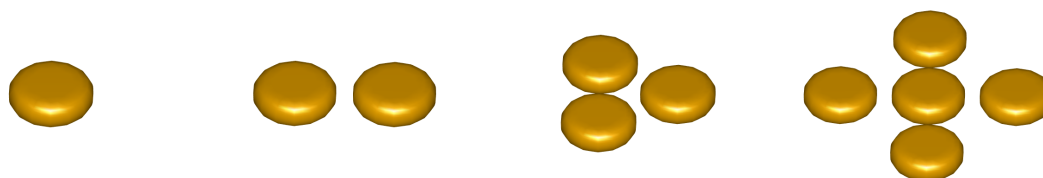
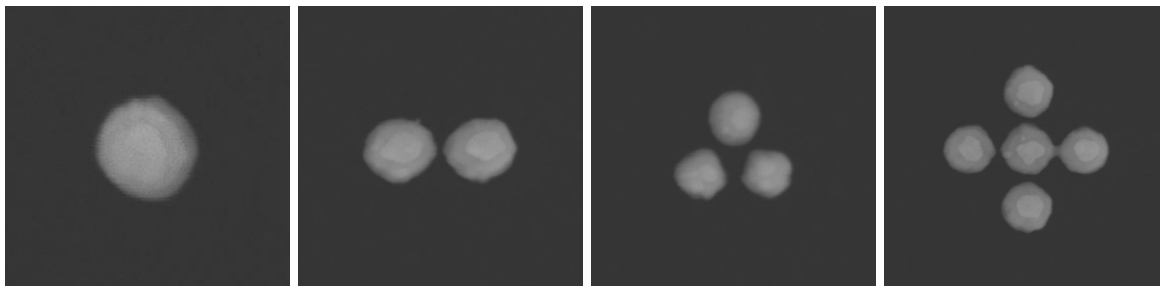




CHALMERS



Ytplasmoniska egenskaper hos nanopartikelsystem

Kandidatarbete vid institutionen för fysik

Författare:

Anton Persson

Erik Olsén

Gudrun Dovner

Viet Trinh

Handledare:

Andrew Yankovich

Eva Olsson

Tackord

Vi vill framföra ett stort tack till våra handledare Andrew Yankovich och Eva Olsson som har hjälpt oss med givande diskussioner och tips under arbetets gång samt givit oss tillgång till elektronmikroskop och experimentell data från svepelektronmikroskop. Vi vill även tacka Stefan Gustafsson som lärde oss använda svepelektronmikroskop och hur vi skulle hantera våra prover för att inte kontaminera dem. Till sist vill vi även kollektivt tacka alla studenter på fysiksektionen som stod ut med våra simuleringar och valde att hitta en annan dator istället för att logga ut oss. Utan er samverkan hade detta arbete inte varit möjligt att genomföra.

Göteborg, maj 2016

Anton Persson

Erik Olsén

Gudrun Dovner

Viet Trinh

Sammandrag

Plasmoniska egenskaper hos nanopartiklar skiljer sig starkt mellan olika geometrier och material. I detta arbete har dessa egenskaper undersökts för system bestående av en eller flera nanodiskar av guld. Syftet med arbetet har varit att undersöka hur olika parametrar för diskarna och deras omgivning påverkar de plasmoniska egenskaperna samt ge en övergripande fysikalisk förklaring av de erhållna resultaten. Genom simuleringar med MNPBEM Toolbox för MATLAB och experimentella mätningar med ett sveptransmissionselektronmikroskop (STEM) har diskarnas plasmonexcitationer undersökts utifrån dess elektronenergiförlustspektrum (EELS). Simuleringarna har bedömts fungera väl för ändamålet då de i allmänhet visat relativt god överensstämmelse med experiment. Resultatet har visat att ökad diameter för en disk ger en ökad sannolikhet för plasmonexcitationer vid lägre energier. Då systemet består av flera diskar gör växelverkan att EELS ändras jämfört med enskilda diskar. Huvudsakligen interagerar motsvarande moder som uppkommer vid plasmonexcitationer med varandra, men vid mindre avstånd mellan diskar uppkommer även interaktion mellan olika sorters moder.

Den viktigaste upptäckten i detta arbete rör vidareutvecklingen av tidigare teorier om moder till att formaliseras med hjälp av antagandet att de följer Besselfunktioner multiplicerade med en trigonometrisk funktion. Den sammanlagda föreslagna teorin i arbetet ger en förklaring till vad det gäller för den inbördes energiordningen mellan moder, varför skiftet i energi vid ändrad diameter är olika vid olika mätpunkter samt skillnader i antalet separerade moder mellan olika mätpunkter. Denna teori behöver dock en starkare teoretisk grund innan några direkta slutsatser kan dras, men den ser lovande ut för att kunna förklara och förutspå nanodiskars plasmoniska egenskaper.

Abstract

Plasmonic properties of nanoparticles differ substantially depending on geometry and materials. In this thesis, these properties have been investigated for systems of one or more gold nanodiscs. The aim was to examine how different parameters of the discs and their surrounding affect the plasmonic properties and provide a overall physical explanation of this. By simulations with MNPBEM Toolbox for MATLAB and experimental measurements with a scanning transmission electron microscope (STEM) plasmonic excitations have been investigated by using electron energy loss spectrum (EELS). The simulations were considered to be well suited for this purpose since they in general have shown a relatively good agreement with experiments. The results have shown that increasing the diameter of a disc increases the likelihood of plasmon excitations at lower energies. When the system consists of multiple discs, interactions between them leads to a change in EELS compared to the case of individual discs. Interaction mainly occurs between modes of the same kind, that arise from plasmon excitations, but at smaller distances between discs interaction also take place between different kinds of modes.

The most important finding in this thesis concerns further development of earlier theories about modes to a formalisation with the assumption that they can be described by Bessel functions multiplied by a trigonometric function. Altogether, the proposed theories in the thesis provides an explanation to the relative energy order between the modes, why the shift in energy when the diameter changes is different at various measuring points, and the difference in the number of separated modes between measuring points. This theory needs a stronger theoretical basis before any conclusions can be drawn, however, it looks promising as a way to explain and predict the plasmonic properties of nanodiscs.

Innehåll

Beteckningar	1
1 Introduktion	2
1.1 Bakgrund	2
1.2 Syfte och avgränsning	2
2 Teoretisk referensram	3
2.1 Plasmoner	3
2.1.1 Bulkplasmoner, ytplasmoner och lokaliserade ytplasmoner	4
2.1.2 Dielektriska funktioner för verkliga metaller	5
2.1.3 Egenmoder	6
2.1.4 Flerpartikelsystem	6
2.2 Elektronmikroskopi	7
2.2.1 Svepelektronmikroskop (SEM)	7
2.2.2 Sveptransmissionselektronmikroskop (STEM)	9
2.2.3 Elektronenergiförlustspektroskopi (EELS)	10
2.3 Simuleringsprogramvaran	11
3 Metoder	11
3.1 Konfiguration av nanopartikelstrukturerna	11
3.2 Undersökning av strukturer via SEM	12
3.3 Mätning av EELS via STEM	12
3.4 Simuleringar	12
3.4.1 Val av standard i simuleringarna	13
4 Resultat	14
4.1 Monomerer	14
4.1.1 Diameterns inverkan på monomerens respons	14
4.1.2 Substratets inverkan på monomerens respons	17
4.1.3 Diskhöjdens inverkan på monomerens respons	19
4.2 Dimerer	20
4.2.1 Diameterns inverkan på dimerens respons	21
4.2.2 Avståndets inverkan på dimerens respons	21
4.2.3 Mätningar runt en dimer	24
4.2.4 Sammanväxta dimerer	25
4.3 Oligomerer	27
5 Diskussion	30
5.1 Simulering och jämförelse med experimentell data	30
5.1.1 Dielektriska värden	31
5.1.2 Modellering av partiklarna	31
5.1.3 Approximationer för simuleringens beräkningsmetoder	32
5.2 Generella trender	32
5.2.1 Cirkulära membranmoder	32
5.2.2 Dispersionsrelation för ytplasmoner	34
5.2.3 Koppling mellan diskarna i en oligomer	35
5.2.4 Modernas riktningar	35
5.3 Monomerer	36
5.3.1 Diameterns inverkan på monomerens respons	36
5.3.2 Avvikelser mellan experimentell och simulerad data	37

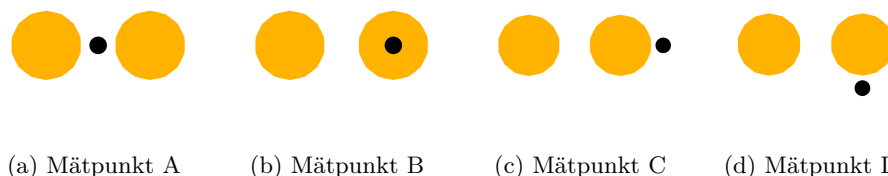
5.3.3	Substratets inverkan på monomerens respons	38
5.3.4	Diskhöjdens inverkan på monomerens respons	38
5.4	Dimerer	39
5.4.1	Diameterns inverkan på dimerens respons	39
5.4.2	Avståndets inverkan på dimerens respons	40
5.4.3	Mätningar runt en dimer	41
5.4.4	Sammanväxta dimerer	41
5.5	Oligomerer	42
6	Slutsats	42
	Referenser	44
A	Nollställena till derivatan av Besselfunktioner	47

Beteckningar

I rapporten används flertalet förkortningar av engelska termer samt andra beteckningar. Nedan listas samtliga tekniska förkortningar som används samt vad de står för.

Förkortning	Engelskt uttryck	Svenskt uttryck
$\alpha_{m,n}$	-	n :te roten till derivatan av $J_m(r)$
BEM	Boundary element method	Randelementmetod
BF	Bright field	Ljusfält
EELS	Electron energy loss spectroscopy	Elektronenergiförlustspektroskopi
HAADF	High angle annular dark field	Högvinkelannulärt mörkfält
$J_m(r)$	-	Besselfunktion av ordning m
MNP	Metallic nanoparticles	Metalliska nanopartiklar
MNPBEM	(MNP + BEM)	-
SEM	Scanning electron microscope	Svepelektronmikroskop
SP	Surface plasmon	Ytplasmon
SPP	Surface plasmon polariton	Ytplasmonpolariton
STEM	Scanning transmission electron microscope	Sveptransmissionselektronmikroskop

För att beskriva olika mätpunkter vid experiment och simuleringar används ibland beteckningar för att göra dessa så tydliga som möjligt. För prover bestående av två diskar, också kallade för dimerer, används primärt de mätpunkter som presenteras i Figur 1.



Figur 1: Benämning av mätpunkter för en dimer. De två gula cirkelskivorna motsvarar diskarna i en dimerstruktur, medan mittpunkten i den svarta cirkelskivan motsvarar den punkt vid vilken elektronstrålen är belägen under mätningen. Vid mät punkt A, C och D är strålen placerad några enstaka nanometrar utanför disken.

1 Introduktion

Nanoplasmonik är vetenskapen om hur oscillationer i metallers elektronmoln ändrar deras optiska egenskaper på nanonivå [1, 2]. Intresset ligger till stor del i plasmoners förmåga att samla och förstärka elektromagnetisk strålning av optiska frekvenser i partiklar mindre än strålningens våglängd [1–4]. Även om de första experimenten inom området gjordes redan i början av 1900-talet var det först i samband med nanoteknologins framgångar i slutet av århundradet som det uppkom ett ökat intresse för nanoplasmoniken [1]. Nanotekniken har på senare tid gjort det möjligt att skapa nanopartiklar av godtyckliga former, vilket gör att partiklarnas optiska egenskaper kan tilldelas så gott som godtyckligt [1, 5, 6]. Denna utveckling är ännu i sin linda och större delen av all forskning som utförs inom området är fortfarande grundforskning. Förhoppningarna är dock stora på att detta forskningsfält ska kunna medföra stora tekniska landvinningar i framtiden. Idag tros nanoplasmoniken kunna komma till användning inom vitt skilda områden, bland annat i tillämpningar som sensorer inom kemi, biologi och medicin, vågledare för ljus, nanoantennor, perfekta linser, vid omvandling och lagring av solkraft samt inom optoelektroniken för att ta fram datorkomponenter som kan arbeta med betydligt högre frekvenser än idag [1–3, 6–9].

1.1 Bakgrund

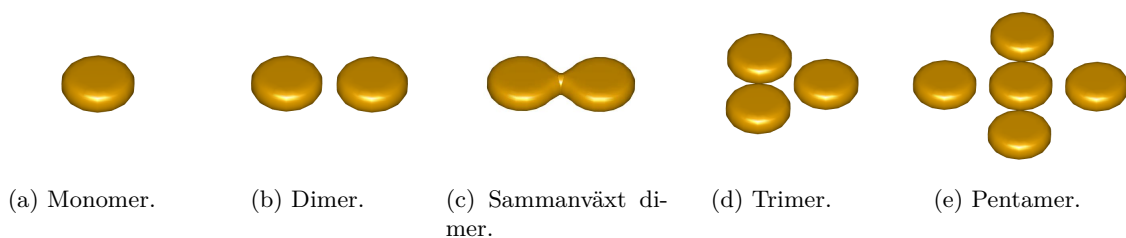
De plasmoniska egenskaperna hos nanopartiklar skiljer sig starkt mellan olika geometrier och material, vilket är användbart då olika egenskaper är lämpliga för olika tillämpningar [10, 11]. På grund av detta finns det ett intresse av att betrakta plasmoniken för olika strukturer. Studier har gjorts på många olika former så som sfärer, kuber, stavar, trianglar, stjärnor och diskar, ofta av silver eller guld [6, 12]. Förutom att påverka nanopartiklars optiska egenskaper genom att ändra deras form och material så är det även möjligt att påverka egenskaperna genom att ändra partiklarnas omgivning. Detta kan innebära att byta material för den omgivande miljön, men framförallt kan den optiska responsen ändras genom att placera flera partiklar nära varandra [13]. Detta kan exempelvis användas för effektivisering av solceller eller till utveckling av sensorer för igenkänning av enskilda molekyler [5].

Tanken är att utnyttja det faktum att interaktionen mellan nanoplasmoniska partiklar kan vara så stark att de optiska egenskaperna hos det sammansatta systemet kan skilja sig kraftigt från de enskilda partiklarnas egenskaper [13]. Då partiklarna är nära varandra kopplar fälten från de enskilda partiklarna till varandra och därigenom fås helt nya beteenden. Genom att placera flera partiklar nära varandra kan egenskaperna väljas med stor precision tack vare att det finns många parametrar att ändra, bland annat storlek, avstånd, antalet partiklar och deras relativa placering i förhållande till varandra [1, 5]. Att undersöka vad som sker då flera nanopartiklar placeras nära varandra är därför intressant både för grundforskningen och tillämpningar.

1.2 Syfte och avgränsning

Arbetet har utförts på uppdrag av Eva Olsson Group, en av forskaravdelningarna på institutionen för fysik vid Chalmers tekniska högskola. Arbetets syfte är att undersöka ytplasmoniska egenskaper hos olika konfigurationer av nanodiskar, framförallt med avseende på hur egenskaper påverkas då olika parametrar för konfigurationen ändras. Målet är att kunna ge en övergripande fysikalisk förklaring till vad som sker då en parameter ändras och varför påverkan blir som den blir.

De prover som har undersökts är nanodiskar av guld som placerats i grupper om en (så kallad monomer) eller flera diskar (oligomer). Oligomererna som undersökts har bestått av två diskar (dimer), tre diskar (trimer) eller fem diskar (pentamer), vilkas utseenden kan ses i Figur 2. I arbetet undersöks experimentellt gulddiskar med diametrar i intervallet 45–190 nm och med relativa avstånd mellan varandra inom intervallet 8–52 nm. Strukturer med större diskdiametrar och avstånd har i vissa fall undersökts med hjälp av simuleringar. Anledningen till dessa avgränsningar vad gäller antalet diskar och deras storlek har uppkommit av tre anledningar. Den främsta är att tillgängliga strukturer bestod av just monomerer, dimerer, trimerer och pentamerer av dessa storlekar och att det därför inte fanns



Figur 2: Nanopartikelstrukturerna som användes vid simulering med MNPBEM Toolbox för MATLAB.

någon experimentell data att tillgå för andra strukturer. Den andra anledningen berör simuleringarna, vilka var så beräkningstunga att större strukturer, både till diameter och avstånd, inte var möjliga att simulera med för arbetet tillgängliga datorer. Slutligen fanns en möjlighet att undersöka sammanväxta strukturer, men då dessa kan ha helt andra egenskaper än separerade partiklar så lämnas detta område, borträknat sammanväxta dimerer, helt. Anledningen till att guld används är dels för dess dielektriska egenskaper och dels av praktiska skäl då guld är kemiskt stabilt till skillnad från många andra metaller, se 2.1.2 för mer detaljerad information.

För att studera de plasmoniska egenskaperna har en kombination av experimentell data från elektronmikroskop och simuleringar med MNPBEM Toolbox (Metallic Nanoparticle Boundary Element Method Toolbox) för beräkningsprogrammet MATLAB använts. MNPBEM Toolbox har utvecklats av Ulrich Hohenester och Andreas Trügler vid University of Graz och används företrädesvis för simulering av metalliska nanopartiklar [14]. Simuleringar har använts för att studera olika parametrar mer i detalj samt för att få mer fysikalisk information om de processer som orsakar de plasmoniska egenskaperna. Beroendet på diameter samt avstånd mellan diskar har studerats både experimentellt och med simuleringar. Vidare har med hjälp av simuleringar även höjd och substrattjocklek undersökts för att studera möjliga skillnader mellan simuleringar och experimentell data.

2 Teoretisk referensram

De teoretiska aspekterna av denna rapport handlar främst om plasmoner, vilka kommer att behandlas i 2.1. Avsnitt 2.1.3 om egenmoder introducerar en möjlig teoretisk beskrivning av de moder som förekommer för ytplasmoner i nanodiskar, vilken kommer att diskuteras utförligt i 5.2.1 och 5.2.4 med stöd av resultaten. Hur den använda mätutrustningen fungerar samt teorin bakom de mätmetoder som använts presenteras därefter i 2.2. Avslutningsvis ges även i 2.3 en kortare beskrivning av programvaran som använts för simuleringarna.

2.1 Plasmoner

Hur en metall interagerar med elektromagnetisk strålning bestäms till stor del av ledningselektronerna. Ofta kan ledningselektroner i en metall approximeras av den fria elektronmodellen där elektronerna ses som fria partiklar som varken växelverkar med varandra eller med de fixa positiva kärnorna. Med den fria elektronmodellen kan ledningselektronerna i metallen ses som en elektrongas eller ett plasma [8, 15].

Vid påverkan från infallande elektromagnetisk strålning eller elektromagnetiska fält från en extern elektronstråle kan kollektiva oscillationer hos elektrongasen uppstå [16]. Plasmoner är kvanta av sådana oscillationer. Plasmoner kan uppkomma både inuti en metall, så kallade bulkplasmoner, och på gränssytan mellan en metall och ett dielektrikum, så kallade ytplasmoner (dessa betecknas ofta med SP eller SPP) [16]. Ytplasmoner är karakteristiska för gränssytan då de beror på både storlek, form och struktur hos partikeln samt dielektriska egenskaper för båda materialen. Ytplasmonerna påverkar

både den lokala bandstrukturen och den optiska responsen för metallen, vilket gör dem viktiga inom nanoplasmoniken [16].

Så länge strukturen hos en partikel är större än några nanometer räcker en klassisk teori baserad på Maxwells ekvationer för att beskriva plasmoniken [1, 8, 17]. Detta beror på att elektronernas energinivåer ligger mycket tätt jämfört med termiska excitationer till följd av en hög elektrontäthet [1]. Det är dock viktigt att poängtera att de dielektriska värden som används i simuleringar kommer från experimentell data, vilket i viss mån inkluderar kvantmekaniska effekter som döljs i tabellvärden [18].

2.1.1 Bulkplasmoner, ytplasmoner och lokaliserade ytplasmoner

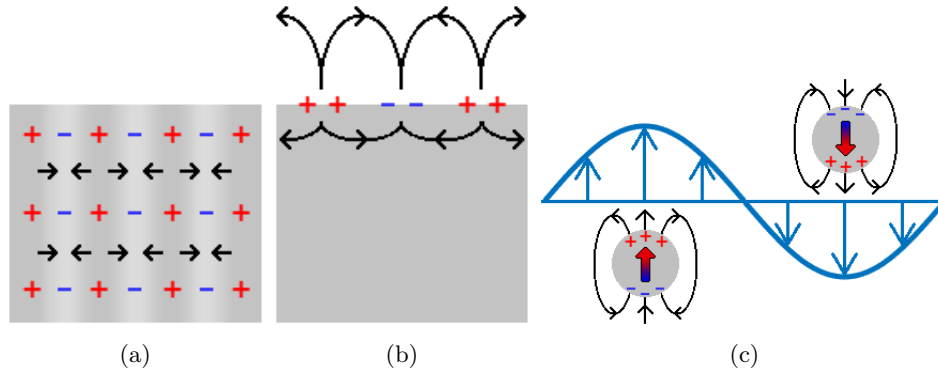
Den dielektriska funktionen, ϵ , spelar en central roll vid beskrivning av hur laddningarna i ett material beter sig under inverkan av ett elektriskt fält [8]. Detta då den dielektriska funktionen beskriver hur lätt ett material polariseras av ett externt elektriskt fält, det vill säga hur lätt laddningsskillnader kan uppkomma i materialet [19]. Genom att approximera en metall med frielektronmodellen kan ett uttryck för den dielektriska funktionen härledas givet ett tidsharmoniskt elektriskt fält. Kombinerar denna dielektriska funktion med vågekvationen från Maxwells ekvationer kan uppkomsten av plasmoner härledas [1]. Dessa härledningar anses inte ge någon djupare förståelse för detta arbetes syfte och beskrivs därför inte i denna rapport. Den intresserade läsaren hänvisas istället till Klimov [1] eller Maier [8].

Ur frielektronmodellens dielektriska funktion kan en speciell resonansfrekvens identifieras, plasmafrekvensen [1]. Plasmafrekvensen är starkt kopplad till plasmoner då den motsvarar den frekvens med vilken longitudinella oscillationer i elektrongasen kan uppkomma. Även transversella oscillationer kan uppstå inuti partikeln och dessa har en vågvektor som är beroende på frekvensen hos det infallande fältet [1]. De oscillationer som uppstår inuti en partikel kallas bulkplasmoner, se Figur 3a för en visualisering.

Plasmoner lokaliserade på ytan mellan en metall och ett dielektrikum, också kallade för ytplasmoner, kan också förekomma då ett tidsvarierande externt elektriskt fält appliceras. Det uppstår då en färdande våg av elektrontäthet vid partikelytan i likhet med vattenvågor, se Figur 3b för en visualisering. För att ytplasmoner ska kunna uppstå krävs att villkoren $\epsilon_m + \epsilon_d < 0$ samt $\epsilon_m \epsilon_d < 0$ är uppfyllda i gränsytan, där ϵ_m och ϵ_d är de dielektriska funktionerna för metallen respektive dielektrikumet [1]. Dessa relationer innebär bland annat att egenskaper för plasmoner beror på dess omgivning samt val av material för partiklar.

De energier vid vilka yt- och bulkplasmoner kan förekomma beror på deras vågvektorer och respektive dispersionsrelationer. Vågvektorn för plasmonerna beror förutom av partikelegenskaper även på frekvensen hos infallande elektromagnetiska fält. Dispersionsrelationerna utgår från frielektronmodellen och vågekvationen från Maxwells ekvationer, och kan ses i Figur 4. I figuren går det att se att bulkplasmoner uppstår först vid plasmafrekvensen för att sedan öka i vågtal för ökande frekvens. Ytplasmonerna kan däremot finnas vid låga frekvenser men begränsas uppåt av ett konstant värde som beror på omgivningens dielektriska konstant där alla ytplasmoner med höga vågtal samlas, se Figur 4.

