

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

KATEDRA MIKROELEKTRONIKY



*Optické periodické planární
struktury s povrchoým
tvarováním polymerové
vrstvy*

Disertační práce

Ing. David Mareš

Praha, srpen, 2019

Doktorský studijní program: (P2612) Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: (2612V015) Elektronika

Školitel: *doc. Ing. Vítězslav Jeřábek, CSc.*

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou disertační práci vypracoval samostatně a v předložené práci důsledně citoval použitou literaturu.

V Praze dne 30. 8. 2018

.....
Ing. David Mareš

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval svému školiteli, doc. Ing. Vítězslavu Jeřábkovi, CSc., za podporu a inspiraci během celého doktorandského studia, připomínek, korekcím a motivací při sepsání disertační práce. Dále bych na tomto místě rád vyjádřil své poděkování především Mgr. Yevgeniy Kalachyové, Ph.D., Mgr. Oleksiy Lyutakovovi, Ph.D. a výzkumné skupině pod jeho vedením z Ústavu pevných látek, VŠCHT, Praha za dlouholetou spolupráci při vývoji a výzkumu struktur, technologií nutných pro jejich realizaci a při charakterizaci vzorků a podkladů pro vznik disertační práce. A na závěr velké díky mé rodině, především mému otci za podporu, bez které bych ve studiu tak daleko nedošel.

Abstrakt

Disertační práce je zaměřená na vývoj planárních optických periodických struktur aplikovatelných v informatice a senzorce.

První část disertační práce se zabývá výzkumem v oblasti planárních optických periodických polymerových struktur Braggova typu (BG), vytvořených v plášti a variantně v jádře planárního optického vlnovodu. Je prezentován systematický výzkum planární vlnovodné Braggovy mřížky (PWBG) vedoucí k realizaci unikátní struktury planárního teplotního a vlhkostního senzoru s BG a difuzním vlnovodem založený na hybridním uspořádání vrstev polymeru PMMA/křemičité sklo. Dále klasické monostrukturní řešení PWBG optického planárního filtru využívajícího polymerového SU-8 hřebenový vlnovod jako širokopásmový vlnový filtr, kde je navržený vícevidový režim vlnovodu využit k razantnímu rozšíření útlumové charakteristiky BG ve filtrované vlnové oblasti optického spektra. V rámci výzkumu byl proveden analytický návrh topologických parametrů, numericky precizovaný a optimalizovaný modelováním PWBG struktur, realizace a spektrální charakterizace se zřetelem na filtrační a sensorové aplikace.

V druhé části práce je systematický výzkum zaměřen na planární periodické struktury využívající povrchového plazmon-polaritonového jevu kombinovaného s lokálním plazmonem, které vyvolávají zesílení intenzity elektrického pole pro uniformní a duální zesílení odezvy v Ramanově spektru. Tento výzkum vedl k realizaci optických senzorů pro povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS) na planárních pokovených polymerových periodických nanostrukturách, využitelných jako SERS senzory.

V rámci této aplikace byla zkoumána citlivost senzorů na vybrané analyty a také vliv okolního prostředí a biologického působení na degradaci z pohledu funkčnosti senzorů, plošné uniformity a opakovatelnosti zesílení v čase.

S cílem dalšího zvýšení a zachování uniformity zesílení byl výzkum zaměřen na návrh a realizaci inovativních pokročilých hierarchických senzorů SERS kombinujících řešení s nanopovrchy a různými typy Au a Ag nanočástic. Byl zkoumán účinek vzájemné vazby povrchového plazmon-polaritonu na optické mřížce a lokalizovaných plazmon-polaritonů vznikajících mezi nanočásticemi, jejich vzájemné interakce s mřížkou s cílem realizovat univerzální SERS senzory s extrémně vysokým zesílením.

Na základě provedeného výzkumu byly navrženy, optimalizovány a následně realizovány a charakterizovány jak univerzální SERS senzory zesilující Ramanovu odezvu simultánně na dvou excitačních vlnových délkách, tak vysoce citlivé SERS senzory využívající vzájemné silné vazby povrchového plazmon-polaritonu na mřížce s lokalizovaným plazmon-polaritonem na metalických nanočásticích pro zesílení na jedné excitační vlnové délce Ramanova spektra. Kombinací uniformního zesílení povrchovými plazmony optické nanomřížky a lokalizovanými plazmony na nanočástic typu nanohvězda bylo dosaženo unikátního vysoce citlivého SERS senzoru se zesílením řádu 10^{11} , vysokou uniformitou a reprodukovatelností SERS odezvy.

Klíčová slova: vlnovodná mřížka, Braggova mřížka, polymer, senzor, Ramanova spektroskopie, SERS, povrchový plazmon, polariton, lokalizovaný plazmon, nanočástice

Abstract

The dissertation thesis is focused on the development of planar optical periodic structures applicable in the fields of informatics and sensorics.

The first part of the thesis deals with research in the field of planar optical periodic polymer structures of the Bragg type (BG), formed in the cover and optionally in the core layer of the planar optical waveguide. Systematic research of planar waveguide Bragg grating (PWBG) leading to the realization of unique planar temperature and humidity sensor with BG and diffused waveguide based on hybrid arrangement of PMMA / silica glass layer is presented. Furthermore, classical PWBG optical planar filter using SU-8 ridge waveguide as a broadband waveguide filter, where the proposed multi-mode waveguide mode is used to dramatically extend the rejection band of the optical spectrum in the attenuation characteristic of BG was presented as well. The analytical design of topological parameters, numerical optimization by modeling of PWBG structures, implementation, and spectral characterization of the fabricated samples with respect to filter and sensor applications was carried out.

In the second part of the thesis, systematic research is focused on planar periodic structures using the surface plasmon-polariton phenomenon possibly combined with local plasmon to induce an increase in the electric field intensity for uniform and dual wavelength amplification of the Raman spectrum response.

The research led to the fabrication of optical sensors for surface enhanced Raman scattering (SERS) on surface metallized polymeric periodic nanostructures usable as SERS sensors. Within this application, the sensitivity of sensors to selected analytes and the influence of environmental and biological effects on degradation in terms of sensor functionality, uniformity and repeatability of amplification over time were investigated.

To further strengthen and to maintain the amplification uniformity, research has focused on designing and implementing innovative advanced SERS hierarchical sensors combining nanosurfaces with nanoparticles and different types of Au and Ag nanoparticles. The influence of surface plasmon-polariton interactions on the optical grating and localized plasmon-polaritons emerging between nanoparticles and their interaction with the grating in order to fabricate universal SERS sensors with extremely high gain was investigated.

Based on the research, both universal SERS sensors enhancing Raman response simultaneously at two excitation wavelengths and highly sensitive SERS sensors utilizing strong coupling of surface plasmon-polaritons with localized plasmon-polaritons on metallic nanoparticles at one excitation wavelength of the Raman spectrum were designed, optimized and subsequently fabricated and characterized. By combining uniform amplification of surface plasmon on the optical nanograting and localized plasmons on nanourchins, a unique highly sensitive SERS sensor with extremely high measured gain enhancement in the order of 10^{11} , uniformity and reproducibility of the SERS response was achieved.

Keywords: waveguide grating, Bragg grating, polymer, sensor, Raman spectroscopy, SERS, surface plasmon, polariton, localized plasmon, nanoparticle

Obsah

1	Úvod.....	- 1 -
1.1	Integrovaná fotonika pro informatiku.....	- 1 -
1.2	Integrované fotonické senzory.....	- 4 -
1.3	Náplň a členění disertační práce.....	- 7 -
1.4	Cíle disertační práce.....	- 9 -
1.5	Metody řešení.....	- 10 -
1.5.1	Planární vlnovodné struktury Braggova typu.....	- 10 -
1.5.2	Senzorické struktury SERS pro povrchové zesílení Ramanovy odezvy.....	- 11 -
2	Periodické planární polymerové vlnovodné struktury Braggova typu.....	- 12 -
2.1	Stav techniky.....	- 12 -
2.1.1	Materiály pro vlnovodnou integrovanou fotoniku.....	- 12 -
2.1.2	Polymerní materiály pro PIC.....	- 15 -
2.1.3	Optické vlastnosti polymerů.....	- 16 -
2.1.4	SU-8.....	- 18 -
2.1.5	PMMA.....	- 19 -
2.1.6	Změna optických vlastností polymerů pomocí aditiv.....	- 20 -
2.1.7	Polymerní optické planární vlnovodné Braggovy mřížky.....	- 21 -
2.1.8	Optické senzory s polymerní vlnovodnou Braggovou mřížkou.....	- 23 -
2.1.9	Technologie polymerních PIC s PWBG.....	- 26 -
2.2	Optický vlnovod.....	- 32 -
2.2.1	Elektromagnetické vlny ve vlnovodu.....	- 33 -
2.2.2	Podmínky šíření elmag. vlny ve 2D vlnovodu se skokovou změnou indexu lomu.	- 35 -
2.2.3	Evanescenční vlna.....	- 37 -
2.2.4	Parametry hřebenového vlnovodu.....	- 38 -
2.2.5	Gradientní difuzní kanálkový vlnovod.....	- 40 -
2.3	Vlnovodná Braggova mřížka.....	- 42 -
2.3.1	Teorie vlnovodné Braggovy mřížky.....	- 43 -
2.3.2	Režim difrakce na PWBG.....	- 44 -
2.3.3	Fázová podmínka Braggovy difrakce.....	- 45 -
2.3.4	Vazba mezi vidy.....	- 46 -
2.3.5	Difrakční účinnost.....	- 47 -
2.3.6	Koeficient vazby.....	- 48 -
2.3.7	Selektivita.....	- 49 -
2.3.8	Termo-optické a vlhkostní parametry PWBG senzoru.....	- 50 -

