוגמה בתמיסה	Optical Density (OD)	ריכוז	ניסוי
4 שעות	1145 nm 0.02-OD	(1ml) toluene (40µl) InAs/CdSe	1. השוואת 2 סוגי מולקולות מדידות אפיון בXPS
15 שעות	1145 nm 0.01-OD	(1ml) toluene (240µl) InAs/CdSe	2. (א) ריכוז ננוגבישים נמוך למדידות אופטיות
13 שעות	1200 nm 0.1-OD	תמיסה לא מהולה	3. (ב) ריכוז ננוגבישים גבוה למדידות אופטיות

טבלה 1: נתוני ריכוז תמיסות הנוגבישים, הצפיפות האופטית - Optical Density (OD) של התמיסות וזמני שהיית הדגמים בתמיסות עבור שלושה ניסויים: 1. ניסוי השוואת ספיחה עם סוגים שונים של מולקולות אורגניות. 2. דגם (א) למדידות אופטיות. 3. דגם (ב) למדידות אופטיות.

את שכבת הננוגבישים אפיינו באמצעות XPS, מדידות אופטיות, SEM ו-AFM. את שני הדגמים עם ריכוז החלקיקים הנמוך יחסית (ראשון ושני בטבלה) לא הצלחנו לאפיין בוודאות במכשיר ה-SEM כדי לקבל תמונה של כיסוי המשטח באמצעות ננוגבישים, זאת בגלל צפיפותם הנמוכה על פני השטח. האינדיקציה להימצאות ננוגבישים על פני דגמים שעברו ספיחה בריכוז נמוך היא באמצעות XPS (גרפים מוצגים לעיל- איור 2.7) הנותן את הרכב החומרים שעל פני השטח, וזה מה שמראה לנו בוודאות כי ננוגבישים אכן נספחו למשטח. דרך נוספת למדוד את נוכחותה של שכבת ננוגבישים היא על ידי מערכת מדידה אופטית. ננוגבישים ניתנים לעירור על ידי לייזר באורך גל מתאים והם פולטים פוטונים תת אדומים (IR) (גרף ספקטרום בליעה ופליטה באיור 2.10), איסוף פוטונים אלו מאפשר לנו לגלות נוכחות של ננוגבישים על פני הדוגמא. במדידות אלו ישנה חשיבות לצפיפות החלקיקים על פני הדגם- צפיפות נמוכה תורמת להרחבה של ספקטרום הפליטה לעומת הספקטרום של תמיסה מרוכזת (איור 2.12), וככל שהצפיפות יורדת נדרש זמן מדידה ארוך יותר לקבלת סיגנל חלש. (הרחבה נוספת בנוגע למערכת האופטית ולמדידות בפרק 2.3 על מערכת הניסוי, ובפרק 3 בהצגת התוצאות).

את הדגם שעבר ספיחת ננוגבישים בריכוז גבוה (דגם ב- טבלה 1) מדדנו באמצעות SEM ו-AFM, התמונות מופיעות באיור 2.9 וניתן לראות בהן כי הדגם מכוסה ננוגבישים ברובו, מכאן הוצאנו כי צפיפות החלקיקים הממוצעת על פני הדגם היא: $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, אנו יכולים לשער בהתאם לנתונים שהבאנו בטבלה 1 כי הצפיפות על פני הדגמים האחרים יורדת בשלושה סדרי גודל לפחות, ועומדת מתחת ל 10^8 cm^{-2} בהתחשב בריכוז התמיסות בהן נעשתה הספיחה.

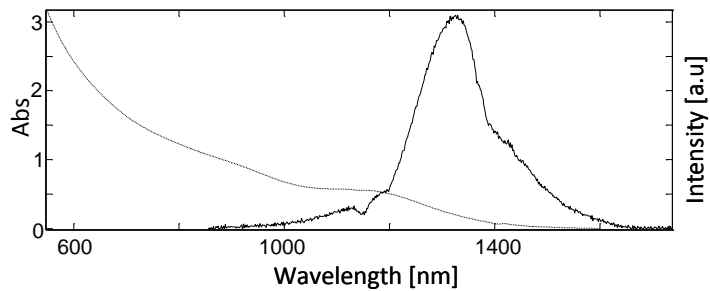


איור 2.9: ננוגבישים על אלומיניום בצפיפות גבוהה- דגם בטבלה 1 (א) תמונת SEM. (ב) AFM, רוחב הטיפ- 5 ננומטר.

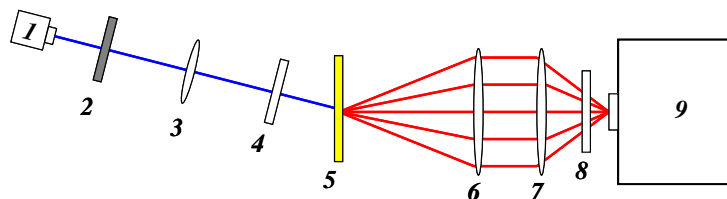
2.2.4.3 אפיון אופטי

כפי שהוסבר ברקע התיאורטי ניתן לעורר אופטית את הננוגבישים בהם השתמשנו ולקבל סיגנל אופטי. עירור יעיל יעשה באמצעות לייזר באורך גל המתאים לספקטרום הבליעה של הננוגבישים המוצג באיור 2.10. אנחנו השתמשנו במגוון לייזרים באורכי גל החל מ-400 ננומטר עד 800 ננומטר. ננוגבישי InAs/CdSe בתמיסה פולטים אור בתדרי אינפרא אדום (IR) בתחום של 1000-1600 ננומטר כמוצג באיור 2.10.

איור 2.10: ספקטרום בליעה ופליטה של תמיסה מרוכזת של ננוגבישי InAs/CdSe. קו שבור - ספקטרום בליעה, קו שלם - ספקטרום פליטה.

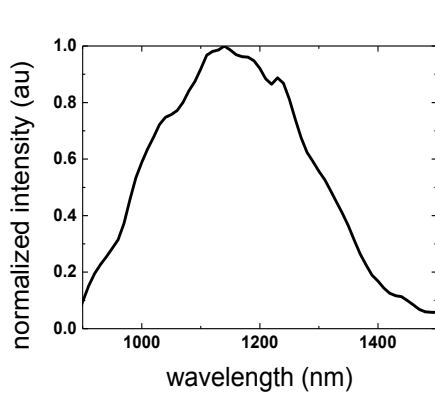


על מנת לגלות את הסיגנל האופטי הנפלט מהננוגבישים בנינו במעבדה מערכת פשוטה המוצגת באיור 2.11. מערכת נוספת עם אפשרויות מורכבות יותר נבנתה במעבדה של פרופסור רפפורט ועליה נרחיב בפרק הבא העוסק במערכות המדידה לניסוי האופטי (2.3).



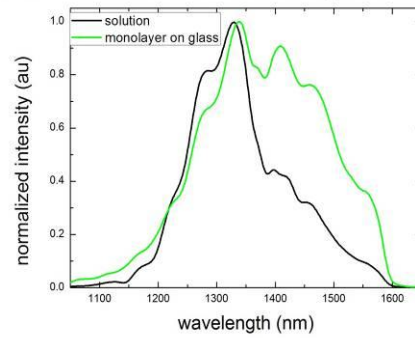
- | | | |
|--------------------------------|--|--|
| איור 2.11: מערכת מדידה לאפיון: | 4 - Short pass philter מעביר אורכי גל מתחת 800 nm (תלוי באורך גל הלייזר) | 7 - עדשה מרכזת סיגנל לתוך גלאי |
| 1 - לייזר | 5 - דגם נמדד | 8 - Long pass filter מעביר אורכי גל מעל 800 nm |
| 2 - ND פילטר | 6 - עדשה אוספת סיגנל מהדגם | 9 - ספקטרומטר וגלאי InGaAs |
| 3 - עדשה מרכזת לייזר | | |

אופן המדידה: מאירים על הדוגמה בלייזר (קו כחול באיור 2.11), הננוגבישים שעל פני הדוגמה (או בתמיסה) מעוררים ופולטים אור אינפרא אדום לכל הכיוונים באופן רנדומלי (קווים אדומים באיור 2.11). הסיגנל נאסף על ידי עדשות ונמדד באמצעות גלאי-ספקטרומטר. מדידות ספקטרום פליטה מננוגבישים על פני הדגם מעידות על הימצאותם שם. כאשר צפיפות הננוגבישים יורדת הסיגנל נחלש ובנוסף מתקבלת הרחבה של הספקטרום וגם הסחה ביחס לספקטרום הנמדד בתמיסה. מוצגות להלן באיור 2.12 מספר מדידות ספקטרום של ננוגבישים בתמיסה וצפיפויות שונות על פני הדגם.



(ב)

NQD emission from solution and glass monolayer



(א)

איור 2.12: פליטה של ננוגבישים בצפיפויות שונות- (א) פליטה מתמיסה ומחד שכבת ננוגבישים- נצפית הרחבת ספקטרום (ב) פליטה מטיפה מרוכזת של תמיסה שיובשה על גבי הדגם.

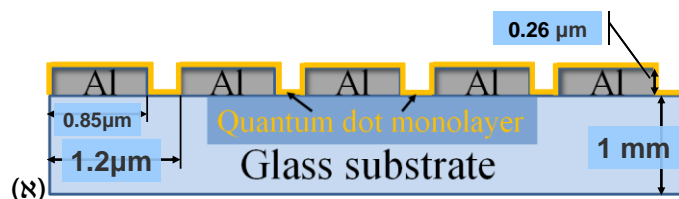
2.2.5 תהליך סופי- דגם למדידות אופטיות

עבור הניסוי הבודק צימוד בין ננוגבישים למערך מחזורי במטרה לצפות בפליטה כיוונית של פוטונים מננוגבישים השתמשנו בדגם מערך חריצים באלומיניום על גבי זכוכית, תרשים הדגם הכולל מידות מוצג באיור 2.13א, בנוסף מובאת תמונת הדמיה תלת ממדית של הדגם הסופי- באיור 2.13ב (תמונות- SEM, מיקרוסקופ וצילום של הדגם הוצגו לעיל באיור 2.2א,ב). המצע של סריג האלומיניום על זכוכית התקבל ממעבדת פרופסור רונן רפפורט ואופן הכנתו מפורט לעיל בפרק 2.2.1 העוסק במצע הדגם.

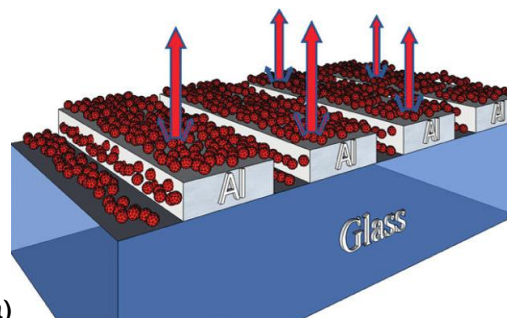
מידות דגם המצע (איור 2.13א)- מחזוריות: $1.2 \mu\text{m}$, רוחב חריצים: $0.35 \mu\text{m}$, גובה אלומיניום: $0.26 \mu\text{m}$.

על פני דגם בסיסי זה ספחנו חד-שכבה של מולקולות MPdS (איור 2.5ב) ומעליהן שכבה בודדת של ננוגבישי InAs/CdSe, שנקשרו למולקולות הספוחות. תרשים סכמטי להבנת השכבות המרכיבות את הדגם הסופי שהתקבלה לאחר כל התהליך מוצג בראש הפרק באיור 2.1.

איור 2.13: (א) חתך צידי של הדגם הסופי שנמדד- מערך מחזורי של חריצים באלומיניום על גבי זכוכית. שכבה בודדת של ננוגבישים (בצהוב) מכסה את פני השטח. (ב) הצגה תלת ממדית של הדגם הסופי עם חיצים המראים את כיוונית הפליטה המוגברת מהננוגבישים. הננוגבישים מחוברים למצע באמצעות מולקולות MPdS שאינן מופיעות באיור מפאת היותן קטנות מאוד ביחס לננוגבישים ולדגם.



(א)



(ב)

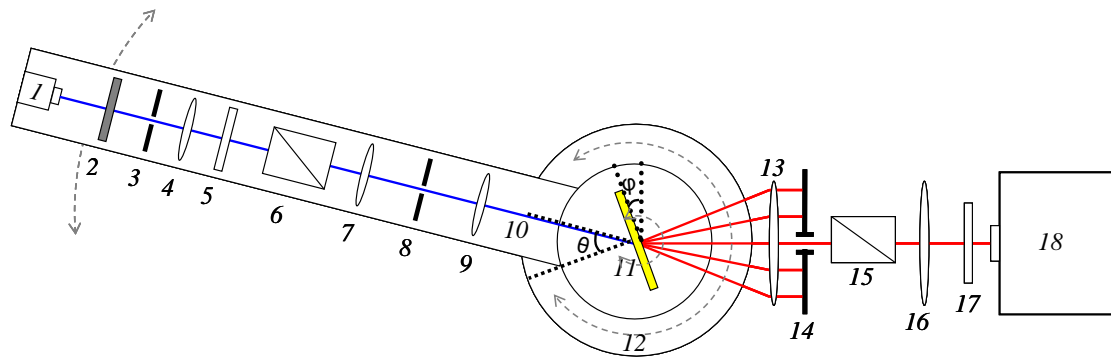
כפי שציינו מחזוריות המבנה הינה 1200 nm וספקטרום הפליטה מהננוגבישים הוא בטווח של nm 1100-1600 (איור 2.12). מחזוריות זו מאפשרת היווצרות רזוננסים פלסמוניים, המתבטאים בשדות אמ"ג מוגברים על פני השטח באורך גל המתאים לפליטה מהננוגבישים, בהתאם למשוואה 1.14 המוצגת ברקע התיאורטי.

2.2.5.1 פרוצדורת הספיחה

כהכנה לספיחה, הכלים נוקו בהרתחה במשך 10 דקות באצטון ובאתנול. הדוגמאות עם מערכי החריצים באלומיניום על גבי זכוכית נשטפו באצטון ובאתנול והוכנסו ל10 דקות למכשיר ה-Plasma Asher. שאר הפרוצדורה נעשתה תחת זרימת חנקן בתא סגור (מלבד הסוניקציה שנעשתה מחוץ לתא החנקן בכלים סגורים למנוע כניסת חמצן). שלב ראשון- ספיחת חד-שכבה של מולקולות MPdS: הדוגמאות הוכנסו לתמיסה של- BCH (10ml) עם MPdS (20µl) ל2 דקות. לאחר מכן הדוגמה הועברה לצנצנת סגורה עם טולואן לסוניקציה למשך דקה. תהליך זה של הטבלה בתמיסה אורגנית וסוניקציה בטולואן בוצע פעמיים. שלב שני- ספיחת חד-שכבה של ננוגבישי InAs/CdSe: הדוגמאות הוכנסו לתוך תמיסת ננוגבישים, שהו שם לפרק זמן המצוין בטבלה ולאחר הוצאה ויבוש תחת חנקן הם הוכנסו לכלים אטומים. ריכוז תמיסת ה-MPdS בכל הניסויים (יחס ה- MPdS ל- BCH) הוא 1:500. הריכוזים של תמיסת ננוגבישי ה-InAs/CdSe, OD וזמן השהייה מפורטים לעיל בטבלה בעמוד 30. את הדגמים עם ננוגבישים בצפיפות נמוכה וגבוהה המופיעים בשורה השנייה והשלישית בטבלה מדדנו במערכת האופטית אשר המבנה שלה יפורט בפרק 2.3 מערכת הניסוי, שלהלן.

2.3 מערכת הניסוי האופטית

המערכת האופטית למדידת ספקטרום פליטה זוויתית מננוגבישים על גבי סריג תוכננה באופן כזה שניתן יהיה לברור אור הנפלט מזווית ספציפית ולא לבצע איסוף של כלל הקרינה המגיע אל המערכת. לצורך עניין זה המערכת הורכבה מדגם מסתובב שהונח על במה מסתובבת המאפשרת בחירת זווית עבור הדגם ביחס לגלאי (φ באיור 2.14- 11). עירור הננוגבישים שעל פני הדגם נעשה באמצעות לייזר המחובר לבמה בזרוע בעלת דרגת חופש לסיבוב בזווית θ (איור 2.14- 10). על מנת לגלות רק את הספקטרום הנפלט מזווית ספציפית ולא את האור המתפזר לכל הכיוונים שמנו חריץ החוסם את רוב הקרינה ומעביר את האור המגיע מהדגם במפתח זוויתי של מעלה (איור 2.14- 14). מדידות הספקטרום נעשו באמצעות גלאי ספקטרומטר המתאים לאורכי הגל 700-1700nm. מערכת זו הוקמה במעבדה של פרופסור רונן רפפורט על ידי ניצן לבנה. תרשים מערכת המדידה:



איור 2.14: מערכת המדידה האופטית למדידת פליטה מנוגבישים על פני סריג מתכתי.