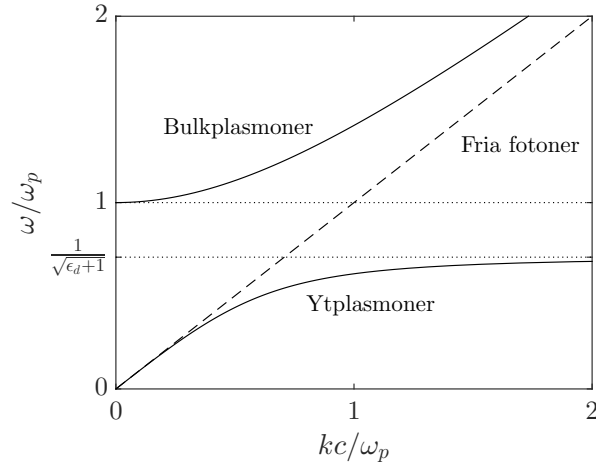
Om partikeln i fråga är mycket liten, med en diameter mindre än våglängden, så kommer ytplasmonerna istället bilda stående vågor av elektrontäthet. Detta då partikeln är för liten för att färdande vågor ska kunna uppstå [8]. Dessa stående vågor kallas för lokaliserade ytplasmoner, se Figur 3c för illustration. För en given geometri uppstår de lokaliserade ytplasmonerna endast vid vissa specifika frekvenser [1]. För de lokaliserade ytplasmonerna finns ingen vedertagen dispersionsrelation liknandes den i Figur 4. Vid härledningen av dispersionsrelationen för ytplasmoner har man antagit att metallen kan approximeras som ett halvplan med oändlig utsträckning i förhållande till våglängden av det infallande fältet [1, 8], men för små nanopartiklar som uppvisar lokaliserade ytplasmoner faller det antagandet. Mer specifikt gäller därför dispersionsrelationen för ytplasmoner i Figur 4 bara för de färdande ytplasmonerna.



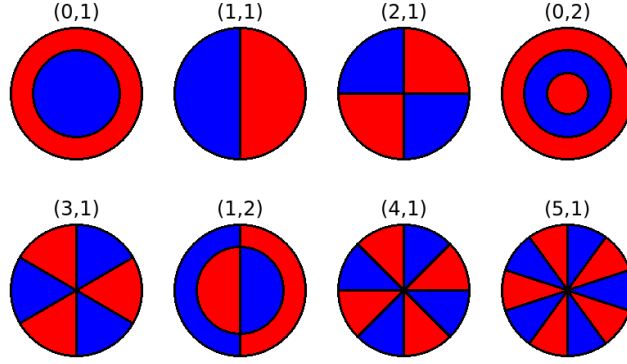
Figur 3: Schematisk visualisering av olika typer av plasmoner: (a) bulkplasmoner, (b) ytplasmoner och (c) lokaliserade ytplasmoner. Plasmonerna ger upphov till variationer i laddningstäthet, vilket visas med plustecken respektive minustecken. De svarta fältlinjerna visar de elektriska fältlinjer som plasmonerna ger upphov till. Den blå vågen i (c) visar ett externt elektriskt fält som exciterar lokaliserade ytplasmoner.

2.1.2 Dielektriska funktioner för verkliga metaller

I frielektronmodellen antas den dielektriska funktionen vara helt reell. För verkliga metaller stämmer inte detta, utan det finns alltid en viss imaginär del, dvs. resistiviteter som orsakar intensitetsförluster för strålningen. För att efterlikna det ideala fallet så mycket som möjligt, och därmed få ut det mesta av de önskade plasmoniska egenskaperna, vill man ha så låg resistivitet som möjligt [20, 21]. Därför används ofta ädelmetaller med låga förluster, så som guld, silver och koppar, men i vissa fall även aluminium. Att guld är populärt inom plasmoniken är främst av praktiska skäl. Dels så är silver inte lika kemiskt stabilt som guld och dels så oxiderar koppar och aluminium lätt [20].



Figur 4: Dispersionsrelationer för bulkplasmoner och färdande ytplasmoner. Här är ω vinkelfrekvensen för oscillationen, ω_p plasmafrekvensen, c ljushastigheten i vakuum och ϵ_d den dielektriska konstanten för omgivningen. För bulkplasmoner och fria fotoner gäller att k är vågvektorns längd, medan för ytplasmoner gäller att $k = k_x$ är vågvektorns komponent längs med ytan. Ekvationerna finns angivna i Klimov [1].



Figur 5: Bild på hur tecknet varierar för några egenmoder för den tvådimensionella vågekvationen vid cirkulär symmetri. Rött motsvarar positivt tecken och blått motsvarar negativt tecken (där rött är den ljusare i gråskala). Funktionerna är $J_m(\frac{\alpha_{m,n}}{R}r) \cos(m\theta)$, där parametern $\alpha_{m,n}$ motsvarar ett nollställe till derivatan vid randen av cirkeln och R är cirkelns radie. Talen inom parentes är talen (m,n) för motsvarande funktion.

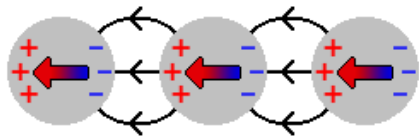
2.1.3 Egenmoder

En nanopartikels geometri är av avgörande betydelse för plasmoners uppkomst och beteende [11]. I detta arbete behandlas olika konfigurationer av nanodiskar, vilket medför en cylindrisk geometri för de enskilda partiklarna. Vid cylindriskt symmetriskt problem som involverar vågekvationen brukar produkter av Besselfunktioner och sinus- eller cosinusfunktioner naturligt dyka upp i lösningar [19,22]. De olika lösningarna klassificeras ofta av en uppsättning tal som kommer från variabelseparationsmetoden, där en lösning med en given kombination av tal kallas för en mod. Olika moder kan ha olika fysikaliska egenskaper, varför det är av intresse att identifiera ett systems moder [19]. En schematisk bild på hur tecknet varierar för några moder till den tvådimensionella vågekvationen för ett cirkulärt membran, med randvillkor att derivatan är noll vid randen av membranet, kan ses i Figur 5. En mod kan även namnges utifrån dess rumsliga fördelning, vilket är vanligt vid arbeten rörande plasmoner [23]. Vanligen kallas (1,1)-moden i Figur 5 för dipolmod, (2,1)-moden för kvadrupolmod, (3,1)-moden för hexapolmod och så vidare för de primärt vinkelberoende moderna. Moderna (0,1) och (0,2) kallas vanligen för första respektive andra ordningens radiellt symmetriska mod, vilket kommer från att dessa moder saknar vinkelberoende.

2.1.4 Flerpartikelsystem

När avståndet mellan två eller fler nanopartiklar är jämförbart med partiklarnas storlek går det inte längre att betrakta dem som isolerade. Istället måste de hanteras som kluster av partiklar som växelverkar med varandra [1, 13]. Växelverkan ändrar inte bara egenskaperna kvantitativt utan också till hög grad kvalitativt, vilket kan ge upphov till nya egenskaper jämfört med isolerade nanopartiklar [24]. Bland annat kan det i gapet mellan två nanopartiklar uppstå lokala fält som är mycket starkare än summan av de ingående fälten från isolerade partiklar och helt nya beteenden som inte observeras hos de enskilda partiklarna kan uppstå [1].

För att undersöka plasmonernas beteende i en struktur bestående av flera nanopartiklar går det som en första approximation att betrakta plasmonerna i de enskilda partiklarna och vilka fält dessa genererar. Om partiklarna är nära varandra kommer sedan egenskaperna för hela systemet att bestämmas av hur fälten från de enskilda partiklarna kopplar till varandra [13]. Kopplingen mellan fälten hos två nanopartiklar som är nära varandra sker främst genom Coulombinteraktion mellan ytladdningarna på respektive partikel. Hur stark kopplingen blir beror bland annat på avståndet mellan



Figur 6: Schematisk skiss på hur elektronoscillation kan koppla till närliggande diskar. Oscilleringen för varje partikel approximeras som en dipol som kopplar till närliggande partiklar och inducerar dipoler i dessa. Riktningen på respektive dipol bidrar till ett totalt dipolmoment vilket sänker eller höjer den totala energin beroende på om dipolerna är i fas eller motfas med varandra. Variationer i laddningstäthet visas med plustecken respektive minustecken. De svarta fältlinjerna visar det elektriska fält som oscilleringen ger upphov till.

partiklarna samt vilka moder som interagerar [25].

En modell som kan användas för att beskriva kopplingen vid långa avstånd mellan partiklar är att se varje partikel som en punktdipol och att ett kluster av partiklar ger upphov till ett totalt dipolmoment. Om dipolerna är i fas med varandra kommer de ha en lägre energi än en ensam dipol och om dipolerna istället är ur fas så krävs en högre energi jämfört med en ensam dipol [25]. Exempel på dipolkoppling och motsvarande elektriska fältlinjer finns att se i Figur 6.

Vid stark koppling, till exempel då partiklarna är mycket nära varandra, kan Coulombinteraktion mellan elektroner påverka plasmonerna hos de individuella partiklarna på ett sådant sätt att även högre ordningens moder interagerar med varandra [13]. För denna starka koppling kan en liknelse till molekylorbitaler dras för att ge en modell som beskriver kopplingen. På motsvarande sätt som molekyler bildar bindande och antibindande orbitaler bildas bindande och antibindande plasmonmoder, där bindande syftar på att oscilleringen för partiklarna sker i fas med varandra så att totala energin minskar och antibindande syftar på det motsatta [25].

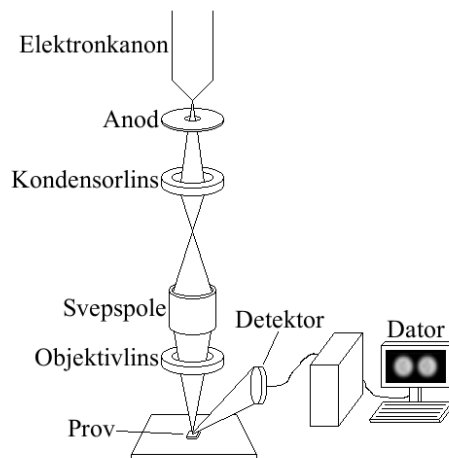
En anledning till att olika moder kopplar olika starkt beroende på avstånd är att det resulterande elektriska fältet för olika laddningsfördelningar har olika avståndsberoende. Ett exempel på detta är hur det elektriska fältet från multipoler bestående av punktladdningar skalar med avstånd. Generellt sett gäller att det elektriska fältet ifrån en multipol av ordning l beror på avstånd proportionellt med $1/r^{l+2}$ för långa avstånd, det vill säga $E_l(r) \propto 1/r^{l+2}$ [26]. Även om approximationen med punktladdningar är en väldigt förenklad bild av de verkliga laddningsfördelningarna så ger det en grund för varför olika moder kopplar olika starkt beroende på avståndet.

2.2 Elektronmikroskopi

Ett mikroskops teoretiskt högsta upplösningsförmåga bestäms av våglängden för det som mätobjektet bestrålas med [15]. I fallet med optiska mikroskop används elektromagnetisk strålning som oftast har våglängder inom det synliga spektrumet, vilket i förlängningen innebär att den högsta teoretiska upplösningsförmågan ligger kring en mikrometer [27]. För att studera mindre föremål krävs kortare våglängder och detta kan uppnås tack vare det kvantfysikaliska fenomenet de Broglie-vågor som säger att en partikels våglängd ges av uttrycket $\lambda = h/p$ där λ är partikelns våglängd, h Plancks konstant och p partikelns rörelsemängd [28]. Genom att accelerera elektroner till exempelvis 100 keV fås en de Broglievåglängd på 4 pm, vilket är ungefär en storleksordning mindre än en atom. I praktiken finns dock andra problem som gör att upplösningen blir lägre än så, vilket exempelvis beror på linsfel (aberration) och på olika fysikaliska elektronspridningsprocesser [29].

2.2.1 Svepelektronmikroskop (SEM)

Svepelektronmikroskopet, SEM, är idag den vanligaste typen av elektronmikroskop och används främst för högupplöst ytavbildning [29]. Tekniken bygger på att ett prov bestrålas med elektroner och genom att fånga upp de signaler som provet avger som följd av elektronstrålen kan till exempel provets yta



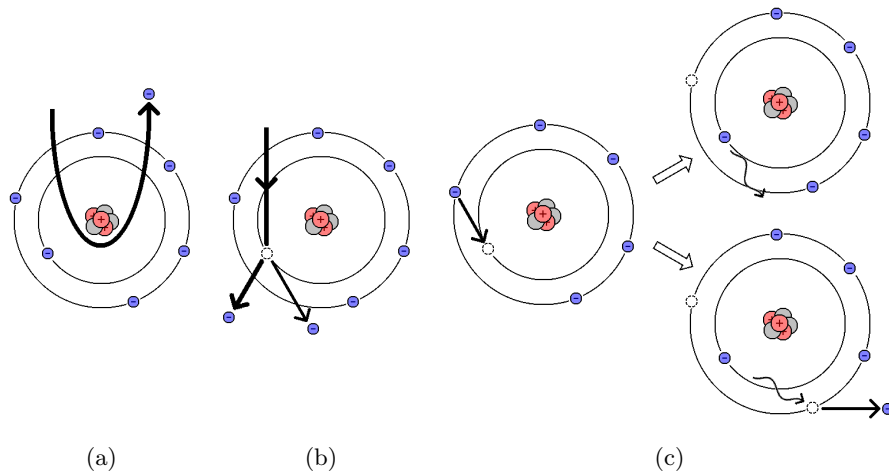
Figur 7: Schematisk skiss av ett SEM. Elektronkanonen genererar elektroner. En anod accelererar elektronerna från elektronkanonen i riktning mot provet [31]. En magnetisk kondensorlins fokuserar elektronerna på provet. Elektronstrålens diameter och strålström på provet beror på linsens styrka. Svepspoler används för att svepa elektronstrålen i ett raster över provet. Objektivlinsen fokuserar slutligen elektronstrålen på provet [32]. De olika signalerna tas upp med olika typer av detektorer. Bilder erhålls genom att registrera intensitetsvariationer som funktion av elektronstrålens position på provet.

studeras. Elektronerna fås från en elektronkanon och accelereras till önskad energi innan de fokuseras till den specifika punkt som önskas undersökas med hjälp av elektriska spolar som fungerar som linser [30]. Se Figur 7 för en schematisk illustration av ett SEM. Spetsdiametern på den elektronstråle som skapas utgör den främsta inskränkningen i upplösningsförmågan samtidigt som spridningsprocessen på ytan försämrar upplösningen ytterligare [29]. Vanligen ligger upplösningen med ett modernt SEM kring 1 nm [29].

När en elektronstråle träffar ett material avges olika typer av signaler, bestående av elektroner och röntgenstrålning. De signaler som används vid analys är

1. Bakåtspridda elektroner. På grund av positivt laddade atomkärnor kommer vissa infallande elektroner att elastiskt spridas bakåt, se Figur 8a [30].
2. Sekundärelektroner. Vissa av de infallande elektronerna kolliderar med provets elektroner vilket kan vara tillräckligt för att slå ut dem från deras banor, se Figur 8b. Detta är en inelastisk process och beror på infallsvinkeln mellan elektronstråle och provets yta [30].
3. Karakteristisk röntgenstrålning och Augerelektroner. När en elektron från de inre skalerna slås ut lämnar den efter sig ett elektronhål. Detta ger utrymme för elektroner i högre tillstånd att övergå till ett lägre. Elektronerna avger då karakteristisk röntgenstrålning. Elektroner i de yttersta skalerna kan även fånga upp den avgivna röntgenstrålningen och därmed bryta sig loss från sina orbitaler, vilket ger upphov till så kallade Augerelektroner [30]. Se Figur 8c.

Dessa signalers relativa intensitet beror på materialet i provet samt provets struktur. Genom att svepa över provet och samtidigt mäta hur intensiteten beror på positionen går det att få fram en bild av materialet [29]. För att studera ett prov med ett SEM behöver det vara elektriskt ledande. Om detta ej är fallet behöver provet täckas av ett tunt metallskikt innan användning [29].



Figur 8: Schematiska illustrationer av en atom med elektronskal där de inkommande (primära) elektronerna växelverkar med atomkärnan och elektronskalen, vilket ger upphov till mätsignalerna för en SEM. (a) Bakåtspridda elektroner, som orsakas av Coulombinteraktion med en atomkärna. (b) Sekundärelektroner, som orsakas av interaktion mellan elektronstrålen och bundna elektroner i provet som undersöks. (c) Karakteristisk röntgenstrålning och Augerelektroner, som orsakas av vakanser som skapas då sekundära elektroner avges, vilket medför att elektroner i högre tillstånd övergår till ett lägre och avger en foton som antingen kan lämna provet eller absorberas av en annan elektron.

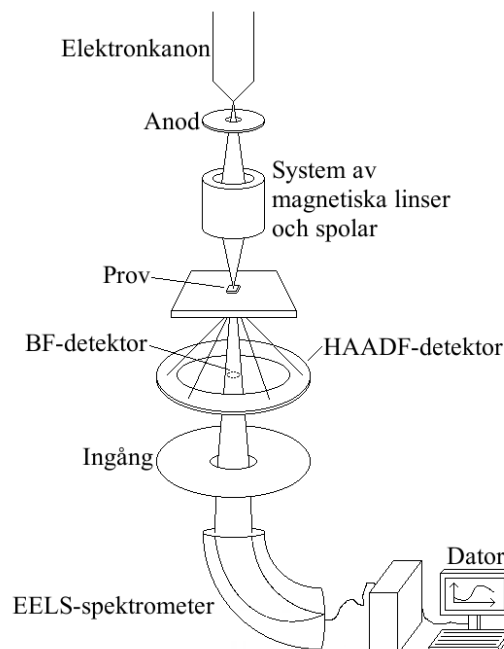
2.2.2 Sveptransmissionselektronmikroskop (STEM)

Ett sveptransmissionselektronmikroskop, STEM, bygger i grunden på samma teknik som ett SEM men istället för att endast undersöka de reflekterade signalerna genomförs även mätningar på de elektroner som transmittas [29]. För att möjliggöra elektrontransmission krävs att provet som undersöks är mycket tunt samt att elektronerna har hög energi [29]. I mätningarna som genomförts i detta arbete är den maximala provtjockleken endast cirka 55 nm varför inga speciella förberedelser av provet krävs.

Mikroskopets uppbyggnad kan ses i Figur 9, vilket kan jämföras med uppbyggnaden för ett SEM i Figur 7. På samma sätt som för SEM kan signaldata användas till att bestämma provets struktur men kan exempelvis även användas för att undersöka plasmoner.

Även ett STEM kan detektera flera olika signaler:

1. Elektronenergiförlustspektroskopi, EELS. Då elektronerna interagerar inelastiskt med provet, till exempel vid excitation av plasmoner och fononer, förlorar de kinetisk energi. Genom att mäta energiförlusten kan dessa inelastiska processer kartläggas [12, 33]. Se 2.2.3 för en mer ingående förklaring.
2. Högvinkelannulärt mörkfält, HAADF, och ljusfält, BF. Träffar den infallande strålen en punkt med en atom kommer elektronerna att spridas med en hög vinkel mot den infallande strålen vilket är det som ger HAADF. Om strålen däremot träffar mellan atomerna, går elektronerna rakt fram vilket ger ljusfältet, BF. Dessa signaler kan alltså ge information om atomstruktur [33].
3. Karakteristisk röntgenstrålning och Augerelektroner. Se 2.2.1.



Figur 9: Schematisk skiss på STEM. Elektronkanonen genererar elektroner som sedan accelereras med en elektriskt potentialskillnad mellan elektronkällan och anoden [31]. Elektronstrålen går igenom ett system av magnetiska linser och spolar, som får strålen att fokuseras och svepas över provet. Elektronerna träffar provet och interagerar elastiskt och inelastiskt. Därefter träffar elektronerna HAADF och BF detektorer, som båda går att fälla undan om andra signaler ska uppmätas. Alternativt färdas elektronerna vidare till en ingång som sedan leder till en EELS-spektrometer som mäter energiförluster.

Vid ett STEM accelereras elektronerna till energier upp till hundratals keV. För 100 keV motsvarar det en teoretisk upplösning på 4 pm [29]. Därmed lämpar sig ett STEM mycket väl till att undersöka plasmoniska egenskaper hos nanopartiklar.

2.2.3 Elektronenergiförlustspektroskopi (EELS)

I detta arbete kommer STEM främst att användas till mätningar med elektronenergiförlustspektroskopi, EELS, snarare än för att undersöka fysiska strukturer. Med EELS menas att elektroner accelereras upp på så sätt att deras kinetiska energi ligger inom ett snävt intervall, ofta inom 0,1 eV, och därefter sänds mot ett prov. När elektronerna transmittas genom provet kommer vissa elektroner att genomgå inelastisk spridning som en följd av exempelvis plasmon- och fononexcitationer samt jonisering av atomer. Denna spridning i energiförluster för elektronstrålen kan mätas med hjälp av en elektronspektrometer och genom att beräkna förlustsannolikhet mot elektronenergiförlust kan flera egenskaper hos preparatet undersökas [34]. I denna rapport kommer fokus att ligga på förluster inom energier motsvarande plasmonspridning, vilket motsvarar energier i intervallet 1-10 eV [16].

Anledningen till att EELS används för att studera plasmoner är det lokala elektromagnetiska fält som uppkommer från en högennergielektronstråle, vilket möjliggör att lokala egenskaper kan studeras [16]. Värt att notera är att livstiden för en plasmon i en nanostruktur är kring storleksordningen 10^{-14} sekunder [35], vilket gör att plasmonexcitationer orsakade av tidigare elektroner i elektronstrålen hinner försvinna innan nästa excitation sker.

2.3 Simuleringsprogramvaran

Den programvara som har använts vid simuleringarna i detta arbete är MNPBEM Toolbox (Metallic Nanoparticle Boundary Element Method Toolbox) för MATLAB, som har utvecklats av Hohenester och Trügler vid University of Graz. Lösningssmetoden för MNPBEM Toolbox är baserad på en lösningssmetod av Maxwells ekvationer utvecklad av de Abajo och Howie som grundar sig på beräkningssmetoden BEM, randelementsmetoden [14, 36]. BEM är en numerisk beräkningssmetod för linjära partiella differentialekvationer som är formulerade som integralekvationer, vilket genom jämförelse med experimentell data visats vara en lämplig metod för att beräkna energiförluster från plasmonexcitationer [16].

En simulering av EELS med MNPBEM Toolbox går i princip till på samma sätt som en EELS-mätning med STEM, där några approximationer görs i MNPBEM Toolbox för att underlätta beräkningarna. Då energin för inkommande elektroner i elektronstålen (100 – 300 keV) är mycket större än förlustenergierna vid plasmonexcitationer (några eV) antas elektronen färdas med konstant hastighet utan avvikelse från sin bana på grund av interaktion med omgivningen [14]. Energiförluster för inkommande elektronstråle kommer av det inducerade E-fältet ifrån omgivningen via relationen $F = eE$ där e är laddning för elektronen [19]. Detta resulterar i integralen för elektronens energiförlust

$$\Delta E = e \int \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_{\text{ind}}[\mathbf{r}(t), t] dt \quad (1)$$

där $\mathbf{v}$ är hastigheten för elektronen, $\mathbf{E}_{\text{ind}}$ är det inducerade E-fältet och $\mathbf{r}(t)$ är positionsvektorn vid tiden t . Energiförlusten ΔE går att fouriertransformera till en integral över förlustsannolikhet per energi, vilket genom relationen $E = \hbar\omega$ går att skriva som förlustsannolikhet per vinkelfrekvens, $\Gamma_{\text{EELS}}(\omega)$, där ω är vinkelfrekvensen och $\hbar$ är Plancks reducerade konstant. Detta möjliggör en omskrivning av ekvation (1) till

$$\Delta E = \int_0^\infty \hbar\omega\Gamma(\omega)d\omega \quad (2)$$

där energiförlusten beräknas som en integral över energiförlustsannolikhet multiplicerat med energin. [16]. Det är primärt $\Gamma_{\text{EELS}}(\omega)$ samt de laddningsfördelningar som uppkommer vid specifika plasmonenergier som beräknas vid simuleringar med MNPBEM Toolbox [14].

En inställning som avsevärt påverkar beräkningstiden för simuleringarna är huruvida omgivande dielektrikum är homogent eller ej, det vill säga om inverkan ifrån eventuellt substrat tas hänsyn till. För att ta hänsyn till detta beräknas den så kallade Greenfunktionen i utvalda punkter i ett rutnät kring där partiklarna placeras [14]. Greenfunktionerna förberäknas innan EELS-beräkningarna startas och används sedan för en numerisk beräkning av Maxwells ekvationer genom BEM.

3 Metoder

En stor del av detta arbete har utförts med hjälp av simuleringar med MNPBEM Toolbox för MATLAB som sedan har jämförts med experimentell EELS-data erhållen genom mätningar med STEM. EELS-mätningarna har utförts av handledare Andrew Yankovich. Även förberedande mätningar av proverna med hjälp av SEM har utförts av rapportskrivarna för att undersöka eventuella defekter på proverna.

Då experimentell data inte ger någon absolut sannolikhet utan bara visar skillnaden i antal detekterade elektroner vid olika energiförluster har experiment och simuleringar endast jämförts kvalitativt och inte kvantitativt.

3.1 Konfiguration av nanopartikelstrukturerna

De studerade nanopartikelsystemen tillverkades av Ruggero Verre vid bionanofotonikgruppen på Chalmers, se Verre et al. [5] för beskrivning av tillverkningstekniken. Proven var uppbyggda av gulddiskar

placerade på ett substrat av kiselnitrat. Diskarna var organiserade i strukturer som bestod av en, två, tre eller fem diskar ordnade i bestämda mönster, se Figur 2. Strukturerna var placerade ungefär 1,5 μm ifrån varandra, vilket medförde att varje struktur kunde approximeras som isolerad från andra strukturer.