2.4	Návrh planární vlnovodné Braggovy mřížky	52 -
2.4.1	Modelování a simulace	53 -
2.4.2	Návrh monostrukturní PWBG – hřebenový vlnovod.....	54 -
2.4.3	Návrh monostrukturní PWBG – Braggova mřížka.....	56 -
2.4.4	Návrh hybridní PWBG – kanálkový vlnovod	58 -
2.4.5	Návrh hybridní PWBG – Braggova mřížka.....	61 -
2.5	Realizace PWBG	64 -
2.5.1	Použité materiály	64 -
2.5.2	Technologie využité k realizaci PWBG struktur.....	64 -
2.5.3	Iontová výměna.....	65 -
2.5.4	Depozice polymerních vrstev pomocí metody rotačního lití.....	66 -
2.5.5	Přímý laserový zápis využívající Marangoniho jevu	67 -
2.5.6	Postup realizace PWBG.....	72 -
2.5.7	Problematika a testování vstupní vazby monostrukturní PWBG	74 -
2.6	Charakterizace PWBG.....	75 -
2.6.1	Temná vidová spektroskopie – charakterizace indexu lomu vrstev.....	75 -
2.6.2	Analýza vidového pole hybridní PWBG	76 -
2.6.3	Spektrální charakterizace transmisního přenosu PWBG	77 -
2.6.4	Teplotní a vlhkostní charakterizace hybridního PWBG senzoru	81 -
2.7	Shrnutí a diskuze	84 -
3	Senzory pro zesílení Ramanovy odezvy SERS využívající plazmon-polaritonového jevu	87 -
3.1	Stav techniky	87 -
3.2	Povrchový plazmon.....	90 -
3.2.1	Základní vlastnosti plazmonu	91 -
3.2.2	Disperze a vybuzení SP pomocí optické periodické struktury.....	95 -
3.2.3	Lokalizovaný povrchový plazmon na nanočástici.....	97 -
3.2.4	Základní vlastnosti LSPR na nanočástici.....	99 -
3.2.5	Simulační metoda FDTD	101 -
3.2.6	Materiály pro plazmoniku.....	103 -
3.3	Ramanova spektroskopie.....	105 -
3.4	Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie SERS	109 -
3.5	SERS senzor využívající SPP na pokovené optické mřížce.....	113 -
3.5.1	Návrh struktury SERS senzoru.....	114 -
3.5.2	Modelování, simulace a optimalizace SERS senzoru	115 -
3.5.3	Realizace periodické optické mřížky reflexní interferenční metodou pro SERS senzor	119 -
3.5.4	Charakterizace SPP a faktoru EF SERS senzoru	121 -
3.5.5	Charakterizace SERS senzoru z hlediska opakovatelnosti.....	124 -
3.5.6	Shrnutí a diskuze	127 -

3.6	Hierarchický SERS senzor kombinující SPP na metalické mřížce a LSP na nanočásticích.....	- 129 -
3.6.1	Návrh hierarchické struktury SERS senzoru.....	- 131 -
3.6.2	Modelování, simulace a optimalizace hierarchického SERS senzoru.....	- 133 -
3.6.3	Realizace a charakterizace hierarchického SERS senzoru.....	- 137 -
3.6.4	Vyhodnocení faktoru EF hierarchického SERS senzoru.....	- 139 -
3.6.5	Shrnutí a diskuze.....	- 141 -
4	Závěr.....	- 143 -
	Přílohy.....	- 149 -
	Seznam použité literatury.....	- 152 -
	Seznam publikační činnosti vztahující se k tématu.....	- 160 -
	Seznam publikační činnosti nevztahující se k tématu.....	- 161 -
	Seznam výzkumných grantů spjatých s tématem.....	- 162 -
	Seznam aplikačních výstupů spjatých s tématem.....	- 162 -
	Seznam obrázků.....	- 163 -
	Seznam tabulek.....	- 168 -

Seznam použitých zkratek

Zkratka	Význam v anglickém jazyce	Význam v českém jazyce
AFM	Atomic-Force Microscopy	mikroskopie atomárních sil
AWG	Arrayed Waveguide Grating	fázová optická mřížka
BMP	Beam Propagation Method	
CMT	Coupled Mode Theory	teorie vázaných vln
CVD	Chemical Vapor Deposition	chemická depozice z plynné fáze
DLW	Direct Laser Writing	přímý laserový zápis
DWDM	Dense Wavelength Division Multiplexing	vlnový multiplex s hustým dělením
EBL	Electron-Beam Lithography	elektronová litografie
ECR	Electron Cyclotron Resonance	elektronová cyklotronová resonance
EM	Electro-Magnetic	elektro magnetická
ENR, SU-8	Epoxy Novolak Resin	polymer z epoxidové pryskyřice SU-8
FDTD	Finite-Difference Time-Domain Method	metoda konečných přírůstků v časové doméně
FHD	Flame Hydrolisis Deposition	plamenná hydrolýza
FIB	Focused Ion Beam	zaostřený iontový svazek
FTTH-PON	Fiber to the Home - Passive Optical Network	pasivní optická síť s vláknem zakončeným v obytném prostoru
IR	Infra Red	infračervené záření
Li-Fi	Light-Fidelity	bezdrátový přenos dat viditelným světelným spektrem
EO	Electro-Optic	elektro-optické
LPE	Liquid Phase Epitaxy	epitaxe z kapalné fáze
LSP	Localized Surface Plasmon-Polariton	lokalizovaný povrchový plazmon-polariton
MBE	Molecular-beam epitaxy	epitaxe z molekulárních svazků
MM	Multi Mode	vícevidový
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapour Deposition	metalorganická chemická depozice z plynné fáze
MOEMS	Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems	mikro-opto-elektromechanické systémy
NIR	Near Infra Red	blízká infračervená oblast záření
OADM	Optical Add-Drop Multiplexor	pasivní optický Add/Drop multiplexor
OP	Optical Polymers	optické polymery
PDL	Polarization Dependent Loss	polarizační ztráty
PIC	Photonic Integrated Circuit	fotonické integrované obvody
PMMA	Poly(methyl methacrylate)	polymethylmethakrylát
PMMI	Polymethylmetacrylimid	polymethakrylimid
POF	Plastic Optical Fiber	plastické optické vlákno
PON	Passive Optical Network	pasivní optická síť
RCWA	Rigorous Coupled Wave Analysis	rigorózní analýza vázaných vln
RS	Raman Spectroscopy	Ramanova spektroskopie
SEM	Scanning Electron Microscopy	skenovací elektronová mikroskopie

Zkratka	Význam v anglickém jazyce	Význam v českém jazyce
SERS	Surface-Enhanced Raman Spectroscopy	povrchem zesílená Ramanova spektroskopie
SM	Single Mode	jednovidový
SMD	Surface Mount Device	součástka pro povrchovou montáž plošných spojů
SOI	Silicon on Insulator	křemík na izolátoru
SP	Surface Plasmon	povrchový plazmon
SPP	Surface Plasmon-Polariton	povrchový plazmon-polariton
SPR	Surface Plasmon Resonance	povrchová plasmonová resonance
TO	Thermo-Optic	termo-optické
UV	Ultra Violet	ultrafialová oblast spektra
VIS	Visible Spectrum	viditelná oblast spektra
VŠCHT ÚPL		Ústav inženýrství pevných látek VŠCHT
WDM	Wavelength Division Multiplexing	vlnový multiplex

Seznam použitých symbolů

Symbol	Jednotka/hodnota	Popis
$A(z)$, a , $B(z)$, b	-	amplituda vidu
B	T	magnetická indukce
c	$299792458 \text{ m s}^{-1}$	rychlost světla ve vakuu
c_a , c_b	-	konstanty popisují úhly dopadu a odrazu na mřížce
C_{ext}	-	průřezová extinkce
D	$\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$	elektrická indukce
d	m	ekvivalentní hloubka difuze
E	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$	elektrické intenzity
e	$1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	elementární náboj elektronu
EF	-	faktor zesílení Ramanova rozptylu
\mathbf{e}_y , \mathbf{e}_z		jednotkové vektory
g	-	koeficient polarizace, TE $p = 0$, TM $p = 1$
H	$\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$	magnetická intenzita
h	$6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$	Planckova konstanta
h_{cm}		kritická tloušťka vlnovodu
h_f	m	tloušťka vlnodné vrstvy (hloubka difuzního kanálku)
h_g	m	promodulace mřížky, amplituda mřížky
h_g/T	%	parametr poměru modulace (amplitudy) mřížky k celkové tloušťce vlnovodné vrstvy
IL	dB	vložný útlum
$IL_{\text{mono}}^{\text{cm}}$	$\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$	měrný vložený útlum monostrukturní PWBG
I_{RS}	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	intenzita dopadajícího excitačního záření nezesílené RS
I_{SERS}	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	výkonová intenzita elektrického pole zesíleného SERS