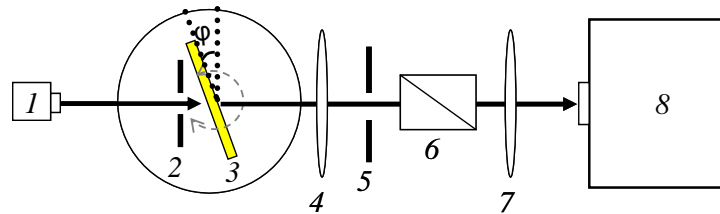
1 - לייזר	9 - עדשה מרכזת	14 - חריץ הבורר אור הנפלט מהדוגמה במפתח זויתי של מעלה
2 - ND פילטר	10 - זרוע מסתובבת עליה מוצבים כל המרכיבים 9-1, יכולה להסתובב יחד עם הבמה או בנפרד	15 - מקטב 2 מוצב ב 90 מעלות ביחס למקטב 1
3 - צמצם	11 - דוגמה - מסתובבת. יכולה להסתובב יחד עם הבמה והזרוע או בנפרד מהם	16 - עדשה מרכזת סינגל לגלאי
4 - עדשה לתיקון	12 - במה מסתובבת	17 - Long pass filter מעביר אורכי גל מתחת 800 nm
5 - Short pass filter מעביר אורכי גל מתחת 800 nm	13 - עדשה מעבירה סינגל מקביל מהדוגמה	18 - גלאי ספקטרומטר
6 - מקטב 1		
7 - עדשה מרכזת		
8 - צמצם		

במדידת ספקטרום פליטה זויתית מנוגבישים על פני סריג האלומיניום השתמשנו בשני סוגי לייזרים רציפים (CW –continuous wave) בעלי אורכי גל שונים. במדידה של הדגם עם צפיפות חלקיקים נמוכה (דגם א' בטבלה) העירור נעשה באמצעות לייזר דיודה באורך גל של 655 nm ובעוצמה ממוצעת של 17.5 mW (לאחר השימוש בפילטרים של המערכת). במדידות של הדגם עם צפיפות חלקיקים גבוהה (דגם ב' בטבלה) השתמשנו בלייזר מצב מוצק של טיטניום-ספיר המכוון לאורך הגל 785nm בעוצמה של 30 mW לייזר זה כוון אל הדגם באמצעות סיב אופטי.

מהלך המדידה: הלייזר המוצב על זרוע מכוון אל הדגם בזוית כזו שהאור היוצא ממנו (מיוצג על ידי קו כחול באיור 2.14) לא נכנס לגלאי, הוא עובר דרך מערך פילטרים ועדשות מרכזות ומקוטב באמצעות מקטב גלן תומפסון (איור 2.14-6) כך ניתן לבחור קיטוב TE או TM לאור היוצא מהלייזר. מטרת הקיטוב של הלייזר היא למנוע מהלייזר להאיר לתוך הגלאי ובכך לייצר סדרים גבוהים של הלייזר בסינגל הנמדד. הצבת מקטב שני (איור 2.14-15) המוצב ב 90° ביחס למקטב הראשון, מונעת מפזורים מסדרים גבוהים להשפיע על הסינגל הנמדד בגלאי. המקטבים הוצבו בנוסף למערך הפילטרים בו השתמשנו בשביל אותה מטרה. הלייזר פוגע בדגם בזוית θ , הנשארת קבועה ביחס לדגם, בעוד זוית הדגם ביחס לגלאי φ משתנה וכל מדידה נעשית עבור זוית φ אחרת. עירור הדגם על ידי הלייזר גורם לפליטה כיוונית של פוטונים מהננוגבישים (קווים אדומים באיור) ואיסוף הקרינה הנפלטת נעשה דרך עדשות וחריץ המאפשר מעבר של אור היוצא במפתח זויתי של 1° מהדגם. מדידה כזו נעשתה עבור תחום רחב של זויות הדגם- φ ומכלל המדידות יחד

התקבל גרף מפה של עוצמת הפליטה מהננוגבישים כפונקציה של הזווית (איורים 3.11-3.13 בפרק התוצאות).

מידדה נוספת נעשתה בקונפיגורציה המובאת באיור 2.15. באופן זה נמדדה העברת אור לבן דרך הדגם לקבלת הספקטרום של האור המועבר דרך הסריג.

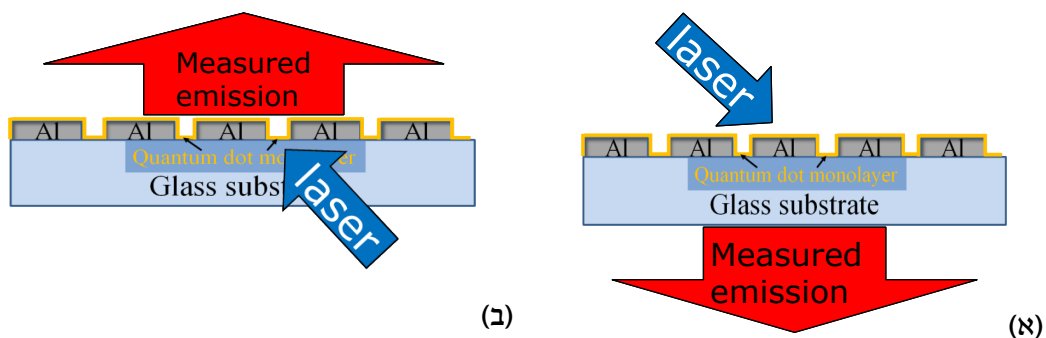


איור 2.15: מערכת אופטית למדידות העברה של אור לבן דרך סריג מתכתי.

- 1 - אור לבן מקביל, מתוך סיב אופטי.
- 2 - חריץ המאפשר אלומה קטנה הפוגעת באזור ממוקד בדגם.
- 3 - דגם עם דרגת חופש לסיבוב על צירו.
- 4 - עדשה מרכזת
- 5 - חריץ נוסף
- 6 - מקטב
- 7 - עדשה ממקדת סיגנל אל הגלאי
- 8 - גלאי ספקטרומטר

כאן האור הלבן היוצא מהסיב האופטי עובר דרך חריץ המגדיר את קוטר האלומה הפוגעת בדגם ומגיע אל הסריג. חלק מהאור מועבר הלאה ומגיע לעדשות המרכזות אותו לתוך מקטב ואל הגלאי. המקטב מאפשר לנו לבדוק את ספקטרום ההעברה מסדר אפס עבור הקיטובים TM ו-TE.

שתי המדידות נעשו בשתי קונפיגורציות שונות של הדגם- האחת בה הצד עם הסריג והננוגבישים מופנה אל הלייזר, נקראת עירור לייזר קדמי, והשנייה בה הצד עם הסריג והננוגבישים מופנה אל הגלאי- זוהי קונפיגורציית עירור לייזר אחורי. שתי תצורות אלו מוצגות באיור 2.16.



איור 2.16: שני כיווני העירור של הדגם. (א) תצורת עירור לייזר קדמי כאשר הלייזר מכון כלפי הסריג והננוגבישים וצד הזכוכית פונה לגלאי. (ב) תצורת עירור לייזר אחורי כאשר הלייזר מכון אל הזכוכית והסריג עם הננוגבישים מופנה אל הגלאי.

פרק 3: תוצאות וניתוח המדידות האופטיות

בפרק זה יוצגו תוצאות הניסוי האופטי וניתוחן, תוצאות אלו פורסמו במאמר המצורף לתזה שנכתב במשותף עם ניצן לבנה²⁰. תהליך הכנת הדגמים למדידה פורט לעיל בפרק 2.2.5, התוצאות שנציג הן עבור מדידות של שני דגמים עיקריים- דגם שעליו נערכה ספיחה בריכוז נמוך של ננוגבישים ודגם שעליו נערכה ספיחה בריכוז גבוה של ננוגבישים, הריכוזים וזמני שהיית הדגמים בתמיסה מפורטים בטבלה 1 בעמוד 30. לדגם עם צפיפות ננוגבישים נמוכה נתייחס בתור דגם א' ולדגם עם צפיפות ננוגבישים גבוהה נקרא דגם ב' בפרק זה (מצוין גם בטבלה 1).

3.1 תוצאות ניסיוניות

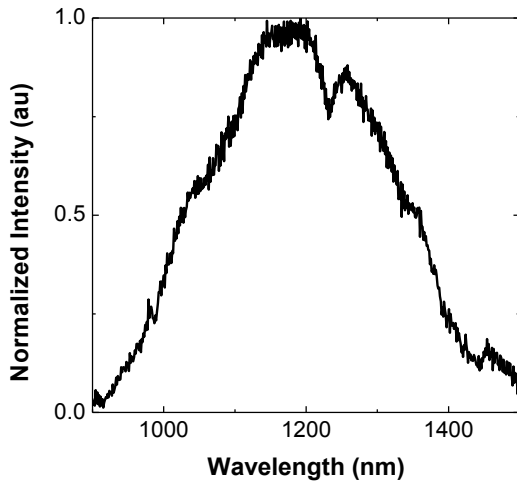
3.1.1 מדידות פליטה מחד-שכבה של ננוגבישים

ננוגבישי InAs/CdSe הנמצאים בתמיסה מרוכזת ניתנים לעירור בקלות וגילוי ספקטרום הפליטה שלהם נעשה באמצעות ספקטרומטר פשוט. הספקטרום של הננוגבישים בהם השתמשנו מוצג באיור 2.10 שלעיל. בבואנו לצפות בספקטרום פליטה מחד שכבה על גבי דגם נצרכנו למערכת מדידה רגישה יותר מאשר מכשיר הספקטרומטר הסטנדרטי, מכיוון שבמקרה זה צפיפות החלקיקים נמוכה יותר והסיגנל שמתקבל נחלש עם הירידה בצפיפות החלקיקים. לצורך העניין נבנתה מערכת המדידה שבאיור 2.14, ונקטה שיטת המדידה המובאת בפרק 2.3, גרפים של ספקטרום מחד-שכבת ננוגבישים מוצגים לעיל באיור 2.12.

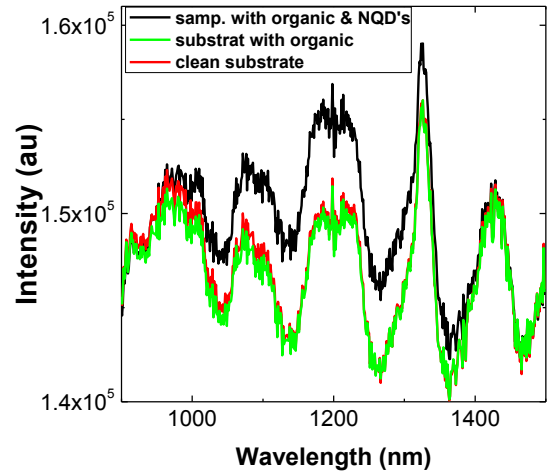
על מנת לקבל גרף ספקטרום ברור מננוגבישים על פני דגם א' בעל צפיפות הספיחה הנמוכה נצרכנו לזמני איסוף סיגנל ארוכים ולמדידת רקע ספציפית עבור כל שינוי בזווית ϕ של המערכת. על כן תהליך המדידה הבסיסי שמובא בפרק 2.3 נעשה בשני שלבים: קודם נמדד דגם יחוס, סריג אלומיניום על זכוכית הנקי מננוגבישים ולאחריו נמדד הדגם עם שכבת ננוגבישים. כל מדידה בנפרד ארכה 10-15 דקות של איסוף סיגנל והאות שהתקבל היה רועש ומושפע מאוד מהסביבה. עיבוד התוצאות נעשה על ידי הפחתת האות שהתקבל במדידת דגם הייחוס ממה שקיבלנו במדידת הדגם עם הננוגבישים וניתן לראות זאת באיור 3.1. במהלך העיבוד ננקטו שתי שיטות לנרמול הגרף- האחת נרמול לפי מקסימום בגרף של כל מדידה זוויתית בפני עצמה, כמו שנעשה באיור 3.11, שיטה שנייה היתה לנרמול לפי הספקטרום של חד-שכבת הננוגבישים המופיע באיור 3.1, באופן כזה התקבל סיגנל עם ערכים נמוכים יותר, שעולה לאינסוף בקצוות הספקטרום הנמדד (איור 3.5).

שיטת עיבוד נתונים זו ננקטה במטרה לאפשר זמן איסוף נתונים ארוך המגביר את האות הנמדד מהדגם אך גם את הרעשים הנובעים מהרקע ומהמכשיר עצמו. אחד הרעשים העיקריים המפריעים למדידה הוא הסדר השני של הלייזר המוכפל בסריג הספקטרומטר ומופיע בגלאי באורך גל 1310nm (ניתן לראות את הפיק באיור 3.1א). נזכיר כי מדובר כאן בפיזורים מהלייזר המגיעים לגלאי למרות שקו ההארה של הלייזר אינו מכוון ישירות לגלאי, ולמרות שהצבנו פילטרים

ומקטבים במסלול אל הגלאי. המדידה של דגם יחוס עם הארת הלייזר ולאחריו מדידת דגם א' והפחתה ביניהם מאפשרת לנו לברור את האות המבוקש מתוך כל הרעש הנמדד. בנוסף ראינו כי אין הבדל משמעותי בין ספקטרום פליטה של דגם נקי שלא עבר ספיחה (איור 3.1 א גרף אדום) לבין ספקטרום של דגם עליו נספחה חד-שכבת מולקולות אורגניות (איור 3.1 א גרף ירוק) ולכן השתמשנו בכל המדידות הזויתיות בדגם נקי כדגם ייחוס.



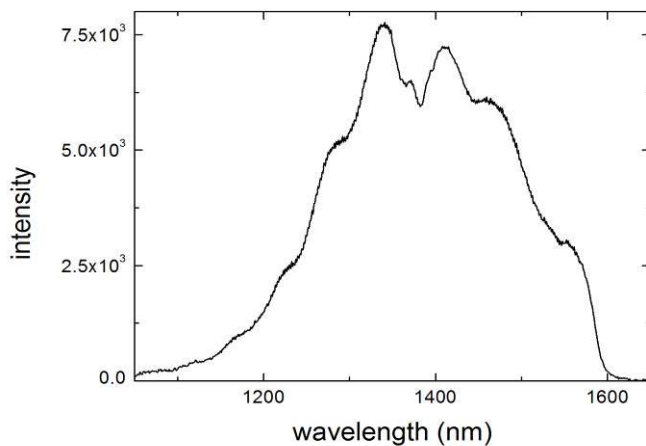
(ב)



(א)

איור 3.1: אופן עיבוד התוצאות עבור דגם א' (א) הספקטרום הנמדד בגלאי במדידה של העברת לייזר דרך אזור זכוכית ללא סריג בדגם למשך 10 דקות, עבור שלושה דגמים שונים: 1. דגם נקי (אדום) 2. דגם עם חד-שכבה אורגנית בלבד (ירוק) 3. דגם עם חד-שכבה אורגנית ומעליה חד-שכבת ננוגבישים (שחור). (ב) ספקטרום הפליטה של הננוגבישים על דגם א' כפי שהתקבל לאחר החסרת הספקטרום שהתקבל עבור דגם נקי (אדום בגרף א) מהספקטרום של הדגם עם ננוגבישים (שחור בגרף א) ונרמול לפי המקסימום בגרף.

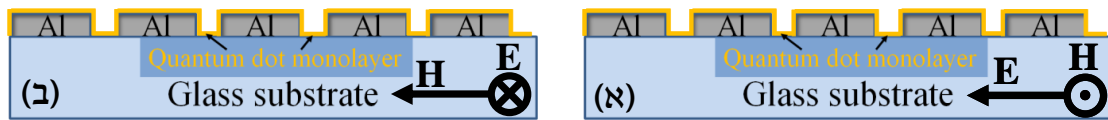
המדידות של דגם ב' עם צפיפות הננוגבישים הגבוהה היו מדידות של 10 שניות לכל זווית. לפני כל סט של מספר מדידות זויתיות נלקחה מדידת חושך (לייזר כבוי) אחת אשר הופחתה בעת מדידה זויתית באופן אוטומטי. נרמול המדידות נעשה לפי ספקטרום הפליטה מננוגבישים שעל הדגם באזור ללא סריג, המוצג באיור 3.2.



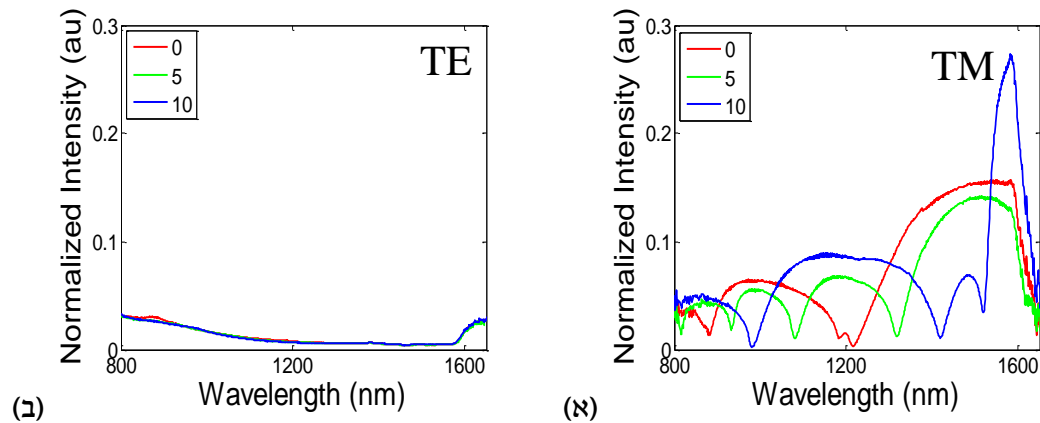
איור 3.2: ספקטרום פליטה של חד-שכבת ננוגבישים על גבי אזור זכוכית ללא סריג בדגם ב'. שימש כגרף נרמול למדידות זויתיות.