Diskarna var tillverkade med diametrar mellan 45 nm och 190 nm, en höjd på 35 nm och avståndet mellan två diskar i en struktur varierade mellan 8 nm och 150 nm. Generellt gällde dock att strukturerna med små avstånd mellan diskarna hade växt ihop så att de inte längre var separata partiklar. Detta gav upphov till sammanväxta strukturer med andra egenskaper än de separerade, vilket gjorde att de generellt sett har bortsetts ifrån i detta arbete. Vissa simuleringar har emellertid utförts på sammanväxta dimerer.

3.2 Undersökning av strukturer via SEM

SEM användes för två olika syften; dels för att undersöka samt dokumentera diskarnas utseende och dels för att undersöka vilka prover som var lämpliga att undersöka vidare i STEM: Att byta prov i ett STEM är tidskrävande och bör i möjligaste mån undvikas att göras i onödan. Lämpligheten av ett prov avgjordes genom att undersöka att strukturerna generellt såg ut som tänkt, det vill säga om de var cirkulära sett ovanifrån samt att oligomererna var separerade och någorlunda symmetriskt placerade i förhållande till varandra. Dessutom undersöktes om det fanns mycket orenheter runt diskarna som kunde störa mätningarna med STEM.

För mätningarna med SEM användes sekundärelektroner som signal för detektion. Förutom den konventionella detektorn för sekundärelektroner finns också en så kallad in-lens-detektor. In-lens-detektorn mäter de sekundärelektroner som emitteras uppåt rotationssymmetriskt kring den optiska axeln och har vanligtvis bättre lateral upplösning (upplösning vinkelrätt mot strålen) än vid konventionell detektion av sekundära elektroner som istället har bättre topologisk upplösning (skärpedjup) än in-lens [37]. Det visade det sig att in-lens-detektorn gav de skarpaste bilderna för denna typ av prov. Detta för att proverna som undersöktes i stort sett var platta, vilket innebar att lateral upplösning var viktigare än topologisk upplösning.

3.3 Mätning av EELS via STEM

Experimentell data för plasmoner kommer från EELS-mätningar med STEM. Då ett STEM tar mycket lång tid att lära sig att använda utfördes mätningarna av en av handledarna för detta arbete, Andrew Yankovich. Mätningarna utfördes med FEI Titan 80-300 som tack vare en monokromator har en energiupplösning för EELS på 0,11 eV [38]. Elektronenergin för strålen som användes i mätningarna var 300 keV och elektronstrålen hade en bredd på 1,5 nm. Ett spektrum för elektronernas energiförlust samlades in för ett rutnät av mätpunkter inom samt kring provet. EELS-data presenteras huvudsakligen på två olika sätt. Antingen presenteras data som ett spektrum för isolerade punkter i samma figur, vilken kallas för EELS-kurvor, eller som en bild som visar förlustsannolikheten för alla mätpunkter vid en given energi, vilket kallas EELS-kartläggning.

För att komma från rådata till den data som presenteras i arbetet krävs många steg. Bland annat användes medelvärdesbildning och andra mer avancerade tekniker för att öka signalstyrkan i förhållande till bruset [39]. För att motverka spridning i energi till följd av energispridning för den infallande elektronstrålen användes även avfältning [40].

3.4 Simuleringar

Simuleringarna utfördes på så sätt att strukturen som skulle undersökas definierades genom att ansätta antalet partiklar, deras utseende (höjd, diameter etc.), relativa placering och dielektriska funktion. Efter detta definierades omgivningen, vilket i detta arbete bestod av ett substrat med en specificerad tjocklek och dielektrisk konstant samt vakuum i övrigt. Den relativa magnetiska permeabiliteten μ_r antogs alltid vara lika med 1 [14]. Därefter specificerades elektronstrålens energi och strålbredd,

varefter mätpunkter samt energiintervall för mätningarna angavs. Efter detta bestämdes inställningarna för Greenfunktionerna (storlek på rutnätet där funktionen skulle beräknas samt antalet punkter) varefter dessa förberäknades för varje energi som skulle undersökas. I många fall var det fördelaktigt att återanvända en tidigare beräknad Greenfunktion då dessa ofta tog lång tid att beräkna. Därefter beräknades laddningsfördelningen och ytströmmar för varje energi och mätpunkt för de givna inställningarna. Utifrån laddningsfördelningen och ytströmmar beräknades slutligen det inducerade E-fältet och därigenom Γ_{EELS} .

Flera olika parametrar avgjorde noggrannheten i simuleringarna. För att avgöra hur hög noggrannhet som behövdes för de parametrar som påverkade simuleringarna och framförallt för att optimera simuleringstiden i förhållande till noggrannhet utfördes konvergenstester för varje struktur. För detta gjordes en simulering där varje parameter ändrades från ett lågt värde till ett successivt stigande. Resultaten jämfördes och värdet på parametern för framtida simuleringar valdes till det värde där noggrannheten var så pass hög att en betydande höjning inte påverkade resultatet märkbart, maximalt $\pm 1\%$.

I simuleringar beräknades EELS samt laddningsfördelningen för varje mätpunkt och förlustenergi. Primärt utfördes simulering med samma parametrar som för tillgänglig experimentell data men simuleringar utfördes även med andra parametrar. Detta dels för att studera potentiella avvikelser mellan experiment och simulering och dels för att studera hur plasmoniken förändrades av parametrar som ej kunde undersökas experimentellt.

3.4.1 Val av standard i simuleringarna

De olika parametrar som har använts vid simuleringar har i största möjliga utsträckning valts efter geometrin och material för de experimentellt undersökta strukturerna. För de parametrar som inte varierats vid en undersökning har de standardvärden som presenteras nedan använts. Substrattjocklek och diskhöjd har satts till 19 nm respektive 35 nm och substratets dielektriska konstant till 4,2. Standarddiametern är 105 nm och avståndet (kant till kant) mellan två närliggande diskar i en oligomer är 11 nm. Diskarna vid simuleringarna var inte perfekta cylindrar utan var månghörningar bestående av 14 hörn. De hade en kantprofil som konstruerades genom att lägga en halvellips med en horisontell halvaxel på 14 nm utanpå den raka månghörningen, diametern anges för kant och månghörning tillsammans. Simuleringarna utfördes i de flesta fall i intervallet 0,65-4 eV med en steglängd på 0,02 eV (i vissa fall användes en steglängd på 0,025 eV) och i presentationen av resultatet användes spline-metoden för att interpolera mellan mätpunkter.

Diskhöjden och substrattjockleken baseras på en enstaka mätning med hjälp av STEM och den dielektriska konstanten för substratet av kiselnitrid baseras på ett uppmätt värde vid drygt 2 eV från en tidigare studie [41]. Standarddiameter och avstånd valdes för att passa med tillgänglig experimentell data för dimerer och kantprofilen baseras på en jämförelse med bilder tagna med STEM.

Vilka mätpunkter som använts valdes för att visa upp vitt skilda beteenden samt för att passa med mätpunkter för experimentell data. Ofta ligger mätpunkterna utanför en disk, detta på grund av flera anledningar. Några av dessa är att fler processer än rena plasmonexcitationer kan ske då strålen träffar metallen, mätning utanför en partikel minimerar skador på provet från interaktion med elektronstrålen och precisionen för simuleringar är generellt bättre vid mätningar utanför en partikel än innanför [14, 16]. Även några kartläggningar av EELS har genomförts, vilket definieras i 3.3, för att studera hur förlusterna var fördelade över proverna även utanför de utvalda mätpunkterna.

Laddningsfördelningarna som fås av simuleringarna är komplexvärda på grund av den fouriertransform som sker vid beräkning av EELS. De används för att studera vilka moder som orsakar förlustsannolikhetstoppar. Real- och imaginärdelen av laddningen uppvisar samma moder och därför har det för detta arbete ingen avgörande betydelse vilken som används. Den största skillnaden mellan real- och imaginärdel är att realdelen har ett fasskifte vid resonansfrekvenserna, det vill säga på topparna i EELS-kurvorna, vilket gör att laddningen jämnas ut precis vid den energin [18]. Att realdelen ändå har valts att presenteras beror på att den tydligast visat interaktionen mellan olika moder vid oligomerer. På grund av fasskiftet presenteras laddningsfördelningen för en energi strax innan (eller i

vissa fall strax efter) det maximala värdet men viktigt att notera är att hela toppen motsvarar samma mod.

För laddningsfördelningarna valdes i arbetet att visa laddningen för den sida som är mot substratet istället för den sida som är mot vakuum. Oftast visar de båda sidorna identiska laddningsfördelningar men vissa mindre skillnader kan förekomma på grund de två sidornas olika dielektriska omgivningarna. Skillnaden är dock så liten att det inte påverkar resultatet i rapporten. Anledningen till att just undersidan valdes var för att vara konsekvent så att inte sidorna blandades under arbetets gång.

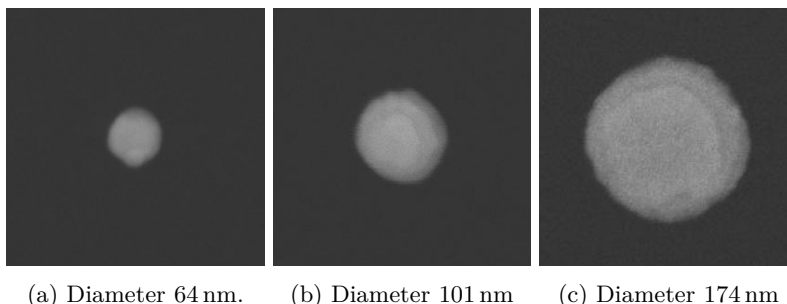
4 Resultat

Resultatet presenteras i första hand med hjälp av EELS-grafer för utvalda mätpunkter samt kartläggning över laddningsfördelning för utvalda energier för motsvarande mätpunkt. Om ingen laddningsfördelning ritats ut följer data ett mönster som uppmärksammas i figurtexten eller så uppkommer toppen som en följd av variationer i den dielektriska funktionen och inte av en mod. I samtliga laddningsfördelningar är det laddningens realdel som ritas ut. Notera att färgskalan för laddningsfördelningen endast visar tecken på laddningen och ger ingen information om intensitet.

Experimentell data och simuleringar presenteras parallellt i samma figur för att underlätta jämförelse. Genomgående används heldragna linjer för data från simuleringar och prickad linje för experimentell data. Eftersom experiment inte ger någon absolut förlustsannolikhet utan endast en relativ sannolikhet presenteras all data för denna storhet i en godtycklig skala där experimentell data har skalats för att bli jämförbar med simulerade data. Det bör noteras att de relativa skillnaderna i förlustsannolikhet hos simuleringarna på intet sätt har skalats och av denna anledning går att jämföra med varandra till skillnad från experimentell data. Detta gäller inom en figur, det vill säga att simulerad data i olika delfigurer men inom samma figur har samma skalning. Generellt gäller att simuleringarna visar att sannolikheten för de energiförluster som observerats ligger i storleksordningen 10^{-3} .

4.1 Monomerer

Resultatet för hur olika parametrar påverkar EELS för en monomer presenteras under separata underrubriker där även experimentell data inkluderas i de fall det finns att tillgå. I Figur 10 kan tre SEM-bilder ses för monomerer med olika diametrar.



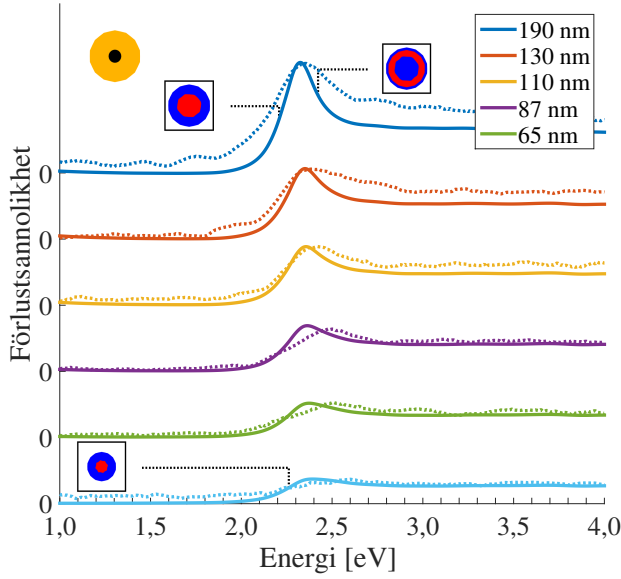
Figur 10: SEM-bilder av monomerer med varierande diameter. Monomererna består av diskar av guld och bilden är producerad med hjälp av in-lens-detektorn på mikroskopet. Bilderna visar att diskarna är förhållandevis cirkulära, men att det ändå finns viss oregelbundenhet i formen. Se 3.1 för en mer ingående beskrivning av diskarna.

4.1.1 Diameterns inverkan på monomerens respons

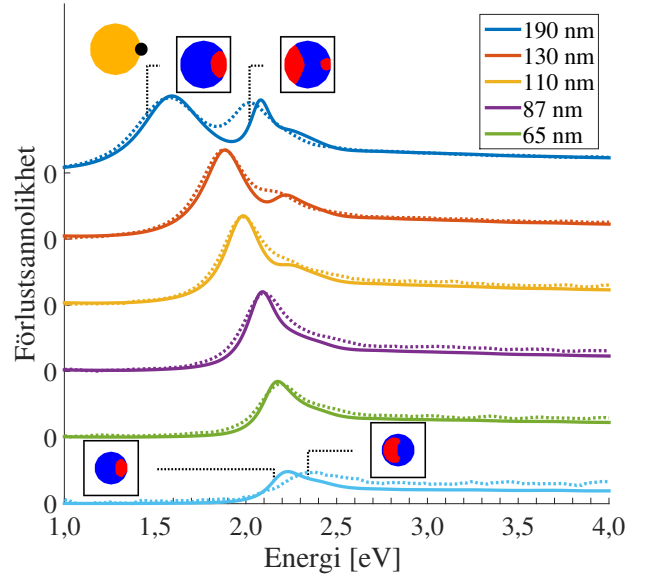
Både experimentell och simulerad data påvisar att en monomers diameter påverkar både amplituden och energin för förlustsannolikhetstopparna i EELS-graferna, se Figur 11 och 12. Påverkan är som

störst vid mät punkt utanför disken, se Figur 12b, och för denna mät punkt syns tydligt att topparna skiftas mot lägre energier för större diametrar. En ny topp kan ses framträda vid högre energi för stora diametrar. Laddningsfördelningen visar att lågenergitoppen motsvarar en dipol medan högenergitoppen motsvarar en kvadrupol, jämför med (1,1) respektive (2,1) i Figur 5.

Ur Figur 11 och 12 framgår att toppens position påverkas mindre vid mätning mitt på en disk än för mät punkt precis utanför disken. Större diametrar medför framförallt högre toppar vid mät punkt mitt på disken. Vad som framgår är dock att simulering och experiment uppvisar tydlig skillnad då diametern ändras, se Figur 12a. Laddningsfördelningen vid mätning i mitten av disken visar på en radiellt symmetrisk mod, jämför med (0,1) i Figur 5.

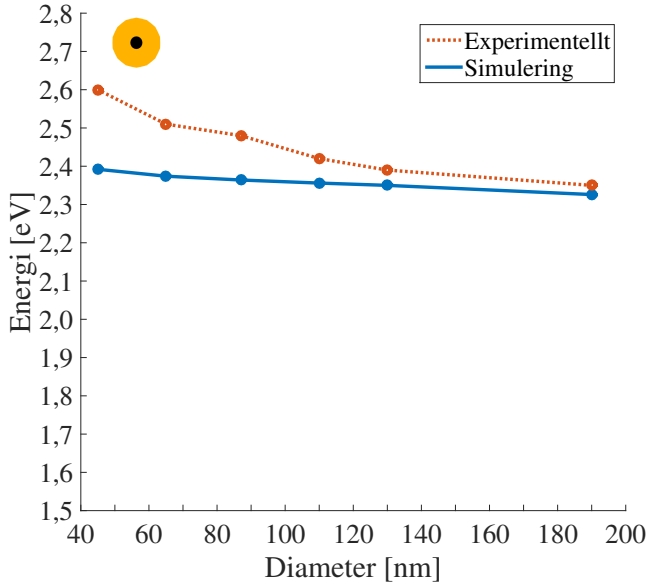


(a) Mät punkt mitt i disken.

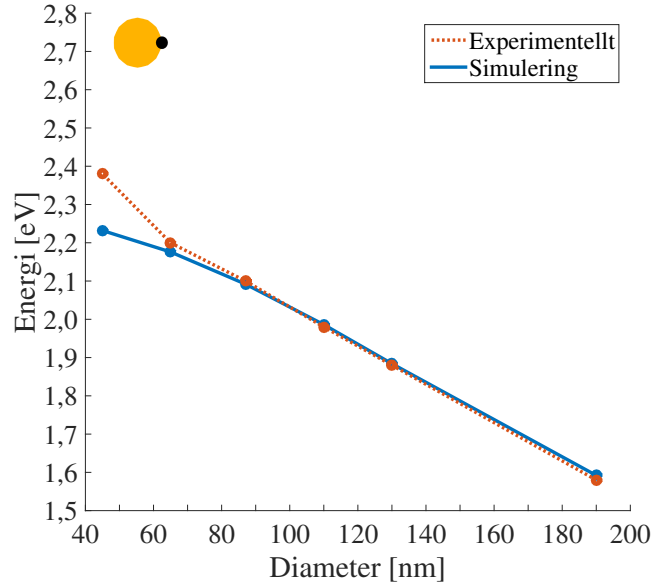


(b) Mät punkt strax utanför disken.

Figur 11: Simulering (heldragen linje) och experimentell data (punktad linje) för diameterns påverkan på en monomers EELS för två mät punkter (punkterna visas i övre vänstra hörnet i respektive delfigur). För strukturens övriga parametrar se 3.4.1. Simulerad laddningsfördelning visas för utvalda energier med rött för positiv laddning och blått för negativ laddning (där rött är den ljusare i gråskala). Förlust sannolikheten visas i godtycklig skala men är normerad på så sätt att de olika simuleringarna kan jämföras med varandra. I delfigur (a) kan ses att simuleringen stämmer förhållandevis väl med experiment men att topparnas energi skiljer något. Experiment visar en större påverkan av diametern genom att energi för toppen sänks mer för större diametrar än vad simulering förutspår. I delfigur (b) ses god överensstämmelse mellan simulering och experiment förutom för positionen av två toppar. I delfiguren syns en tydlig påverkan av diametern genom att energin för toppen sänks. Dessutom framträder en ny topp för den största diametern.



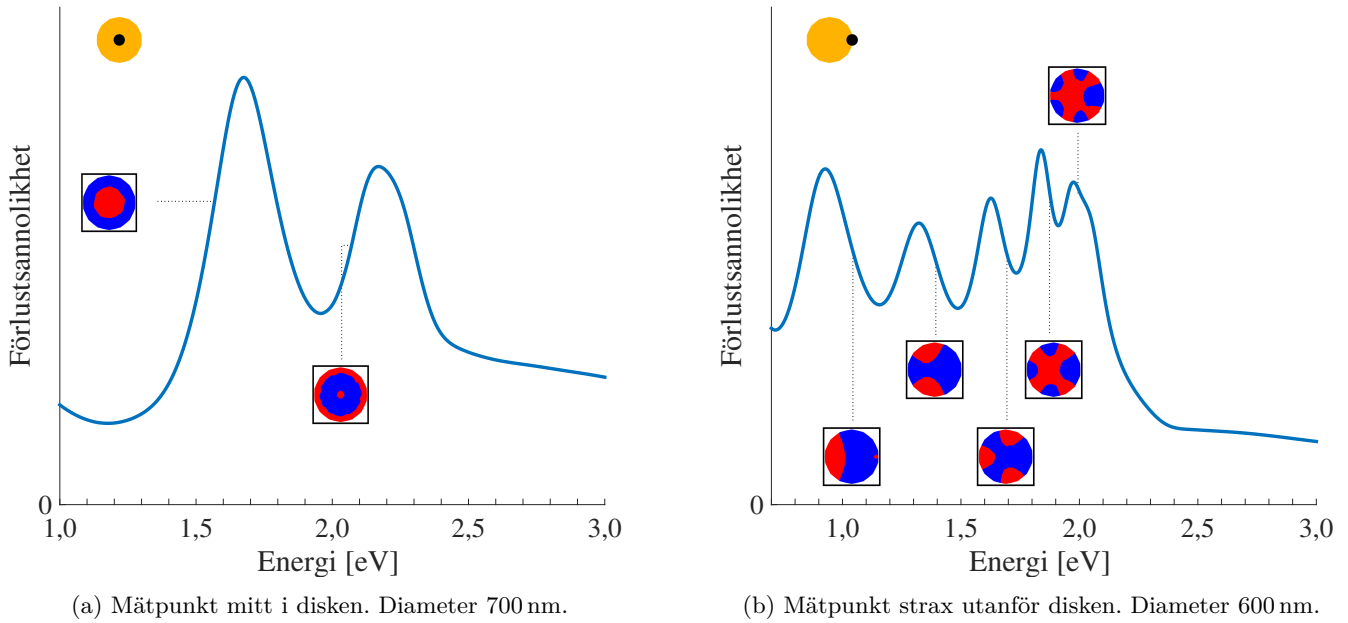
(a) Mät punkt mitt i disken.



(b) Mät punkt strax utanför disken, se infälld bild.

Figur 12: Jämförelse mellan simulering (heldragen linje) och experiment (punktad linje) av diameters påverkan på toppens position i en monomers EELS (se Figur 11 för spektrumet). För strukturens övriga parametrar se 3.4.1. Ur graferna framgår att samtliga simulerade toppar ligger inom 0,25 eV från experimentellt framtagen data. Tydligt är att överensstämmelsen är bättre vid kanten av monomeren än i mitten av den samt att överensstämmelsen är bättre vid större diametrar. Det framgår även att diametern har större påverkan för mätpunkten utanför disken samt att energin för toppen i denna mätpunkt är genomgående lägre än för punkten i mitten av disken vid samma diameter.

Då diametern för en monomer ökar till betydligt större diametrar än de som undersöks i Figur 11 uppkommer fler toppar som, utifrån observerade laddningsfördelningar, antas bero på högre ordningens moder, se Figur 13. En andra ordningens radiellt symmetriska mod ses framträda för en diameter på 700 nm vid mätpunkt mitt i disken medan det för mätpunkt utanför en disk med diameter 600 nm framträder flera högre ordningens moder. Utöver den vanliga dipolen framträder även en kvadrupol, hexapol, oktapol samt dekapol. Jämför uppkomna moder med Figur 5.

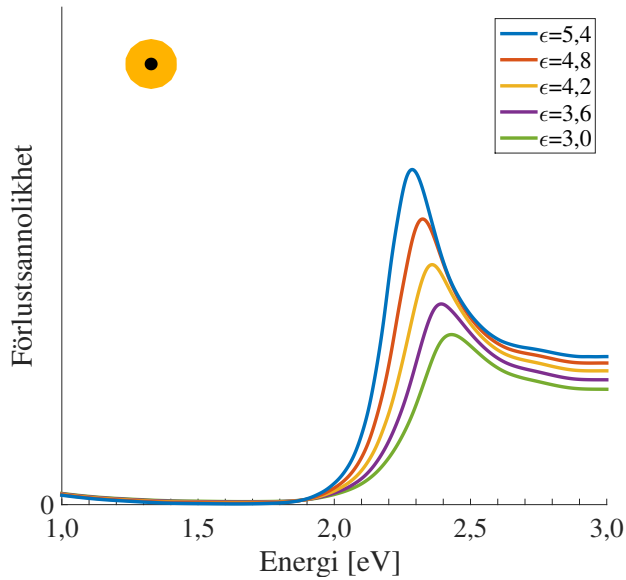


Figur 13: Simulering av EELS samt laddningsfördelningar för större monomerer för två mätpunkter (punkterna visas i övre vänstra hörnet i respektive delfigur). I delfigur (a) med diameter 700 nm och i delfigur (b) 600 nm. Anledningen till att olika diametrar används i de båda figurerna är att graferna ansågs bli tydligast vid dessa diametrar. För strukturens övriga parametrar se 3.4.1. Laddningsfördelningen visas för utvalda energier med rött för positiv laddning och blått för negativ laddning (där rött är den ljusare i gråskala). Tydligt framkommer att stora diametrar bidrar till att fler moder är möjliga, vilket i sin tur ger upphov till komplicerade laddningsfördelningar. I delfigur (a) kan första och andra ordningens radiellt symmetriska mod ses. I delfigur (b) ses en dipol, kvadrupol, hexapol, oktapol samt dekapol. Vid jämförelse med Figur 11 kan ses att energin för de lägsta moderna har sänkts. Till skillnad från övriga bilder visas laddningsfördelningen i (b) på den högra sidan av toppen som en följd av att moderna var tydligare där. Noteras bör att samma mod men med annan fas, det vill säga annat tecken på laddningen, kan ses på andra sidan toppen.