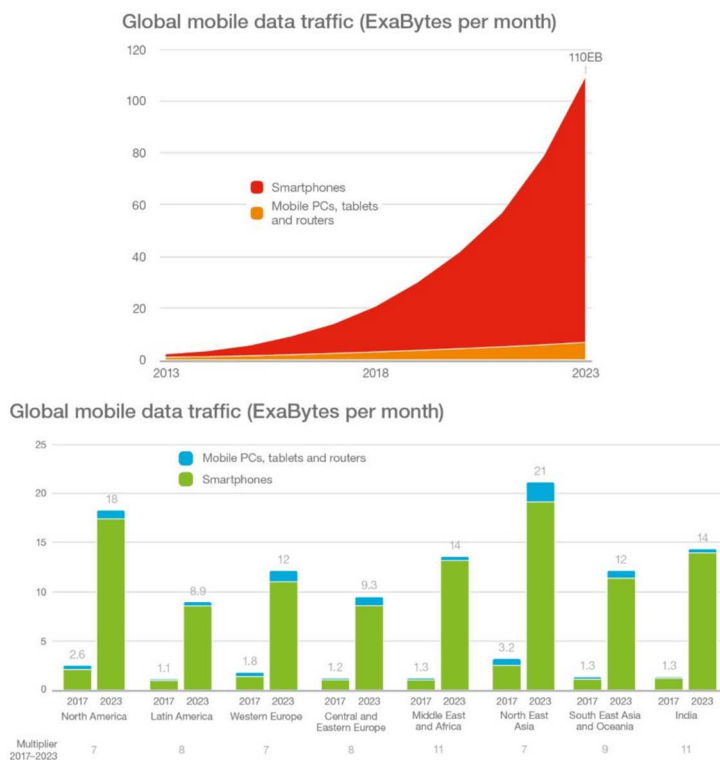
Symbol	Jednotka/hodnota	Popis
j	$\sqrt{-1}$	imaginární jednotka
k	m^{-1}	konstanta šíření
k_0	m^{-1}	konstanta šíření ve vakuu
k_{fx}	m^{-1}	příčná konstanta
K, K_G	m^{-1}	vektor mřížkové konstanty
L	m	délka mřížky
m_0	kg	hmotnost elektronu
M_{Loc}	-	faktor zesílení intenzity lokálního elektrického pole
m_{TE} , p_{TM} , q, m	-	celá čísla: m_{TE} ; p_{TM} počty vidů, q řád mřížky
n	-	index lomu, $n = \sqrt{\epsilon_r}$
N	m^{-3}	hustota volných elektronů v kovu
N_{SERS}	-	počet molekul analytu na povrchu senzoru SERS
N_{RS}	-	počet molekul analytu na referenčním plochem substrátu
NA	-	numerická apertura
n_0	-	index lomu na povrchu difuzního kanálku
n_c	-	index lomu krycí vrstvy
n_D	-	index lomu dielektrika (okolního prostředí)
n_{eff}	-	efektivní index lomu
n_f	-	index lomu vlnovodné vrstvy
n_s	-	index lomu substrátu
n_{PMMA}	-	index lomu PMMA vrstvy
Δn	%	kontrast indexu lomu
p	C·m	dipolový moment
P	dB	přenos
P_z	$C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$	poruchová polarizovatelnost
Q	-	Kloinův parametr
Q_{SPP}	-	činitel kvality jakosti SPP
r	-	vektor polohy, $\mathbf{r} = (x, y, z)$
R	m	poloměr kulové nanočástice
RH	%	relativní vlhkost
\mathbf{r}^o		rádus vektor $[y, z]$
t	s	čas
T	m	tloušťka polymerní vrstvy
T_{eff}	m	efektivní tloušťka vlnovodu
T_f	°C	teplota tečení
T_g	°C	teplota skelného přechodu (skelnatění)
T_t	°C	testovací teplota
U_E	$J \cdot m^{-3}$	objemová hustota energie el. pole
V	m^3	objem
v	$m \cdot s^{-1}$	rychlost
w, w_f	m	šířka vlnovodu,
w_{cm}	m	kritická šířka vlnovodu
α	C^{-1}	objemový koeficient teplotní roztažnosti

Symbol	Jednotka/hodnota	Popis
α'	C^{-1}	lineární koeficient teplotní roztažnosti
α^R	$C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$	Ramanova polarizovatelnost
β	m^{-1}	podélná fázová konstanta šíření
γ	$^\circ$	akceptační úhel vidu
ε	$F \cdot m^{-1}$	permitivita
ε_0	$8,8541 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$	permitivita vakua
ε_D	-	permitivita dielektrika
ε_M	-	permitivita kovu $\varepsilon_M = \varepsilon_M' + j\varepsilon_M''$
ε_M'	-	reálná část permitivity kovu
ε_M''	-	imaginární část permitivity kovu
ε_r	-	relativní permitivita
ζ	-	lineární koeficient vlhkostní roztažnosti
η	-	difrakční účinnost
θ	$^\circ$	úhel dopadu na mřížku od normály roviny mřížky
ϑ	$^\circ$	úhel odrazu paprsku
ι	-	normovací konstanta
κ	m^{-1}	vazební koeficient
Λ	m	perioda mřížky, mřížková konstanta $ K = \frac{2\pi}{\Lambda}$
λ, λ_0	m	vlnová délka ve vakuu
λ_{0c}	m	mezní vlnová délka
λ_B	m	Braggova vlnová délka
μ	$H \cdot m^{-1}$	permeabilita
μ_0	$1,2566 \cdot 10^{-6} N \cdot A^{-2}$	permeabilita vakua
μ_r	-	relativní permeabilita
ν	Hz	frekvence
ρ	$C \cdot m^{-3}$	objemová hustota volného náboje
Φ	$^\circ$	fázový posun
χ	-	parametr tvaru nanočástice
ϖ	s^{-1}	úhlová frekvence
ω_0	s^{-1}	úhlová frekvence ve vakuu
ω_L	s^{-1}	úhlová frekvence laseru
ω_R	s^{-1}	úhlová frekvence Ramanova rozptylu
2Δ	$^\circ$	parametr fázového rozladění
$\sin \alpha$	-	sin úhlu dopadu paprsku
$\sin \beta$	-	sin úhlu lomu paprsku

1 Úvod

1.1 Integrovaná fotonika pro informatiku

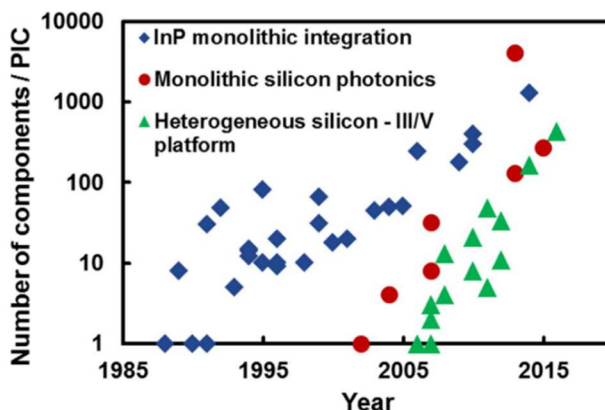
Nový obor, který se objevil v rozmezí posledních čtyř desítek let, je obor integrované optoelektroniky (fotoniky). Tento obor již od svého vzniku od cca 80. let. 20. století postupně doplňoval tradiční elektronický přenos a zpracování informací a postupem času nahrazoval tradiční elektronový přenos informace fotony a optickými komponenty a to jak na dlouhé, tak se zvyšujícím se stupněm integrace i na krátkou vzdálenost. V posledních 10 letech již fotonická, zařízení založená na integrovaných optických a optoelektronických obvodech dominují v oblasti přenosu informace na dlouhé vzdálenosti pomocí optických vláken, přičemž při neustále se zvyšujících požadavcích na informační kapacitu a spolehlivost fotonických systémů (mobilní sítě 5G [1], inteligentní domácnosti, pasivní optické sítě s vláknem zakončeným v obytném prostoru FTTH-PON atd.) již dnes dochází k hlubší integraci optických, optoelektronických a elektronických komponent [2]. Řada různých průmyslových průzkumů naznačuje, že celková poptávka po internetu roste zhruba o 40 % ročně. Dle predikcí společnosti Ericsson [3] bude budoucnost datového přenosu patřit mobilnímu přenosu dat, u kterého se přepokládá razantní kumulativní růst až 42 % ročně, viz **Obr. 1**. Celkový přenos dat za prognózované období se tak může zvýšit pro všechna zařízení v průměru osminásobně a až na hodnoty 110 exabytů (10^{18} B, 10^9 TB) měsíčně do konce roku 2023.



Obr. 1 Predikce globálního vývoje požadovaného datového toku za měsíc [3]

Dále tak dochází a bude docházet k většímu rozšíření obvodů integrované fotoniky do oblasti přenosu zpracování informací jako např. optická výpočetní technika [3], bezdrátový přenos dat ve viditelném spektru záření Li-fi (Light Fidelity) [5], spotřební a nositelná chytrá optoelektronika (emise světla přímo do pokožky za účelem hojení, sledování a dokonce předvídání nebezpečných zdravotních stavů; osvětlené oděvy, ochranné pomůcky a bezpečnostní zařízení; fotovoltaické prvky, pro nabíjení chytrého telefonu nebo jiného nositelného zařízení), kvantové počítače [6] a neurální sítě [7]. V současné době dochází rovněž k pronikání nových principů integrované fotoniky i do oblasti fotonických senzorů, viz následující kapitola.