3.1.2 ספקטרום העברה של אור לבן דרך הסריג

העברת אור לבן דרך סריג מתכתי עם חריצים הקטנים מאורך הגל, נותנת בקיטוב TM (כאשר השדה המגנטי מקביל לקווי הסריג- איור 3.3א) ספקטרום העברה המוגבר באורכי גל מסוימים ומונחת באורכי גל אחרים, ניתן לראות זאת באיור 1.3 וגם באיור 3.3א שלהלן. בקיטוב זה שינויים בזווית הדגם משנים את גרף הספקטרום. לעומת זאת בקיטוב TE (כאשר השדה החשמלי מקביל לקווי הסריג- איור 3.3ב) ספקטרום ההעברה דרך הסריג מראה כצפוי, חסימה והנחתה רבה יותר של הגל האלקטרומגנטי הפוגע בדגם בכל אורכי הגל. עבור קיטוב זה שינויים בזווית הדגם אינם משפיעים כמעט על הספקטרום (איור 3.3ב).

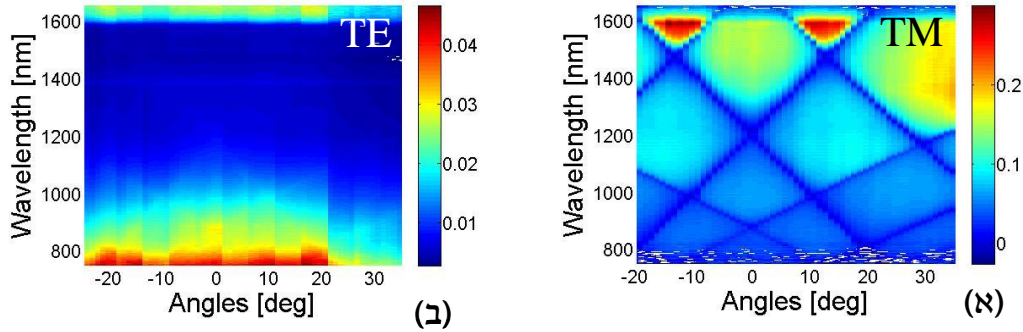


איור 3.3: הצגת הקיטובים השונים ביחס לדגם (א) קיטוב TM (ב) קיטוב TE



איור 3.3: מדידות ספקטרום העברה של אור לבן דרך הסריג כמוסבר בפרק 2.3 נרמול לפי ספקטרום האור הלבן הנמדד ללא סריג. זווית המדידה: 0, 5, 10 מעלות. (א) קיטוב TM. (ב) קיטוב TE.

כאשר מציגים את התוצאות בצורת גרף מפה בו הצבע מצביע על עוצמת האות, ציר x מורה על הזווית וציר y על אורך הגל כמוצג באיור 3.4, ניתן לראות מאיור זה במבט כוללני יותר כי בקיטוב TE הגרף הינו אחיד למדי מבחינת העוצמה בזוויות השונות ובניגוד לכך בקיטוב TM מתקבלת דוגמה של אזורים מרוכזים עם עוצמה גבוהה המופרדים בפסי חושך (בגוון כחול) אלכסוניים החוצים את הגרף. כמו שהסברנו ברקע התיאורטי, בקיטוב TM ישנן הגברות שדה על פני שטח המתכת המתבטאות בקווי רזוננס פלסמוני חשוכים בשדה הרחוק עבור זווית ואורך גל ספציפי קווי חושך נובעים מכך שברזוננסים פלסמוניים מתרחשת בליעה והחזרה של הגל האלקטרומגנטי הנכנס ולכן נצפית אפס העברה באורכי גל אלו.

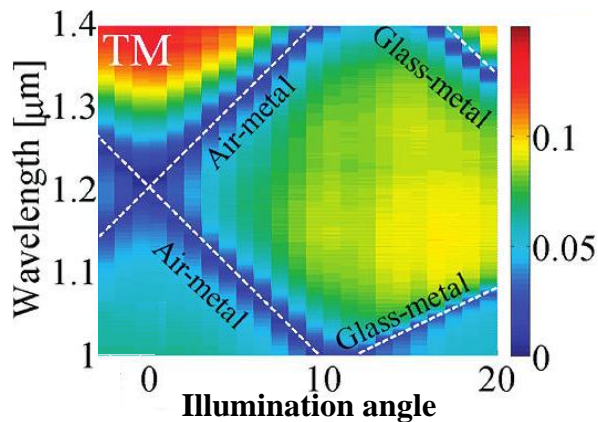


איור 3.4: גרף מפה של מדידות העברה בקיטובים TE ו-TM כמוסבר בפרק 2.3 נרמול לפי ספקטרום האור הלבן הנמדד ללא סריג. (א) קיטוב TM. (ב) קיטוב TE

קווי הרזוננס המופיעים בקיטוב TM מתאימים לחישובים עבור רזונסים פלסמוניים משטחיים המתקיימים במשטח המגע מתכת-אוויר ומתכת-זכוכית. באיור 3.5 מסומנים קווי הרזוננס מתכת-אוויר והקווים המתאימים לרזוננסי מתכת-זכוכית.

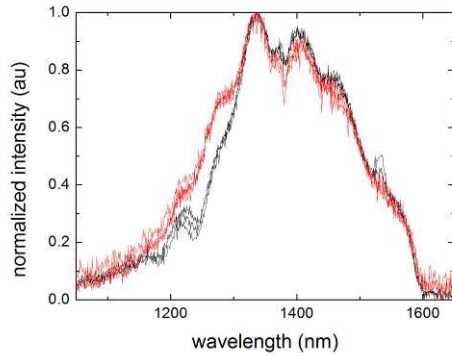
מדידות אלו (איורים 3.3-3.5) נעשו על הדגמים א' ו-ב' עם חד-שכבת ננוגבישים. ראינו גם (לא מוצג) שהן מתאימות לספקטרום של סריג נקי ללא ננוגבישים. בעצם חד-השכבות שספחנו על פני הדגם אינן משפיעות באופן משמעותי על הקבועים של המערכת לעניין העברת אור לבן. עם זאת נראה בפרק הבא כי קווי הרזוננס של הפלסמוניים המשטחיים הנוצרים במערכת כתוצאה מהסריג משפיעים באופן ניכר על ספקטרום הפליטה של ננוגבישים הספוחים על פני שטח הדגמים.

איור 3.5 ספקטרום העברה דרך הדגם בקיטוב TM בו מסומנים בקווים לבנים מקווקווים הרזוננסים של מתכת-אוויר והרזוננסים של מתכת-זכוכית.

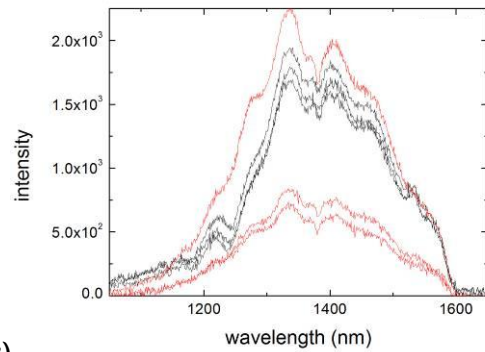


3.1.3 השפעת זווית הפגיעה על ספקטרום הפליטה מחד-שכבת ננוגבישים על פני הסריג

על מנת לראות אם שינוי זווית הפגיעה של הלייזר בדגמים (θ באיור 2.14), משפיעה על ספקטרום הפליטה מחד-שכבת הננוגבישים שעל פני השטח, קיבענו את דגם ב' מול הגלאי בזווית של $\varphi = 0^\circ$ וסובבנו את הזרוע עם הלייזר, ביצענו מספר מדידות ספקטרום עבור לייזר בזוויות שונות. התוצאות מוצגות להלן (איור 3.6):



(ב)



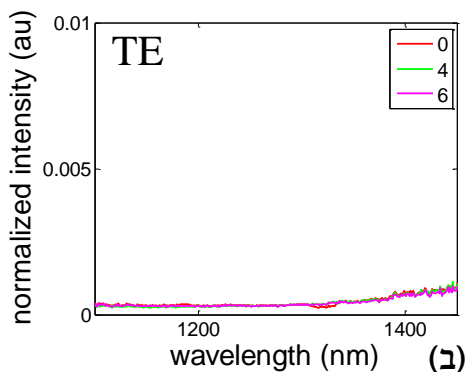
(א)

איור 3.6: (א) שינוי זווית הלייזר עבור קיטוב TE (אדום) ו-TM (שחור) זווית העירור θ : 30, 50, 70 מעלות (ב) נרמול הגרפים ב-(א) יחסית למקסימום.

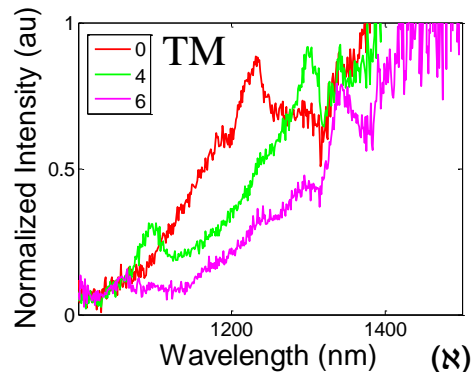
ניתן לראות כי העוצמה אכן משתנה כאשר משנים את זווית הלייזר אך צורת הספקטרום נשארת אותו הדבר. על כן- חשוב להשאיר את זווית הלייזר קבועה אם רוצים לבדוק שינויים בעוצמה הנובעים מגורמים אחרים, מאידך- צורת הספקטרום לא משתנה, ולכן אין הבדל משמעותי בין זווית אחת לאחרת. אנחנו בחרנו בזווית שרירותית שנתנה עוצמה יחסית גבוהה.

3.1.4 מדידות ספקטרום פליטה כיוונית מנוגבישים על גבי סריג

ראינו בחלק הקודם כי קיימת תלות חזקה בקיטוב בבואנו למדוד את ספקטרום ההעברה של אור לבן דרך סריג מתכתי עם חריצים הקטנים מאורך הגל. בקיטוב TM מתקבלים קווי רזוננס פלסמוני התלויים בזווית הדגם, בהם ישנה הגברה של השדה האלקטרומגנטי קרוב לפני שטח המתכת הבא לידי ביטוי בסיגנל חלש בשדה הרחוק. לעומת זאת בקיטוב TE לא נצפתה תופעה זו ואנו יודעים מהתיאוריה כי לא מתקיימים פלסמונים משטחיים בקיטוב זה. להלן נציג את ספקטרום הפליטה מחד שכבת ננוגבישים על פני סריג בדגמים א' ו-ב'.

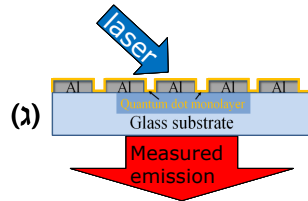
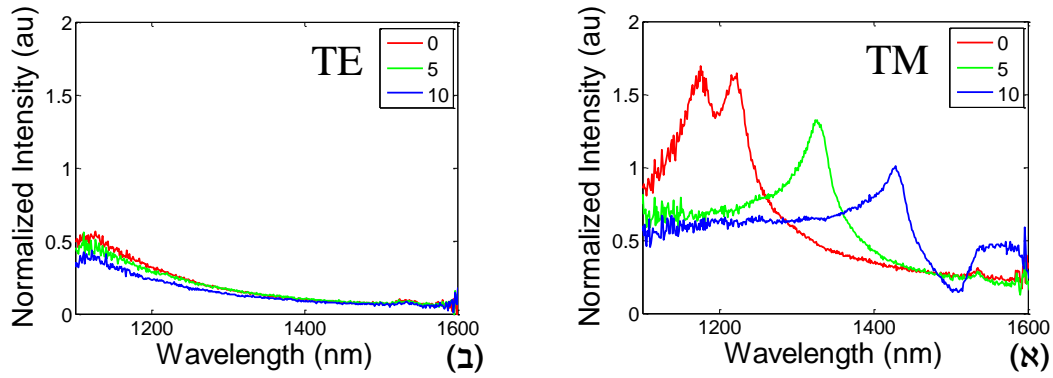


(ב)

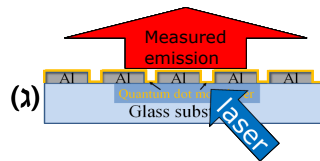
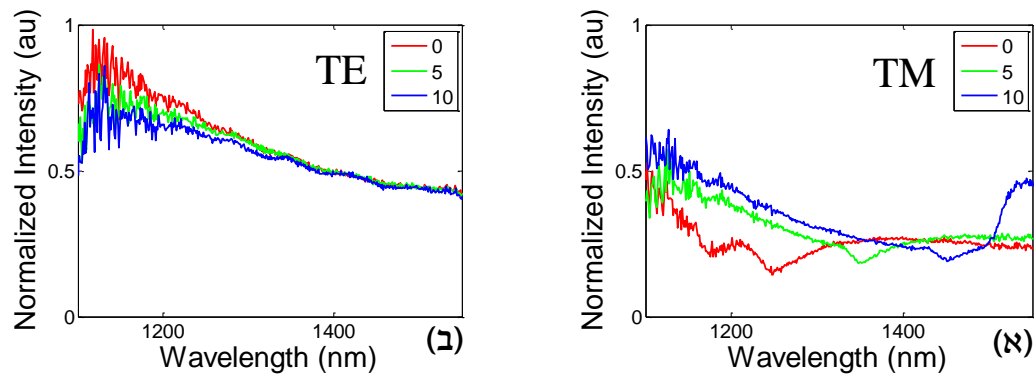


(א)

איור 3.7: ספקטרום פליטה מנוגבישים על פני דגם א'. הגרפים מנורמלים לפי ספקטרום הפליטה מחד שכבת ננוגבישים שעל הדגם, באזור ללא סריג (איור 3.1). הדגם בזוויות 0 4 6 מעלות. (א) קיטוב TM. (ב) קיטוב TE.



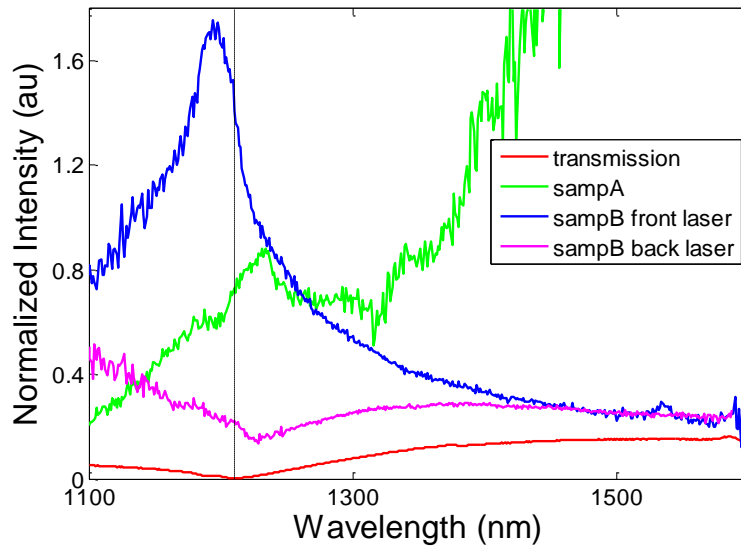
איור 3.8: ספקטרום פליטה מנורמל מנוגבישים על פני דגם ב' בעירור לייזר קדמי. הדגם בזוויות 0 5 10 מעלות. (א) קיטוב TM. (ב) קיטוב TE. (ג) איור סכמטי- כיוון העירור של הלייזר.



איור 3.9 : ספקטרום פליטה מנורמל מנוגבישים על פני דגם ב' בעירור לייזר אחורי. הדגם בזוויות 0 5 10 מעלות. (א) קיטוב TM. (ב) קיטוב TE. (ג) איור סכמטי- כיוון העירור של הלייזר.