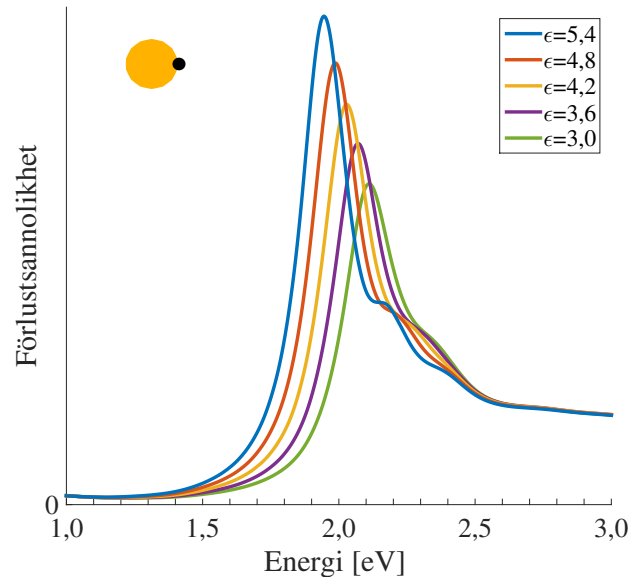
4.1.2 Substratets inverkan på monomerens respons

Substratets egenskaper har inte kunnat varieras experimentellt, varför dess dielektriska konstants och tjockleks påverkan på EELS endast har undersökts med hjälp av simuleringar. I Figur 14 respektive 15 visas inverkan från den dielektriska konstanten i intervallet 3,0 – 5,4 respektive substrattjockleken i intervallet 10 – 50 nm för de två mätpunkter som används, mitt i disken samt strax utanför.

Den dielektriska konstanten för substratet visar sig påverka både amplitud och energi för förlustsannolikheten, men lämnar dess generella beteende i stort sett opåverkat, se Figur 14. Ett skifte mot lägre energier samt större amplitud sker för högre värde på konstanten. Energin för toppen ses påverkas något mer för mätpunkten utanför disken. Där sker ett skifte på 0,08 eV för en ändring mellan $\epsilon = 3,6$ och $\epsilon = 4,8$.



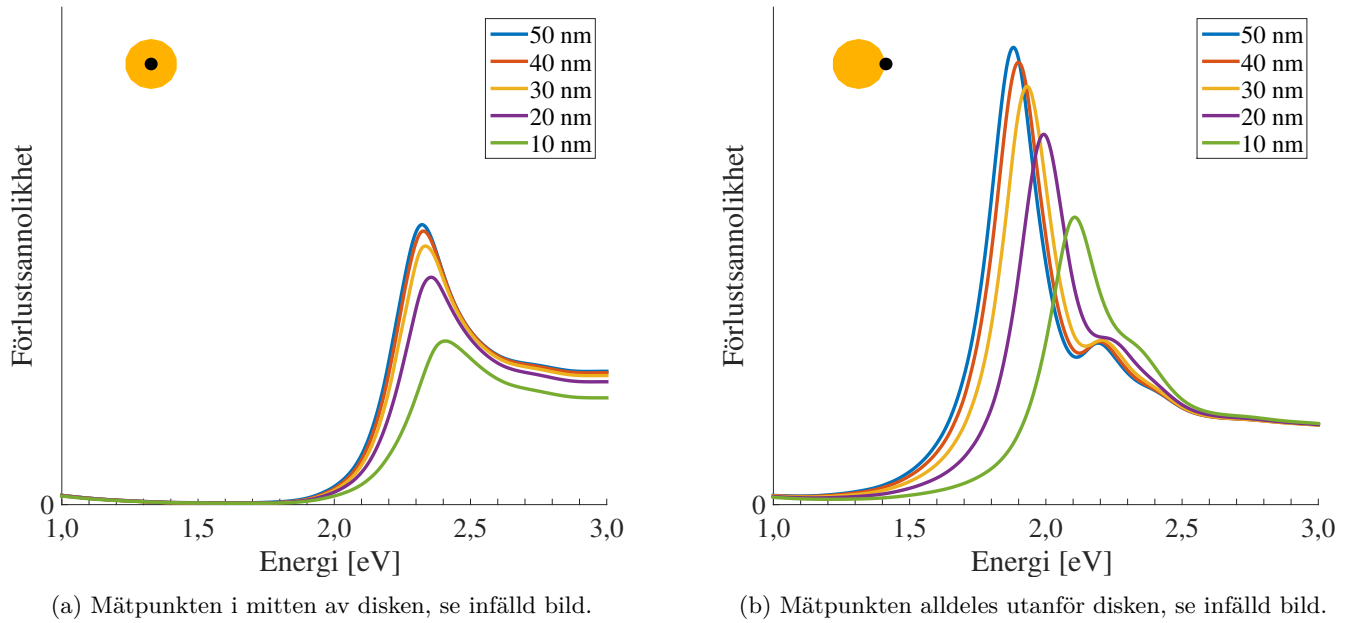
(a) Mät punkt i mitten av disken, se infälld bild.



(b) Mät punkt strax utanför disken, se infälld bild.

Figur 14: Simulering av hur substratets dielektriska konstant påverkar EELS för en monomer, vid två olika mätpunkter (punkterna visas i övre vänstra hörnet i respektive delfigur). För övriga parametrar se 3.4.1. Här kan ses att energin för toppen sänks samtidigt som amplituden ökar för ett högre värde på den dielektriska konstanten. Toppens skifte i intervallet mellan $\epsilon = 3,6$ och $\epsilon = 4,8$ ses vara $0,07$ eV i (a) och $0,08$ eV i (b). I (b) kan dessutom ses att en skuldra växer fram då värdet på konstanten ökas, vilken kommer från en begynnande kvadrupol.

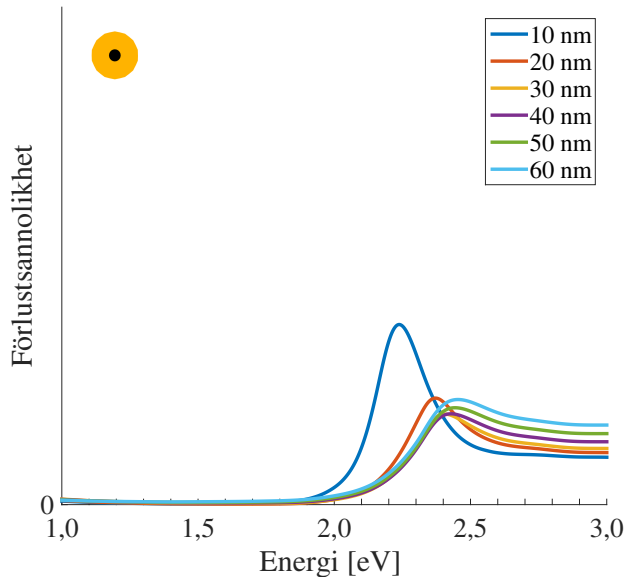
Simuleringarna för olika substrattjocklekar påvisar en liknande påverkan som för den dielektriska konstanten. Toppen flyttas till lägre energi för tjockare substrat och ökar i amplitud. Generellt gäller dock att det allmänna beteendet är i stort sett opåverkat, se Figur 15. Det framgår dock att påverkan är större för mätpunkten utanför disken där ett energiskifte på $0,1$ eV mellan 20 och 40 nm kan ses medan det för mätpunkten mitt i disken endast är $0,03$ eV. EELS-kurvorna verkar för båda mätpunkterna konvergera mot ett visst utseende då tjockleken ökas.



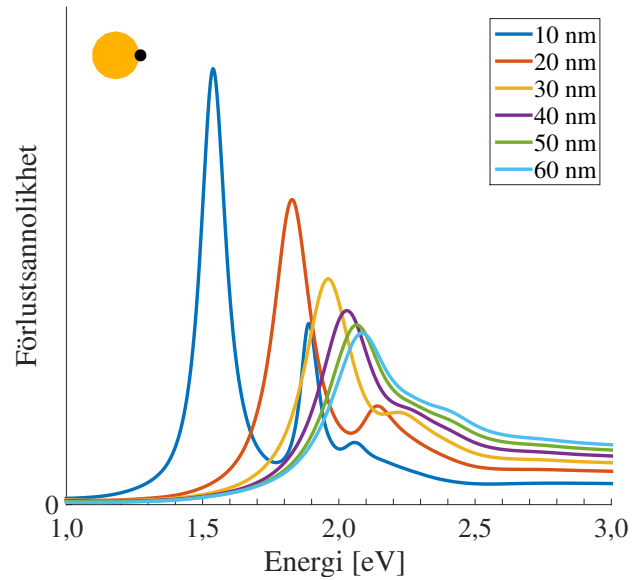
Figur 15: Simulering av hur substrattjockleken påverkar EELS för en monomer vid två olika mät-punkter (punkterna visas i övre vänstra hörnet i respektive delfigur). För övriga parametrar se 3.4.1. Vad som framgår är att energin för topparna minskar samtidigt som amplituden ökar då tjockleken på substratet ökar. För båda mätpunkterna kan vi också se att kurvorna tycks konvergera för ökande tjocklek. Vid jämförelse mellan delfigur (a) och (b) kan vi se att tjocklekens påverkan är större för mätpunkten utanför disken, (b), där skiftet är 0,1 eV mellan 20 och 40 nm medan det är endast 0,03 eV mellan 20 och 40 nm för mätpunkten mitt i disken, (a).

4.1.3 Diskhöjdens inverkan på monomerens respons

Diskhöjdens påverkan har endast undersökts genom simuleringar då ingen experimentell data fanns att tillgå. Tydligt framkommer ur simuleringarna att då diskhöjden sänks under 20 nm ändras beteendet betydligt mer än då höjden ökar, se Figur 16. För höjden 10 nm ses en topp vid klart lägre energi och med betydligt större amplitud för båda mätpunkterna. Dessutom ses en tydlig splittring till två toppar för mätpunkten utanför disken. För högre diskar är trenden för mätpunkt mitt i en disk att toppen gradvis flyttas mot högre energi samt att förlustsannolikheten, som en följd av bulkförlusterna, ökar för samtliga energier vid vilka bulkförluster finns (över ungefär 2,4 eV), se Figur 16a. Det totala skiftet för toppens position vid mätpunkt på disken i intervallet 30-60 nm är inte mer än 0,05 eV. Då elektronstrålen passerar utanför en disk tycks toppen genom att långsamt öka i energi samt sakta minska i förlustsannolikhet konvergera mot ett specifikt utseende. Skillnaden i energi för toppens position mellan 30 och 60 nm är i det här fallet 0,12 eV.



(a) Mätpunkten i mitten av disken, se infälld bild.

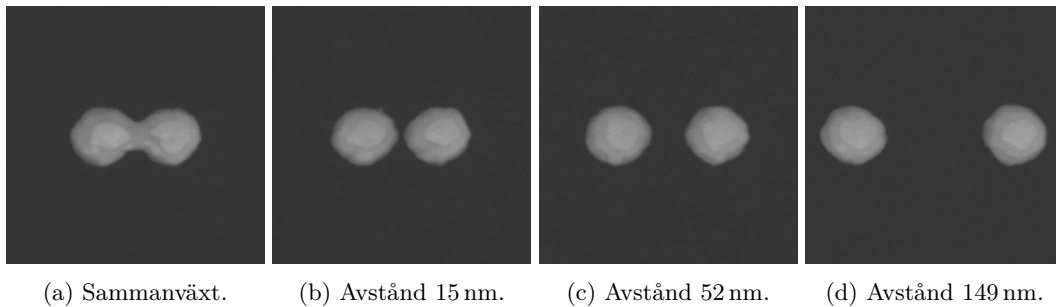


(b) Mätpunkten alldeles utanför disken, se infälld bild.

Figur 16: Simulering av höjdens påverkan på en monomers EELS, vid två olika mätpunkter (punkterna visas i övre vänstra hörnet i respektive delfigur). För övriga parametrar se 3.4.1. Tydligt framgår att låga diskar med en höjd på mindre än 20 nm till beteende skiljer sig kraftigt från högre diskar. I delfigur (a) syns hur topparna gradvis växer efter 30 nm samt förskjuts mot högre energi. Även sannolikheten efter toppen ses öka med större diskhöjd. I delfigur (b) ses graferna konvergera mot en specifik topp kring 2,2 eV vid högre diskar.

4.2 Dimerer

Dimerers plasmoniska egenskaper har undersökts experimentellt för dimerer med en diameter men olika avstånd. Med hjälp av simulering har även olika diametrar och olika avstånd kunnat undersökas, dessutom har egenskaperna för en sammanväxt dimer studerats. SEM-bilder på dimerer med olika avstånd kan ses i Figur 17. I majoriteten av undersökningarna har fyra specifika mätpunkter använts. Hur dessa definieras kan ses i Figur 1.



Figur 17: SEM-bilder av dimerer med diameter på 98 nm och varierande avstånd mellan diskarnas ytterkanter. Dimererna består av diskar av guld och bilden är producerad med hjälp av en in-lens-detektor. Se 3.1 för en mer ingående beskrivning av diskarna.

4.2.1 Diameterns inverkan på dimerens respons

Simuleringarna av diameterns inverkan på EELS för en dimer visar på samma sätt som för monomerer att större diameter skiftar förlustsannolikhetstopparna till lägre energier, att fler toppar kan uppstå samt att påverkan är beroende av mätpunkt, se Figur 18. Laddningsfördelningen för alla mätpunkter utanför diskarna, punkt A, C och D, visar för de minsta diametrarna en kombination av två dipolmoder medan det för större diametrar även uppstår moder där en eller båda diskarna är en kvadrupol. Störst skillnad i EELS för olika diametrar kan ses för punkt C. För denna mätpunkt kan ses ett skifte för den första toppen på 1,1 eV i intervallet 50-200 nm, vilket är betydligt mer än motsvarande skifte på 0,65 eV som kan ses för monomeren.

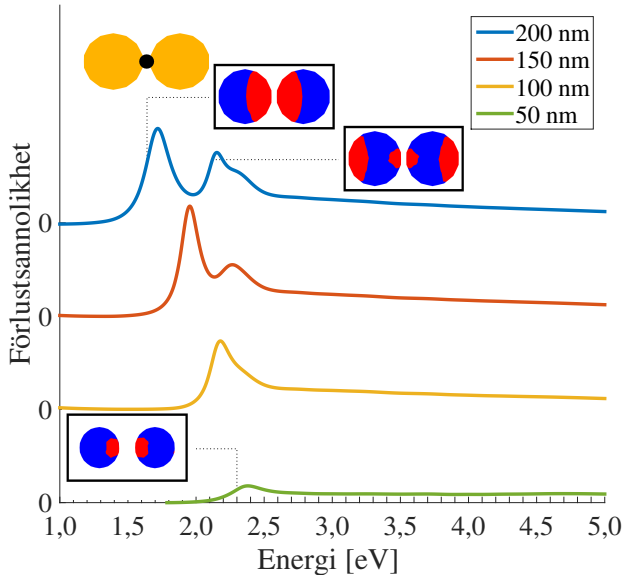
Den radiellt symmetriska moden som uppkommer vid mätpunkt mitt i ena disken, punkt B, ses knappt påverkas av diameterändringen i intervallet (50-200 nm). Däremot kan ses att beteendet för den andra disken påverkas. När diametern ökar framträder nya relativt låga toppar vid lägre energier, se ringar i Figur 18b, där laddningsfördelningen visar på växelverkan mellan en radiellt symmetrisk mod och en dipol- respektive kvadrupolmod. Den större, tydliga toppen motsvarar en förändring av den radiellt symmetriska moden, där ingen större växelverkan sker med den andra disken.

4.2.2 Avståndets inverkan på dimerens respons

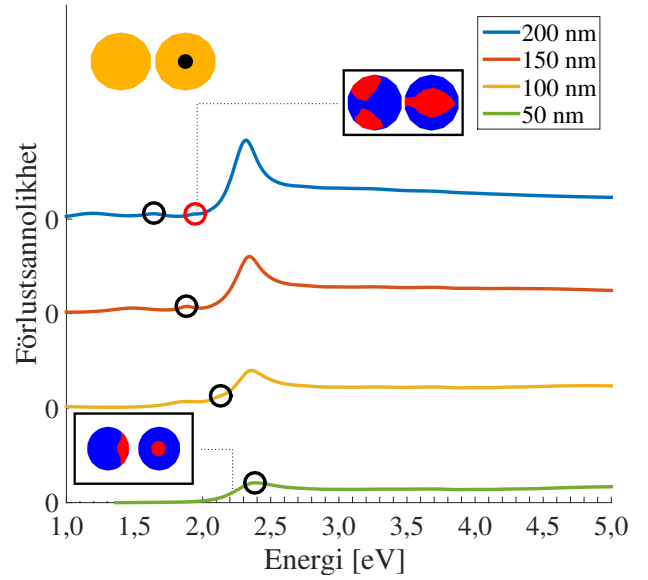
Hur mycket en dimers EELS påverkas av avståndet mellan diskarna är starkt beroende på mätpunkt, se Figur 19. Störst inverkan har avståndet på EELS för mätpunkt C, se Figur 19c. Där ses ett tydligt skifte av dipol-dipolmoden mot lägre energi då avståndet minskas och samtidigt splittras toppen i två. Laddningsfördelningen visar här som väntat att toppen med lägre energi motsvarar en dipol-dipolmod medan den topp som sedan framträder för mindre avstånd motsvarar en laddningsfördelning där disken närmast strålen är en kvadrupol och den andra är en dipol. Simuleringen av EELS visar samma beteende som experiment, men energin för de experimentellt uppmätta topparna är genomgående något lägre.

För de andra två mätpunkterna utanför en disk, punkt A och D, ses inte någon större påverkan av avståndet, se Figur 19a respektive 19d. För mätpunkt A kan ett mycket svagt skifte av toppen mot högre energi för kortare avstånd observeras. Dessutom ses att amplituden ökar något vid mindre avstånd. För mätpunkt D ses däremot ingen nämnvärd förändring av varken energi eller amplitud då kurvorna praktiskt taget är oförändrade. För både mätpunkt A och D stämmer experiment och simulering väl överens. Dock ligger topparna för mätpunkt A vid något lägre energi för experimentell data än för simulerad data. Även för dessa grafer motsvarar topparna en dipol-dipolmod där dipolerna är motriktade varandra men med en riktning som beror på strålens position.

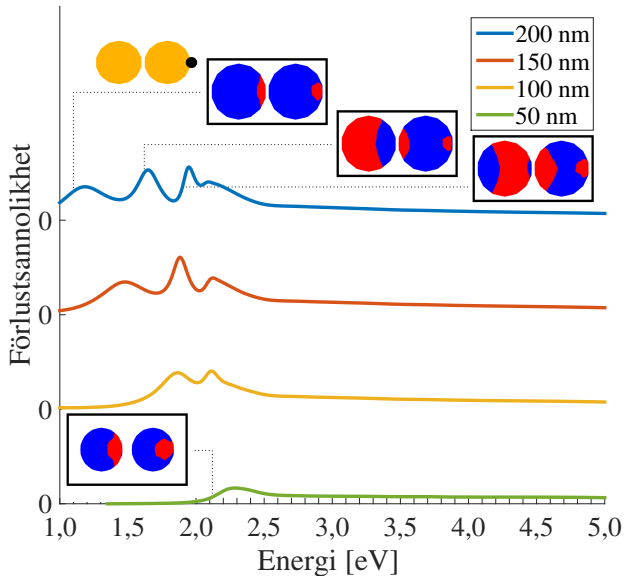
Simulering och experiment visar precis som för en monomer, se Figur 11, sämst överensstämmelse då elektronstrålen träffar mitt i disken, punkt B. Här är experimentell data brusig och toppen ligger generellt vid högre energi än för den simulerade, se Figur 19b. Anmärkningsvärt här är en mycket dålig överensstämmelse för det kortaste avståndet. Där ses en mycket oväntad topp vid en energi som varken förutspås av simulering eller trender från experiment för övriga avstånd. Detta kan dock bero på problem vid mätningen då elektronstrålen gjorde att provet flyttade sig under mätningen. Enligt simuleringen ska avståndet inte ha någon större påverkan på EELS-grafens utseende för denna mätpunkt. Genom simulering av laddningsfördelningen kan emellertid dipol-dipolmoden ses röra sig mot lägre energier som en mycket liten topp. Laddningsfördelningen i mätpunkt B uppvisar samma beteende för dessa två toppar som i fallet då dimerens diameter ändrades, se Figur 18b, båda topparna visar en radiellt symmetrisk mod i kombination med en dipol.



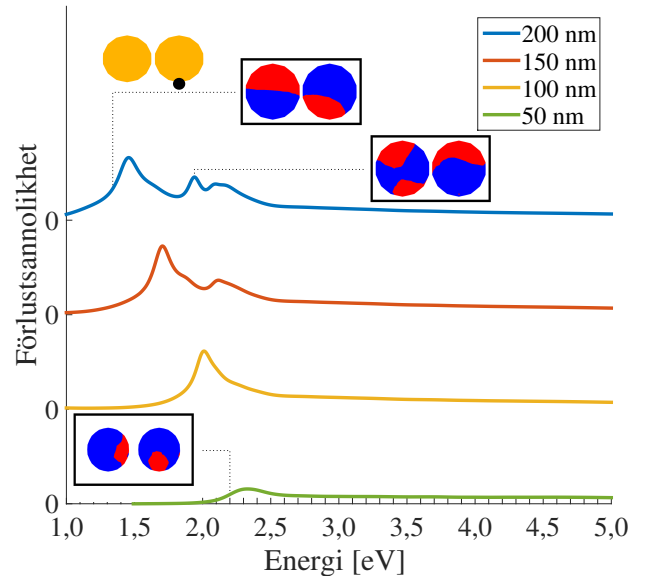
(a) Mät punkt A.



(b) Mät punkt B.

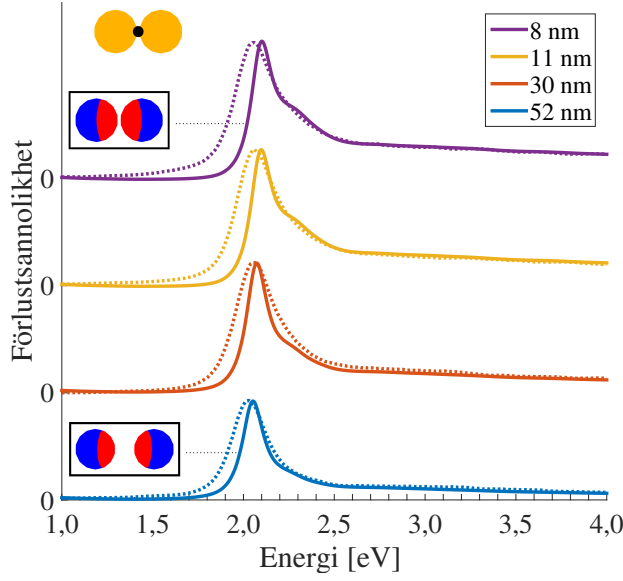


(c) Mät punkt C.

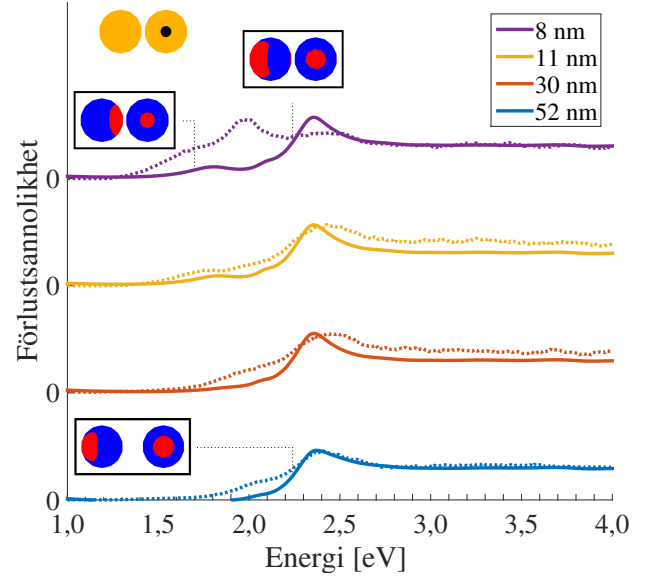


(d) Mät punkt D.