Planární optické a optoelektronické integrované obvody PIC (Photonic Integrated Circuit) je možné konstruovat kombinací pasivních komponent integrace, jako jsou optické vlnovody, optické vlnové a výkonové děliče, optické filtry, modulátory apod. a aktivních komponent jako jsou laserové diody, optické zesilovače, optické přepínače, fotodiody, vlnové a časové multiplexory apod. Tyto prvky jsou technologicky a topologicky přizpůsobeny pro využití v planárních fotonických integrovaných obvodech. Planární integrace nese s sebou výhody jako je zmenšení rozměrů, zlepšení dynamiky, snížení ceny a zvýšení spolehlivosti atd. V rámci oboru integrované optoelektroniky vznikají hybridní a monolitické struktury optických, optoelektronických a elektronických součástí integrovaných na jednom substrátu. Špičkové integrované optoelektronické obvody vznikající na předních světových pracovištích, jež integrují již stovky až tisíce optických a optoelektronických prvků na jednom čipu [8] (Obr. 2) a mohou pracovat informační rychlostí stovek gigabitů až jednotek terabitů za sekundu [9].



Obr. 2 Evoluce hustoty integrace komponentů PIC na jednom čipu [8]

Historie vývoje integrované fotoniky je analogická k překotnému vývoji ostatních spjatých technologií: objev, rychlý vývoj struktur ale dlouhá doba k aplikačnímu využití. Počátek rozvoje nového oboru integrované optiky lze datovat na konec 60. let 20. století. S. E. Miller [10] definoval podmínky vzniku nového oboru integrované optiky a popsal řadu struktur integrované optiky jako je planární optický vlnovod, vlnovodový filtr, elektro-optický planární modulátor a další. Do poloviny 70. let byla úspěšně demonstrována

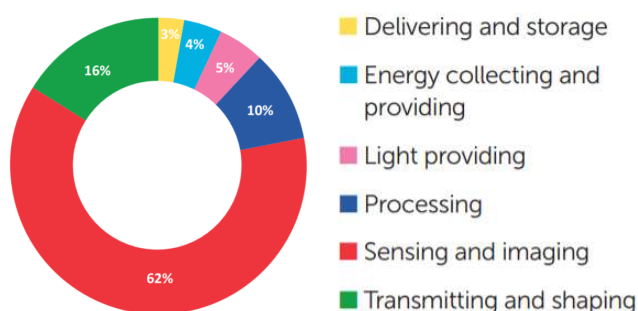
funkce trojrozměrných planárních vlnovodů realizovaných v různých materiálech od skel, krystalů, polovodičů po organické materiály [11]. Jako slibná alternativa pro realizaci těchto struktur se jeví využití polárního LiNbO_3 s difuzí Ti [12], který v dané době svými vlastnostmi nejvíce přiblížil požadavkům integrace a provozních parametrů jako velice nízký vložný útlum $0,01\text{--}0,02 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ a výhodné akusto-optické, elektro-optické a piezo-elektrické vlastnosti. S rapidním nástupem optických vláken v 80. letech a posléze internetové celosvětové sítě vzrostla i poptávka po integrovaných řešeních schopných v odpovídající šířce pásma, rychlosti odezev systémů a složitosti řízení tyto sítě obsluhovat.

Poslední dvě dekády tak byly pro dosažení tohoto cíle zaměřeny na paralelní vývoj struktur, technologií a materiálů ať již dielektrik (polymerů, skel, SiO_2/Si , SiO_2 dotované Ge, P), polovodičů (InP, GaAs) a v poslední době především nano-vlnovodných struktur křemíku typu SOI (Silicon on Insulator) s vysokým kontrastem lomu vlnovodné vrstvy a okolního prostředí, díky své schopnosti vysoké integrace kompatibilní s elektronickými strukturami CMOS.

1.2 Integrované fotonické senzory

Současně s výše popsaným rozvojem integrované fotoniky a materiálů vhodných pro její realizaci došlo od roku 2001 k rozvoji také v oblasti fotonických senzorů, kdy lze využitím interakce záření s analytem detekovat široké spektrum veličin od fyzikálních (teplota, tlak, torze, vlhkost, radiace, deformace, síla atd.) až po chemické, biochemické a biologické. Během období před prasknutím internetové bubliny kolem roku 2001 byla fotonika jako oblast zaměřena převážně na telekomunikace. Průmysl, výzkum a vývoj se posléze zaměřil na další perspektivní oblasti. Nyní integrovaná fotonika jako obor pokrývá širokou škálu vědeckých a technologických aplikací včetně: laserové výroby, biologického a chemického snímání, lékařské diagnostiky a terapie, zobrazovací technologie a optické výpočty.

Dle průzkumu směrů evropského vývoje v oblasti fotoniky (rozvojový program H2020), viz **Obr. 3**, je v současnosti největší podíl výzkumu soustředěn právě na sensorickou oblast a to následovně; „snímání a zobrazování“ s 62 %, které se zaměřují na vývoj senzorů nebo zobrazovacích zařízení. Druhý hlavní směr je „přenos a tvarování optické vlny“ (16 %), těsně následována „zpracováním optického signálu“ (10 %).



Obr. 3 Rozdělení současného vědeckovýzkumného zaměření grantu Evropské unie Horizon H2020 souvisejících s fotonikou [13]

Ve srovnání s jinými existujícími technologiemi snímání, silná stránka a všestrannost optických snímačů leží v širokém rozmezí optických vlastností, které slouží ke generování snímacího signálu. Tyto vlastnosti zahrnují index lomu, optickou absorpci, fluorescenci, polarizaci, laserový efekt, a dokonce i nelineární optické procesy jako je Ramanův rozptyl a multifotonová absorpce a emise apod. Snímací signály, a to jak samostatné nebo kombinované, mohou poskytnout obrovské množství informací nejen o fyzikálních parametrech okolního prostředí, ale i o přítomnosti a interakci biologických a chemických molekul.

V důsledku mají optické senzory široké využití v klinické diagnostice, biotechnologickém průmyslu, farmacii a ropném odvětví. Vlastnosti, díky nimž se vlnovodná fotonika stala pro sensoriku atraktivní jsou [14]:

- vysoká citlivost,
- odolnost vůči elektromagnetickému rušení,
- malá velikost, nízká hmotnost a výborná pružnost,
- odolnost vůči chemicky korozivním prostředím,
- jednoduché spojení s optickou vláknovou sítí,
- nízká latence detekce,
- energetická efektivita.

Z hlediska funkce lze senzory využívající periodické struktury rozdělit do následujících tří skupin [15]. První skupina senzorů pracuje na principu detekce přítomnosti chemických látek nebo bio-molekul, tím, že látka mění periodicitu nebo index lomu fotonické struktury. Tyto látky mohou být detekovány měřením a vyhodnocením optických vlastností jako např. spektrální reflexní nebo transmisní difrakční charakteristiky.

Tuto skupinu tvoří:

- Senzory založené na optických mřížkách, kde periodická struktura je vytvořena změnami indexu lomu n nebo reliéfním prostorovým tvarováním optické vrstvy.
- Senzory založené na fotonických krystalech PBG (Photonic Band-Gap) [16], jež představují třídu nanomateriálů, ve kterých periodická změna n vyvolána fotonickými zakázanými pásy. Fotony s energií uvnitř zakázaného pásu se v periodickém prostředí nemohou šířit, záření se tudíž totálně odráží. Přesným návrhem PBG struktury tak lze vyvinout vysoce citlivý a rychle reagujícího senzor pohybu a bio-chemických analytů [17], [18].

Další skupinu tvoří senzory založené na principu rezonátoru [19]. Tato skupina využívá, velké citlivosti na biochemické podměty v důsledku zesílení optického pole díky vysokému činiteli jakosti Q a malým rozměrům. Citlivost senzoru je závislá na geometrických rozměrech a optických parametrech rezonátoru, jako je materiál rezonátoru, jeho rozměry a charakteristická vlnová délka. Pomocí rezonátorů lze ale snímat i fyzikální parametry (zrychlení, rychlost, tlak, síla, vibrace), viz optické gyroskopy [20], jež pracují na principu kombinace rezonátorů s Sagnacovým interferometrem fázových posuvů naproti sobě vedených elektromagnetických vln.

Poslední velkou skupinu tvoří senzory založené na principu povrchové plazmonové rezonance (SPR, Surface Plasmon Resonance). SPR je zajímavou technikou běžně používanou u planárních integrovaných fotonických senzorů určených k detekci chemických a biologických analytů, z nichž některé jsou uvedeny v [21].