מהגרפים שבאיורים 3.7-3.9 ניתן לראות כי בקיטוב TE ספקטרום הפליטה נשאר אחיד עם השינויים בזוויות המדידה φ בכל דגם, לעומת זאת בקיטוב TM יש לספקטרום תלות חזקה בזווית הדגם φ . בנוסף, בקיטוב זה הספקטרום ועוצמת הפליטה משתנים בהתאם לכיוון העירור בדגם ב'- קדמי או אחורי. נעמוד על שינויים אלו ביתר פירוט: באיור 3.10 מוצג ספקטרום ההעברה והפליטה של הדגמים השונים בקיטוב TM בזווית אחידה המתאימה לרזוננס בגרף ההעברה המופיע בזווית 0° . באופן כזה ניתן לראות כי כאשר יש מינימום העברה, דגם א' ודגם ב' בעירור לייזר קדמי נותנים מקסימום פליטה קדמית, הפליטה המוגברת בדגם ב' נובעת מצפיפותם הגבוהה

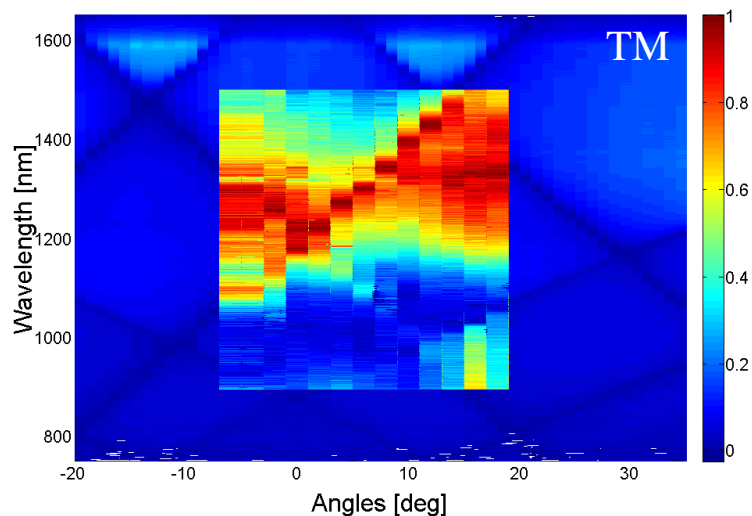
של ננוגבישים על פני הדגם, בעוד דגם ב' בעירור אחורי גם נותן מינימום בגרף הפליטה, ניתן לראות את ההבדלים בין ספקטרום פליטה מדגם ב' בעירור אחורי לבין עירור קדמי גם באיורים שיוצגו להלן 3.12 ו-3.13, את ההסבר להבדלים אלו נציג בהמשך הפרק בחלק העוסק בסימולציות וחישובים- 3.2.



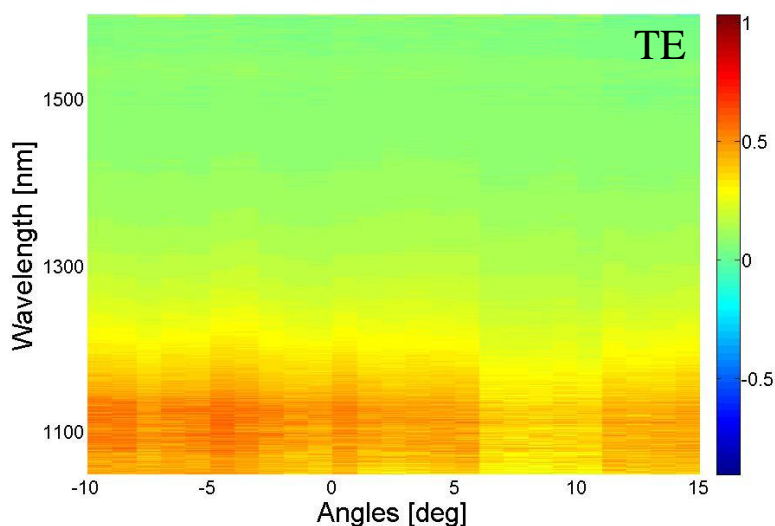
איור 3.10 : ספקטרום העברה ופליטה מהדגמים השונים (צבעים על גבי הגרף) בקיטוב TM בזווית המתאימה לרזוננס העברה ב 0° .

תמונה כוללת יותר ניתן לראות כאשר משרטטים גרף מפה של התוצאות כמו גרף ההעברה שבאיור 3.4. נציג להלן מפות של ספקטרום הפליטה מנוגבישים בקיטוב TE ו-TM עבור הדגמים א' וב' בקונפיגורציות המדידה השונות.

איור 3.11: דגם א'- שני גרפי מפה מורכבים אחד על השני- גרף חיצוני המראה ספקטרום העברת אור לבן דרך סריג בקיטוב TM. וגרף פנימי המציג ספקטרום פליטה של ננוגבישים על גבי הסריג, בקיטוב TM. הנרמול לפי מקסימום לכל זווית מדידה (המהווה פס אנכי בגרף).

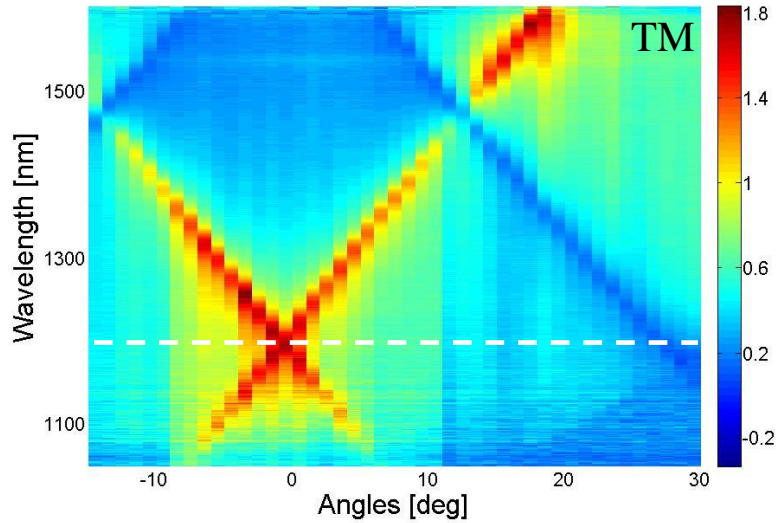


אנו רואים באיור 3.11 שלעיל את הקו הברור של מקסימום עוצמת פליטה מננוגבישים לאורך קו הרזוננס החשוך בגרף ההעברה. קו אלכסוני זה מתאים לרזוננס הנוצר במשטח המגע בין מתכת לאוויר (ראה סימון באיור 3.5), אם כי האות רועש למדי, כמו שראינו גם באיור 3.7. שיטת נרמול התוצאות שננקטה כאן היתה לפי המקסימום לכל גרף מדידה זוויתית, זאת על מנת להדגיש את הקו שנוצר כתוצאה מאזורי המקסימום. מה גם שבשיטת נרמול לפי הספקטרום התקבלו ערכי קצוות אינסופיים שאינם מאפשרים הצגה של גרף מפה שכזה, מכיוון שערכים גבוהים מידי מאפסים את שאר הערכים ונותנים תמונה חלקה של אפס פליטה ביחס לאינסוף בקצוות. גרף זה נותן תמונה איכותית של תופעת הפליטה הכיוונית והוא מרמז לנו לגבי האפשרות של צימוד בין מבנה החריצים לבין הננוגבישים שעליו והשפעת השדות הנוצרים בדגם על ספקטרום הפליטה מהננוגבישים בזוויות שונות. חשוב לציין בהקשר זה כי על אף הצפיפות הנמוכה מאוד של שכבת הננוגבישים בדגם א (איורים 3.11, 3.7) עדיין מתקבלת פליטה כיוונית ברורה. נעבור כעת לתוצאות מובהקות יותר שנצפו בעירור של דגם ב':



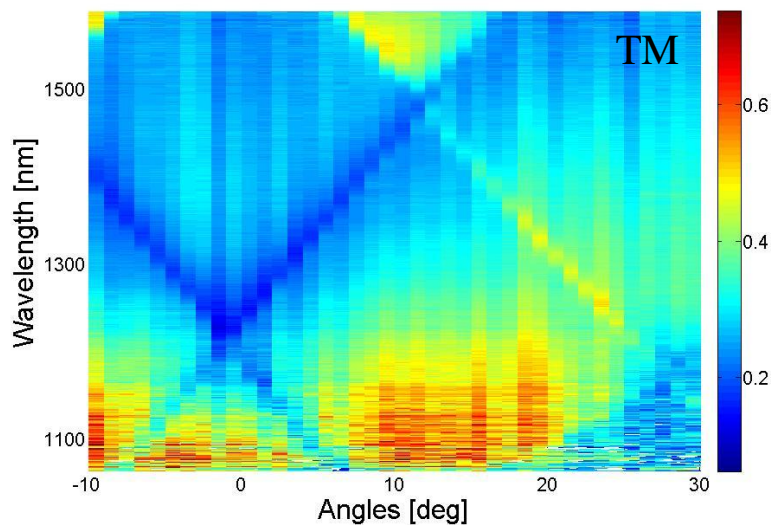
איור 3.12: דגם ב' עירור לייזר קדמי מדידה בקיטוב TE.

ניתן לראות מהתמונה הכוללת עבור טווח רחב של זוויות שנמדדו, באיור 3.12 כי בקיטוב TE אין העדפה לפליטה בזווית ואורך גל מסוימים אלא הספקטרום נשאר אחיד למדי. ראינו זאת גם בגרפים המוצגים לעיל (איורים 3.9-3.7) וזה מתאים לתמונת ההעברה המתקבלת (איור 3.4) ולתיאוריה שהצגנו- כי לא נוצרים פלסמונים משטחיים בקיטוב TE.



איור 3.13: דגם ב' עירור לייזר קדמי קיטוב TM. קו חוצה מקוקו-תוצאות לכל הזוויות עבור אורך הגל 1195 המוצגות עם התאמה ללורנציאן באיור 3.17.

מדידות הפליטה מננוגבישים על דגם ב' בקיטוב TM (איורים 3.12-3.13) מציגות באופן ברור את קווי הרזוננס הפלסמוני. במדידות אלו ניתן לראות הבדל ברור בין קווי הרזוננס המתאימים למשטח המגע בין מתכת לאוויר לבין הקווים המתאימים למשטח המגע בין מתכת לזכוכית הפסים הלבנים המסומנים בגרף ספקטרום ההעברה של אור לבן דרך הסריג (איור 3.5). כאשר דגם ב' מעורר על ידי לייזר מלפנים- הכיוון בו נמצאים ננוגבישים על פני המתכת, נצפית פליטה כיוונית והגברות עוצמה מובהקות בקווי הרזוננס מתכת-אוויר (איור 3.13). לעומת זאת כאשר מעוררים את אותו הדגם מאחור- באזור בו ניתן לעורר רק את הננוגבישים שעל גבי הזכוכית ולא על גבי המתכת, נצפית פליטה כיוונית והגברות שדה נמוכות בהרבה על קווי הרזוננס של מתכת-זכוכית (איור 3.14).



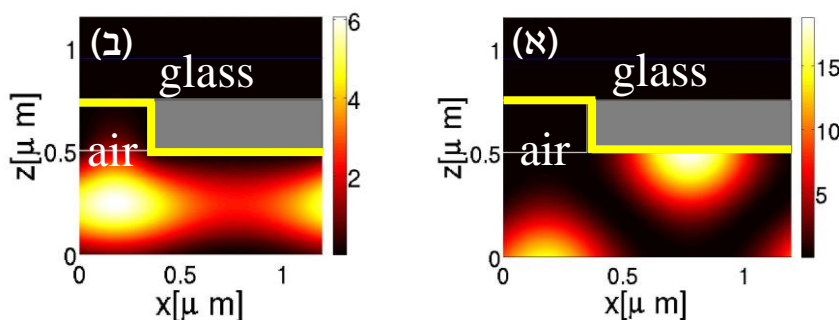
איור 3.14: דגם ב' עירור לייזר אחורי מדידה בקיטוב TE

עניין זה מוכיח לנו כי ישנה כיוונית ברורה לפליטה ובנוסף לכך קיימת עדיפות לכיוון הדגם בהתחשב באזור בו נמצאים ננוגבישים. בנוסף יש לנו רמז בנוגע להשפעות של עוצמת השדה הקרוב לפני השטח המאפשר פליטה מוגברת זו בשדה הרחוק. נעסוק בכך בפרק הבא.

3.2 סימולציות וחישובים

3.2.1 התאמה בין חישוב נומרי להגברים השונים שנצפו

באמצעות הסימולציה שפותחה במעבדת רונן רפפורט על ידי עילי שוורץ²¹ (חישוב מבוסס RCWA²⁸), (המופיעה במאמר המצורף בנספח) אותה הזכרנו במבוא, ניתן לחשב את עוצמת השדה קרוב לפני הדגם תחת שדה חיצוני. מהחישוב הנומרי מתקבלת תמונה גרפית של העוצמה באזורי הדגם השונים וגודלה מיוצג באמצעות סרגל צבעיים. סימולציה המדמה את עוצמת השדה על פני הדגם שלנו בקיטובים השונים מוצגת להלן באיור 3.15.

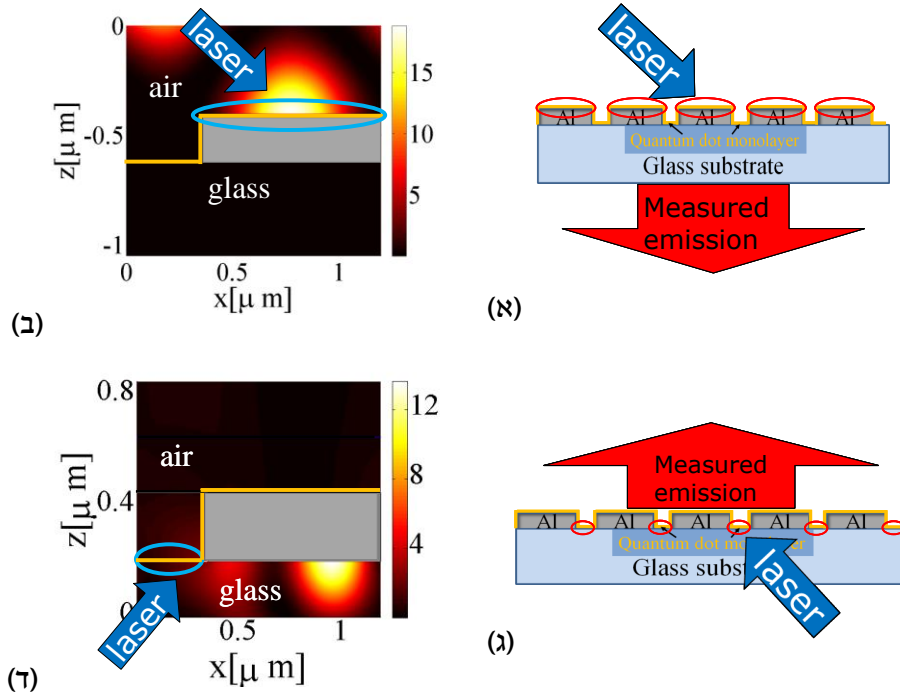


איור 3.15: סימולציה של עוצמת שדה בתא יחידה של הדגם עבור שני הקיטובים, המלבן האפור הוא אלומיניום, הקו הצהוב מסמן את שכבת הננוגבישים. ההארה היא בזווית 0° ואורך גל 1202 nm, מהכיוון הקדמי- של ננוגבישים ואוויר. (א) קיטוב TM. (ב) קיטוב TE.

מהסימולציות של עוצמת השדה הקרוב לפני שטח הדגם (איור 3.15) אנו רואים כי בקיטוב TE לא נוצרים רזוננסים פלסמוניים משטחיים, וכיוון שננוגבישים יושבים סמוך לפני שטח הדגם לא פועלים עליהם שדות מוגברים בקיטוב זה, מה שמסביר את הספקטרום שהתקבל במדידות בקיטוב TE (איור 3.12). לעומת זאת בקיטוב TM מופיעים שדות מוגברים על פני השטח, שם ממוקמים ננוגבישים המאולצים לפלוט בהתאם לשדה המופעל עליהם. זאת ועוד המערכת אינה סימטרית מבחינת עירור משני הכיוונים¹ - ראינו באיורים 3.13 ו-3.14 כי קיים הבדל משמעותי אם הדגם מעורר על ידי הלייזר מלפנים- הצד בו נמצאים ננוגבישים לבין מצב בו הדגם מעורר מאחור- הצד עליו לא בוצעה ספיחה של ננוגבישים. באיור 3.16, ב, ד מוצגות הסימולציות המצביעות על ההבדל בין שני כיווני עירור אלו. כאשר כיוון העירור הוא קדמי נוצרות הגברות שדה על פני שטח המתכת באזור המגע בין מתכת לאוויר (איור 3.16, א, ב), באזור זה נמצאים ננוגבישים על פני הדגם ולכן הם מצומדים לאופני התנודה המתקיימים במערכת ופולטים בעוצמה מוגברת ובאופן כיווני לתוך קווי הרזוננס הפלסמוני של מתכת-אוויר (איור 3.13). לעומת זאת כאשר כיוון העירור הוא

¹ למרות שבמדידות העברה של אור לבן, הספקטרום המתקבל בשדה הרחוק עבור הארה קדמית ואחורית הוא דומה.

אחורי הננוגבישים היושבים על הזכוכית "מרגישים" את השדה המוגבר אך אלה על המתכת אינם "מרגישים" אותו (איור 3.16ג), הרזוננסים המתעוררים במערכת הם של מתכת-זכוכית (איור 3.16ד) אך באזור בעל עוצמת שדה גבוהה לא נמצאים ננוגבישים מכיוון שלא ניתן להכניסם בין המתכת לזכוכית. הננוגבישים על הזכוכית מרגישים עוצמת שדה נמוכה בהרבה מהעוצמה המקסימאלית (איור 3.16ד- באזור המוקף יש הגברות שדה חלשות) גם כאן רואים צימוד בין הננוגבישים לבין המבנה המתכתי המחזורי המתבטא בפליטה כיוונית המתאימה לקווי רזוננס פלסמוני מתכת-זכוכית אך פליטה זו חלשה (איור 3.14).