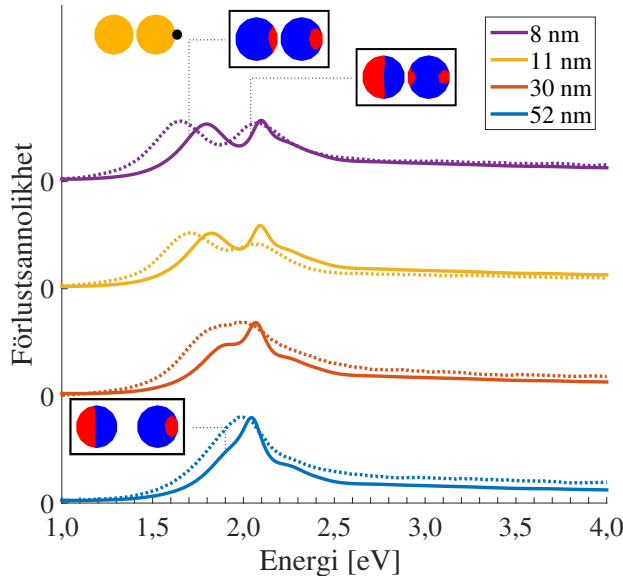
Figur 18: Simulering av diameterns inverkan på en dimers EELS vid fyra mät punkter (punkterna visas i övre vänstra hörnet i respektive delfigur). För strukturens övriga parametrar se 3.4.1. Laddningsfördelningen visas för utvalda energier med rött för positiv laddning och blått för negativ laddning (där rött är den ljusare i gråskala). Samtliga grafer är normerade på samma sätt och deras relativa amplitud kan således jämföras med varandra. Vad som tydligt framkommer ur graferna är att förlustsannolikheten sker vid lägre energier vid större diametrar. Dessutom kan ses hur toppen delas i två eller ännu fler toppar för större diametrar. För EELS för mät punkt B framträder för större diametrar två mycket små toppar vid lägre energi, dessa har markerats med svart för dipolmoden för disken som inte träffas av strålen och med rött för kvadrupolmoden.



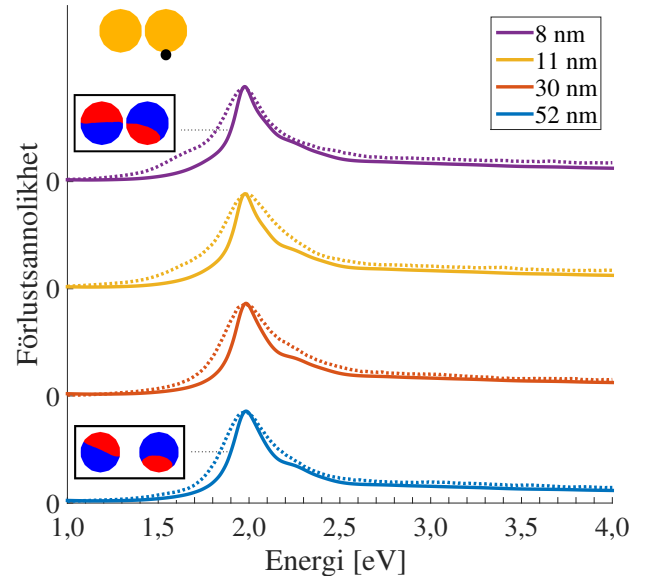
(a) Mät punkt A.



(b) Mät punkt B.



(c) Mät punkt C.

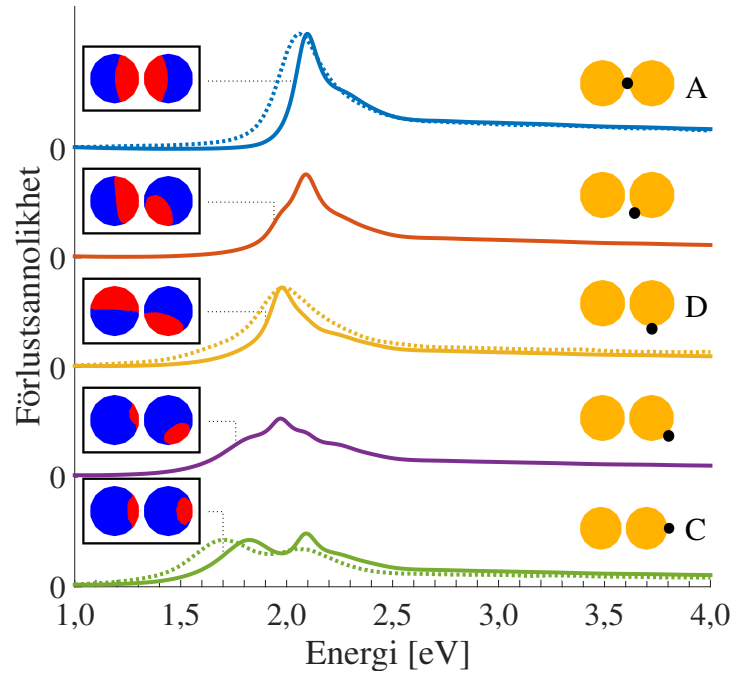


(d) Mät punkt D.

Figur 19: Simulerad (heldragen linje) samt experimentellt (punktad linje) bestämd EELS för en dimer med varierande avstånd mellan diskar vid fyra mätpunkter (punkterna visas i övre vänstra hörnet i respektive delfigur). För strukturens övriga parametrar se 3.4.1. Simulerad laddningsfördelning visas för utvalda energier med rött för positiv laddning och blått för negativ laddning (där rött är den ljusare i gråskala). Förlustsannolikheten visas i godtycklig skala men är normerad på så sätt att de olika simuleringarna kan jämföras med varandra. Vad som tydligt framgår är att avståndet har störst påverkan för mät punkt C, delfigur (c). Där ses ett tydligt skifte av toppens position mot en lägre energi för kortare avstånd samtidigt som en ny topp framträder. För övriga mätpunkter ses ingen större påverkan av avståndet men i delfigur (b) kan en mycket låg dipol-dipol-topp ses förflytta sig mot lägre energier när avståndet minskar. Generellt kan en god överensstämmelse observeras förutom den slående skillnaden för det kortaste avståndet i delfigur (b), detta kan dock förklaras med problem vid mätningen. I övrigt ses att de experimentella topparna i delfigur (c) ligger något lägre än de simulerade.

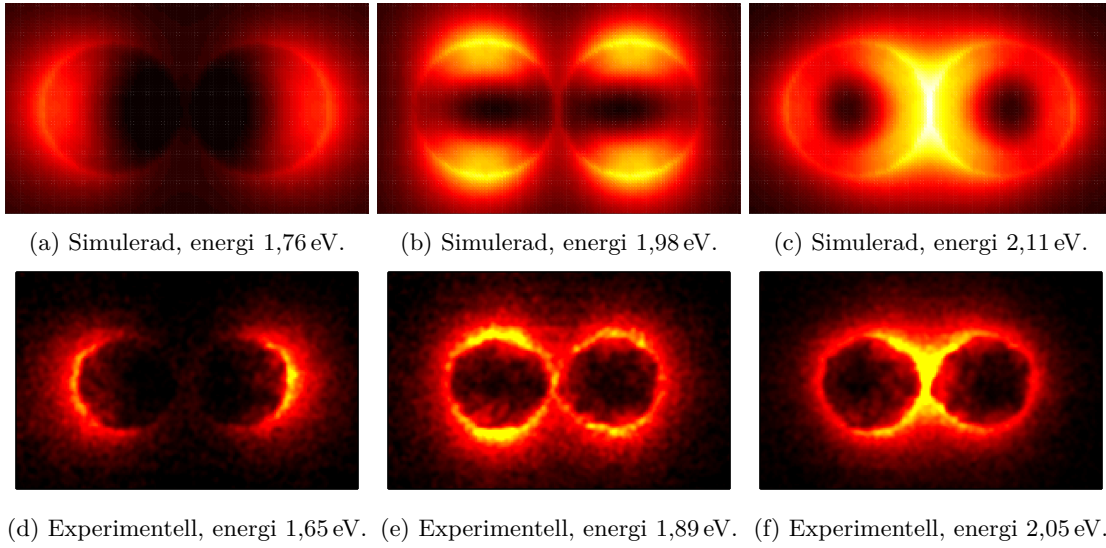
4.2.3 Mätningar runt en dimer

Hur EELS ändras då mätning sker för olika punkter runt en av diskarna kan ses i Figur 20. Där kan ses att då mätpunkten flyttas från mätpunkt A i en cirkel runt disken till punkt C så flyttas toppen i EELS mot lägre energier. Laddningsfördelningen för alla mätpunkter är två dipoler och det ses tydligt hur riktningen för dipolen för disken närmast strålen följer strålens placering. Dipolen för den andra disken ses tydligt ställa in sig efter den första dipolen för mätpunkt C till D för att sedan börja påverkas direkt av elektronstrålen och till slut vid mätpunkt A endast följa elektronstrålen så att de områden med positiv laddning på de två diskarna är riktade mot varandra.



Figur 20: Simulering (heldragen linje) av en dimers EELS för mätpunkter runt en av diskarna (se de infällda bilderna) samt experimentell data (punktad linje) för punkter där sådan finns. Diskarnas diameter är 105 nm och avståndet mellan dem är 11 nm, för strukturens övriga parametrar se 3.4.1. Även simulerad laddningsfördelning visas för utvalda energier med rött för positiv laddning och blått för negativ laddning (där rött är den ljusare i gråskala). I laddningsfördelningarna kan ses att alla mätpunkter ger upphov till en mod där båda diskarna är dipoler. Riktningen för dipolen närmast strålen kan ses följa denna medan den andra diskens dipol kopplar till förstnämnda dipol. Samtidigt som detta kan vi se att energin för maximum ökar då strålen går mot mitten av strukturen.

Hur EELS varierar över en dimer för utvalda energier för både simulering och experiment kan ses i Figur 21. Jämför förhållandet mellan energi och position för mätpunkten respektive position för förlusternas fördelning i Figur 20 och Figur 21.

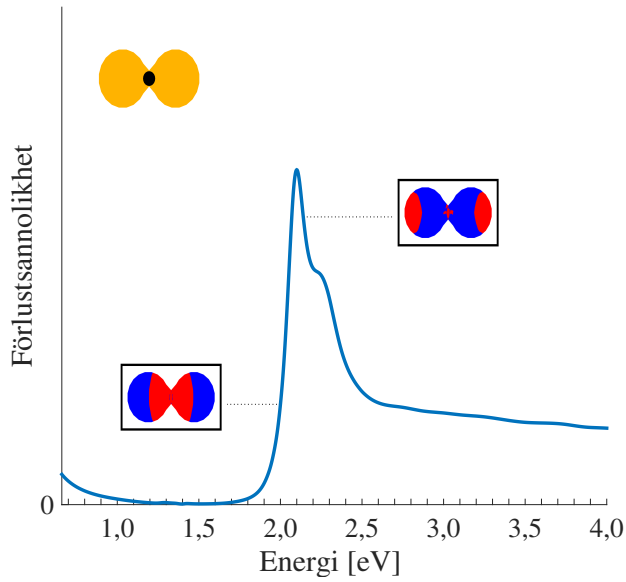


Figur 21: EELS-kartläggning av plasmonförluster för en dimer med 105 nm diameter och 5 nm avstånd mellan diskarna, för övriga parametrar se 3.4.1. Varje delfigur visar hur förlusterna är fördelade vid en given energi, då mätningen skett i ett rutnät över partiklarna. Energierna valdes så att de motsvarar första EELS-toppen för tre olika mätpunkter, både för simulering och experiment. (a) och (d) är för första EELS-toppen vid mätpunkt A, (b) och (e) för toppen vid mätpunkt C, (c) och (f) är toppen vid mätpunkt D. Den övre raden visar simulerad data medan den undre visar experimentell data. Simuleringsdata och experimentell data använder samma färgskala och kan därför jämföras med varandra. Färgskalan är att svart innebär inga förluster, sedan kommer rött, därefter gult och maximal sannolikhetsförlust fås vid vitt. Observera likheten i fördelningen samt skillnaden i energi på ungefär 0,1 eV mellan simulerad och experimentell data.

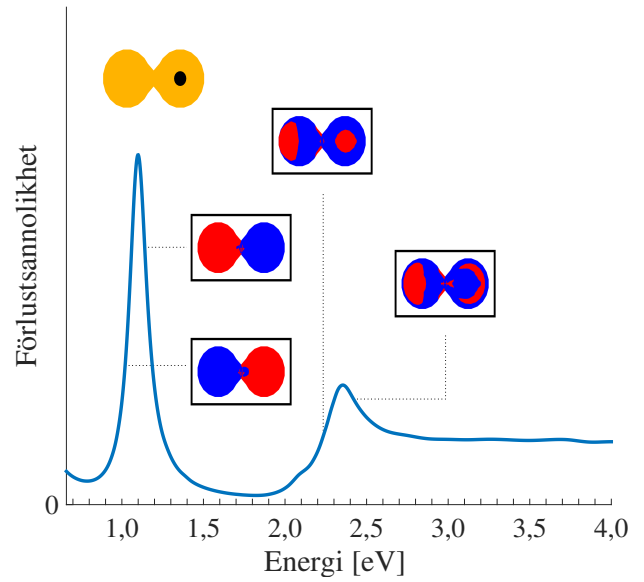
4.2.4 Sammanväxta dimerer

En sammanväxt dimers EELS-kurvor, för vilket simuleringar kan ses i Figur 22, kan primärt jämföras med EELS för dimerer med mycket kort avstånd mellan diskarna, vilka kan ses i Figur 19.

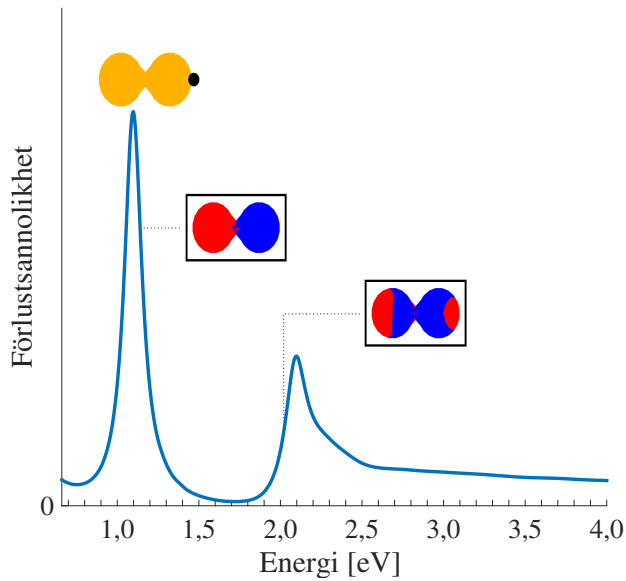
För en sammanväxt dimer uppstår på samma sätt som för en separerad dimer olika multipolmoder. Först olika dipolmoder och sedan kvadrupolmoder, vilket kan ses i Figur 22a som en skuldra på förlustsannolikhetsstoppen. Den fysiska kopplingen mellan diskarna gör att det ofta gäller att laddning är identisk på båda sidor av bryggan, vilket gör att de enskilda diskarna kan ses som motriktade dipoler. Då mätpunkten ligger närmare den ena disken, i punkt B, C och D, uppstår en ny mod med energin 1,10 eV som saknar motsvarighet för separerade dimerer. Laddningsfördelningen visar på att den ena disken då är positivt laddad och den andra disken är negativt laddad. Detta medför att hela partikeln fungerar som en stor dipol.



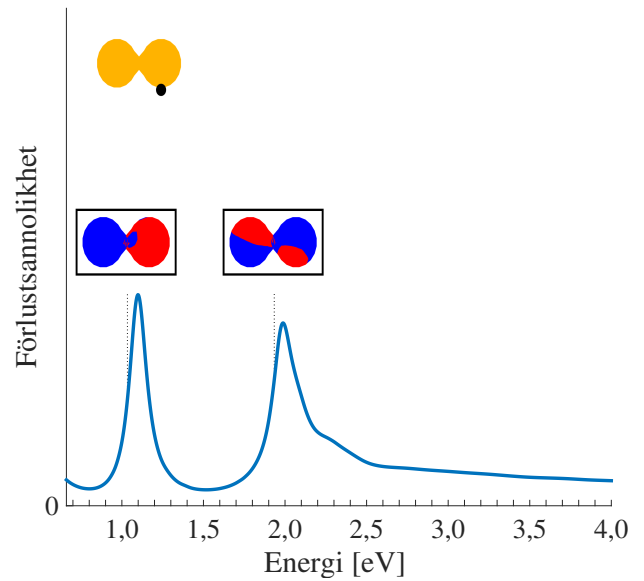
(a) Mät punkt A.



(b) Mät punkt B.



(c) Mät punkt C.

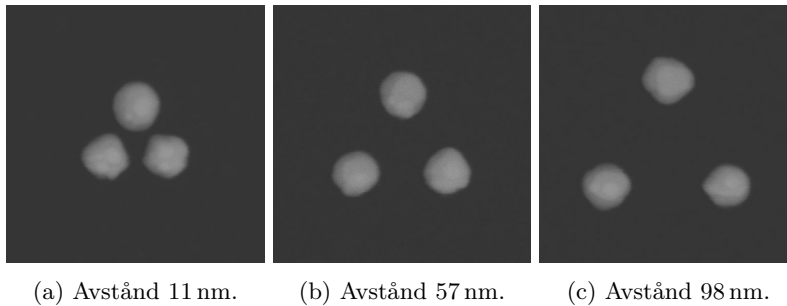


(d) Mät punkt D.

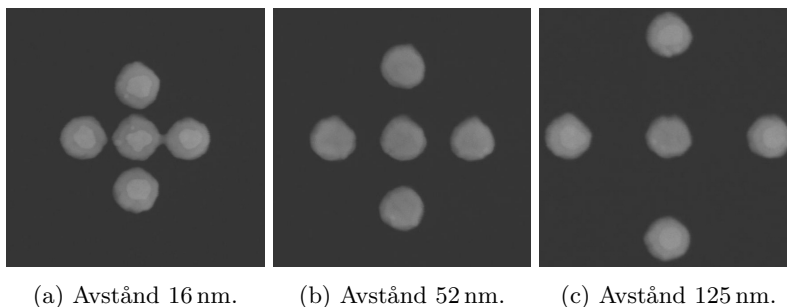
Figur 22: Simulering av EELS samt laddningsfördelning för en sammanväxt dimer vid fyra mätpunkter (punkterna visas i övre vänstra hörnet i respektive delfigur). Diskarnas diameter är 105 nm och längden på bryggan är 11 nm, för strukturens övriga parametrar se 3.4.1. Laddningsfördelning visas för utvalda energier med rött för positiv laddning och blått för negativ laddning (där rött är den ljusare i gråskala). Många likheter med en separerad dimers EELS (19) kan ses, men även den stora skillnaden i förekomsten av ännu en topp vid betydligt lägre energi för alla mätpunkter förutom punkt A. Det kan ses att denna topp motsvarar en mod där hela partikeln (istället för varje disk var för sig) fungerar som en dipol. Vi kan också se att då varje enskild disk är en dipol riktas dessa så att laddningen närmast bryggan är lika.

4.3 Oligomerer

Strukturer med tre respektive fem diskar har undersökts mycket kort med hjälp av simuleringar. Fokus har i dessa undersökningar legat på att visa några exempel på hur EELS och laddningsfördelningar för dessa strukturer kan se ut för att kunna jämföra detta med de enklare strukturerna. SEM-bilder av trimerer och pentamerer kan ses i Figur 23 respektive Figur 24 för olika avstånd mellan diskarna.



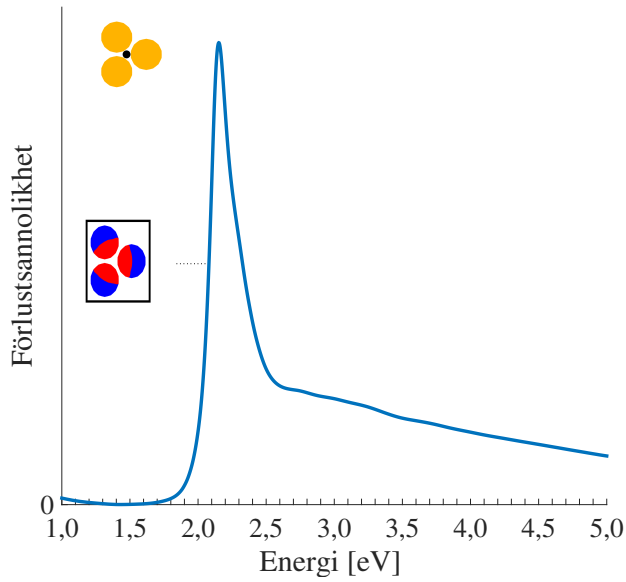
Figur 23: SEM-bilder av trimerer med diameter på 52 nm och varierande avstånd. Trimererna består av diskar av guld och bilden är producerad med hjälp av in-lens-detektorn på mikroskopet. Se 3.1 för en mer ingående beskrivning av diskarna.



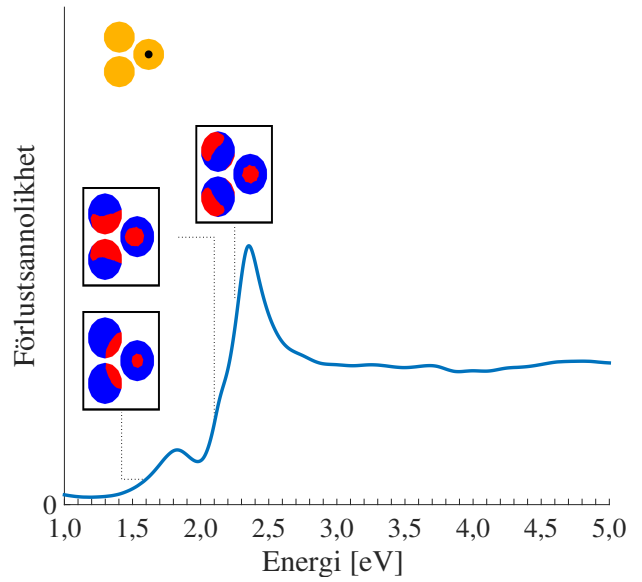
Figur 24: SEM-bilder av pentamerer med diameter på 97 nm och varierande avstånd. Pentamererna består av diskar av guld och bilden är producerad med hjälp av in-lens-detektorn på mikroskopet. Se 3.1 för en mer ingående beskrivning av diskarna.

Då diskantalet ökar visar simulering av EELS samt laddningsfördelning att moderna fortfarande i huvudsak består av kombinationer av de moder som uppstod för monomerer. Kopplingen mellan diskarna kan dock ge upphov till relativt komplicerade beteenden. Resultatet av simuleringarna för fyra olika mätpunkter kan ses i Figur 25 för trimerer samt Figur 26 för pentamerer.

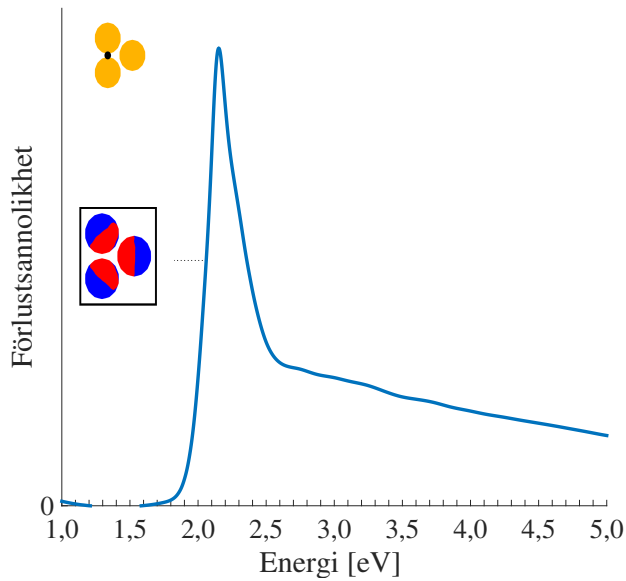
För trimererna har simuleringar gjorts för tre mätpunkter på olika ställen utanför en disk och för en punkt i mitten av en disk, se Figur 25. I figuren ses att för trimerer, på samma sätt som för monomerer och dimerer, består laddningsfördelningen i första hand av radiellt symmetriska moder i de fall strålen träffar mitt i en disk och av dipoler i övrigt.



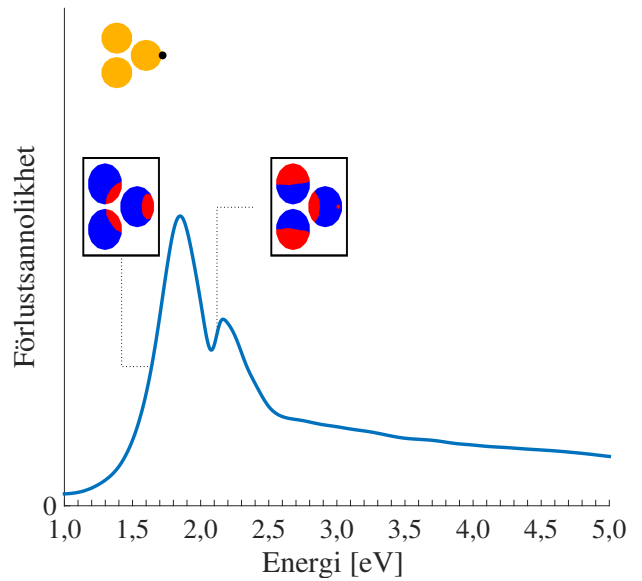
(a) Mät punkt i mitten av strukturen.