Na principu vybuzení povrchového plazmonu jsou založeny i autorem zkoumané senzorové struktury typu SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), jež pro čtení a

vyhodnocení senzoru využívají optické nelineární odezvy analytu jako je Ramanův [190], [197] nebo Brillouinův rozptyl [22] a pomocí navržené hierarchické sensorové struktury SPR ho efektivně zesilují až $10^{12}\times$ [184], [p3], [p4]. Historicky byly navrženy dvě uspořádání optického snímání využívající planárních vlnovodů založená na vzniku povrchových plazmon-polaritonů (SPP, Surface Plasmon-Polariton). První uspořádání, tzv. hybridní, vyžaduje vybuzení povrchového plazmonu (SP, Surface Plasmon) ve velmi tenké metalické vrstvě Au nebo Ag vedenou optickou vlnou v dielektrickém nebo polymerovém vlnovodu, jenž se nachází v bezprostřední blízkosti metalické vrstvy. Evanescentní vlna tohoto optického vlnovodu indukuje v metalické vrstvě povrchový plazmon-polariton. Většina energie je tak vedena vlnovodem a pouze malá část interaguje s SP resp. analytem, což má za následek poměrně malou citlivost na analyt, který je na povrchu metalické vrstvy. Druhý princip spočívá v excitaci tzv. „čistých“ SPP vnějším optickým svazkem [23], kde je většina excitační energie soustředěna přímo v SPP. Princip snímání je u obou principů založen na lokalizované změně indexu lomu v blízkosti vlnovodného povrchu analytem, což má za následek ovlivnění excitované povrchové vlny plazmonu nebo SPP na rozhraní dielektrické a metalické vrstvy.

Disertační práce je zaměřena na výzkum a vývoj senzorů z první a třetí skupiny, jak bude upřesněno v následující kapitole.

1.3 Náplň a členění disertační práce

Disertační práce je zaměřena na vývoj planárních optických periodických struktur pro informatiku a sensoriku. Výchozím materiálem všech vyvíjených periodických struktur byly zvoleny polymerní materiály umožňující povrchové tvarování vrstvy laserovou technologií vyvinutou v úzké spolupráci se skupinou pod vedením doc. Ing. Ivana Hüttela, DrSc. a Mgr. Olekseiye Lyutakova Ph.D. z VŠCHT, Ústavu inženýrství pevných látek (VŠCHT ÚPL). Práce je zaměřena na dva hlavní směry výzkumu planárních periodických fotonických struktur a to:

- Vlnovodné planární periodické struktury s Braggovou mřížkou s krátkou periodou a prostorovým tvarováním pro filtrační (informatika) a sensorické aplikace, u nichž interakce mřížky s vedenou elektromagnetickou vlnou probíhá v podélném směru vlnovodné struktury.
- Planární periodické nanostruktury reflexního typu, hierarchické univerzální senzory SERS s dodatečně roubovanými nanočásticemi a specializované in situ SERS senzory využívající plazmonových jevů pro razantní a uniformní zesílení Ramanovy odezvy interagující elektromagnetické vlny vedené mimo rovinu senzoru.

První část práce je zaměřena na návrh planárních vlnovodných periodických struktur s prostorovým profilováním. Byly navrženy a realizovány optické vlnovodné planární struktury dvojího typu. Prvním typem je planární hřebenový polymerový vlnovod využívající polymer založený na epoxidové pryskyřici Epoxy Novolak Resin (ENR) typu SU-8 na substrátu SiO₂/Si a druhým typem je difuzní kanálkový vlnovod realizovaný iontovou výměnou iontů Ag⁺ ↔ Na⁺ ve skleněném substrátu Prostorově tvarovaná optická Braggova difrakční mřížka byla navržena dvěma způsoby: a) přímo na hřebenovém vlnovodu, b) na povrchu tenké vrstvy PMMA deponované na povrchu difuzního kanálkového vlnovodu, tak aby bylo dosaženo maximální interakce vedené vlny s optickou difrakční mřížkou. Optické vlastnosti struktur jako vložný útlum, difrakční účinnost apod. byly optimalizovány pomocí numerických metod Beam Propagation Method (BPM), Coupled Mode Theory (CMT) a Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA). Prostorově profilovaná optická difrakční mřížka byla vytvořena na povrchu těchto struktur pomocí nově vyvinuté technologie přímého zápisu laserem (DLW, Direct Laser Writing). Vyrobené struktury byly poté realizovány ve spolupráci s VŠCHT Praha a SQS Vláknooptika a.s. Dosažené experimentální výsledky byly porovnány s výpočty a výsledky simulací. Vyrobené struktury i s jejich vlastnostmi tak byly ověřeny a publikovány jak v konferenčních příspěvcích [p11]–[p13] tak i recenzované [p9] a impaktované publikaci [p1]. V rámci řešení výzkumného projektu [g1] byl na základě provedeného výzkumu a vývoje zhotoven inovativní hybridní senzor s Braggovou mřížkou [v1] a ověřena technologie jeho výroby.

V druhé části práce je zaměřena na výzkum topologie, technologie a měření optických senzorů SERS realizované na planárních pokovených polymerových periodických nanostrukturách využívajících plazmonového jevu pro zesílení sensorové odezvy Ramanova spektrálního (RS) rozptylu. Tyto struktury, díky aktivnímu vybuzení plazmon-polaritonů a povrchové plazmonové rezonanci, vykazují unikátní optické a foto-fyzikální vlastnosti, jako je struktura povrchu, tvarem, velikostí a návrhem nanočástic kontrolovaná plazmonová absorpce a fluorescence, umožňují částicím předávat elektronické a optické informace o analytu. Díky velmi vysoké citlivosti na změnu indexu lomu okolního prostředí vybuzených plazmon-polaritonů na okolní optické prostředí je lze s výhodou využít jako prvky pro sensorické účely. Sensory založené na posuvu píku spektrální plazmonové absorpce nebo fluorescence nebo Ramanovy odezvy jsou poté schopny in situ monitorování chemických a biologických sloučenin s velkým rozlišením pomocí Ramanova spektrofotometru.

Senzorové prvky byly především navrhovány, realizovány a optimalizovány se zaměřením na aktivní vybuzení povrchového plazmon-polaritonu (SPP) a povrchové plazmonové rezonance (SPR) jako struktury zesilující užitečný signál vyhodnocovaného analytu a tak zvyšující faktor zesílení EF (Enhancement Factor), který je mírou citlivosti detekce Ramanovy spektroskopie. Byla navržena základní struktura pro povrchové zesílení SERS pro různé excitační vlnové délky kombinující optickou polymerovou difrakční mřížku, pokrytou metalickou vrstvou a doplněnou různými typy nanočástic jak základního tvaru (koule, hranol, tyčinka), tak i pokročilého (pyramida, ježek, hvězdice apod.). Návrhem a optimalizací tloušťky jednotlivých vrstev, velikostí a tvaru jednotlivých prvků SERS struktur bylo možno maximalizovat vybuzení požadovaného SPP/SPR efektu a následně tak i citlivost detekce. Byly tak navrženy a realizovány jak univerzální SERS senzory zesilující Ramanova odezvu simultánně na dvou excitačních vlnových délkách, tak ultracitlivý SERS senzor využívající vzájemné silné vazby povrchového plazmon-polaritony na mřížce s lokalizovaným plazmon-polaritonem na nanočásticích na jedné excitační vlnové délce Ramanovy spektroskopie.

Návrh, simulace a optimalizace nanostruktur byla vzhledem k měřítku struktur (od 10nm) provedena pomocí numerického řešení a programové metody konečných přírůstků v časové doméně (FDTD, Finite-Difference Time-Domain). Struktury byly poté realizovány ve spolupráci s VŠCHT Praha a SQS Vlákenná optika a.s. a dosažené experimentální výsledky analyzovány z hlediska velikosti zesílení a odezvy. Byla provedena studie odolnosti a opakovatelnosti zesílení vyrobených sensorových prvků na okolní klimatické a biologické podmínky.

Disertační práce je členěna na dvě konzistentní tematické sekce, viz následující kapitola a každá část je uzavřena zhodnocením dané části výzkumu.

1.4 Cíle disertační práce

Provedený výzkum prezentovaný v disertační práci byl zaměřen na dva hlavní typy planárních periodických fotonických struktur, a tedy dva hlavní stanovené cíle:

1) Hlavní cíl:

Návrh a studium vlastností periodických planárních polymerových vlnovodných struktur Braggova typu, využitelných jako vlnový filtr nebo jako teplotní a vlhkostní senzor.

Dílčí cíle:

- a) Návrh a optimalizace dvou typů Braggových struktur pro informatiku a senzoriku založených na hybridní planární struktuře polymer/sklo a monostruktuře polymer/SiO₂/Si.
- b) Charakterizace obou typů Braggových filtrů a senzorů teploty a vlhkosti s mřížkou realizovanou novou technologií přímého laserového zápisu DLW (Direct Laser Writing) využívající Marangoniho jev.

2) Hlavní cíl:

Návrh a studium vlastností periodických planárních polymerových Ramanových senzorických struktur reflexního typu využívající vybuzení povrchových a lokálních plazmon-polaritonů, plazmonové rezonance a metalických nanočástic pro povrchové zesílení Ramanovy optické spektrální odezvy realizovaných SERS senzoru.