איור 3.16: (א) עירור הדגם מקדימה- לייזר מאיר על ננוגבישים במשטח המגע מתכת-אוויר. (ב) חישוב של עוצמת שדה בקיטוב TM עבור זווית 0° ואורך גל 1202 nm, האזור המסומן בעיגול בו נמצאים ננוגבישים החשים בעוצמת שדה גבוהה כאשר הלייזר מאיר על הדגם מלפנים. (ג) עירור הדגם מאחור- לייזר מאיר על ננוגבישים בתוך החריצים- על גבי הזכוכית. (ד) חישוב של עוצמת שדה בקיטוב TM עבור זווית 24° ואורך גל 1232 nm, האזור המסומן בעיגול בו נמצאים ננוגבישים החשים בעוצמת שדה מוגברת מעט (צבע אדום כהה ~ 2 בסקאלת העוצמה) כאשר הלייזר מאיר על הדגם מאחור.

מאיור 3.16 אנו מבינים שכאשר הלייזר פוגע בקדמת הדגם, באזור בו נמצאים ננוגבישים, נוצר שדה חזק המאלץ פליטה מוגברת עם כיוונית וקיטוב מוגדרים בהתאם לאפקט פרסל המפורט ברקע התיאורטי. הדגם מתפקד כמעין תווך מהוד הגורם להסתברות גבוהה יותר לפליטה בכיוון מסוים, וככל שעוצמת השדה הנוצר באזור בו קיימים ננוגבישים גבוהה יותר, נקבל פליטה כיוונית חזקה יותר.

3.2.2 הגבר, מפתח זייתי ומקדם האיכות של פליטה כיוונית

מהתיאוריה של אפקט פרסל המובאת בפרק 1.3 אנחנו יודעים כי אטום בעל 2 רמות אנרגיה הנמצא במהוד מושפע מצפיפות המצבים של תדר התהודה של המהוד. השפעה זו גורמת לאטום לפלוט פוטונים באופן מוגבר עם כיוונית מוגדרת. אצלנו תווך המהוד הינו הסריג המתכתי עם

תדרי רזוננס פלסמוני והאטום בעל שתי רמות אנרגיה הוא ננוגבישים בעלי פער אנרגיה בדיד להם
 אנו מייחסים 2 רמות אנרגיה הרלוונטיות לענייננו.

ראינו כי סימולציה המחשבת את השדה האלקטרומגנטי הקרוב לפני שטח המבנה הסריגי שלנו
 מציגה הגברות שדה מקומיות (עבור זווית ואורך גל נבחרים) של גלים עומדים המתאימים
 לרזוננסים פלסמוניים- פולריטונים משטחיים (איורים 3.15 א ו 3.16 ב, ד), זאת אומרת שבזווית ואורך
 הגל המתאימים ישנה צפיפות מצבים גבוהה של תדר התהודה של המערכת. התופעה של פליטה
 כיוונית מנוגבישים בקיטוב TM המתאימה להגברות השדה המחושבות (איורים 3.11, 3.13, 3.14)
 מראה כי קיים צימוד בין דיפול הפליטה מהננוגבישים לבין תדר התהודה של המבנה הסריגי דרך
 אפקט פרסל. הגברות השדה במבנה הסריג המתכתי המגיעות לערך של פי 18~ הגבר ביחס לאות
 הנכנס, ומהוות מקדם איכות $Q_{grating}$ של הסריג המתפקד כמהוד (סרגל צבעים המציג את גובה
 ההגבר באיור 3.15). הגבר זה משפיע על הפליטה הכיוונית מהננוגבישים, ולכך יובא להלן ניתוח
 כמותי.

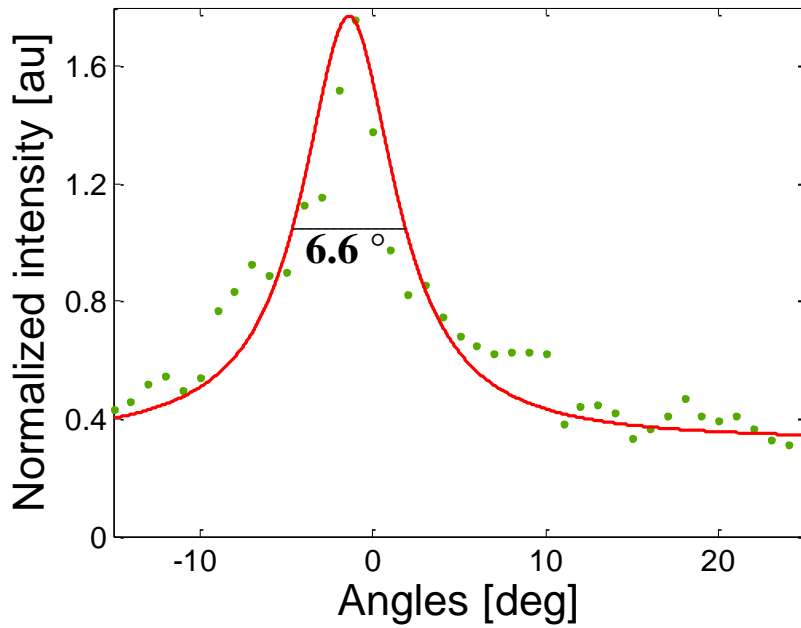
על מנת לכמת את התוצאות הנמדדות ערכנו התאמה בין הנתונים שנמדדו מדגם ב' בקיטוב TM
 בעירור קדמי (איור 3.13) לבין פונקצית לורנציאן המתאימה לתיאוריה של אפקט פרסל (בהתבסס
 על משוואה 1.30). לקחנו חתך רוחבי של המדידות באורך הגל 1195 nm (איור 3.13, קו לבן מקוקו
 החוצה את הגרף) בו הפליטה המוגברת מהדגם היא קדימה בזווית 0° . הנתונים יחד עם ההתאמה
 מוצגים להלן באיור 3.17. פונקצית הלורנציאן אליה ביצענו את ההתאמה היא:

$$F_p = \frac{W^{cav}}{W^{free}} = a \frac{\Delta\omega_c^2}{4\left(\frac{2\pi C \sin \theta}{\lambda}\right)^2 + \Delta\omega_c^2} \quad (3.1)$$

כאשר W^{cav} - קצב המעבר בין רמות אנרגיה עבור ננוגביש בתוך המהוד, W^{free} - קצב המעבר
 עבור ננוגביש חפשי, במילים אחרות קצב המעבר לאופני תנודה הזולגים מהמערכת (leaky
 modes).

הנעלמים אותם מצאנו על ידי ההתאמה הינם a - גובה הלורנציאן המעיד על ההגבר של הפליטה
 הכיוונית, ו- $\Delta\omega_c$ - רוחב הפס של התווך המגביר, המתאים לרוחב הפס של הקרינה הנפלטה
 מהננוגבישים ברזוננס.

הפרמטרים הידועים לנו הם: C - מהירות האור במבנה אותה הוצאנו מהנתונים ומיחס
 הדיספרסיה: $\omega = kC$ (קרוב למהירות האור בריק), λ - אורך הגל בו בוצעה ההתאמה (1195 nm),
 θ - זווית הפליטה מהדגם (ציר x).



איור 3.17: הנתונים שנמדדו עם דגם ב בקיטוב TM בעירור קדמי באורך הגל 1195 nm (קו לבן מקוקו באיור 3.13) בנקודות ירוקות, עם התאמה לפונקציה לורנציאן המובאת להלן במשוואה (3.1) ומשורטטת בקו אדום. קו מקוקו שחור מסמן את המפתח הזויתי במחצית הגובה.

מתוך התאמה זו המפתח הזויתי במחצית הגובה הוא של 6.6° (מוצג באיור 3.17) וראינו כי ההארה המקסימאלית לפי התאמה מוגברת פי $a = 1.77$ מהאות המקורי הנמדד בפליטה מחד-שכבת ננוגבישים. הנקודה הגבוהה ביותר מתוך הנתונים הנמדדים מגיעה ל-1.76 הגבר ביחס לאות הנמדד עבור פליטה משכבת ננוגבישים ללא סריג מחזורי.

קיבלנו מההתאמה גם את הערך עבור $\Delta\omega_c = 1.81 \cdot 10^{14} \left[\frac{\text{rad}}{\text{sec}} \right]$, באמצעותו נוכל לחשב את

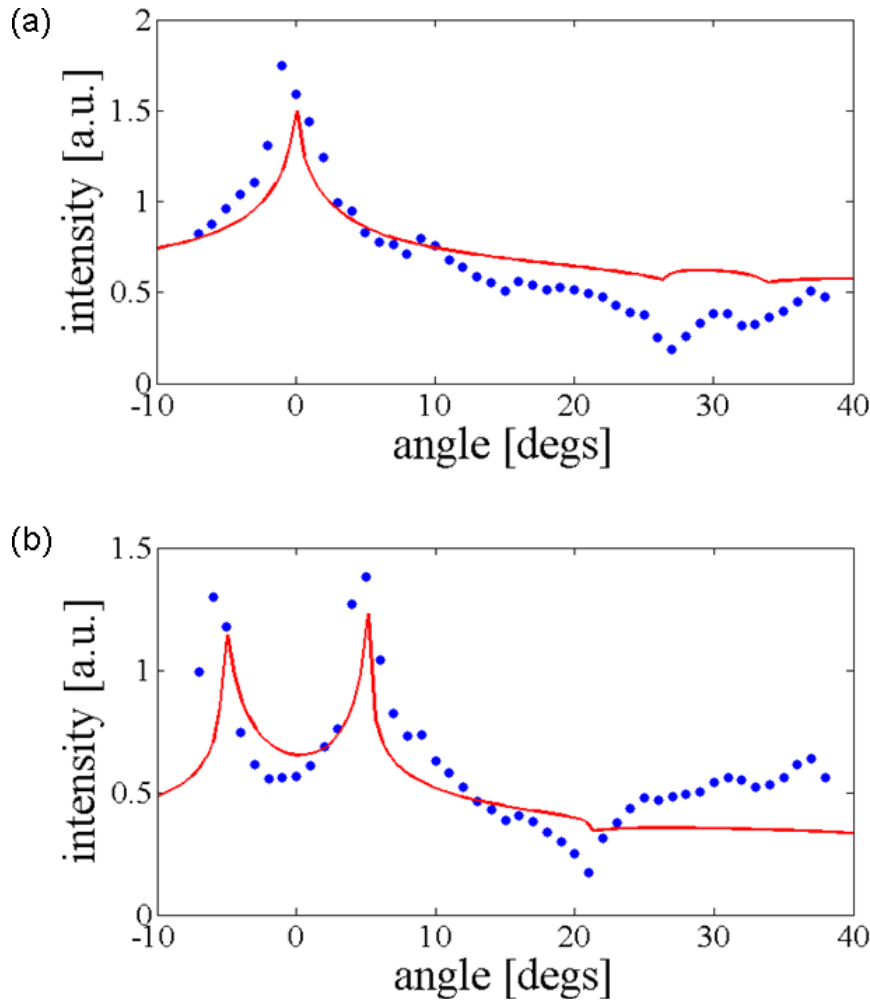
מקדם האיכות במערכת- Q : בהתחשב באורך הגל 1195 nm בו בוצעה ההתאמה,

$$\text{נקבל } \omega_c = 2\pi 250 \cdot 10^{12} \left[\frac{\text{rad}}{\text{sec}} \right] \text{ ולכן:}$$

$$Q = \frac{\omega_c}{\Delta\omega_c} = 8.68$$

נעתקת לנו רואים כי מקדם האיכות במערכת אינו גבוה במיוחד ואף נמוך מזה של הסריג המתכתי לבדו ($Q_{\text{grating}} \cong 18$) אך לכך קיים הסבר. ראשית, הנתונים קרובים מאוד לפני השטח של המתכת ולכן לא מן הנמנע כי קיימים מנגנוני דעיכה כתוצאה משיכוך (quenching) דרך מצבי פני השטח של המתכת או בליעה משנית, המתחרים בדעיכה כתוצאה מפליטה קרינתית. שנית, תיאורית אפקט פרסל אמנם מהווה הסבר אינטואיטיבי טוב להבנת הפיזיקה מאחורי מנגנון הפליטה הכיוונית אך שם מדובר בתווך תהודה של מהוד פשוט בעוד שאצלנו תווך התהודה הינו מבנה מורכב יותר אשר אופן תפקודו עדיין מהווה מוקד מחקרי²¹. בנוסף- התיאוריה מבוססת על אטום בעל שתי רמות אנרגיה בדידות ואנחנו מדברים על פליטה מדיפול של ננוגביש, גם זו אינה

הקבלה מלאה למודל. מסקנה- הניתוח המתמטי של פונקציה לורנציאן אינו מתחשב בכל הניואנסים שקיימים במערכת שלנו ולכן אין אפשרות להתאמה מלאה בין הנתונים שמדדנו לבין פונקציה זו. אנו רואים זאת בהתאמה שביצענו באיור 3.17 בו הנתונים אינם מתאימים בדיוק לצורת לורנציאן. ניתוח תיאורטי מקיף יותר של התופעה נעשה על ידי שוורץ⁴⁵ מובאים אותם נתונים כמו באיור 3.17 עם התאמה לפונקציה הכוללת שיקולים המתאימים למערכת שלנו (איור 3.18) מתוך עבודה זוⁱⁱ.



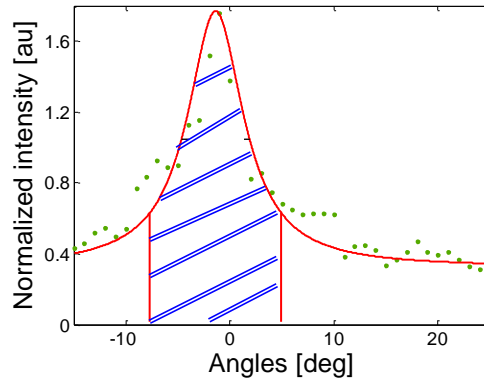
איור 3.18: עוצמת פליטה עבור זוויות שונות מתוך הנתונים הניסיוניים, עם ההתאמה לפונקציה התיאורטית. (a) עוצמת פליטה ניסיונית ותיאורטית עבור תדר ω_A המתאים לעירור של פלסמון-פולריטון משטחי בזוית $\theta = 0^\circ$. (b) עוצמת פליטה ניסיונית ותיאורטית עבור תדר ω_A המתאים לעירור של פלסמון-פולריטון משטחי בזוית $\theta = 5^\circ$.

כעת נחשב את אחוז הפליטה הקדמית מתוך כלל הקרינה הנפלטת באורך הגל 1195 nm. חישוב זה יוגבל לקרינה הקדמית הנפלטת למישור הניצב לדגם בטווח של 180 מעלות. נמשיך את גרף

ⁱⁱ באיור 3.18 ניתן לראות בעין כי צורת ההתאמה הולמת יותר את הנתונים: גם הפיק המסתיים בשיא חד וגם אזור

השקע בין $20^\circ - 30^\circ$ מופיעים הן בתיאוריה והן בניסוי. לפירוט נוסף עיין בעבודתו של שוורץ, 2011⁴⁵.

ההתאמה (איור 3.17) לשני כיווני ציר x עד לזוויות $(90^\circ) - (-90^\circ)$. מחישוב השטח מתחת לגרף ההתאמה עבור טווח זה מתקבלת הפליטה הכללית, מתוך זה נוציא את הפליטה הקדמית בטווח של 11° , זאת אומרת $-1.4^\circ \pm 5.5^\circ$ (זו נקודת המקסימום של הגרף) השטח מתחת לגרף המסומן בקווים כחולים באיור 3.19, אחוז הפליטה הקדמית המתקבל לטווח זה הינו 13% ביחס לכלל הפליטה. מסקנה: לתוך 11° המהווים 6% מכלל טווח הזוויות (180°) נכנסת 13% אחוז מהקרינה.



איור 3.19: אזור המסומן בקווים כחולים מתחת לגרף הלורנציאן (המובא באיור 3.17), עבורו מחשבים את אחוז הפליטה הקדמית המוגברת, ביחס לשאר הפליטה- השטח מתחת לכלל הגרף.