(b) Mät punkt i mitten av en disk.

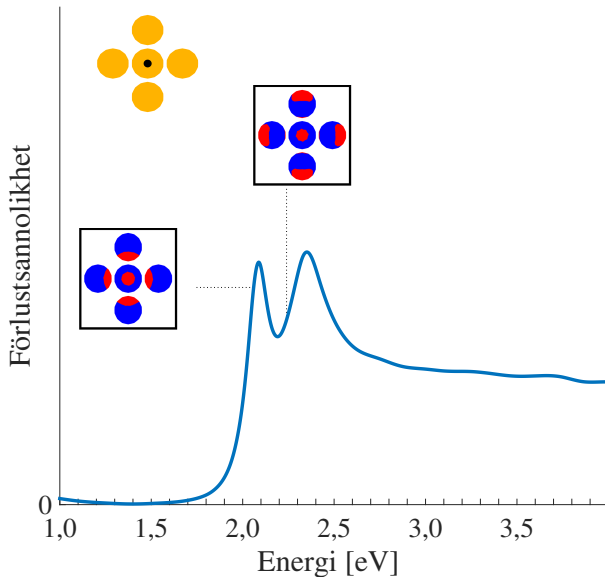


(c) Mät punkt mellan två diskar.

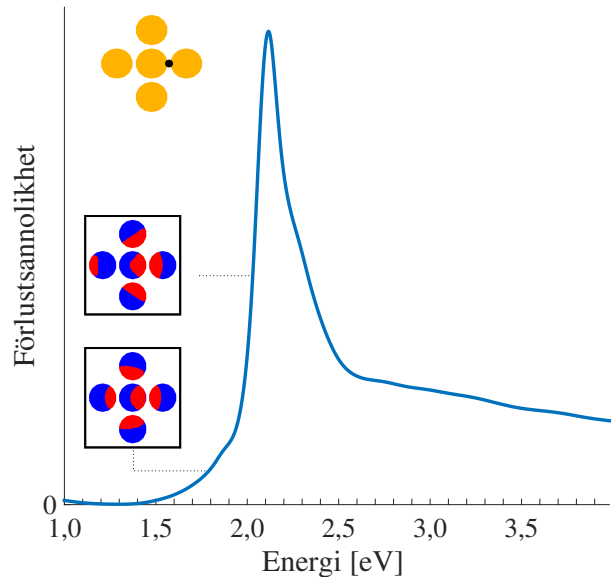


(d) Mät punkt strax utanför strukturen.

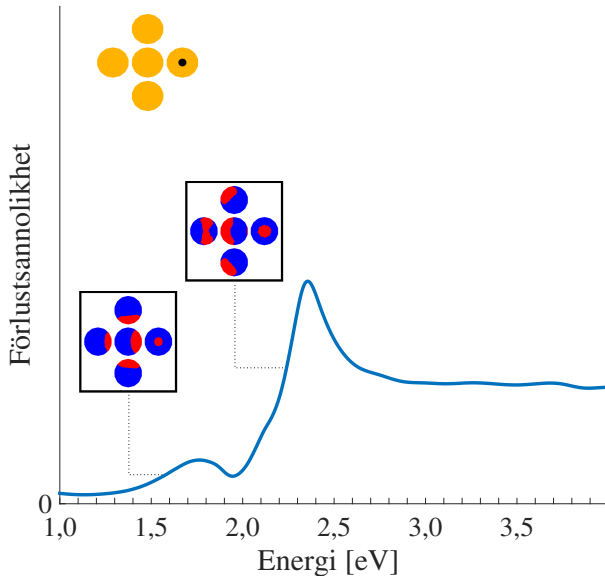
Figur 25: Simulering av EELS samt laddningsfördelning för en trimer vid fyra mät punkter (punkterna visas i övre vänstra hörnet i respektive delfigur). Laddningsfördelningen visas för utvalda energier med rött för positiv laddning och blått för negativ laddning (där rött är den ljusare i gråskala). Diskarnas diameter är 105 nm och avståndet mellan två diskar är 11 nm, för strukturens övriga parametrar se 3.4.1. De uppkomna moderna ses vara kombinationer av radiellt symmetriska moder och dipolmoder. I delfigur (a) och (c) ses dipoler riktade emot elektronstrålen liknandes det som ses för dimerer. I delfigur (b) syns liknande dipol-radiell symmetrisk mod interaktion som för dimerer vid mät punkt B. I delfigur (d) syns två förlust sannolikhet stoppar ifrån dipolinteraktion liknandes den för dimerer för mät punkt C.



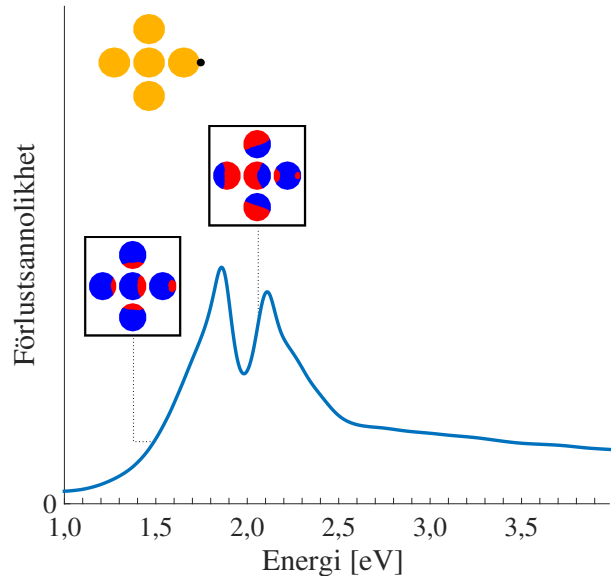
(a) Mät punkt mitt i den centrala disken.



(b) Mät punkt mellan två diskar.



(c) Mät punkt i mitten en yttre disk.



(d) Mät punkt strax utanför strukturen.

Figur 26: Simulering av EELS samt laddningsfördelning för en pentamer vid fyra mätpunkter (punkterna visas i övre vänstra hörnet i respektive delfigur). Laddningsfördelningen visas för utvalda energier med rött för positiv laddning och blått för negativ laddning (där rött är den ljusare i gråskala). De uppkomna moderna ses vara kombinationer av radiellt symmetriska moder och dipolmoder samt i vissa fall kvadrupoler. Kopplingen mellan diskarna ses vara stark och påverkar först och främst riktningen för dipolerna. Det som inte framkommer av figuren är att dipolerna för den andra toppen i delfigur (a) är mycket svaga och de yttre diskarna har en nära nog jämn laddningsfördelning. Diskarnas diameter är 105 nm och avståndet mellan två närliggande diskar är 11 nm. För strukturens övriga parametrar se 3.4.1.

Simuleringar av pentamerers EELS samt laddningsfördelning visas för olika mätpunkter i Figur 26. Där kan ses att laddningsfördelningen för pentamerer i första hand uppvisar kombinationer av radiellt symmetriska moder och multipolmoder för mätpunkter mitt på en disk. På samma sätt som tidigare skapas kombinationer av dipolmoder för alla diskar där strålen träffar utanför en disk, se Figur 26. Dessutom kan kvadrupoler ses uppkomma på samma sätt som för enklare strukturer, till synes vid lägre energi än för monomerer. De olika modernas utseende visar att det kan uppstå en stark koppling mellan diskarna, vilket framförallt påverkar riktningen för dipolerna på ett sätt som inte alltid är intuitivt; detta ses främst för de asymmetriskt valda punkterna, se Figur 26b, 26c och 26d.

5 Diskussion

De hypoteser och förklaringar som presenteras i nedanstående diskussion kommer att bygga på flertalet delresultat och olika approximationer för att motivera erhållna resultat. Av denna anledning behandlas inledningsvis generella avvikelser mellan experimentell och simulerad data i 5.1 samt huvuddragen i mätresultaten och de tolkningar som antas kunna dras av dessa i 5.2. Senare i diskussionen behandlas mer specifika resultat som underbygger de antaganden och hypoteser som tidigare förts fram.

5.1 Simulering och jämförelse med experimentell data

Vid jämförelse mellan experimentell och simulerad EELS ses en god kvalitativ överensstämmelse. I vissa grafer uppkommer visserligen en avvikelse i energi för förlustsannolikhetstoppar på 0,1-0,2 eV, men vid jämförelse med andra arbeten inom området är detta inget ovanligt, se exempelvis Raza et al. [42] och Schmidt et al. [23].

En viktig skillnad mellan detta och andra arbeten är hur valet av parametrar till simuleringarna har gått till. I vissa arbeten används till exempel inte ett uppmätt värde för substratets dielektriska konstant utan detta väljs istället för att få bästa möjliga överensstämmelse med experimentell data, se till exempel Raza et al. [42]. Vi har i detta arbete istället valt att basera den dielektriska konstanten på approximationer av tillgänglig experimentell data, på samma sätt som även övriga parametrar i största möjliga mån valts med experiment som grund. Fokus för simuleringarna har varit att efterlikna de experimentella förutsättningarna så gott som det går utifrån simuleringsprogrammets begränsningar. Detta även om bättre överensstämmelse möjligtvis hade kunnat uppnås genom andra val av parametrar.

Förutom jämförelse mellan simulering och experiment vid några väl valda mätpunkter har EELS undersökts över dimerers hela utsträckning för att studera hur förlusterna är fördelade vid en given energi. Detta kan ses i Figur 21, där skillnaden i vald energi mellan simulering och motsvarande experiment beror på de avvikelser för topparnas energi på 0,1-0,2 eV som nämnts tidigare. Förlusternas fördelning över dimeren visar även den en god överensstämmelse mellan simulering och experiment då EELS-kartläggningen uppvisar samma beteende. Motsvarande undersökning har gjorts för monomerer och även denna uppvisade samma beteende för simulering och experiment. Denna jämförelse presenteras dock inte i rapporten.

En observation som tyder på att vissa numeriska fel i simuleringarna ändå skett är att EELS för de minsta diametrarna (mindre än 50 nm) ibland uppvisat svagt negativa värden vid låga energier, se Figur 11 och 18. Eftersom det handlar om en sannolikhet så är negativa värden något helt ofysikaliskt. Under arbetets gång har problem med negativa värden förkommit ett flertal gånger men problemet har kunnat lösas genom att noggrannheten höjts till följd av konvergenstester. För att undvika dessa problem vid diametrar under 50 nm behövs så höga krav att skoldatorerna inte klarade av det på grund av brist på RAM. Beloppet för de negativa värdena har dock genomgående varit mycket litet i jämförelse med de positiva topparna vilket har gjort att de negativa värdena har approximerats till noll. Negativa värden i simuleringar förekommer även i andra arbeten inom området, se exempelvis Schmidt et al. [23], vilket medför att det inte är förvånande att det inträffar även i detta arbete. Då diametrar mindre än 50 nm utgör en relativt liten del av arbetet har ett visst överseende med de

negativa värdena förekommit, men det är något som bör tas i åtanke vid analys av resultatet för de allra minsta diametrarna.

Det som ansetts viktigast för detta arbete har varit att simuleringarna visat samma trender som experimentell data, vilket den konsekvent har gjort oavsett vilken parameter som ändras. Detta medför att simuleringarna upplevs tillförlitliga och att resultat ifrån simuleringar kan användas för att förklara hur olika parametrar påverkar de plasmoniska egenskaperna. Möjliga förklaringar till de avvikelser från experimentell data som observerats behandlas nedan.

5.1.1 Dielektriska värden

Olika dielektriska värden har en direkt påverkan på plasmonegenskaper, vilket kan ses i villkoren som beskrivs i 2.1.1. Detta medför att approximationer för de dielektriska funktionerna är något som kan orsaka vissa skillnader mellan experimentell och simulerad mätdata. De dielektriska värdena för guld kommer från interpolation av en tabell som ingår i MNPBEM Toolbox som är baserad på Johnson et al. [43]. Denna är framtagen genom experiment på gulfilmer med tjocklekar mellan 34 nm och 46 nm och med en energiupplösning på 0,12 eV. Då de dielektriska värdena inte kommer från mätningar på gulddiskar samt på grund av interpolationen finns därför utrymme för avvikelser från verkligheten.

Den dielektriska funktionen för substratet har dessutom approximerats med en konstant trots att det finns en liten variation i värdet i energiintervallet som undersökts [41]. Hur valet av substratets dielektriska konstant kan ha påverkat resultatet av simuleringar har undersökts och kan ses i Figur 14. Ändringar av konstanten har visat sig kunna förflytta positionen för förlustsannolikhetstoppar med 0,1-0,2 eV givet att konstantens värde varierar förhållandevis mycket. Ett annat val av konstanten skulle därför kunna medföra en bättre överensstämmelse mellan simulerad och experimentell data. Värdet för den dielektriska funktionen för substratet kommer från mätningar på en film med en tjocklek på 600 nm [41] medan substratet i simuleringarna hade en tjocklek på 19 nm. Detta kan vara en orsak till en viss skillnad mellan experiment och simuleringar då materialegenskaper så som dielektrisk konstant är beroende av tjocklek [44]. Då vi inte vet hur ändrad tjocklek påverkar dielektriska värden för kiselnitrid användes dock det bästa funna experimentella.

5.1.2 Modellering av partiklarna

Vid simulering av EELS med MNPBEM Toolbox behövde diskarnas utseende modelleras, vilket gjordes med hjälp av polyedrar bestående av ett antal tusen trianglar. Denna approximation skiljer sig i viss mån ifrån verkligheten, vilket kan ses vid jämförelse av simulerade partiklar i Figur 2 och bilderna tagna med SEM i Figur 10, 17, 23 och 24. De flesta symmetriska utseendena hos diskarna har kunnat approximeras på ett till synes fullgott sätt, men skillnader mellan enskilda diskar har inte tagits hänsyn till vid simuleringar förutom då specifika parameter undersökts. Sådana skillnader kan vara att diskarna avviker lite från cirkulär form, har något olika höjd på olika delar, att diskarna i en oligomer är olika stora eller att avstånden i en oligomer varierar.

En annan viktig parameter som alltid behandlats på samma sätt är partiklarnas avrundning i höjded. Detta gjordes med en hörnprofil baserad på en halvellips, vilket får anses vara en förhållandevis god approximation. Problemet med denna lösning är dock att olika diskdiametrar har betydande skillnader i hur kantprofilen ser ut, vilket emellertid inte kunnat undersökas på grund av brist på experimentell data.

För att undersöka potentiella avvikelser orsakade av partikelmodellering har en rad simuleringar som inte presenteras i denna rapport utförts. Vissa avvikelser undersöktes i form av konvergenstest, för att optimera valet av parametrar (se 3.4.1), medan vissa endast undersöktes för att ge information om hur stor påverkan en ändring av parametern kunde ge. Till exempel undersöktes tidigare nämnda kantprofils modellering grundligt samt minsta antalet hörn som krävdes för att kunna simulera en cirkel. Dessutom undersöktes huruvida diskars ovalitet påverkar resultatet, slutsatsen som kunde dras var att en variation på de båda halvaxlarna på mindre än 10-15% inte bör påverka topparnas energi med mer än 0,1 eV.

En viktig del av diskussionen kring korrekthet i partiklarnas modellering är hur stor variation som finns i de experimentella parametrarna. Då diskhöjd, substrattjocklek och diskarnas kantprofil bara har mätts enstaka gånger så finns inga experimentella belägg för variansen i dessa parametrar. Enligt vår handledare Andrew Yankovich kan det vara rimligt att anta en variation på ± 3 nm för substrattjockleken och ± 5 nm för diskhöjden. En sådan variation skulle medföra en potentiell avvikelse kring 0,1 eV från respektive parameter, vilket kan ses i Figur 15 och 16. En variation för enskilda diskar skulle kunna förklara avvikelser från experimentell data i någon enstaka mät punkt, men detta bör inte ha påverkat de mer genomgående avvikelser som kan ses för vissa mätserier. På grund av att mätning av parametrarna endast skett en gång finns dock en risk att de uppmätta värdena skiljer sig från parametrarnas medelvärde. Detta är något som skulle kunna ge upphov till mer systematiska fel men då överensstämmelsen ändå är så pass bra mellan simulering och experiment finns ingen anledning att misstänka några större fel i de uppmätta värdena.

I allmänhet har det funnits att resultatet är relativt okänsligt för mindre avvikelser i de parametrar som styr partiklarnas modellering. Så trots att dessa kan ha påverkat toppars position något så bör inga felaktiga trender ha uppkommit som resultat av modelleringen och denna bör inte ensamt ha medfört de avvikelser som observerats.

5.1.3 Approximationer för simuleringens beräkningsmetoder

Randelementmetoden, BEM, ger generellt sett god överensstämmelse med experimentell data vid simuleringar av plasmoner [16] och har därför valts som beräkningsmetod i MNPBEM Toolbox. Dock är metoden beräkningstung och varje simulering som utförts i detta arbete tog några timmar upp till någon dag att utföra på förhållandevis moderna persondatorer 2016. Kompromisser i valet av de parametrar som används i BEM fick därför göras mellan noggrannhet och beräkningstid. Även mängden internminne (RAM) utgjorde en begränsning för möjlig noggrannhet, då datafilerna som genererades under simuleringarna ofta översteg RAM:ets storlek på 16 GB.

För att få en lämplig kompromiss genomfördes konvergenstester för varje integrationsparameter, se 3.4. Sådana konvergenstester genomfördes för varje valbar parameter som hade väsentlig påverkan av beräkningstiden och för varje typ av oligomer. Det finns därför visst utrymme för fel ifrån valet av sådana parametrar, men troligen är det inte någon av de dominerande felkällorna då parametrarna ändå har valts så att den maximala avvikelsen i energi är någon hundradel av en elektronvolt.

Simuleringarna stämmer i allmänhet bättre då elektronstrålen passerar utanför en disk än då den passerar genom en disk (se exempelvis Figur 11a eller 19b). En möjlig förklaring till detta är att några av de approximationer som görs i MNPBEM Toolbox fungerar bättre då strålen passerar utanför metallen. I simuleringarna antas att elektronstrålen endast påverkas av plasmonexcitationer samt att den färdas med konstant hastighet i en rak bana, vilket inte helt överensstämmer med verkligheten då strålen passerar genom ett tjockt prov [14]. I en verklig partikel påverkas strålen av fler saker än plasmonexcitationer, bland annat kan elektroner spridas mot atomkärnor vilket gör att elektronstrålen kan ändra både riktning och hastighet något. Sådana faktorer har mindre påverkan då elektronstrålen passerar utanför provet då omgivningen är vakuum.

5.2 Generella trender

Av de resultat som erhållits finns indikationer på vissa generella beteenden hos partikelsystem som anses värda att diskuteras var för sig. Tillsammans utgör de en grund för det som kommer att diskuteras om specifika simuleringar.

5.2.1 Cirkulära membranmoder

I tidigare publikationer där både simulering och experiment använts för att undersöka plasmoner i nanodiskar, se exempelvis Reisecker [18] eller Schmidt et al. [23], har det påvisats att excitationsmoder för lokaliserade ytplasmoner till stor del kan ses som radiellt symmetriska moder samt multipolmoder.

För att matematiskt beskriva moderna används den cylindriska symmetrin för att approximera laddningsfördelningarna med en radiell funktion multiplicerat med den vinkelberoende funktionen $e^{\pm im\theta}$, där talet m kan användas för att klassificera antalet poler ($m = 0$ för en monopol, $m = 1$ för en dipol, $m = 2$ för en kvadrupol och så vidare) [45]. Den radiella funktionen brukar i dessa arbeten klassificeras på ett liknande sätt, där ett tal n används för att beskriva antalet teckenväxlingar i radiell led [23]. De olika n - och m -talen kan i sin tur användas för att förklara egenskaper för olika moder.

För att sammanföra påverkan från n och m i en enda funktion väljs i detta arbete att ta observationerna ett steg längre och approximera de uppkomna moderna tvådimensionellt så som snarlika membranvibrationer i cylindrisk geometri. Detta gör att moderna sedda rakt ovanifrån eller underifrån approximeras av Besselfunktioner multiplicerade med en cosinusfunktion, $J_m(\frac{\alpha_{m,n}}{R}r) \cos(m\theta)$, där parametern $\alpha_{m,n}$ är ett nollställe till derivatan vid randen för motsvarande Besselfunktion och R är diskens radie. En teoretisk grund bakom funktionen $J_m(\frac{\alpha_{m,n}}{R}r) \cos(m\theta)$ och varför den kan dyka upp vid cirkulär symmetri tas upp i 2.1.3. Observera att talet n i denna rapport inte beskriver antalet teckenväxlingar vid användandet av Besselfunktioner så som i andra arbeten utan istället beskriver vilken rot till derivatans nollställe som $\alpha_{m,n}$ motsvarar för en given Besselfunktion. Detta gör att beteckningar av moder kan skilja mellan denna och andra rapporter.

Anledningen till att $\alpha_{m,n}$ väljs som ett nollställe till derivatan bygger primärt på överensstämmelse med mätdata, men ett teoretiskt argument för randvillkoret kan också fås om substratet försummas. Ovansidan bör då bete sig på samma sätt som undersidan och det är på så sätt rimligt att derivatan skulle vara noll vid övergången mellan de två sidorna. En observation som styrker antagandet är att det vid simuleringar har observerats att mycket laddning samlas vid kanten på disken vilket också är det som förutspås av en Besselfunktion med detta randvillkor.

Det starkaste argumentet för att approximationen skulle vara giltig är dock att samtliga moder som uppkommit i simuleringarna kan ses i de moder som fås från teorin om cirkulära membranmoder, se Figur 5. Detta kan tydligast ses vid jämförelse mellan de teoretiska moderna och de simulerade laddningsfördelningarna för en monomer med stor diameter, se Figur 13.

Den främsta anledningen till att en approximation med ovanstående funktion är intressant är att värdet på parametern $\alpha_{m,n}$ verkar ha en stark koppling till energin som krävs för att moden ska kunna uppstå. Generellt verkar det gälla att ju lägre värde på $\alpha_{m,n}$ en mod har desto lägre energi har även dess topp i en EELS-graf. En rangordning av moderna i Figur 5 från lägst till högst nollställe, $\alpha_{m,n}$, ger ordningen dipol, kvadrupol, första ordningens radiell, hexapol, oktapol, kombination av dipol-första ordningen radiell (1,2) och andra ordningens radiell [46]. En tabell över värden på $\alpha_{m,n}$ kan ses i bilaga A. Denna ordning är också den som observerats då de simulerade moderna sorteras efter lägst energi. Detta kan tydligt ses i laddningsfördelningarna för monomeren med stor diameter, se Figur 13. Den mod med lägst $\alpha_{m,n}$ är (1,1)-moden, vilken även kallas för dipolmoden. Dipolmoden är också den mod som har haft lägst energi under samtliga simuleringar i arbetet, vilket överensstämmer med att dess nollställe har det lägsta värdet bland alla moder. Så även om det saknas direkta teoretiska belägg för att se ytplasmonmoderna i nanodiskar som funktioner $J_m(\frac{\alpha_{m,n}}{R}r) \cos(m\theta)$ så ger ändå egenskaperna för $\alpha_{m,n}$ intressanta resultat som kan ge en intuitiv bild av vilka energier olika moder har relativt varandra. Mer diskussion om hur $\alpha_{m,n}$ påverkar energin för olika moder tas upp i 5.2.2.

Det är dock inte bara energin som bestämmer vilka moder som kan exciteras utan även mätpunktens placering relativt diskarna är direkt avgörande. Exempelvis kan på grund av symmetrin inga moder med vinkelberoende förekomma vid mätning mitt på en monomer, vilket även kan ses i Figur 13a. Det är på samma sätt rimligt att inte radiellt symmetriska moder syns vid mätning vid kanten av en monomer. Vid mätning på punkter som ej har någon tydlig symmetri, något som har simulerats men ej tagits med i denna rapport, går det huvudsakligen att se en successiv övergång mellan de moder som diskuterats ovan. Av denna anledning har det varit av primärt intresse för arbetet att undersöka de punkter som ger isolerade ytplasmonmoder. Vid vissa mätpunkter för större diametrar går det dock att se isolerade moder som inte borde vara en successiv övergång mellan de två mätpunkterna som generellt används. I Figur 5 finns exempelvis (1,2) moden, en mod som även har observerats i simuleringar. För att sådana moder ska synas vid EELS krävs diametrar utanför

det intervall som undersökts experimentellt i detta arbete, vilket är anledningen till att de inte har studerats mer utförligt.