Dílčí cíle:

- a) Návrh, optimalizace a charakterizace struktury SERS senzoru, s ohledem na maximalizaci faktoru EF (Enhancement Factor) založeného na periodické struktuře kov/polymer/substrát s optickou mřížkou v polymerové vrstvě využívajícího aktivního vybuzení povrchového plazmon-polaritonu pro uniformní zesílení Ramanovy odezvy.
- b) Návrh, optimalizace univerzálního hierarchického SERS senzoru pro efektivní zesílení Ramanovy spektrální odezvy využívající polymerovou periodickou pokovenou mřížku s dodatečně roubovanými nanočásticemi pro aktivní vybuzení povrchového plazmon-polaritonu a lokalizovaného plazmon-polaritonu a jejich vzájemné vazby pro další zesílení odezvy senzoru s vysokou uniformitou zesílení po celé ploše aktivního senzoru.
- c) Návrh, optimalizace hierarchického SERS senzoru pro efektivní zesílení Ramanovy spektrální odezvy kombinující vhodně optimalizované optické metalické mřížky s dodatečně roubovanými metalickými nanočásticemi pro maximalizaci faktoru zesílení EF Ramanovy odezvy.

1.5 Metody řešení

V následující kapitole jsou shrnuty systematické metody řešení a postup, jenž byl pro dosažení cílů použit.

1.5.1 Planární vlnovodné struktury Braggova typu

V rámci první části aplikovaného výzkumu byl proveden návrh dvou topologicky a technologicky odlišných variant planárních vlnovodných struktur s Braggovou mřížkou. Vzhledem k technologickým možnostem byla zvolena hřebenová struktura Si/SiO₂/SU-8 a hybridní struktura kombinující polymer PMMA/sklo s kanálkovým vlnovodem připraveným výměnou iontů Ag⁺ ↔ Na⁺. Na základě tohoto komplexního návrhu byly pro každou variantu navrženy a napočítány výchozí parametry optických vlnovodů metodou variační analýzy efektivního indexu lomu, s přihlédnutím k dostupným metodami výroby vlnovodných struktur (polymerní hřebenový vlnovod, difuzní vlnovod ve skle). Tyto vlnovodné struktury byly poté pomocí metod BMP (Beam Propagation Method) v programovém balíčku RSoft zkoumány a modely vlnovodů ověřeny a precizovány. Na základě těchto modelů byly poté vyrobeny dané a vlnovodné struktury a v iteracích laděny.

Na základě požadovaných parametrů byl vytvořen zjednodušený matematický model Braggovy vlnovodné struktury využívající teorie vázaných vln. Hodnoty vazebních konstanta difrakčních účinností byly následně upřesněny simulací metodami BMP, která řeší zjednodušenou vlnovou rovnici elektromagnetického pole a metodou založena na teorii vázaných vidů (Coupled Mode Theory – CMT) využívající její algoritmy pro rychlou simulaci optických vlnovodných mřížek. Druhá metoda je. Na základě testů využívajících technologii DLW (Direct Laser Writing) optických mřížek, vyvinutou v těsné spolupráci s pracovištěm z Ústavu inženýrství pevných látek VŠCHT (VŠCHT ÚPL), byl komplexní model zahrnující jak vlnovodnou tak i mřížkovou část navržené struktury dále upravován a optimalizován tak, aby reflektoval omezení topologických parametrů daná použitou DLW technologií zápisu.

Cíl optimalizací modelu bylo především zajistit maximální interakci vedené vlny popř. evanescentní vlny s optickou mřížkou, vyúsťující v maximální difrakci, minimální ztráty a citlivost na snímání fyzikálních veličin (teploty a vlhkosti). Byly tak stanoveny topologické parametry pro výrobu funkčních vzorů a posléze prototypů. Struktury byly posléze realizovány ve spolupráci se skupinou VŠCHT ÚPL. Vyrobené struktury byly poté diagnostikovány jak z hlediska přenosových parametrů při použití v informatice tak i hlediska senzorického tj. citlivosti na teplotu a vlhkost.

Výsledky této části byly publikovány a prezentovány v publikacích [p1], [p9], [p11]–[p13]. Tento výzkum byl podpořen výzkumnými granty MPO ČR TIP [g1] a studentskými granty [g2], [g3]. Aplikačním výstupem autorova výzkumu je ověřená technologie a prototyp unikátního hybridního teplotního senzoru s vlnovodnou polymerovou Braggovou mřížkou [v1].

1.5.2 Senzorické struktury SERS pro povrchové zesílení Ramanovy odezvy

V rámci druhé části aplikovaného výzkumu bylo provedeno vyhodnocení metod využívajících plazmonové rezonance pro navýšení citlivosti Ramanovy odezvy u SERS senzorů. Byl vytvořen zjednodušený matematický model základní struktury pro maximalizaci vybuzení SPP, jenž je následně využit k zesílení Ramanovy odezvy kvantifikované parametrem zesílení *EF* (Enhancement Factor) pro excitaci různými vlnovými délkami, který byl následně precizován a optimalizován využitím programu Diffract Mode s numerickou metodou RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis).

Metoda je založena na řešení úplných Maxwellových rovnic v 2D nebo 3D s periodickým rozložením dielektrické konstanty (indexu lomu) v určitém směru šíření. Na základě testů zápisu optických mřížek do polymeru PMMA excimerovým laserem byl model dále upraven a optimalizován vzhledem k využívané technologii.

Na základě výsledků optimalizace byly následně vyrobeny laboratorní a funkční vzory, které byly i diagnostikovány a posléze vyrobeny i prototypy struktur SERS pro zesílení Ramanovy odezvy [v2], [v3] v partnerské organizaci SQS Vlákenná optika a.s.

Vyrobené senzory byly podrobeny environmentálním a biologickým krátkodobým a dlouhodobým testům a zkoumán vliv těchto jevů na stabilitu, reprodukovatelnost a výši SERS zesílení. Tato část výzkumu byla zveřejněna v impaktovaných publikacích [p2] a [p7] a prezentovány na konferenci [p15].

S cílem dále maximalizovat citlivosti senzoru a realizovat univerzální senzor bylo následně přistoupeno k návrhům SERS využívajícím nanočástic kovů, především Au a Ag. V rámci této části výzkumu byla uskutečněna studie, modelování, optimalizace a realizace pokročilých hierarchických struktur SERS [v4]. Tyto kombinované unikátní struktury obsahují vedle optimalizované Ag periodické struktury také optimalizované roubované Au, Ag metalické nanočástice různých tvarů a velikostí tak, aby bylo využito potenciálu jednotlivých druhů plazmonových efektu, jež na těchto strukturách nastávají. Výsledky výzkumu byly prezentovány v impaktované publikaci [p3]. Vzhledem k rozměrům nanočástic v řádu desítek nanometrů bylo nutno při návrhu použít program FullWAVE vycházející při řešení rozložení pole přímo z Maxwellových rovnic s plně numerickou metodou FDTD.

Následným návrhem optimalizované Ag mřížky a nanočástic typu nanohvězda s cílem dosažení silné vzájemné plazmonové vazby LSP+SPP bylo dosaženo unikátních citlivostí realizovaného SERS senzorů, jenž byl publikován v [p4].

Tato část disertační práce byla podpořena výzkumnými granty [g4]–[g6]. Výstupem řešených projektů jsou především prototypy jednotlivých SERS senzorů [v2]–[v5] a ověřená technologie výroby hierarchických sensorových prvků [v6] ve spolupráci s SQS Vlákenná optika a.s.

2 Periodické planární polymerové vlnovodné struktury Braggova typu

2.1 Stav techniky

2.1.1 Materiály pro vlnovodnou integrovanou fotoniku

Jak bylo již zmíněno v kapitole 1.1 s vývojem oboru integrované fotoniky je spojen i výzkum optických materiálů vhodných vlastností, z nichž nejdůležitější jsou [24]–[27]:

- nízký optický útlum v definované oblasti pracovních vlnových délek,
- vhodná hodnota indexu lomu vlnovodné vrstvy a plášťových vrstev; vyšší kontrast indexu lomu jádra vlnovodu umožní návrh struktur o menších rozměrech s menšími poloměry zakřivení, světelná vlna je tak lépe vedena ve vlnovodu,
- nízké polarizační ztráty, malá disperze a dvojlomnost,
- vysoká optická kvalita použitých materiálů; homogenita, nízký počet poruch atd.,
- dobré mechanické vlastnosti; pevnost, pružnost atd.,
- co nejjednodušší výrobní technologie a kompatibilita s výrobními technologiemi mikroelektroniky (např. kompatibilita s technologií Si),
- odolnost proti okolním vlivům; teplotní stabilita, odolnost proti pronikání vlhkosti,
- další speciální vlastnosti; elektro-optické, magneto-optické, apod.,
- nízké výrobní náklady.

Fotonické struktury jsou dnes nejčastěji vyráběny z polovodičových materiálů, speciálních optických skel a optických krystalů. Rozměry fotonických struktur jsou omezeny pracovní vlnovou délkou, pro kterou jsou konstruovány. Důležitým parametrem je také kontrast indexu lomu (Δn) označující rozdíl indexu lomu mezi vlnovodnou vrstvou a okolním prostředím (vrstvou). Čím větší hodnota Δ je, tím lze realizovat kompaktnější a menší fotonické integrované struktury s menšími poloměry ohybu vlnovodů. Pokud je zvolena hodnota podobná jako u jednovláknových optických vláken, tzn. $\Delta n \approx 10^{-4}$ jsou rozměry struktur srovnatelné s optickými vlákny a provedení vazby lze realizovat přímým napojením mezi vlnovody tzv. butt-coulingem na hranu planárního vlnovodu. Příklady nejčastěji používaných optických materiálů a technologií jsou uvedeny v **Tab. 1** [27], [28].