3.2.3 הוכחת קיום הצימוד בין סריג לפוטון הבודד

ראינו עד כה כי קיים צימוד בין מבנה סריג מתכתי לבין ננוגבישים הנמצאים קרוב לפני השטח וכי התופעות של הגברות שדה המתרחשות כתוצאה מהמבנה המחזורי משפיעות על הפליטה הנמדדת מהננוגבישים. יתרה מכך הצלחנו לצפות בפליטה כיוונית גם משכבת ננוגבישים דלילה (איור 3.11) ולא רק משכבה צפופה בה יתכן קשר בין ננוגבישים שכנים. כעת נרצה לוודא כי תופעה זו איננה תופעה קולקטיבית עבור כלל הננוגבישים המשפיעים אחד על השני בתוך המערכת, אלא שמדובר בתופעה המתרחשת עבור כל ננוגביש בנפרד המאולץ לפלוט פוטון בודד באופן עצמאי בהתחשב בשדות הפועלים עליו. על מנת להראות שהתופעה מתקיימת גם עבור ננוגביש יחיד הפולט פוטון בודד נראה כי שטף הפוטונים ליחידת זמן חיים לרוחב פס של פליטה מננוגביש יחיד (בטמפרטורת החדר ננוגבישים אינם פולטים באורך גל יחיד יש להם ספקטרום עם רוחב פס צר) הינו נמוך מאחד:

$$R_{\text{photon}} \ll 1 \left[\frac{\text{photon}}{\tau_{NOD} \Delta \lambda_{NOD}} \right] \quad (3.2)$$

הפרמטרים המרכיבים את שטף הפוטונים - R_{photon} הינם:

$$R_{\text{photon}} = \left(\frac{2N_{\text{det}}QE\Delta\lambda_{\text{NQD}}\tau_{\text{NQD}}}{\Delta\theta\gamma} \right) \left[\frac{\text{photon}}{\tau_{\text{NQD}}\Delta\lambda_{\text{NQD}}} \right] \quad (3.3)$$

כאשר: $N_{\text{det}} = 17 \frac{\text{counts}}{\text{sec} \cdot \text{nm}}$ - הספירות הנמדדות בגלאי לשנייה לננומטר. זאת אומרת שהוצאנו

מהמדידות עבור הדגם בזווית של $\theta = 10^\circ$ לפני הנירמול, את נתוני המדידה של הגלאי באורך גל של 1500 nm בו נצפתה פליטה כיוונית מינימאלית עבור ספקטרום ברוחב 1 nm. עבור מדידה זו חישבנו את מספר הספירות (מספר counts) שנמדדו בגלאי במשך שנייה אחת. פרמטר זה סופר את הקריאות הנמדדות בגלאי לפס ברוחב ננומטר, למשך שנייה של פליטה כיוונית. הוא מעיד על שטף הפוטונים אותו ניתן למדוד ובהתאם אליו נעריך את שטף הפוטונים "האמיתי". אנחנו מעוניינים לדבר על יחידות של זמן חיים לפליטה מנוגביש למספר פוטונים לרוחב פס של פליטה מפותון בודד, לכן נכפיל בפרמטרים הבאים:

$$QE = 1.2 \frac{\text{photon}}{\text{count}} - \text{היעילות הקוונטית של הגלאי (מנתוני יצרן)}.$$

$$\tau_{\text{NQD}} = 2n \text{ sec} - \text{זמן חיים לפליטה מנוגביש (ערך נמדד)}.$$

$$\Delta\lambda_{\text{NQD}} < 10 \text{ nm} - \text{רוחב פס של פוטונים הנפליטים מנוגביש בודד בטמפרטורת החדר}.$$

$\Delta\theta = 1.8 \cdot 10^{-5}$ - זווית איסוף מרחבית של מעלה אחת - $2.27 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$ מתוך 4π , בהתאם לגודל החריץ דרכו בררנו פליטה זוויתית (איור 2.14-14).

$$\gamma = 0.5 - \text{הגבול העליון של איבודים במערכת הנובעים מעדשות מקטבים ופילטרים}.$$

2- פקטור קיטוב, מכיוון שמדדנו בקיטוב ספציפי אנחנו מאבדים כאן את מחצית הסיגנל. בהצבת פרמטרים אלו מתקבל:

$$R_{\text{photon}} = 0.09 \left[\frac{\text{photon}}{\tau_{\text{NQD}}\Delta\lambda_{\text{NQD}}} \right] \quad (3.4)$$

ניתן לראות בפרוש כי $R_{\text{photon}} \ll 1$ ולכן אנו מבינים כי פוטון שווה במערכת פרק

זמן הקטן בהרבה מזמן החיים ולכן אין לו את האפשרות לעורר ננוגבישים אחרים לפלוט. זה מוביל אותנו למסקנה כי התופעה מתקיימת לפוטון בודד שאינו מושפע ומשפיע על שאר הפוטונים הנפליטים. מדובר אם כן בצימוד בין סריג לפוטון בודד.

פרק 4: סיכום ומטרות להמשך

4.1 סיכום

במחקר זה הצגנו פליטה כיוונית מוגברת של ננוגבישי מל"מ הממוקמים על גבי סריג מתכתי בטמפרטורת החדר. השגנו מפתח זויתי לפליטה כיוונית של $7^\circ \sim$ והגבר של פי 2~ מהאות הנפלט מננוגבישים ללא סריג. ראינו כי כיווניות הפליטה וההגבר שלה מושפעים ישירות מהגברות השדה הנוצרות על מבנה הסריג בקיטוב TM והבהרנו כי מתקיים צימוד מובהק בין ננוגביש בודד לסריג מחזורי. בנוסף למדנו כי ישנה חשיבות לכיוון העירור של הננוגבישים בהתאם למיקום שלהם על גבי הדגם ולתכונות ההגבר של הדגם עצמו.

על מנת למדוד פליטה כיוונית מננוגבישי מל"מ על גבי סריג מתכתי פיתחנו תהליך של ספיחה ומערכת מדידה מתאימים. תהליך הספיחה עבור חד-שכבה אורגנית וחד שכבת ננוגבישים, הותאם למצע הספציפי של אלומיניום על גבי זכוכית ולננוגבישים של אינדיום- ארסניד/קדמיום סלניד בהם השתמשנו. בנוסף הצגנו רעיון ראשוני בנוגע לאפשרות של ספיחה בררנית המכסה אזורים ספציפיים על גבי המצע. בנינו מערכת אופטית רגישה המסוגלת למדוד שטף פוטונים נמוך הנפלט מחד-שכבת ננוגבישים צפופה ודלילה ויצרנו את האפשרות למדוד את כיוונית הפליטה מהדגם באמצעות דרגות חופש של סיבובים במערכת.

חשיבות המחקר היא בכך שהראינו כי ניתן באופן עקרוני לצמד בין ננוגבישים לבין מערך חריצים ולקבל ננוגביש בודד הפולט פוטון מקוטב עם הסתברות לכיוון מועדף ועוצמה מוגברת, בטמפרטורת החדר. עניין זה הוא משמעותי בבואנו לצעוד בכיוון של יצירת מקור אור לפוטון בודד הפולט אור לתוך אזור מוגדר, ומאפשר פיתרון לקשיים הקיימים במערכת כזו בתחום של עוצמת האות הנמדד ורזולוציה מרחבית הנדרשת לאיסוף הסיגנל. על האפשרויות של פיתוחים נוספים בהמשך למחקר זה נעמוד בחלק הבא.

4.2 מטרות להמשך המחקר

אחרי שראינו כי פליטה כיוונית מננוגבישים הינה אפשרית, וכי מרכיבי המערכת השונים בשליטנו, ניתן לקחת את הרעיון הבסיסי ולשכלל אותו על מנת לקבל ננו-רכיב בעל רגישות גבוהה המשלב מהודים פלסמוניים קלאסיים עם תכונות קוונטיות של ננוגבישים.

המרכיבים הניתנים לתכנון ושליטה הם: המצע המורכב מסריג מתכתי- ניתן לתכנן ולייצר סריגים או מבנים שונים כדוגמת מעגלים קונצנטריים לצורך עדשה פלסמונית עם מרווחים ומחזוריות המתאימה לצרכינו. מולקולות אורגניות- בידנו מידע רב בנוגע למולקולות המתאימות לסוגי המצע השונים וניתן לשחק עם הקבוצות הקושרות בראש וזנב המולקולה ועם אורך השרשרת. ננוגבישים- מדובר בחלקיקים המהונדסים בתהליך ידוע, ניתן להשתמש בחומרים שונים ולקבוע גדלים שונים המשפיעים על אורכי הגל של הפליטה הקרינתית ועל אפשרויות החיבור למולקולות השונות.

המטרה הבאה היא לחבר ננוגבישים בודדים, בדרך לננוגביש יחיד, אל עדשה פלסמונית עם חריצים מעגליים בעלי סימטריה רדיאלית. החיבור יעשה באמצעות מולקולות אורגניות וביו-

מולקולות לאזור ממוקד על גבי הדגם בצורה סלקטיבית. שלב נוסף יהיה לחבר למערכת זו מקור אור קטן כדוגמת לייזר דיודה על מנת לאפשר עירור ללא צורך במקור לייזר חיצוני. השליטה על הפרמטרים השונים במערכת פותחת את האפשרות לייצור סוג חדש של ננו-רכיבים רגישים ביותר כדוגמת מקורות אור מזעריים לפוטון בודד וחיישנים ביולוגיים.

ביבליוגרפיה

- ¹ R.C. Ashoori, *Nature* **405**, 899-900 (1996).
- ² V.I. Klimov, editor, *Nanocrystal Quantum Dots*, 2nd ed. (CRC Press, Boca Raton, 2010).
- ³ H. Hun Park, A. C Jamison, and T.R. Lee, (2007).
- ⁴ S. Lal, S. Link, and N.J. Halas, *Nature Photonics* **1**, 641-648 (2007).
- ⁵ R.L.& G.J.M. E. Knill, (2001).
- ⁶ G.S. Buller and R.J. Collins, *Measurement Science and Technology* **21**, 012002 (2010).
- ⁷ C.H. Bennett, F. Bessette, G. Brassard, L. Salvail, and J. Smolin, *Scientific American* 3-28 (1992).
- ⁸ M. Hijlkema, B. Weber, H.P. Specht, S.C. Webster, A. Kuhn, and G. Rempe, *Nature Physics* **3**, 253-255 (2007).
- ⁹ E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, and C. Becher, *New Journal of Physics* **13**, 025012 (2011).
- ¹⁰ E. Stock, W. Unrau, a Lochmann, J. a Töfflinger, M. Öztürk, a I. Toropov, a K. Bakarov, V. a Haisler, and D. Bimberg, *Semiconductor Science and Technology* **26**, 014003 (2011).
- ¹¹ P. Reiss, M. Protière, and L. Li, *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* **5**, 154-68 (2009).
- ¹² V.I. Klimov, *Los Alamos Science* 214-220 (2003).
- ¹³ W.L. Barnes, G. Björk, J.M. Gérard, P. Jonsson, J.A.E. Wasey, P.T. Worthing, and V. Zwiller, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics* **18**, 197-210 (2002).

- ¹⁴ G. Jiri', Homola, Sinclair, S. Yee a , Gunter, Sensors (Peterborough, NH) **54**, 3-15 (1999).
- ¹⁵ H. Ghaemi, T. Thio, D. Grupp, T. Ebbesen, and H. Lezec, Physical Review B **58**, 6779-6782 (1998).
- ¹⁶ F.J. Garcia-Vidal, T.W. Ebbesen, and L. Kuipers, Reviews of Modern Physics **82**, 729-787 (2010).
- ¹⁷ F. García-Vidal and L. Martín-Moreno, Physical Review B **66**, (2002).
- ¹⁸ R.F. Oulton, V.J. Sorger, T. Zentgraf, R.-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, and X. Zhang, Nature **461**, 629-32 (2009).
- ¹⁹ J.A.D., Harry A. Atwater Henri J. Lezec, Science **316**, 430-432 (2007).
- ²⁰ N. Livneh, A. Strauss, I. Schwarz, I. Rosenberg, A. Zimran, S. Yochelis, G. Chen, U. Banin, Y. Paltiel, and R. Rapaport, Nano Letters **11**, 1630-5 (2011).
- ²¹ I. Schwartz, M.G. Harats, N. Livneh, S. Yochelis, A. Strauss, A. Zimran, U. Banin, Y. Paltiel, and R. Rapaport, 1-24 (n.d.).
- ²² S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (springer, 2007).
- ²³ H.J.L., H. F. Ghaemi*, T. Thio* T. W. Ebbesen*† and & P. A. Wolff*§, Letters to Nature (1998).
- ²⁴ H. Bethe, Physical Review **66**, 163-182 (1944).
- ²⁵ L. Martín-Moreno, F. García-Vidal, H. Lezec, K. Pellerin, T. Thio, J. Pendry, and T. Ebbesen, Physical Review Letters **86**, 1114-1117 (2001).
- ²⁶ Q. Cao and P. Lalanne, Physical Review Letters **88**, 3-6 (2002).
- ²⁷ M. Treacy, Physical Review B **66**, 1-11 (2002).
- ²⁸ M.G. Moharam and T.K. Gaylord, Journal of the Optical Society of America A **3**, 1780 (1986).

- ²⁹ S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond, M. Dion, J. McCaffrey, Y. Feng, and S. Charbonneau, *Science* **274**, 1350-1353 (1996).
- ³⁰ M. GRATZEL, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164**, 3-14 (2004).
- ³¹ I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, and P.V. Kamat, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 2385-93 (2006).
- ³² [Http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InAs/Figs/721.gif](http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InAs/Figs/721.gif), (n.d.).
- ³³ D., Grundmann, M., and Ledentsov, N. N. Bimberg, *Quantum Dot Heterostructures* (Wiley, 2001).
- ³⁴ E. Cohen, S. Yochelis, O. Westreich, S. Shusterman, D.P. Kumah, R. Clarke, Y. Yacoby, and Y. Paltiel, *Applied Physics Letters* **98**, 243115 (2011).
- ³⁵ Mark Fox, *Quantum Optics, an Introduction* (Oxford University Press, 2006).
- ³⁶ E. Purcell, H. Torrey, and R. Pound, *Physical Review* **69**, 37-38 (1946).
- ³⁷ G.M. Whitesides and B. Grzybowski, *Science (New York, N.Y.)* **295**, 2418-21 (2002).
- ³⁸ A. Ulman, *Chemical Reviews* **96**, 1533-1554 (1996).
- ³⁹ M.M. Biddle, October (2001).
- ⁴⁰ D.K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem* (2001).
- ⁴¹ SEM-http://nanoscience.huji.ac.il/unc/sem_main.html, (n.d.).
- ⁴² E.J. Barr, (2006).
- ⁴³ V.L. Colvin, A.N. Goldstein, and A.P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **114**, 5221-5230 (1992).

⁴⁴ I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, and H. Mattoussi, Nature Materials **4**, 435-46 (2005).

⁴⁵ I. Schwarz, A Theoretical Study of Topics in Nano and Quantum Optics., The Hebrew University of Jerusalem, 2011.

רשימת קיצורים:

עברית

אמ"ג- אלקטרומגנטי

מל"מ- מוליך למחצה

אנגלית

NQD- Nanocrystal Quantum Dot

TM- Transverse Magnetic

TE- Transverse Electric

SP- Surface Plasmon

SPP- Surface Plasmon Polariton

ET- Enhanced Transmission

EBC- Effective Bragg Cavity

RCWA- Rigorous Coupled-Wave Analysis

MBE- Molecular Beam Epitaxy

SA- self assembly

SAM- self assembled monolayer

SEM- scanning electron microscope

BE- Back-scattered Electrons

SE- Secondary Electrons

HR- high resolution

EDS- energy dispersive X-ray spectroscopy

AFM- atomic force microscope

SPM- scanning probe microscope

XPS- X-ray photoelectron spectroscopy

PMMA- Polymethyl methacrylate

BCH- Bicyclohexyl

Dithiol- 1,9-Nonanedithiole

MPdS- (2-methylene-1,3-propanediyl)bis[trichlorosilane]

MPS- 3-(Mercaptopropyl)trimethoxysilane

OD- Optical Density

IR- Infra red

CW – continuous wave

נספחים

מאמר- Nano Letters

מאמר- JOCA-B, התקבל לפרסום

Highly Directional Emission and Photon Beaming from Nanocrystal Quantum Dots Embedded in Metallic Nanoslit Arrays

Nitzan Livneh,^{†,‡} Ayelet Strauss,^{†,‡} Itai Schwarz,[§] Itamar Rosenberg,^{‡,§} Adiel Zimran,^{‡,||} Shira Yochelis,^{†,‡} Gang Chen,[⊥] Uri Banin,^{‡,||} Yossi Paltiel,^{†,‡} and Ronen Rapaport^{*,†,‡,§}

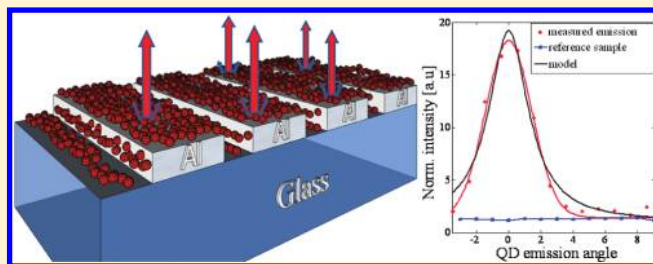
[†]The Benin School of Computer Sciences and Engineering, [‡]The Center for Nanoscience and Nanotechnology, [§]Racah Institute of Physics, and ^{||}The Institute of Chemistry, The Hebrew University, Jerusalem 91904 Israel

[⊥]Bell Laboratories, Alcatel-Lucent, Murray Hill, New Jersey 07974, United States

S Supporting Information

ABSTRACT: We demonstrate a directional beaming of photons emitted from nanocrystal quantum dots that are embedded in a subwavelength metallic nanoslit array with a divergence angle of less than 4° . We show that the eigenmodes of the structure result in localized electromagnetic field enhancements at the Bragg cavity resonances, which could be controlled and engineered in both real and momentum space. The photon beaming is achieved using the enhanced resonant coupling of the quantum dots to these Bragg cavity modes, which dominates the emission properties of the quantum dots. We show that the emission probability of a quantum dot into the narrow angular mode is 20 times larger than the emission probability to all other modes. Engineering nanocrystal quantum dots with subwavelength metallic nanostructures is a promising way for a range of new types of active optical devices, where spatial control of the optical properties of nanoemitters is essential, on both the single and many photons level.