Det är viktigt att understryka att approximation av moderna som $J_m(\frac{\alpha_{m,n}}{R}r)\cos(m\theta)$ enbart kan appliceras på topparna i EELS-grafer. Långt ifrån toppar, till exempel vid 3-5 eV för en monomer, beror förlusterna huvudsakligen på bulkplasmoner och inte ytplasmoner. Vid dessa energier består laddningsfördelningen för ytan huvudsakligen av att laddning samlas vid elektronstrålen medan resten av partikeln är mer eller mindre neutral. Detta följer inte av den hypotes om cirkulära membranmoder som diskuteras ovan. Det finns därför en del begränsningar med den teori som har föreslagits, vilket bör tas i beaktande. Den intuitiva bild av i vilken ordning topparna uppkommer som en följd av en mods $\alpha_{m,n}$ medför dock så mycket att hypotesen upplevs som viktig att lyfta fram trots dess brister.

5.2.2 Dispersionsrelation för ytplasmoner

Från simulering och experiment framgår att energin för en mod verkar vara uppåt begränsad och inte överskrider en viss energinivå, hädanefter kallad konvergensenergin, oberoende av diskens diameter. Konvergensenergin ligger i detta arbete vid drygt 2 eV, men är beroende av bland annat mätpunktens placering samt substratets egenskaper. Samtidigt verkar motsvarande begränsning nedåt saknas då exempelvis diametern för en monomer ökar, se Figur 13, ju större diameter, desto lägre energier möjliggörs. Ett sådant beteende har även presenterats i andra arbeten så som Zoric et al. [10] och Schmidt et al. [23].

Ovan nämnda beteende med en konvergensenergi skulle kunna förklaras om de lokaliserade ytplasmoner som orsakar förlustsannolikhetstopparna för en monomer följer en dispersionsrelation liknande den för färdande ytplasmoner, se Figur 4. Det observerade beteendet skulle i sådana fall bero på att dispersionsrelationen gör att excitationens energi för en mod konvergerar mot ett visst värde, konvergensenergin, då vågtalet k går mot oändligheten och därför inte kan anta något större värde än detta. Eftersom dispersionsrelationen inte har någon nedre begränsning vid låga k -tal finns det ingen begränsning på hur låga modernas energier kan vara. Det är dessutom rimligt att konvergensenergin är beroende av substratets egenskaper givet att dispersionsrelationens maximum bestäms av uttrycket $1/\sqrt{\epsilon_d + 1}$. Precis som förväntat visar simuleringarna av substratets inverkan att högre dielektrisk konstant innebär lägre energier, se Figur 14.

Om dispersionsrelationen i Figur 4 antas gälla fås att excitationens energi är strängt växande för ökande vågtal k fram till det att konvergensenergin uppnås. Utifrån observationerna att energin för en mod verkar minska med ökande diameter samt verkar öka med större värde på $\alpha_{m,n}$ kan vi hitta ett samband mellan dessa värden och värdet på k . Vågtalet ses då vara avtagande vid ökande diameter samt växande för ökande $\alpha_{m,n}$. En dispersionsrelation så som den beskriven ovan skulle innebära att energin i princip är oförändrad vid stora k och åt andra hållet är starkt beroende av k vid små k , se Figur 4. Alla moder som har ett högt k -värde skulle därmed ha ungefär samma excitationens energi, nämligen konvergensenergin, och ge bidrag till en och samma topp medan moder med ett lägre k -värde skulle ses som separata toppar vid en lägre energi. Detta skulle förklara varför toppen vid mätning av EELS för monomerer med små diametrar övergår till att successivt bli flera toppar då diametern ökar, vilket bland annat kan ses i Figur 11 och 13.

Det uppkommer dock några konsekvenser av ett vågtal som antas växa för ökande $\alpha_{m,n}$ samtidigt som dispersionsrelationen konvergerar mot en given energi. Som en följd av antagandet att ytplasmonerna för en nanodisk approximativt kan förklaras av Besselfunktioner multiplicerade med en cosinusfunktion så fås att det finns oändligt många högre ordningens moder då det finns oändligt många sådana funktioner [22]. För att inte få en oändligt hög sannolikhetstopp vid konvergensenergin så krävs att sannolikheten för att en mod exciteras minskar då k ökar. Minskningen måste dessutom ske på sådant sätt att sannolikheten över en viss gräns, nära konvergensenergin, blir försumbar och i praktiken inte finns. Anledningen till att högre ordningens moder då inte syns i närheten av konvergensenergin är på grund av att den mod som har lägst k är väsentligt mer sannolik och därmed dominerar över de andra moderna. Detta är något som exempelvis observeras i simuleringar på monomerer i Figur 11, där det är den mod med lägst $\alpha_{m,n}$ (dipolen respektive den första radiellt

symmetriska moden) som dominerar trots att flera moder antas vara samlade kring en energi.

Att flertalet fenomen kan förklaras med den föreslagna dispersionsrelationen och ett vågtal k på formen som diskuteras ovan är anledningen till att teori lyfts fram. De relationer som antas är inte fullt teoretiskt belagda utan är ett försök till en fysikaliskt intuitiv förklaring till de generella beteenden som observerats. Det bör därför ses som ett redskap till förståelse av resultaten snarare än en allmänt vedertagen sanning.

5.2.3 Koppling mellan diskarna i en oligomer

En stor del av teorin om koppling mellan diskar som presenteras i 2.1.4 har kunnat observeras både i simuleringar och experiment. Påståendet att det går att betrakta systemen som enskilda diskar som kopplar till varandra stärks av de laddningsfördelningar som observerats för oligomerer, där samma moder förekommer för enskilda diskar i oligomerer som för monomerer. Trots att de enskilda moderna är densamma för oligomererna som för monomererna ses en skillnad i modernas energi, som beror på avståndet mellan diskarna i oligomererna, vilket tydligt visar att växelverkan sker. Detta kan förklaras med teorin för dipolkoppling samt bindande och antibindande plasmonmoder.

Ett tydligt exempel på dipolkoppling kan ses vid jämförelse mellan till exempel EELS för en dimer, Figur 19, och en monomer, Figur 11b. Vid jämförelsen kan ses att genom att placera två dipoler nära varandra kan energin både höjas och sänkas jämfört med en ensam dipol. I mätningarna på en dimer kan också ses att riktningen på dipolerna påverkar energin för topparna då denna är olika för olika mätpunkter. Då dipolmoderna är upplinjerade så att de är i fas med varandra, vid mätpunkt C, visar både simulering och experiment att de har en lägre energi än dipolen för en monomer medan då de är helt ur fas, för mätpunkt A, är energin istället högre. Detta beror på att dipolernas riktning relativt varandra ändrar det totala dipolmomentet och därmed energin, vilket tas upp i 2.1.4. Slutsatsen av detta är att trots att diskarna är relativt nära varandra och därför inte riktigt kan betraktas som punktdipoler så fungerar det enkla resonemanget om dipolkoppling för att förutspå beteendet för dimerens dipol-dipolmoder.

Ett annat exempel som visar på koppling som inte är just mellan dipoler kan ses i Figur 19 vid små avstånd mellan diskar. För mätpunkt C uppkommer en topp som verkar vara dipol-kvadrupol koppling och för mätpunkt B uppkommer en topp som verkar vara en koppling mellan en dipol och en radiellt symmetrisk mod. Att koppling mellan olika moder kan ske tas även det upp i 2.1.4, vilket bygger på en liknelse med bindande och antibindande molekylorbitaler. Detta visar på att både teorin för dipolkoppling samt bindande och antibindande plasmonmoder behövs för att förklara beteendet för dimerer då avståndet ändras. Anledningen till annat än dipol-dipol interaktion sker först vid små avstånd skulle kunna bero på att det elektriska fältet ifrån en dipol bör avta långsammare än högre ordningens moder vid längre avstånd, vilket tas upp approximativt i 2.1.4. Vid kortare avstånd kan på så sätt koppling ske mellan fler antal moder och därmed ge upphov till att nya förlustsannolikhetstoppar växer fram. Detta ger att olika slags modeller för koppling lämpar sig för olika typer av avstånd mellan diskar för att förutspå de nya egenskaperna.

5.2.4 Modernas riktningar

En viktig del för arbetet är laddningsfördelningarna som presenteras i graferna för att visualisera riktningen för olika moder. Laddningsfördelningen som presenteras är laddningens realdel, det vill säga det faktiska tecknet på laddningen, och motsvarar den laddningsfördelning som uppstår vid en viss excitationsenergi vid en specifik mätpunkt. Då laddningsfördelningen alltid har haft den riktning som kan förväntas vid en given mätpunkt vid en viss energi upplevs de simulerade laddningsfördelningen som trovärdiga för att analysera riktningen för ytplasmoner vid oligomerer. Noteras bör att inga experimentella mätningar har utförts för att bekräfta laddningsfördelningarna utan dessa är helt baserade på simuleringsdata.

Värt att notera vid analys av laddningsfördelningarna är det teckenbyte som sker på de två sidorna av en EELS-topp, se exempelvis Figur 11. Anledningen till detta är enligt Reisecker [18] att ett

fasskifte sker för realdelen. En möjlig fysikalisk förklaring bakom detta skifte skulle kunna vara att de elektriska fälten från elektronstrålen och partiklarna ger upphov till preferensriktningar. På grund av laddningssymmetri och rumssymmetri bör varje mod kunna uppkomma på två olika sätt, där antingen positiv eller negativ laddning är upplinjerad med fältet från elektronstrålen eller en närliggande disks mod. Då en mod är upplinjerad med ett fält kommer excitationen kunna ske vid lägre energi än då den är motriktad. De laddningsfördelningar som observerats har alltid upplevts rimliga, både när det gäller riktning och ordning på moder samt vid jämförelse med andra artiklar inom området.

Vid mätning runt en dimer, Figur 20, och även för mätning på trimerer och pentamerer, Figur 25 respektive 26, ses tydligt att dipolernas riktning vid mätpunkter utanför disken beror på vilken mätpunkt som betraktas. Detta ses också ha stor påverkan på EELS-grafernas utseende. Riktningen för moderna för olika diskar är enligt simuleringarna inte bara beroende av elektronstrålens position utan också på riktningen för närliggande diskars moder. Simuleringarna av laddningsfördelningar visar att riktningen för moden tillhörande disken närmast elektronstrålen huvudsakligen följer elektronstrålens position. Riktningen för moder i de andra diskarna i oligomeren bestäms dels av positionen för elektronstrålen men även efter den första diskens laddningsfördelning och olika rumssymmetrier som kan uppstå vid olika mätpunkter. Vid mätpunkt C för mätningen runt en dimer, se Figur 20, är moderna därför upplinjerade medan de vid mätpunkt A är motriktade. För mätpunkter mellan dessa två extremfall sker en successiv övergång mellan de båda fallen. Samma beteende går att se för trimerer och pentamerer i Figur 25 respektive 26, vilket gör att det upplevs rimligt att beteendet gäller generellt. Värt att notera är dock att moderna som uppkommer som en följd av att en mod i en annan disk exciteras generellt sett är betydligt svagare än moden i disken närmast elektronstrålen. Detta framgår dock inte ur de laddningsfördelningar som finns utritade i graferna, men gäller generellt.

5.3 Monomerer

Majoriteten av de samband som funnits har sitt ursprung ur analys av monomerdata, både experimentell och simuleringsdata. Av denna anledning kan nedanstående avsnitt anses utgöra den viktigaste grunden för detta arbete då många slutsatser som dras om dimerers och oligomerers egenskaper grundas på de slutsatser som erhållits ur analys av monomerdata.

Huvudsakligen baseras analysen på två mätpunkter, i mitten av disken och precis utanför disken. Vid mätning utanför disken överensstämmer simulering och experiment mycket väl, medan överensstämmelsen i mitten av disken är sämre. Detta är en generell trend som observerats under arbetet och som diskuteras mer i detalj i 5.1. För båda mätpunkterna överensstämmer dock de övergripande trenderna och inga betydande skillnader kan ses mellan simuleringsdata och experimentell data.

5.3.1 Diameterns inverkan på monomerens respons

Diameterns inverkan på en monomers EELS visar sig vara olika stor beroende på om mätpunkten är belägen mitt på eller utanför disken, se Figur 11. Mitt på disken är det i första hand höjden på topparna, det vill säga förlustsannolikheten, som påverkas av diametern. En större diameter ger en större förlustsannolikhet, vilket kan ses i Figur 11. Hur toppens energi ändras vid olika diametrar skiljer sig dock mellan experiment och simulering. Experiment visar en betydande förskjutning till lägre energi för större diametrar medan simulering endast visar en mycket liten sådan förändring.

Vid en mätpunkt mitt på disken visar Figur 11a tydligt hur en radiellt symmetrisk mod exciteras, vilket är väntat givet diskens radiella symmetri. I det experimentellt undersökta intervallet, 45 – 190 nm, framträder ingen högre ordningens radiellt symmetrisk mod utan betydligt större diametrar så som 600 – 700 nm krävs enligt simulationsdata för att dessa ska kunna observeras (se Figur 13a). För en så stor monomer ses tydligt att energin för den lägsta toppen har minskat jämfört med då diametern var 190 nm. Samma beteende, att energin för en topp minskar samt att fler moder framträder då diametern ökar, kan ses även tydligare för mätpunkten utanför disken, se Figur 11b. Här är den lägsta observerade moden en dipol medan den första högre ordningens mod är en kvadrupol och energin för båda dessa toppar ses sjunka med ökande diameter. För en större monomer uppstår ännu fler moder

och för en disk med en diameter på 600 nm kan även en hexapol, oktapol och dekapol ses vid olika energier, se Figur 13b. Dessa beteenden motiverar antagandet att energin för monomerernas moder följer en dispersionsrelation som konvergerar mot en viss energi där alla moder är samlade för små diametrar och först skiljs åt då k -talet sänks i samband med att diametern ökar, se 5.2.2 för en mer ingående diskussion av dispersionsrelationen.

Flera av de observerade skillnaderna i EELS mellan de två olika mätpunkterna skulle kunna förklaras utifrån teorin om cirkulära membranmoder i 5.2.1 och dispersionsrelationen i 5.2.2, vilket också är en stor anledning till teorin att utvecklades. Vid jämförelse av parametern $\alpha_{m,n}$ för de olika moderna har både dipol- och kvadrupolmoden lägre $\alpha_{m,n}$ än första radiellt symmetriska moden. Då vågtalet k antas öka med ökande $\alpha_{m,n}$ samt att dispersionsrelationen medför större ändring av energi för moder med redan låga k -värden då k ändras, så medför detta att exempelvis dipolmoden borde skifta mer i energi vid ändring av diameter än den radiellt symmetriska moden vilket också är det som kan observeras i Figur 12.

En annan observation för monomerer som skulle kunna förklaras utifrån den föreslagna teorin är skillnaden i antalet isolerade toppar för olika mätpunkter för stora monomerer, vilket kan ses i Figur 13. I en tabell över värden för $\alpha_{m,n}$, vilket kan ses i bilaga A vid intresse, går det att se att fem olika multipolmoder (dipol till dekapol) har lägre värde för $\alpha_{m,n}$ än den andra radiellt symmetriska moden. Detta medför att vid den diameter som två radiella moder kan observeras vid mätning mitt på en disk så borde omkring fem olika moder kunna observeras vid mätning precis utanför en disk med motsvarande diameter. Precis detta går att se i Figur 13 där de fem första multipolmoderna kan ses för en disk vid en diameter på 600 nm samtidigt som en enbart två radiellt symmetriska moder syns trots att diametern är 700 nm för den simuleringen. Den föreslagna teorin kan alltså förutsäga både antal synliga moder och deras inbördes energiordning samt hur diametern påverkar monomerens respons, vilket ger ännu en styrka till teorin.

5.3.2 Avvikelser mellan experimentell och simulerad data

Ser man till skillnader mellan simulerad och experimentell data framgår det att olika avvikelser förekommer beroende på mätpunkt, se Figur 11. Överensstämmelsen mellan experimentell data och simulerad är mycket god för mätningar utanför disken och i princip finns endast två avvikelser, se Figur 11b, som kommer att diskuteras längre ned. Vid mätpunkt mitt på disken utgör däremot brus ett betydande problem, vilket tydligt framkommer i Figur 11a då de båda svansarna kring toppen är högre samt toppen är bredare än för motsvarande simuleringar. Detta brus gör att energin för en topp i en enskild mätning inte nödvändigtvis behöver överensstämma således väl med vad som skulle framkommit utan brus vilket kan ha potentiellt bidragit med en del av avvikelserna mellan experiment och simulering för trendlinjerna i Figur 12. Detta arbete är tänkt att fortsätta över sommaren och då kommer en större experimentell datamängd finnas tillgänglig för analys, vilket borde göra det möjligt att minska mängden brus genom medelvärdesbildning. Framförallt är det i dagsläget något oklart vid vilken energi förlustsannolikhetstoppen för en disk med diameter 45 nm är belägen, se Figur 11a.

En annan anledning till avvikelser för EELS-toppen mellan simulerad och experimentell data är approximationen att elektronstrålen färdas i en rak bana som ej påverkas av provet, detta tas upp i 5.1.3. Tillsammans med brus vid mätning mitt på en disk borde detta kunna vara en förklaring till de avvikelser som förekommer. Approximationen har framförallt betydelse vid mätning mitt på en disk, vilket skulle förklara att avvikelserna mellan experimentell och simulerad data är olika stora för de två mätpunkterna.

Vid mätningar utanför en disk ses mycket lite brus för experimentell data. Den primära skillnaden mellan experiment och simulering är istället att uppsplittringen av toppar då diametern ökar är tydligare för simuleringar än för experiment, se Figur 11b. I figuren kan det ses att den experimentella kurvans topp är lite bredare än den simulerade. En sådan breddning skulle kunna delvis dölja uppsplittringen vilket kan vara en förklaring till skillnaden. Att en breddning sker för experiment är inte orimligt, exempelvis vid experiment så har elektronerna en viss energibredd vilket borde ge upphov till att toppar breddas.

För båda mätpunkterna är det för just den minsta diametern, 45 nm, som överstämelsen mellan simulation och experiment är som sämst. Detta kan ha sin förklaring i att kantmodelleringen har en större betydelse för denna disks beteende, då ju mindre disken blir desto större andel av disken motsvaras av kantprofilen. Då kantprofilen bestämdes med ögonmått efter ett fåtal bilder av strukturer som skiljer sig något från våra, nämligen flerlagerdiskar som var tillverkade med i princip samma metod, är det inte säkert om kantprofilen var helt korrekt. Ett problem med denna förklaring är dock att dessa fel borde uppkomma successivt vid allt mindre diametrar och inte enbart kring just 45 nm. Detta tyder på att något snarare är fel i en annan modelleringsparameter eller kanske framförallt att det var något fel med den 45 nm disk som mätningarna utfördes på. Det är inte orimligt att det blivit fel i tillverkningen av någon av diskarna. Ett fel på 45 nm disken kan dock inte förklara varför det finns avvikelser även vid andra diametrar vid mätningar i mitten av disken.

Avvikelse sker även för kvadrupoltoppen som uppkommer vid den största diametern för mätpunkt utanför en disk, energin för denna topp är lägre för experimentell data. Varför avvikelse sker just för kvadrupoltoppen skulle kunna förklaras om approximationer vid simulering påverkar olika moder olika mycket. Ett sådant fel skulle vara problematiskt vid simulering av EELS för större diskar, men då fokus i detta arbete är på diskar i intervallet 45 – 190 nm så har ingen noggrannare undersökning utförts.

5.3.3 Substratets inverkan på monomerens respons

Vad som tydligt framkommer ur simuleringarna men som inte kunnat bekräftas experimentellt är att både den dielektriska konstanten och substrattjockleken har stor inverkan på EELS-graferna, se Figur 14 respektive Figur 15. Detta tros dock inte ha en betydande inverkan på resultatet sett till olika trender, men kan ha viss inverkan på de exakta energinivåerna. Avvikelse i energinivåer som konstant ligger fel genom alla simuleringar skulle eventuellt kunna härledas från variationer i substrattjockleken eller en felaktigt antagen dielektrisk konstant.

Substrattjockleken har på grund av mättekniska svårigheter endast mätts en gång, varför det i simulationen antagna värdet på 19 nm kan anses osäkert. Framförallt finns ingen information om hur mycket den genomsnittliga substrattjockleken avviker från detta värde samt hur stor spridning det kan tänkas vara på substrattjockleken. Genom att studera Figur 15 kan det emellertid ses att en avvikelse på ± 5 nm endast förflyttar förlustsannolikhetstoppen med $\pm 0,05$ eV, vilket gör att osäkerhet för substrattjockleken inte bör ha en avgörande betydelse för resultatet.

Även mer oklart är vad som gäller med den dielektriska konstanten, där ett tabulerat värde för kiselnitrid på 4,2 [41] har använts i simuleringarna. Ett betydande problem med detta värde är att den dielektriska funktionen för kiselnitrid är en växande funktion i intervallet 1-5 eV som varierar i värde mellan 4 och 5. Värdet 4,2 har valts då det är det approximativa värdet vid drygt 2 eV, det vill säga energin vid vilka de flesta av förlustsannolikhetstopparna är belägna. Ett ytterligare problem är att värdet är framtaget med en film med en tjocklek på 600 nm snarare än de cirka 19 nm som använts i experimenten. Huruvida detta utgör några betydande avvikelser för resultaten har inte undersökts, men om ett något högre värde hade använts skulle överensstämmelsen mellan simuleringarna och experimentell data potentiellt kunnat förbättras. Detta på grund av förskjutningen av de simulerade topparna vid ändring av dielektriska konstanten. En sådan förändring borde dock inte påverka det generella beteendet nämnvärt och därför inte ha någon större betydelse för våra slutsatser.

5.3.4 Diskhöjdens inverkan på monomerens respons

Vad som tydligt framgår ur Figur 16 är hur diskhöjden har en betydande skillnad på diskens yt-plasmoniska egenskaper när den understiger cirka 30 nm. Vid mätpunkt i mitten av disken är detta mycket tydligt då 10 nm har avsevärt andra egenskaper än 20 nm, se Figur 16a, men att tjocklekens inverkan sedan avklingar snabbt till 30 nm där den i praktiken inte förändras längre. Visserligen kan man se en ökning både i energi och förlustsannolikhet vid ännu större höjd, men detta beror på att bulkförlusterna ökar linjärt med tjockleken [16] och till sist skulle dominera över ytförlusterna. På

samma sätt är skillnaden mellan 10 nm och 20 nm vid kanten betydande, se Figur 16b, men har ännu inte konvergerat mot ett specifikt värde på samma sätt som i mitten. Således är mätningar vid kanten känsligare för en eventuell osäkerhet i kännedom av diskarnas höjd. En anledning till skillnaden i känslighet kan vara att vid mätpunkt utanför en disk så påverkar höjden mängden yta som elektronstrålen färdas bredvid medan för mätpunkt mitt på en disk så ändras istället mängden bulkförluster, vilket borde kunna ge upphov till olika beteende då höjden ökar.

Eftersom åtminstone en disk har uppmätts till att ha en höjd av 35 nm betyder detta att mindre variationer från detta inte borde ha någon betydande skillnad på resultatet. Det är dock viktigt att påpeka att potentiella avvikelser i höjd inte har undersökts. Detta medför att exakt hur stor variation som potentiellt kan komma ifrån höjdskillnad mellan olika prov är i viss mån okänt.

5.4 Dimerer

Generellt kan man se att samma trender som fanns hos en monomer också uppkommer hos en dimer. Större diametrar möjliggör fler moder och substrattjockleken och diskhöjden har ungefär samma inverkan på resultatet. Den stora skillnaden för dimerer jämfört med monomerer ligger istället i parametern avstånd som anger hur långt ifrån varandra de båda diskarna är. Denna parameter innebär nya möjligheter så som att höja den högsta energin som en mod kan innehålla.

5.4.1 Diameterns inverkan på dimerens respons

Vad som tydligt framgår från Figur 18 är att större diameter innebär att modernas energi, precis som i fallet med monomerer, minskar. På samma sätt innebär större diameter att nya moder kan uppkomma i förhållande till vid en mindre diameter. Dessa samband gäller till synes oavsett vilken mätpunkt som analyseras, men liksom i fallet med en monomer är effekten som tydligast utanför kanten på en disk. Kopplingen mellan diskarna gör ändå att det ses en skillnad i diameterns påverkan jämfört med i fallet monomer.

För de enskilda diskarna i dimeren ses att samma moder som de som uppstår för en monomer framträder (se Figur 18 för dimeren respektive Figur 11 för monomeren). Att energin för moderna minskar med ökande diameter och att fler moder uppkommer kan förklaras med samma resonemang som för monomeren utifrån dispersionsrelationen och teorin om cirkulära membranmoder, se 5.3.1 för utförligare diskussion om detta. Även energiordningen för moderna stämmer med monomerfallet, vi kan se att energin för den radiellt symmetriska moden för mätpunkt B genomgående har högre energi än de första två multipolmoderna vid motsvarande diameter som uppkommer för övriga mätpunkter.