V tabulce jsou shrnuty vybrané materiály vhodné pro realizaci prvků integrované fotoniky, a které jsou kompatibilní s litografickými procesy, přičemž každý daný materiál má své výhody a nevýhody. Volba specifického materiálu tak dnes spočívá především na partikulárních požadavcích aplikace budoucího integrovaného fotonického obvodu PIC (Photonic Integrated Circuit).

V rámci téma disertační práce byly studovány planární vlnovodné Braggovy mřížky, kde jako výchozí materiály pro realizaci PIC byly zvoleny materiály na bázi silikátového skla a akrylátových a epoxidových polymerů. Těmto materiálům budou tedy věnovány následující kapitoly. Integrované struktury vlnovodných Braggových mřížek byly realizovány ve dvou technologických variantách a to hybridních a monostrukturní, viz kap. 2.5. Planární vlnovody byly vytvořeny technologií dvoustupňové iontové výměny $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ do silikátových substrátů, která je zvládnuta ve spolupracující firmě SQS Vlákno optika a alternativně optickou litografií přímo do vrstvy PMMA nebo epoxidového polymeru SU-8. Braggovy mřížky poté byly realizovány novou technologií přímého laserového osvětlení využívající Marangoniho jev pro zápis mřížky do PMMA nebo epoxidového polymeru SU-8 povrchově dotovaného porfyrinem jako záření absorbující barvivo. Tato nová technologie byla vyvinuta na spolupracujícím pracovišti VŠCHT ÚPL.

Tab. 1 Nejčastěji používané materiály a technologie pro integrovanou fotoniku [27], [28] CVD – chemická depozice z plynné fáze, FHD – plamenná hydrolyza, ECR elektronová cyklotronová rezonance, MBE – epitaxe z molekulárních svazků, LPE epitaxe z kapalně fáze, MOCVD – metalloorganická chemická depozice z plynné fáze, AWG – fázová optická mřížka, WDM – vlnový multiplex, DWDM – vlnový multiplex s hustým dělením, EO – elektro-optické, TO – termo-optické

materiál	index lomu ($\lambda = 1550$ nm)	typ. měrný útlum (dB·cm ⁻¹)	typ. vazební útlum (dB)	typ. Δn ve vlnovodu	vlastnosti materiálu	technologie výroby	výhody	realizované struktury
Multikomponentní skla (SiO ₂)	1,5	0,1	0,5	0–1,5 %	nízká cena, možnost dopance vzácných zemin	iontová výměna	jednoduchá a levá výroba, malé ztráty	pasivní struktury, zesilovače
Křemík (Si)	3,5	0,1	1	70 %	levná a univerzální metoda výroba	termální oxidace, CVD, FHD, ECR, Sol-gel	univerzálnost, kompatibilita s mikroelektronickou technologii	pasivní struktury, TO přepínače, AWG
Nitrid křemíku SiO _x N _y :SiO ₂ :Si TiO ₂ /SiO ₂ /Si	Si ₃ N ₄ :2,0	0,1	0,5	0–30 %				
Sol-gely	1,2–1,5	0,5	0,5	0–1,5 %	lze využít v kombinaci se sklem, Si, polovodiči	rotační lití a máčení, vtiskování	homogenita, nízké teploty, kontrola velikosti a morfologie (nano)částic	pasivní struktury
Lithium niobát (LiNbO ₃)	2,2	0,1	2	0–0,5 %	elektro-optický, akusticko- optický, nelineární, dvojlomnost	metalická difuze, protonová výměna	jednoduché ovládání světla, anizotropní	přepínače, modulátory, WDM, DWDM vazební členy
Polovodiče (InP, GaAs)	3,1;3,4	3;0,5	10;2,0	0–3 %, 0–14 %	elektro-optické, zdroje a detektory záření, elektronika	epitaxe (MBE, LPE, CVD, MOCVD)	vysoký stupeň integrace, monolitické	modulátory, zesilovače, lasery, AWG
Polymery	1,3–1,7	0,1	0,5–1	0–35 %	elektro-optické (EO), termo-optické (TO), nelineární	rotační lití a máčení, litografie	vysoce univerzální, široké rozpětí fyzických vlastností	chemické a biologické senzory, TO přepínače, EO modulátory

2.1.2 Polymerní materiály pro PIC

Polymery zaujímají mezi materiály pro výrobu PIC výjimečnou pozici díky svým jedinečným vlastnostem, které jsou vhodné pro realizaci PIC. Díky velké rozmanitosti optických polymerů a jejich vlastnostem lze snadno dosáhnout optimalizace a přizpůsobit vlastnosti PIC pro zvolenou aplikační oblast. Volba polymeru by tak měla reflektovat nároky jako např. vysokou transparentci pro požadované vlnové délky, jednoduchost zpracování, vysokou fyzikální, chemickou, mechanickou a tepelnou stabilitu. Jejich užitečné fyzikální vlastnosti [31] (elektro-optické, piezo-elektrické a nelineární) dosahují srovnatelných i vyšších hodnot než hojně využívané tradiční materiály pro tyto účely (např. Si, SiO₂, LiNbO₃ ap.).

Základním materiálem pro realizaci všech zkoumaných periodických PIC jsou opticky transparentní akrylátové a epoxidové polymery. V nedávné době se tyto typy optických polymeru dostaly do oblasti zájmu zejména díky svým unikátním vlastnostem (uvedených v následujícím odstavci) vhodným k realizaci PIC, kde v důsledku velké různorodosti polymerů a jejich vlastností lze dosáhnout optimalizace charakteristik dané struktury pro zvolenou oblast aplikace. Současně s sebou jejich využití nese i významné zjednodušení a tím i zlevnění technologických postupů při vlastní realizaci PIC.

A to především:

- nízká výrobní cena a jednoduchá technologická realizace zahrnující nízkoteplotní technologické procesy [28] vedoucí k nákladové efektivnosti,
- poměrně vysoká hustota možné integrace díky kontrastu lomu až 35 %,
- nízká hmotnost, vyšší pružnost a odolnost proti mechanickému namáhání (flexibilita) [32], [33],
- vysoká rázová odolnost, přiměřená stabilita provozních parametrů v závislosti na prostředí,
- fotorezistivní vlastnosti [36], čímž se dále zjednodušují výrobní procesy jako je nanášení jednotlivých vrstev pomocí rotačního lití (spin-coating) a především ultra-fialové UV fotolitografie [32],
- vysoká transparentce pro světelné záření v telekomunikačních blízkých infračervených NIR a viditelných VIS vlnových délkách až 0,02 dB·cm⁻¹[43],
- velkou výhodou je kompatibilita s tradičními technikami výroby mikro-opto-elektromechanické systémy MOEMS a případně i povrchovou montáž na desky plošných spojů SMD [33],
- dávkové zpracování umožňuje možnost hromadné výroby na nevakuumových zařízeních [82],
- široké spektrum dostupných polymerů dává možnost dosažení optimalizace vlastností pro vybranou aplikační oblast již výběrem polymeru [28], [31].

Třídy polymerů používaných v integrované optice zahrnují akryláty, polyimidy, polykarbonáty a olefiny (např. cyklobuteny) a epoxidové polymery. Některé polymery, jako například většina polyimidů a polykarbonátů, nejsou fotosenzitivní, a proto jsou pro realizaci motivů zpracovávány pomocí reaktivního iontového leptání (RIE). Přehled některých významnějších uvádí **Tab. 2**.

Tab. 2 Vybrané polymerové materiály pro integrované optické struktury s indexy lomu a měrným útlumem pro vlnovou délku $\lambda = 650$ nm [28]

Polymer	typ. index lomu [-]	typ. měrný útlum [dB·cm ⁻¹]
Hexamethylsiloxan	1,4	0,1
Polymethylmethakrylát (PMMA)	1,49	< 1
Vinylmethylosilan	1,53	0,1
Polymethakrylimid (PMMI)	1,54	1
Polyurethan	1,56	1
Polyester	1,57	1
Epoxid	1,58	1
Polystyren	1,58	1
Fotorezist Shipley AZ1350	1,62	10
Epoxy Novolak Resin (ENR, SU-8)	1,6	< 1

2.1.3 Optické vlastnosti polymerů

Obecně je optická transparence optických polymerů (OP) závislá na vlnové délce a tato závislost je poněkud odlišná od optických materiálů realizovaných na Si a jeho sloučeninách. Pohybuje se od 0,01 dB·cm⁻¹ na $\lambda = 400$ nm, až po jednotky dB·cm⁻¹ na $\lambda = 1600$ nm. Jejich útlum tedy roste s vlnovou délkou, což činí tyto materiály perspektivní i pro užití ve viditelné oblasti vlnových délek, viz **Obr. 4**.

Pro náš výzkum je důležitá hodnota termo-optického koeficientu a koeficientu tepelné roztažnosti. Ta je u polymeru více než 15×, popř. až 100× větší než u hodnoty u křemenného skla. To je společně spolu s možností úpravy organických řetězců pro vyšší reakci na specifické biologické a chemické podmínky upřednostňuje a cílí do aplikací v oblasti sensoriky.

Hodnoty termo-optického koeficientu dn/dT a koeficientu tepelné roztažnosti α pro využívané optické materiály jsou shrnuty v **Tab. 3**. Typické hodnoty termo-optického koeficientu pro skelnaté polymery se pohybují v hodnotách $(-90$ až $-130) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, viz **Tab. 3**.