KEYWORDS: Plasmonics, quantum dots, nanophotonics, extraordinary transmission, nanoantennas



The miniaturization of photonic devices requires new ways to manipulate light, down to the single photon limit, using tiny optical elements. Tiny active elements for emission and absorption of photons and means to manipulate this light locally on the same subwavelength length scale of the nanoemitters are needed. An excellent example for nanoemitters are nanocrystal quantum dots (NQDs)^{1–3} that can be used essentially as single photon sources and are considered as building blocks for optical quantum information devices.^{4,5} However, current methods for extraction and harvesting photons from quantum dots are generally not well controlled. The timing and directionality of the emitted photons are difficult to manipulate, presenting a contemporary challenge.

Various works have explored the possibilities of manipulating NQDs optical properties using different kinds of dielectric nanostructures.⁶ Since the pioneering work of Ebbesen et al.⁷ showing extraordinary transmission (EOT) from subwavelength metallic hole arrays, there is a fast growing interest in metallic nanostructures as tools for manipulating electromagnetic (EM) radiation on the nanoscale. For example, it was shown that one can enhance polarized emission of NQDs, as well as to alter their spontaneous emission rate using a metallic nanoslit.⁸ Recently, we have shown that by placing NQDs onto a metallic nanoslit array, a large enhancement of two-photon absorption processes and of photon upconversion efficiency can be achieved.⁹ In such structures, the resonant enhancement of these nonlinear optical processes is due to the strong local electromagnetic field

enhancements inside the nanoslit array structure at the EOT resonances.¹⁰ The main difficulty in realizing a high efficiency deterministic single photon source using NQDs is the ability to collect all the emitted photons, as the quantum dot emission is essentially nondirectional. Therefore an external device for directing these photons is necessary. Indeed, while summarizing our results for this work, it has come to our attention that a step toward this goal was made, where directional emission with a divergence angle of 12.5° from NQDs was demonstrated by embedding them on a nanoscale Yagi-Uda antenna.¹¹ Another interesting problem in this regard is to understand the physical mechanism of the coupling of a nanoemitter to the EM resonant modes of nanostructures.

In this paper, we demonstrate a highly directional beaming of the photons that are emitted from NQDs embedded in a metallic nanoslit array. The photon beaming is achieved using the resonant coupling of the NQDs optical transitions to a metallic nanoslit array. A divergence angle of 3.4° was found. We show that this directional emission results from a coupling of each single nanoemitter to the macroscopic confined optical mode of the metallic nanostructure. We also show that this coupling is both a wavelength selective as well as a polarization and a position selective process, allowing a good control of the desired

Received: January 6, 2011

Revised: March 7, 2011

Published: March 28, 2011

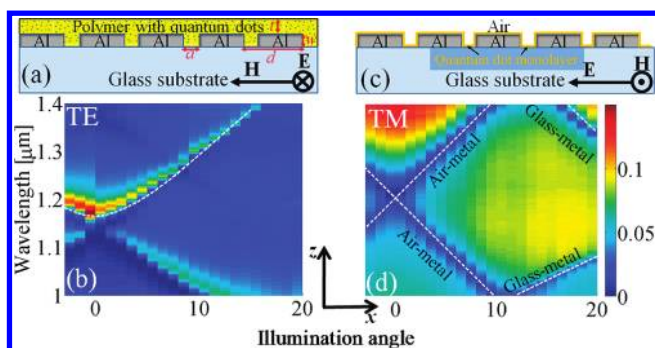


Figure 1. (a) A schematic drawing of the first configuration: An Al nanoslit array covered with a polymer with NQDs. (b) A color-plot of the measured angular transmission maximum of TE polarized white light through the configuration shown in (a). The white dashed line is a numerically calculated angular transmission maximum using a dynamical diffraction model.^{14,15} (c) A schematic drawing of the second configuration: A nanoslit array covered with a monolayer of NQDs. (d) A color-plot of the measured angular transmission maximum of white light through the configuration shown in (c) in TM polarization with the same colorscale as in (b). The dashed white lines are the calculated SPP dispersion lines given in the text.

optical properties. The experimental results are compared to calculations of the excited structure resonant modes and to a dipole-cavity resonant coupling to elucidate the underlying process responsible for the photon beaming effect. While here we present photon beaming in a single axis, the same concept can be extended to control directionality in two axes.

Our concept is based on a metallic nanoslit array structure. Such structures have been shown to have a unique EM response, such as resonant EOT,¹² strong resonant surface EM-field enhancements in subwavelength areas,¹⁰ and a well-defined transmission and reflection band structure for incoming EM radiation.¹³ The origin of these special optical characteristics have been a subject of intense research in recent years and are in general a result of the selective resonant excitation, via Bragg diffraction, of standing optical Bloch modes in the periodic metallic structure.^{14,15} Such structures were suggested for resonant light beaming and focusing devices.^{13,16–18} For example, it was shown that fabricating linear or circular arrays on top of a quantum cascade laser, the emitted coherent classical radiation could be directed with a small divergent angle.¹⁹

The nanoslit array structures used in this work are shown schematically in Figure 1a,c. It consists of an Al grating with a thickness of $w = 250$ nm, slit width $a = 350$ nm and a period of $d \approx 1 \mu\text{m}$, fabricated on top of a SiO_2 substrate. Two distinct configurations are measured: in the first configuration, shown in Figure 1a, a thin dielectric polymer (PFCB)²⁰ layer is deposited on top of a grating structure with a period of $d = 1.1 \mu\text{m}$. This transparent polymer layer with a thickness $t \approx 200$ nm contains an homogeneous dispersion of InAs/CdSe core/shell NQDs²¹ with a core diameter of 4.5 nm and an overall diameter about 5.5 nm with an estimated volume density of 4%. In the second configuration, shown in Figure 1c, a monolayer of InAs/CdSe NQDs is attached to the surface of a bare grating structure with a period of $d = 1.2 \mu\text{m}$, by first binding a monolayer of short organic molecules to the surface of the grating, followed by a selective binding of the NQDs to the organic monolayer. This forms a dense monolayer of NQDs with estimated average NQD surface density of $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. The NQDs properties and

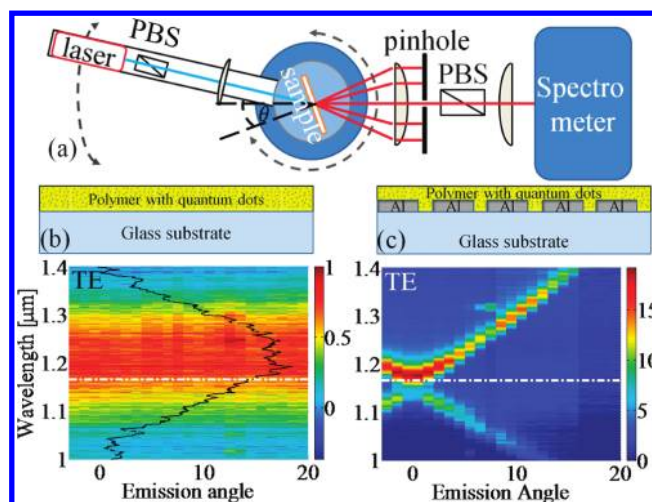


Figure 2. (a) A schematic drawing of the angular emission measurement setup. (b) (Top) Drawing of the reference sample: NQD/polymer layer without a grating; (bottom) colormap of the normalized TE polarized NQD angular emission spectrum from the reference sample. Solid black line: a cross section of the emission spectrum at zero angle. (c) (Top) Drawing of the first configuration; (bottom) a colormap of TE-polarized NQD angular emission spectrum of the sample normalized to (b) (note the intensity scale difference between (b) and (c)).

monolayer assembly details are further explained in the Supporting Information.

To characterize the transmission properties of both nanoslit configurations, angular dependent transmission measurements of a collimated white light source were performed. The angular transmission spectrum of a TE-polarized light through the first configuration is shown in Figure 1b. A clear EOT is observed in which well-defined high transmission resonant lines are seen. Such EOT resonances of TE light in subwavelength nanoslit arrays were predicted^{22,23} and recently experimentally observed.²⁴

The underlying mechanism responsible for such an EOT in TE polarization was recently explained by a formation of a standing wave of the Bragg diffracted incoming light in the dielectric layer on top of the metallic grating.¹⁵ This light evanescently couples through the slits into the top dielectric layer. This standing wave of the higher Bragg modes interferes constructively with the zero order mode, resulting in a Fabry–Perot cavity-like resonance with a high forward transmission. Another consequence of such a cavity resonance is the enhancement of the EM field intensity inside the effective cavity.¹⁰ In the case of an EOT of TE polarized light with a thin dielectric layer on top of the nanoslit array, this effective cavity is the dielectric layer. The predictions of numerical calculations using a dynamical diffraction model^{14,15} for the expected EOT resonances are marked by the dashed white lines in Figure 1b.

A similar white light transmission measurement but now in TM polarization was performed on the second configuration, and the corresponding angular transmission spectrum is shown in Figure 1d. Here, a set of EOT resonances are seen in red. More importantly, a set of transmission minima are clearly observed. These minima correspond to the excitation of standing surface-plasmon-polariton-like (SPP-like) modes, which in such structures only exist with TM excitation. Two sets of transmission minima are identified. The first set, marked by “glass–metal”

in Figure 1d, corresponds to the SPP on the glass–metal interface of the periodic structure. This SPP-like mode dispersion is given by:²⁵ $k_{\text{SPP}}(\lambda) = k_x(\lambda) + 2m\pi/d$, where $k_{\text{SPP}}(\lambda) = 2\pi/\lambda [(\epsilon_m \epsilon_{\text{SiO}_2})/(\epsilon_m + \epsilon_{\text{SiO}_2})]^{1/2}$, $k_x = (2\pi n_{\text{SiO}_2} \sin \theta)/\lambda$. λ is the wavelength of the light in vacuum, θ is the incident angle, ϵ_m and ϵ_{SiO_2} are the permittivities of the metal and SiO_2 respectively and n_{SiO_2} is the SiO_2 refractive index. The second set of minima lines corresponds to the SPP-like mode on the air–metal interface with a similar dispersion relation to the one above but with 1 replacing the permittivity and refractive index of the SiO_2 , ϵ_{SiO_2} and n_{SiO_2} . These SPP resonances are marked by “air–metal” in Figure 1d. As opposed to the EOT resonance, exciting one of the SPP resonances results in a reflection of the excited light and therefore in a minima in transmission (N. Livneh, R. Rapaport, unpublished results). Similar to the first configuration, the SPP's form a standing wave in the structure that is characterized by strong local field enhancements. In the case of these SPP-like modes, the field enhancement is mostly located close to the corresponding dielectric metal interfaces (either glass or air). We will show later in the paper the important role of these well-defined angular dispersions and strong local EM field intensity amplifications in both configurations on the emission properties of the NQD's.

Figure 2a depicts the schematics of the experimental setup for the measurements of the angular emission spectrum of the embedded NQDs. The sample was excited by a CW diode laser at 655 nm. The angular emission was scanned by changing the angle of the sample with respect to the optical path from the sample to the spectrometer while keeping the angle between the sample and the exciting laser fixed. The angular emission spectrum from a reference sample having NQDs in a polymer layer on glass with the same parameters as the sample, but without a nanoslit array, is shown in Figure 2b. A typical emission spectrum of InAs/CdSe NQDs centered around 1.2 μm with an inhomogeneous broadening of ~ 200 nm fwhm is observed. This is clearly seen in the emission cross-section at zero angle plotted by the black curve. No angular dependence was observed for both TE and TM polarizations, indicating a spherically symmetric emission pattern from the NQDs with no preferred emission direction, as is expected from randomly distributed spherical particles.

Figure 2c presents the TE polarized angular emission spectrum from the nanoslit array sample in the first configuration under the same excitation conditions as for the reference sample. The spectrum shown is normalized to the reference sample spectrum. In contrast to the reference sample, a clear angular dependence is observed with narrow emission lines that are much stronger than the background emission, their angular spectral dispersion corresponds closely to the EOT transmission maxima of Figure 1b. The emission from the back side of the nanoslit array sample was also measured, and a similar directional angular emission spectrum was found (not shown), but with a much lower intensity. We verified that the results were insensitive to the laser excitation angle, thus excluding that the observed effect results from resonances in the NQD excitation.

Figure 3 presents the TE polarized angular emission intensity from the nanoslit array sample and the reference sample at a specific wavelength marked by the dashed line in Figure 2b,c. This wavelength was chosen such that the emission from the nanoslit array sample is maximal in the forward direction (zero angle). The emission from the reference sample (blue squares) displays no angular dependence, while the emission from the

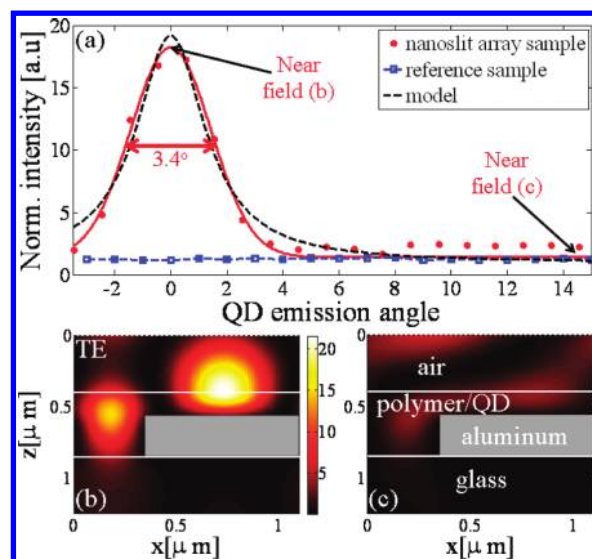


Figure 3. (a) An angular cross section of the emission spectrum at $\lambda = 1160$ nm, marked by the dashed-dotted line in Figure 2b,c from the nanoslit array sample (red dots) and the reference sample (blue squares). The red line is a Gaussian fit with 3.4° fwhm. The black dashed line is a fit to the model (explained in the text). The bottom pictures depict the calculated unit cell near field intensity at emission angles marked by the arrows, (b) $\theta = 0$, and (c) $\theta = 15^\circ$ with the same color scale.

nanoslit array sample (red circles) shows a clear angular preference with an emission peak at zero angle almost 20 times higher than the reference sample and a fitted angular divergence angle of 3.4° fwhm. Therefore, the nanoslit array acts as a one-dimensional beaming device for the NQDs emission. For NQDs with a given emission wavelength, there is a preferred emission in the angular direction that corresponds to the EOT resonance at that wavelength.

To estimate the efficiency of this emission beaming, we estimated the percentage of the forward TE emission with divergence of $\pm 3^\circ$ from 0° , compared to the measured total emission intensity at this wavelength into half circle of 180° . We find this number to be 21% of the total emission. It is important to note that the spontaneous emission of each NQD is independent of all the rest of the NQDs, thus this photon beaming effect should be due to the coupling of each individual NQD to the optical modes of the whole structure and not a collective effect of all the NQDs. To verify this point, we estimated the flux of photons emitted from the sample. The estimated photon flux R per NQD lifetime per NQD spectral bandwidth is found to be $R < 0.05 [(\text{photon})/(\tau_{\text{NQD}} \Delta \lambda_{\text{NQD}})]$, where τ_{NQD} and $\Delta \lambda_{\text{NQD}}$ are the NQDs emission lifetime and spectral bandwidth respectively.²⁸ Since $R \ll 1$, which means that at any point of time there is only one NQD with a given emission wavelength emitting a photon, we conclude that the observed beaming effect happens on the single NQD level.