Skillnaden mellan dimerens och monomerens beteende ses istället i position för förlustsannolikhetstopparna samt antal toppar. För mätpunkt C, vilket är där diameterns påverkan ses tydligast, kan ses både att energin för dipol-dipolmodens topp är lägre och att den sjunker snabbare för ökande diameter jämfört med monomerens dipolmod. Orsaken till detta är mest troligt att dipolerna är upplinjerade vilket sänker deras energi, se 5.2.3. Dessutom kan ses att trots att ingen högre mod än kvadrupol framträder ses tre förlustsannolikhetstoppar för den största diametern jämfört med två för monomeren. Detta beror på att kvadrupolerna för de två diskarna exciteras vid olika energier vilket gör att först uppkommer en dipol-kvadrupolmod för att sedan, vid en högre energi, bli en kvadrupol-kvadrupolmod.

Vilken kombination av moder som kan uppstå och i vilken ordning diskarnas respektive moder exciteras beror dock på mätpunkt. För mätpunkt A uppkommer på grund av symmetrin kvadrupolmoderna för de två diskarna vid samma energi medan för mätpunkt D framträder endast kvadrupolmoden för ena disken när diametern ökar.

På samma sätt som för monomerens radiellt symmetriska mod sjunker energin för den radiellt symmetriska mod som uppkommer för mätpunkt B på en dimer mycket långsammare än multipolmoderna för mätpunkter utanför disken. Denna skillnad i energiförändring kan också ses EELS för just mätpunkt B, Figur 18b. För denna mätpunkt ses för den minsta diametern endast en förlustsannolikhetstopp där den ena disken uppvisar den radiellt symmetriska moden och den andra disken uppvisar

en dipolmod. För större diametrar framträder dock två, mycket lägre, toppar vid en lägre energi. En undersökning av de tre topparna visar att den första motsvarar excitation av dipolmoden, den andra toppen visar excitation av kvadrupolmoden medan den tredje och största toppen är den som motsvarar excitation av den radiella moden. Här kan alltså återigen tydligt ses att energin för multipolmoderna sjunker betydligt snabbare med ökande diameter än energin för den radiellt symmetriska moden vilket stämmer med tidigare presenterad teori.

5.4.2 Avståndets inverkan på dimerens respons

Hur olika avstånd mellan dimerer påverkar toppen för EELS-mätningarna går till stor del att fysikaliskt motivera med hjälp av dipolinteraktion. Belägg för teorin kan ses då elektronstrålen är mitt mellan diskarna, mätpunkt A, samtidigt som diskavståndet ändras. Då elektronstrålen är mitt mellan diskarna är dipolerna riktade mot mitten, se Figur 19a, vilket gör att interaktionen mellan diskarna borde höja den sammanlagda energin för excitationen. Jämförs exempelvis energin för de båda dipolerna vid 8 nm avstånd mellan diskarna i en dimer i Figur 19a med energin för motsvarande monomer i Figur 11b, ses tydligt en ökning i energi. Då avståndet mellan diskarna ökar för en dimer, se Figur 19a, bör växelverkan mellan diskar enligt teorin att minska då fältstyrkan från det inducerade elektriska fältet avtar vid ökad avstånd. Detta gör att modens energi successivt bör minska vid mätpunkt A då avståndet ökar, vilket är precis vad som sker. Samma argument medför att energin för dipolmoden då elektronstrålen är vid mätpunkt C successivt bör öka då avståndet mellan diskarna ökar. Detta är precis vad som sker både i simuleringarna och experimentell data, se Figur 19c, vilket ytterligare stärker antagandet att hybridisering sker och vad hybridiseringen beror på.

Värt att kommentera är att simuleringar har genomförts för större avstånd än det som presenteras i detta arbete, där upp emot 150 nm i avstånd har undersökts. Samma beteende sker i dessa som vid ökad avstånd i Figur 19, det som dock är intressant är att växelverkan fortfarande sker vid 150 nm avstånd även om påverkan är markant mindre. Det behövs därför avstånd på flera hundra nanometer innan en dimer med diameter på 105 nm helt kan betraktas som två isolerade monomerer. Då avståndet mellan olika konfigurationer vid experiment var kring 1,5 μm medför detta att antagandet att en given konfiguration kan approximeras som isolerad upplevs som en bra approximation.

En viktig observation är att det tillkommer toppar i EELS-mätningarna för de kortaste avstånden i Figur 19. Bland annat ses en topp mitt på en dimer vid lägre energi än för den vanliga radiella moden, som kan ses i Figur 19b för 8 och 11 nm avstånd mellan diskarna, vilket kan förklaras via hybridisering mellan olika moder. Genom att studera laddningsfördelningen för den uppkomna toppen i Figur 19b visas det tecken på att den bör bero på interaktion mellan den radiellt symmetriska- och dipolmoden, vilket skiljer sig ifrån annan observerad interaktion som ses vid andra mätpunkter i Figur 19. Att sådan hybridisering behöver kortare avstånd bör bero på att laddningsfördelningen från den radiellt symmetriska moden ger upphov till ett svagare fält jämfört med exempelvis en dipolmod, vilket medför att omgivande disk behöver vara närmare för att interaktion mellan fälten ska kunna ske jämfört med interaktion mellan dipolmoder. Att elektriska fält ifrån olika moder har olika avståndsberoende tas upp i 2.1.4 där fältet ifrån dipol avtar långsammare än andra vid stora avstånd, vilket gör att det upplevs rimligt att kortare avstånd mellan diskar behövs för att den radiellt symmetriska moden ska växelverka.

En tydlig, men samtidigt mycket oväntad topp är den som uppkommit vid 8 nm avstånd för den experimentella mätningen i Figur 19b. Denna antas ha uppkommit på grund av fel vid den experimentella mätningen då den avviker så kraftigt i förhållande till både andra mätningar och simuleringar. Vid mätningen observerades att substratet deformerades något av elektronstrålen, vilket gjorde att diskarna förflyttade sig längs dimeraxeln under mätningen. Liksom alltid vid mätningar mitt på en disk är experimentell data brusig, vilket diskuteras i 5.3.1.

5.4.3 Mätningar runt en dimer

Vid både experiment och simulering för dimerer har det observerats exempelvis att förlusterna beror på vart runt en enskild disk mätning sker. En mätserie av detta kan ses i Figur 20 där ett skifte emot högre energier kan ses vid en övergång från mätpunkt C till mätpunkt A via mätpunkt D. Samma skifte kan även observeras i Figur 21 där förlusterna över hela diskarna har studerats, vilket bekräftar att detta skifte inte gäller för enskilda mätpunkter utan gäller mer generellt runt en dimer. En motivering för detta skifte borde kunna komma från riktningen för laddningsfördelningarna i Figur 20. För första EELS-toppen vid mätpunkt C är dipolmoderna riktade så att dipolerna är upplinjerade i fas med varandra, vilket medför att energin sänks enligt hybridiseringsteori i 2.1.4. För EELS-toppen vid mätpunkt A är istället motsvarande dipoler i motfas med varandra, vilket istället höjer den totala energin för en excitation. För mätpunkter mellan A och C har motsvarande dipolmoment ett värde mellan de två extremfallen då kopplingen mellan dipoler är som störst då de är upplinjerade, vilket skulle förklara det skifte som uppkommer.

5.4.4 Sammanväxta dimerer

Resultatet visar att en sammanväxt dimer till viss del liknar en separerad dimer vad det gäller plasmoniska egenskaper, men att den fysiska bryggan mellan diskarna gör en betydande skillnad. Möjligheten för elektronerna att röra sig mellan diskarna istället för att vara bundna till en enskild disk gör att vissa nya moder uppkommer. Den största skillnaden är uppkomsten av en ny mod för mätpunkt B där hela den sammanväxta dimeren fungerar som en enda dipol, det vill säga att ena disken är positivt laddad medan den andra är negativt laddad, se Figur 22b. Denna mod ger en EELS-topp för låga energier, vilket jämfört med resultatet för monomerer då diameter ändras kan antas bero på en dipolexcitation där längden som avgör EELS är den totala längden för en sammanväxt dimer istället för diametern för en enskild disk. Vid mätpunkt A, då strålen riktas mittemellan diskarna, kan denna mod inte exciteras på grund av symmetrin och EELS-kurvan för sammanväxt dimer liknar till stor del den som för en separerad. Visserligen finns en liten axel på höger sida om toppen på den sammanväxta dimeren, men den högsta toppens energi överensstämmer exakt vid 2,10 eV med en icke-sammanväxt dimer, se Figur 19a.

Den fysiska bryggan innebär också att inga motriktade moder kan uppkomma där den ena disken är positivt laddad nära bryggan och den andra negativt laddad nära bryggan. Detta är fysikaliskt lätt att förstå då dessa skulle jämna ut varandra och ge nettoladdning 0 på båda sidor. Att dessa moder inte kan uppkomma får som följd att dubbeltoppen vid 11 nm i Figur 19c inte kan ses i Figur 22c. Visserligen finns det två toppar i Figur 22c, men den lägre toppen uppkommer på grund av en annan mod än den i Figur 19c.

Således kan det ses att en sammanväxt dimer skiljer ifrån en separerad dimer vid korta avstånd, vilket gör att beteendet för en separerad dimer kommer ifrån hybridisering och inte ifrån att det går att approximera en separerad dimer som en enskild partikel. Vid mycket korta avstånd, mindre än en nanometer, kan dock kvantmekaniska effekter så som tunnling uppkomma, vilket innebär att elektroner kan flyttas mellan diskarna trots att de inte är i direkt kontakt med varandra [3, 17]. Simuleringarna tar ingen hänsyn till kvantmekaniska effekter och bygger helt på en klassisk teori. Detta utgör inga problem för detta arbetes syfte då avståndet mellan diskar minst är fem nanometer, men vid undersökningar av ännu mindre diskavstånd kan detta vara av betydelse.

I och med att sammanväxta dimerer har betydande skillnader i förhållande till separerade så är det rimligt att anta att detta även gäller vid oligomerer. Detta är något som ej har undersökts men konsekvenserna av en fysisk koppling borde approximativt vara liknande. Det är därför viktigt att resultatet ifrån detta arbete huvudsakligen gäller för separerade diskar och att detta inte automatiskt kan överföras till sammanväxta diskar.

5.5 Oligomerer

Generellt verkar det gälla att för fler diskar än två så uppvisas i grund och botten samma beteenden som monomerer och dimerer. Samma enskilda moder som för monomerer uppkommer och på samma sätt som för dimerer uppstår moder som kopplar mellan närliggande diskar. En trend som verkar finnas, men som inte kunnat bekräftas, är det faktum att fler partiklar verkar sänka excitationenergin för högre ordningens moder så som kvadrupoler vid vissa av val mätpunkter, vilket kan ses i Figur 26. Detta tros bero på att en högre ordningens mod medför att disk kan koppla på olika sätt med olika diskar och på så sätt "hjälpa" den högre ordningens mod att uppkomma genom att sänka dess excitationenergi, vilket inte är orimligt med tanke på energiskiften som kan uppkomma vid mätningar på dimerer.

För trimerer går det att se motsvarande moder med dipoler och radiella moder som för en dimer beroende på val av mätpunkt, se Figur 25. Med mätpunkt utanför en disk sker en dipolinteraktion och för mätpunkt mitt på en disk sker dipol-radiellmod, allt på liknande sätt som för dimerer. I princip samma beteende kan även observeras för de valda mätpunkterna för pentamerer, vilket kan ses i Figur 26. Detta borde medföra att teorin och diskussionen för dimerer borde till stor del kunna användas för trimerer och pentamerer om hänsyn tas till att se fler sätt som trimerer och pentamerer kan interagera på vilket tas upp nedan.

För stora diametrar eller asymmetriskt valda mätpunkter kan dock laddningsfördelningen bestå av mer komplicerade kombinationer av moder än för monomerer och dimerer. Anledning till att större diametrar ger ett mer komplext beteende beror på att antalet separerade moder ökar, vilket tas upp i diskussionen för monomerer, som medför att interaktionen mellan diskar kan ske på många olika sätt. Vid asymmetriskt vald mätpunkt antas det mer komplexa beteendet bero på antalet som olika moder kan koppla med varandra. Vid dipolapproximationen ändras energin beroende på det totala dipolmomentet och då ej en symmetrisk mätpunkt är vald så kan dipoler koppla med varandra på fler olika sätt och på så sätt bidra till beteendet. Simuleringar på detta är inte medtaget i rapporten då det saknas experimentell data för bekräfta våra påståenden men det är i alla fall ett beteende som kan vara viktigt på fler diskar än två studeras.

6 Slutsats

Generellt sett har MNPBEM Toolbox för MATLAB visat sig fungera väl för att simulera EELS för plasmonexcitationer. Samma trender har genomgående observerats för simuleringar och experiment, vilket tyder på att resultaten bör vara förhållandevis tillförlitliga. Den primära skillnaden som noterats är att energin för förlustsannolikhetstoppar i vissa fall kan avvika 0,1-0,2 eV, men detta är inte oväntat givet hur simuleringarna har utförts. Avvikelserna är dock beroende på mätpunkt och liksom förväntas av MNPBEM Toolbox har en bättre överensstämmelse observerats för mätpunkter utanför diskarna än innanför.

De parametrar som primärt har undersökts, både experimentellt och med simuleringar, är hur diskars diameter och avståndet mellan diskar påverkar plasmonexcitationer. Vid ökad diameter flyttas förlustsannolikhetstoppar till lägre energier och högre ordningens moder uppkommer. För oligomerer tillkommer parametern om avståndet mellan diskar, där interaktionen mellan diskarna påverkar EELS. Hur interaktionen påverkar EELS för olika avstånd beror på mätpunkt samt beroende på om fältet från elektronoscillationerna samverkar eller motverkar varandra. Huvudsakligen interagerar motsvarande moder med varandra, men vid kortare avstånd mellan diskar uppkommer även interaktion mellan olika moder. De olika plasmonexcitationernas moder har studerats genom att undersöka laddningsfördelningarna vid enskilda förlustsannolikhetstoppar. De uppkomna moderna har stämt väl överens med resultaten från tidigare rapporter där nanodiskar har studerats och hur interaktionen påverkar EELS verkar följa befintlig teori.

Den viktigaste slutsatsen i detta arbete rör vidareutvecklingen av tidigare presenterade teorier om moder till att formaliseras med hjälp av antagandet av att de följer Besselfunktioner multiplicerade

med en trigonometrisk funktion. Som en följd av detta antagande uppkommer parametern $\alpha_{m,n}$ som kan användas för att förklara vissa beteenden. Denna hypotes är inte fullt underbyggd, men implikationerna den medför stämmer i många fall väl överens med experiment. Vissa olösta problem med hypotesen finns och dessa finns att läsa om i diskussionen. Därutöver framförs även en skissartad hypotes om en eventuell dispersionsrelation för lokaliserade ytplasmoner, vilken också kan förklara ett antal beteenden.

Den sammanlagda föreslagna teorin ger en förklaring av den inbördes ordningen i energi mellan moder, varför skiftet i energi vid ändrad diameter är olika vid olika mätpunkter samt skillnaden i antalet toppar mellan olika mätpunkter. Denna teori behöver mer efterforskning innan några direkta slutsatser kan tas, men den borde kunna i alla fall användas för att ge en intuition över beteendet för plasmonförluster.

Referenser

- [1] Klimov, V.: *Nanoplasmonics*. Pan Stanford Publishing, 2014, ISBN 9789814267427.
- [2] Liz-Marzan, L.M., Murphy, C.J. och Wang, J.: *Nanoplasmonics*. Chem. Soc. Rev., 43:3820–3822, 2014. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CS90026J>.
- [3] Duan, H., Fernández-Domínguez, A.I., Bosman, M., Maier, S.A. och Yang, J.K.W.: *Nanoplasmonics: Classical down to the Nanometer Scale*. Nano Letters, 12(3):1683–1689, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/nl3001309>.
- [4] Stockman, M.I.: *Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future*. Opt. Express, 19(22):22029–22106, 2011. <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-19-22-22029>.
- [5] Verre, R., Yang, Z. J., Shegai, T. och Käll, M.: *Optical magnetism and plasmonic Fano resonances in metal–insulator–metal oligomers*. Nano letters, 15(3):1952–1958, 2015.
- [6] Collins, S.M., Ringe, E., Duchamp, M., Saghi, Z., Dunin-Borkowski, R.E. och Midgley, P.A.: *Eigenmode Tomography of Surface Charge Oscillations of Plasmonic Nanoparticles by Electron Energy Loss Spectroscopy*. ACS Photonics, 2(11):1628–1635, 2015. <http://dx.doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00421>.
- [7] Novotny, L. och Hulst, N. van: *Antennas for light*. Nature Photonics, (5):83–90, 2011. <http://www.nature.com/nphoton/journal/v5/n2/full/nphoton.2010.237.html>.
- [8] Maier, S.A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [9] Swillam, M., Ismail, Y. och Kotb, R.: *Tunable Nanoplasmonics*. Advanced Electromagnetics, 2:1, 2013. http://www.aemjournal.org/index.php/AEM/article/view/189/pdf_3.
- [10] Zoric, I., Zach, M., Kasemo, B. och Langhammer, C.: *Gold, platinum, and aluminum nanodisk plasmons: material independence, subradiance, and damping mechanisms*. ACS nano, 5(4):2535–2546, 2011.
- [11] Nehl, C.L. och Hafner, J.H.: *Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles*. J. Mater. Chem., 18(21):2415–2419, 2008.
- [12] Colliex, C., Gloter, A., Kociak, M., March, K., Stéphan, O. och Tencé, M.: *The STEM multi-signal approach: learning the most from your nano-object*. MicroscopyandAnalysis, (25th Anniversary Issue):33–40, 2012.
- [13] Nordlander, P. och Oubre, C.: *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers*. Nano Letters, 4(5):899–901, 2004.
- [14] Hohenester, U.: *Simulating electron energy loss spectroscopy with the MNPBEM toolbox*. Computer Physics Communications, 185(3):1177–1187, 2014.
- [15] Kittel, C.: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, åttionde utgåva, 2005.
- [16] de Abajo, F.J.G.: *Optical excitations in electron microscopy*. Rev. Mod. Phys., 82:209–275, Feb 2010. <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.209>.
- [17] Zuloaga, J., Prodan, E. och Nordlander, P.: *Quantum description of the plasmon resonances of a nanoparticle dimer*. Nano letters, 9(2):887–891, 2009.
- [18] Reisecker, M.: *Simulation of optical properties of surface plasmons in silver nanodiscs*. diploma thesis, University of Graz, 2014. <http://physik.uni-graz.at/~uxh/diploma/reisecker.pdf>.

- [19] Cheng, D.K.: *Field and Wave Electromagnetics*, volym 2. Pearson Education Limited, 2014, ISBN 978-1-292-02656-5.
- [20] Maradudin, A.A., Sambles, J.R. och Barnes, W.L.: *Handbook of Surface Science, Volume 4: Modern Plasmonics*, volym 4. Elsevier, 2014, ISBN 0-444-59526-0, 978-0-444-59526-3. <http://www.sciencedirect.com/science/handbooks/15734331/4>.
- [21] West, P.R., Ishii, S., Naik, G.V., Emani, N.K., Shalaev, V.M. och Boltasseva, A.: *Searching for better plasmonic materials*. Laser & Photonics Reviews, 4:795 – 808, 2010. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/lpor.200900055/epdf>.
- [22] Folland, G.B.: *Fourier Analysis and Its Applications*, volym 4. Wadsworth & Brooks/Cole Advanced Books & Software, 1992, ISBN 978-0-8218-4790-9.
- [23] Schmidt, F. P., Ditlbacher, H., Hohenester, U., Hohenau, A., Hofer, F. och Krenn, J.R.: *Dark plasmonic breathing modes in silver nanodisks*. Nano letters, 12(11):5780–5783, 2012.
- [24] Prodan, E., Radloff, C., Halas, N.J. och Nordlander, P.: *A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures*. Science, 302(5644):419–422, 2003.
- [25] Pelton, M. och Bryant, G.W.: *A Wiley-Science Wise Co-Publication : Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics*, volym 1. Wiley, 2013.
- [26] Prof. Steven Errede: *Potential approximation techniques: the electric multipole expansion and moments of the electric charge distribution*, 2007. http://web.hep.uiuc.edu/home/serrede/P435/Lecture_Notes/P435_Lect_08.pdf.
- [27] O. Beckman, Nationalencyklopedin: *mikroskop*. <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/mikroskop>, [Läst den 19 februari 2016].
- [28] Nationalencyklopedin: *de Broglie-våglängd*. <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/de-broglie-våglängd>, [Läst den 23 februari 2016].
- [29] Hogmark, S. & Söderberg, S., Nationalencyklopedin: *elektronmikroskop*. <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/elektronmikroskop>, [Läst den 23 februari 2016].
- [30] Laboratory session in the course “Modern Imaging Methods” at Chalmers University of technology: *SEM, Scanning Electron Microscopy*, 2015.
- [31] Australian Microscopy and Microanalysis Research Facility: *The electron gun*. <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/practice/principles/gun.php#detail>, [Läst den 14 maj 2016].
- [32] Australian Microscopy and Microanalysis Research Facility: *Electromagnetic lenses, apertures and beam size*. <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/practice/principles/lenses.php>, [Läst den 14 maj 2016].
- [33] Williams, D.B. och Carter, C.B.: *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, volym 4 Vol set. Springer, 2009, ISBN 978-0-387-76502-0.
- [34] Egerton, R. F.: *Electron energy-loss spectroscopy in the TEM*. Reports on Progress in Physics, 72(1):016502, 2009. <http://stacks.iop.org/0034-4885/72/i=1/a=016502>.
- [35] Yan, Hugen, Xia, Fengnian, Li, Zhiqiang och Avouris, Phaedon: *Plasmonics of coupled graphene micro-structures*. New Journal of Physics, 14(12):125001, 2012.
- [36] de Abajo, F.J.G. och Howie, A.: *Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics*. Phys. Rev. B, 65:115418, mars 2002. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.115418>.

- [37] Zürich, ETH: *SEM: Imaging with Secondary Electrons, Comparison of Detectors*. <http://www.microscopy.ethz.ch/se-detectors.htm>, [Läst den 22 april 2016].
- [38] Laboratory, Chalmers Materials Analysis: *FEI Titan 80-300*. <https://www.chalmers.se/en/researchinfrastructure/CMAL/instruments/tem/Pages/FEI-Titan-80-300.aspx>, [Läst den 10 maj 2016].
- [39] Bosman, Michel och Keast, Vicki J.: *Optimizing {EELS} acquisition*. Ultramicroscopy, 108(9):837 – 846, 2008. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399108000260>.
- [40] Gloter, A., Douiri, A., Tencé, M. och Colliex, C.: *Improving energy resolution of {EELS} spectra: an alternative to the monochromator solution*. Ultramicroscopy, 96(3–4):385 – 400, 2003. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399103001037>.
- [41] Philipp, H.R.: *Optical properties of silicon nitride*. Journal of the Electrochemical Society, 120(2):295–300, 1973.
- [42] Raza, Søren, Kadkhodazadeh, Shima, Christensen, Thomas, Di Vece, Marcel, Wubs, Martijn, Mortensen, N Asger och Stenger, Nicolas: *Multipole plasmons and their disappearance in few-nanometre silver nanoparticles*. Nature communications, 6, 2015.
- [43] Johnson, P.B. och Christy, R.W.: *Optical constants of the noble metals*. Physical review B, 6(12):4370, 1972.
- [44] Franssila, S.: *Introduction to microfabrication*. John Wiley & Sons, 2010.
- [45] Hohenester, U. och Krenn, J.: *Surface plasmon resonances of single and coupled metallic nanoparticles: A boundary integral method approach*. Physical Review B, 72(19):195429, 2005.
- [46] Wolfram MathWorld: *Bessel Function Zeros*. <http://mathworld.wolfram.com/BesselFunctionZeros.html>, [Läst den 10 maj 2016].

A Nollställena till derivatan av Besselfunktioner

Vid införandet av parameter $\alpha_{m,n}$ i 5.2.1 används dess värde för olika moder för att beskriva olika observerade egenskaper. En tabell över värden för $\alpha_{m,n}$ kan ses i Tabell 1, där $\alpha_{m,n}$ är värdet för nollstället för motsvarande m och n .

Tabell 1: Tabell över de tre första nollställena för derivatan av noll:te till sjätte ordningens Besselfunktioner. Besselfunktionen är skriven med index $J_m(r)$.

$n \backslash m$	0	1	2	3	4	5	6
1	3,832	1,841	3,054	4,201	5,312	6,4126	7,501
2	7,016	5,331	6,706	8,015	9,282	10,520	11,734
3	10,173	8,536	9,970	11,346	12,682	13,987	15,268