The similarity of the transmission and emission spectra in Figures 1b and 2c for the first configuration (and in Figures 1d and 4a for the second configuration, as will be shown later) implies that the beaming effect is a result of a coupling of the nanoemitters to the resonant EM modes of the structure. This is expected due to the local enhancement of EM field intensities inside the structure at or near the EOT resonant wavelengths or in SPP-like reflection resonances. These resonances correspond

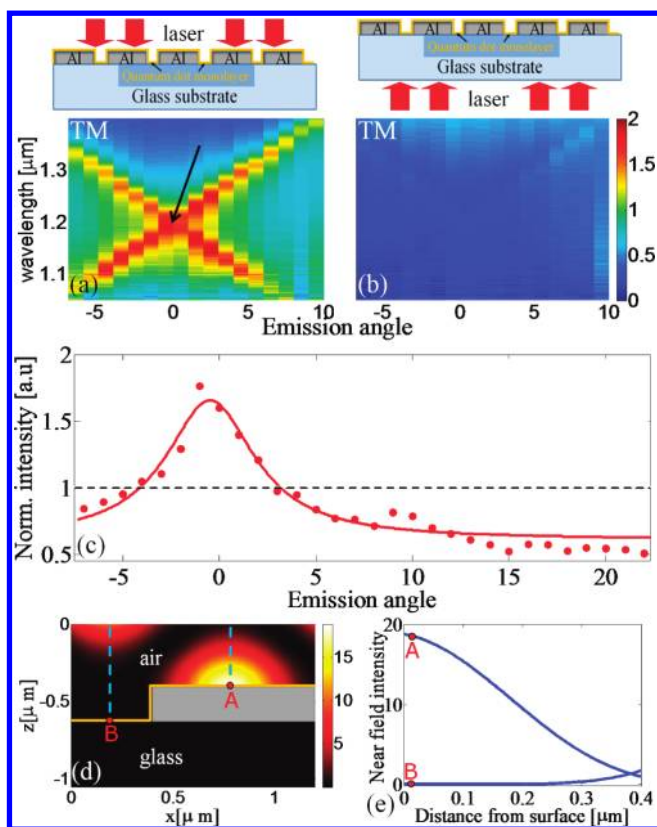


Figure 4. (a) A colormap of the normalized NQD angular TM polarized emission spectrum of the second nanoslit array configuration shown in Figure 1c normalized to a reference sample without the slit array. The laser excitation is from the air side and the emission collection is from the glass side. (b) Similar colormap with the same colorscale but with a laser excitation from the glass side and emission collection from the air side. (c) An angular cross section of the emission plotted in (a) at $\lambda = 1195$ nm. The red dots mark the normalized emission and the red line is a guide to the eye. (d) Calculated near-field intensity in a unit cell of the sample at the point marked by the arrow in (a). The orange line marks the position of the NQD monolayer. (e) Cross sections of the near-field intensity as a function of the distance from the surface along the blue dashed lines in (d). The red dots A and B mark the position of the NQD monolayer and correspond to the red dots in (d).

to the structure's standing wave conditions.¹⁵ The emission probability of the NQD into these modes should then be enhanced compared to the probability of coupling into other leaky modes, such as leaky modes propagating along the slits or in other angles. This probability enhancement is related to the modification of the emission lifetime of optical dipoles in resonant structures, such as has been observed recently for NQDs in single metal slits.⁸ The directionality of this dipole emission stems from the fact that in a periodic nanoslit array structure, the EOT or SPP-like standing modes couple to free space with a particular angular and spectral dependence, given by the boundary conditions and the Bragg momentum conservation of the light.¹⁴ These in turn dictate the light transmission dispersion shown in Figure 1. To show this point more clearly, we calculated the transmission spectrum and the local fields in both the nanoslit array sample and the reference sample for an incident monochromatic plane wave in various incident angles and wavelengths. The calculation was done using a dynamical diffraction theory developed for such structures in refs 14 and 15

and its results matches the transmission angular spectrum very accurately (as seen in Figure 1b). In Figure 3b we show the results of these calculations for a unit cell of the periodic structure at the wavelength in which maximum emission is observed in the forward direction (i.e., zero emission angle, marked by the arrow in Figure 3a). Strong field intensity enhancements are clearly seen inside the polymer/NQD layer, reaching a value which is ~ 20 times larger than in free space. Therefore, a preferred emission of the NQDs into this mode, that propagates normal to the structure is expected. For comparison, the field intensities calculation inside the polymer/NQD layer for an angle of 15° , far away from the structure EOT resonance at this wavelength, is plotted in Figure 3c. No significant field intensity enhancements are seen and therefore no preferred emission into a propagating mode in this angle is expected, as is indeed observed. This explains the large difference in the emission intensity to different angles and the beaming effect.

To be more quantitative, we can estimate the relative angular emission efficiency using a model of dipole-cavity coupling in the weak coupling limit, known as the Purcell effect.^{26,27} We approximate our standing EM resonances by a Lorentzian in the frequency domain. Under this assumption, the coupling rate of the NQD to the resonant mode (W_{cavity}) with respect to the coupling rate to the free space leaky modes (W_{leaky}) is given by (see e.g., ref 27)

$$\beta = \frac{W_{\text{cavity}}}{W_{\text{leaky}}} = \beta_0 \frac{(\Delta\omega_c)^2}{4f(\theta)^2 + (\Delta\omega_c)^2}$$

Here β_0 is the rate ratio at resonance, $\Delta\omega_c = \omega_c/Q$, ω_c is the NQD optical dipole frequency, and Q is the quality factor of the resonant mode. $f(\theta) = 2\pi C \sin \theta$ where C is the experimental slope of the dispersion relation $\omega(k) \cong Ck$ extracted from Figure 1b for small k values and θ is the emission angle. The dashed black line in Figure 3a is a fit of the experimental data to the above formula. The best fitting was achieved for $Q = 23$ and $\beta_0 = 18.3$ after subtracting the emission baseline, coming from NQD's located outside the cavity. The fitted Q factor is in a good agreement with the estimation of $Q \cong 21.5$ extracted from the numerically calculated near field distributions, such as the one shown in Figure 3b. This justifies the physical picture we have described above. The large β , and therefore the good directional beaming efficiency, is achieved with a rather low Q -factor due to the small optical modal volume at resonance. An even better efficiency can be thus achieved by increasing Q by various means, such as using a less lossy metal in this wavelength range.

It is evident from the near-field calculations of Figure 3 that there should be a strong spatial selectivity in the enhancement of the coupling of the NQD optical dipole transition to the resonant EM modes of the nanoslit array. This is because the EM enhancements of the optical resonances have a spatial variation within a unit cell, and NQDs that are positioned at different locations within a unit cell should feel a different EM field. In the case of the first configuration, this selectivity is harder to isolate experimentally, as the NQDs are dispersed homogeneously within the resonant structure. A strong evidence for such spatial selectivity was obtained by investigating the angular emission spectrum from the sample in the second configuration (depicted in Figure 1c).

Figure 4a presents the measured TM polarized angular emission spectrum of the monolayer sample when the laser excitation

is from the top of the sample. In this case, the excitation of the NQDs that reside on the metallic surface is efficient. Again, a clear directional emission is observed with the emission dispersion matching the air–metal SPP-like resonances seen in Figure 1d. It is also evident that no emission is observed at the glass–metal SPP-like resonance. Figure 4c plots the angular emission cross section of Figure 4a at $\lambda = 1195$ nm, showing directional emission with fwhm of 5.6° . As mentioned before, the air–metal SPP-like resonances are accompanied by strong localized resonant EM fields. In contrast to the resonant modes of the first configuration, the field enhancements here are localized close to the air–metal interface (hence the name SPP-like modes). This can be clearly seen in the near field calculation in Figure 4d. This calculation refers to the forward directional emission point marked by the arrow in Figure 4a. Two observations point toward the spatial selective coupling property. (1) No directional emission was observed at the glass–metal SPP-like resonances. This is because the strong field enhancements in that case are localized mostly on the glass–metal interface, where no NQDs are present. (2) Figure 4b presents the emission from the sample when the laser excitation was done from the glass side. In this excitation geometry, in contrast to the previous one, mostly the NQDs that reside in the bottom of slit of the metal grating (on the glass substrate) are excited. As can be seen in Figure 4b, there is a very weak directional emission compared to the one observed when the laser excitation is from the air side. This is explained well by the field intensity distribution in Figure 4d and in its cross sections shown in Figure 4e. It is clear that for the air–metal SPP-like resonance, only the NQDs on the air–metal interface (marked by point A) experience significant field enhancements and therefore directional emission, while the NQDs on the glass substrate at the bottom of the slit (point B) do not.

In conclusion, we have demonstrated a highly directional beaming of the photons that are emitted from nanocrystal quantum dots embedded in a subwavelength metallic nanoslit array. We have shown that the photon beaming is achieved via the enhanced resonant coupling of the quantum dots to the resonant Bragg cavity modes of the structure, and that the emission probability to those modes is 20 times larger than to the nondirectional leaky modes. This enhanced coupling dominates the emission properties of the quantum dots. These Bragg cavity modes, which are the eigenmodes of the structure, result in localized electromagnetic field enhancements at the Bragg cavity resonances, which could be controlled and engineered in both real and momentum space. This can be used to engineer wavelength and angular selective emission of nanoemitters using the polarization, spatial, and angular selectivity of such resonant standing EM modes. We have shown such selectivities in two different nanoslit array configurations, supporting different types of resonant modes. The simple calculations support the physical picture of enhanced optical dipole coupling due to a large enhancement of EM density of states at the EOT or SPP-like resonances, which cause a preferred coupling of the optical dipoles to those modes that have a well-defined angular directionality as well as well-defined polarization. We have shown that this beaming effect occurs on the single quantum dot level, which could be useful for exploiting such effects for future single photon based devices for quantum information or other quantum optics applications. Such devices can be engineered by selective binding of single quantum dots to specific areas on similar nanoslit array samples.

■ ASSOCIATED CONTENT

S Supporting Information. Additional information and figures. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: ronenr@phys.huji.ac.il.

■ ACKNOWLEDGMENT

This research was partially supported by the FP7Marry Curie IRG program and the BIKURA program of the Israel Science Foundation. U.B. thanks the Alfred and Erica Larisch memorial chair. R.R. is grateful to the Edmond J. Safra foundation and to the Wolfson Family Charitable Trust their financial support for this work.

■ REFERENCES

- (1) Yin, Y.; Alivisatos, A. P. *Nature* **2005**, *437*, 664–70.
- (2) Klimov, V. I. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 635–73.
- (3) Le Thomas, N.; Woggon, U.; Schöps, O.; Artemyev, M. V.; Kazes, M.; Banin, U. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 557–61.
- (4) Michler, P.; Kiraz, A.; Becher, C.; Schoenfeld, W.; Petroff, P.; Zhang, L.; Hu, E.; Imamoglu, A. *Science* **2000**, *290*, 2282.
- (5) Loss, D.; DiVincenzo, D. *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 120–126.
- (6) Ganesh, N.; Zhang, W.; Mathias, P. C.; Chow, E.; Soares, J. A. N. T.; Malyarchuk, V.; Smith, A. D.; Cunningham, B. T. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 515–20.
- (7) Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Ghaemi, H. F.; Thio, T.; Wolff, P. A. *Nature* **1998**, *391*, 667–669.
- (8) Jun, Y. C.; Pala, R.; Brongersma, M. L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7269–7273.
- (9) Harats, M.; Schwarz, I.; Zimran, A.; Banin, U.; Chen, G.; Rapaport, R. *Opt. Express* **2011**, *19*, 1617–1625.
- (10) Garcia-Vidal, F. J.; Ebbesen, T. W.; Kuipers, L. *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82*, 729–787.
- (11) Curto, a. G.; Volpe, G.; Taminiau, T. H.; Kreuzer, M. P.; Quidant, R.; van Hulst, N. F. *Science* **2010**, *329*, 930–933.
- (12) Barbara, A.; Quemerais, P.; Bustarret, E.; Lopez-Rios, T. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, No. 161403.
- (13) Garcia-Vidal, F.; Martin-Moreno, L. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, No. 155412.
- (14) Treacy, M. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 1–11.
- (15) Schwarz, I.; Livneh, N.; Rapaport, R. *Arxiv preprint arXiv:1011.3713* **2010**, 1–7.
- (16) Lezec, H.; Degiron, A.; Devaux, E.; Linke, R.; Martin-Moreno, L.; Garcia-Vidal, F.; Ebbesen, T. *Science* **2002**, *297*, 820.
- (17) Lerman, G. M.; Yanai, A.; Levy, U. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2139–43.
- (18) Biener, G.; Dahan, N.; Niv, A.; Kleiner, V.; Hasman, E. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, No. 081913.
- (19) Yu, N.; Fan, J.; Wang, Q. J.; Pflügl, C.; Diehl, L.; Edamura, T.; Yamanishi, M.; Kan, H.; Capasso, F. *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 564–570.
- (20) Chen, G.; Rapaport, R.; Fuchs, D. T.; Lucas, L.; Lovinger, A. J.; Vilan, S.; Aharoni, A.; Banin, U. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, No. 251108.
- (21) Cao, Y.; Banin, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9692–9702.
- (22) Rosenblatt, D.; Sharon, A.; Friesem, A. *IEEE J. Quantum Electron.* **1997**, *33*, 2038–2059.
- (23) Moreno, E.; Martin-Moreno, L.; Garcia-Vidal, F. J. *J. Opt. Pure Appl. Opt.* **2006**, *8*, S94–S97.
- (24) Guillaumée, M.; Nikitin, A. Y.; Klein, M. J. K.; Dunbar, L. A.; Spassov, V.; Eckert, R.; Martin-Moreno, L.; Garcia-Vidal, F. J.; Stanley, R. P. *Opt. Express* **2010**, *18*, 9722–7.

(25) Maier, S. *Plasmonics: fundamentals and applications*; Springer Verlag: New York, 2007.

(26) Purcell, E. *Phys. Rev.* **1946**, 69, 681–681.

(27) Fox, A. *Quantum optics: an introduction*; Oxford University Press: New York, 2006.

(28) $R_{\text{photon}} = [(2N_{\text{det}}QE\tau_{\text{NQD}}\Delta\lambda_{\text{NQD}})/(\Delta\theta\gamma)] \approx 0.05[(\text{photon})/(\tau_{\text{NQD}}\Delta\lambda_{\text{NQD}})]$ where $N_{\text{det}} = 2(\text{counts/sec} \cdot \text{nm})$ is the measured counts, $QE = 1.2(\text{photon/count})$ is the detector quantum efficiency, $\tau_{\text{NQD}} = 10 \text{ ns}$ is the emission lifetime, $\Delta\lambda_{\text{NQD}} < 10 \text{ nm}$ is the emission bandwidth, $\Delta\theta = 1.9 \times 10^{-5}$ is the collected solid angle out of 4π , 2 is a polarization factor, and $\gamma = 0.5$ is the losses of the lenses and spectrometer (upper limit).

Theory and experiments of Bragg cavity modes in passive and active metallic nanoslit array devices

Ilai Schwarz, Moshe G. Harats, Nitzan Livneh, Shira Yochelis, Ayelet Strauss, Adiel Zimran, Uri Banin, Yossi Paltiel, and Ronen Rapaport*

The Center of Nanoscience and Nanotechnology, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel

*ronenr@phys.huji.ac.il

Published by

Metallic nanoslit arrays exhibit several unique, surprising, and useful properties, such as resonant enhanced transmission and resonant local field enhancements. Here we present both a theoretical study of these static properties, as well as experiments showing the utilization of these features combined with active optical media. We develop an approximated, simple closed-form model for predicting and explaining the general emergence of enhanced transmission resonances through metallic gratings, in various configurations and polarizations. This model is based on an effective index approximation and it unifies in a simple way the underlying mechanism of all forms of enhanced transmission in such structures as emerging from standing wave resonances of the different diffraction orders of periodic structures. The known excitation of surface plasmons polaritons or slit cavity modes emerge as limiting cases of a more general condition. We also use this understanding of the resonant behavior of nanoslit arrays to design and fabricate such structures with embedded nanocrystal quantum dots, and show beaming of non-classical light to a narrow angle of less than 4 degrees, as well as an enhancement of the two photon upconversion fluorescence process by a factor of ~ 50 . © 2011 Optical Society of America

OCIS codes: 190.7220, 310.6628.

1. Introduction

Subwavelength optics is becoming a prominent field for both new physical effects as well as new device functionalities. In particular, the response of subwavelength metallic corrugated

Abstract

Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots (NQDs) are candidates with high potential in the field of single photon sources. That is because of their well defined band structure, showing discrete excitation energies that enable single photon emission. However, photons emitted from NQDs have no defined direction and are randomly distributed in space. This makes it difficult to collect those photons reducing the single photon emitter external efficacy.

Metallic subwavelength nanometric gratings are a focus of intense research because of their unique electromagnetic response. An interesting phenomenon is the focusing of very high electromagnetic fields in small areas by Surface Plasmon (SP) resonances. This phenomenon raises new possibilities for ways of focusing light emitted from NQDs.

This study examined the possibility of coupling between a subwavelength grating, which enables formation of SP resonances and single photon emitting NQDs, in order to receive a deterministic emitter that generates photons in a defined direction.

We show a controlled coupling of NQDs to a subwavelength metallic nanoslit array, resulting in a highly directional emission of photons. We have achieved binding of a monolayer of NQDs to a subwavelength metallic patterned structure. Using specific organic molecules for binding we are able to control the chemical and electronic coupling of the dots to the surface. We show that at the resonances of the metallic structure, there is an efficient coupling of the optical transitions of the NQDs to the structure resonances- surface plasmon polaritons. This efficient coupling results in a highly directional emission of the light that follows the surface modes dispersion. This efficient coupling has been also observed for a film of nanocrystals with very low density. We also present a good match between the numerical calculation of enhanced modes in the near field of the structure and the results of the measured NQD emission spectrum, according to polarization, angle and excited side of the sample. These results prove that that the calculated near field enhancement influences the density of states for emission from a NQD.

This study provides a basis for the development of a directional deterministic source of efficient single photons.