Tab. 3 Termo-optický koeficient dn/dT a koeficient lineární tepelné roztažnosti α' pro využívané optické materiály [28], [29], [30]

Materiál	$dn/dT \cdot 10^{-6} [^{\circ}C^{-1}]$	$\alpha' \cdot 10^{-6} [^{\circ}C^{-1}]$
křemenné sklo (fused)	4–7	0,3–0,7
křemík (krystal)	53,4	2,6
křemík (poly)	50–60	2,5–4
LiNbO3 o	24,1	16,7
LiNbO3 e	2,4	2
InP	58	4,9
GaAs	66,7	5,7
SU-8 (ENR)	–110	52
Epoxidy	–100	45–65
PMMA	–130	50–70
Polykarbonát	–90	65–70
Polystyren	–120	70

Volba výchozích materiálů vzhledem k důvodům v kap. 2.1.1, 2.1.2 padla na akrylát PMMA a epoxid SU-8. Akrylátové a epoxidové polymery jsou navíc díky jednoduchým výrobním procesům rotačního lití a máčení (spin, dip-coating) z hlediska volby základního substrátu značně flexibilní a proto kompatibilní s velkou skupinou základních materiálů jako např. skla, SiO_2 , Si a InP [33].

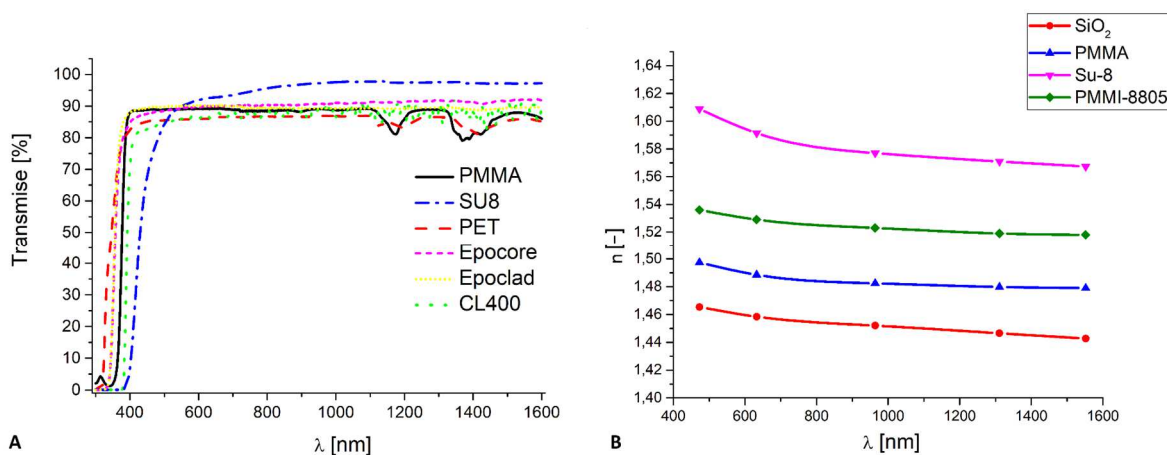
Pro integrované fotonické struktury jsou obecně preferovány kombinace materiálů s vysokým kontrastem indexu lomu tzv. HIC (High Index Contrast) s $\Delta n > 20\%$ [35]. Rozměry motivů u těchto nanostruktur se pohybují již hluboko pod hodnotou $1 \mu m$, a tak umožňují velmi vysoký stupeň integrace. Vzhledem k využívaným vlnovým délkám je záření směřováno strukturou optického vlnovodu, ale větší část optického výkonu se šíří evanescentní vlnou (fotonický drát). Tyto struktury jsou vytvořeny nejčastěji z polovodičů skupiny A3B5, jako např. GaAs/AlGaAs a nebo na bázi hybridních popř. dielektrických materiálů SOI, SiN, SiON apod.

V posledních letech ale byly vyvinuty i nové polymerní materiály, které reflektují potřebu vyšší integrace, fotorezistivity, pevnosti při zachování příznivých termo-optických vlastností apod. Příkladem polymeru s vyšší hodnotou indexu lomu, jež je v autorově výzkumu použit, je polymer z epoxidové pryskyřice ENR (Epoxy Novolak Resin), s obchodním označením SU-8. Důležitými vlastnostmi pro vytváření PIC jsou vysoký index lomu, nízká molekulová hmotnost, dobrá rozpustnost, vysoká teplota skelnatění (T_g) a vysoká hustota.

2.1.4 SU-8

Tento polymer patří do významné skupiny optických polymerů označovaných jako epoxidové polymery. Základem polymerního negativního fotorezistu SU-8 je epoxidová pryskyřice. Fotorezist byl vyvinut firmou IBM v roce 1989, dnes je vyráběn a nabízen širokým spektrem výrobců (např. MicroChem, Gersteltec Sari). Díky svým příznivým vlastnostem rezistu (mj. tepelná stálost, velká citlivost na UV záření, dobrá selektivita u suchého leptání) se stal jedním z nejatraktivnějších materiálů pro polymerovou integrovanou fotoniku.

Tento fotorezist je poměrně levný, má vysokou tepelnou a chemickou stabilitu, biokompatibilitu, po vytvrzení je odolný vůči mechanickému poškození a je opticky transparentní v širokém spektru vlnových délek, viz **Obr. 4A**.



Obr. 4 A) Spektrální transparence použitých polymerů,

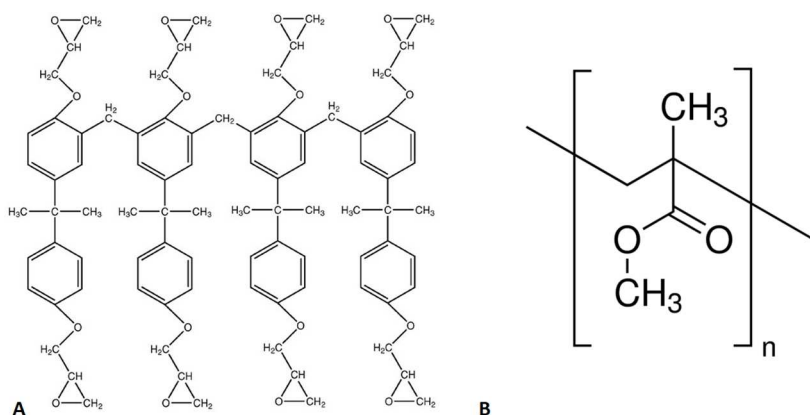
B) Změřené spektrální závislosti indexu lomu použitých polymerů a SiO₂ pomocí tmavé vidové spektroskopie

Připravit vrstvy pomocí jedné vrstvy rotačního lití lze již od tloušťky od 500 μm do 2 mm s výbornou uniformitou vrstev a to díky výborné rozpustnosti a malé molekulové hmotnosti. Výhodou je vysoký poměr stran vytvořených trojrozměrných struktur s poměrem výšky k šířce větším než 15, umožňující tak vyrobit obvodově malé a přitom vysoké struktury.

Vzhledem ke své mechanické, tepelné a chemické odolnosti [32], [33] je epoxid SU-8 tak široce využíván v OMEMS systémech. Jedná se o tepelně odolný materiál, teplota skelného přechodu je po vytvrzení $T_g = 220$ °C. Hodnota indexu lomu se pohybuje v pásmu VIS a NIR rozsahu $n = 1,57$ – $1,61$, viz **Obr. 4B**. Chemická struktura molekuly SU-8 je zobrazena na **Obr. 5A**, jedná se o spojení n-monomerů, přičemž v průměru molekula obsahuje 8 epoxidových řetězců.

2.1.5 PMMA

Akrylátové polymery vykazují velmi malé ztráty rozptylem optického záření, vykazují také nízké polarizační a útlumové ztráty v rozsahu vlnových délek 400 až 1600 nm, které se využívají pro optické sdělování. Jejich významným reprezentanty jsou polymethylmethakrylát (PMMA) a polymethakrylimid (PMMI), jež vynikají svými optickými vlastnostmi. Z hlediska chemického složení se jedná o polymerizované deriváty kyseliny akrylové. PMMA je bezbarvý, čirý a ve viditelné oblasti světla vykazuje velmi malou absorpci. Jeho strukturní chemický vzorec je zobrazen na **Obr. 5B**.



Obr. 5 Chemická struktura řetězce polymeru: A) SU-8, B) PMMA

Ve VIS oblasti se útlum pohybuje okolo hodnoty $0,3 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ a index lomu se pohybuje v pásmu VIS a NIR v rozsahu $n = 1,49\text{--}1,5$.

Tento polymer má teplotu skelného přechodu $T_g = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ [65], má dobré optické transparentní vlastnosti a mechanickou pevnost. V případě PMMI se hodnota indexu lomu pohybuje v pásmu VIS a NIR rozsahu $n = 1,51\text{--}1,56$, dle individuální modifikace. PMMI má nižší hodnotu optického útlumu v NIR oblasti než PMMA. Změřené hodnoty průběhů indexu lomu relevantních polymerů pomocí tmavé indexové spektroskopie, popsané v kap. 2.6.1, jsou zobrazeny na **Obr. 4B**.

Obecně je optická transparence optických polymerů závislá na vlnové délce a tato závislost je poněkud odlišná od optických dielektrických materiálů, realizovaných na Si a jeho sloučeninách a roste od $0,01 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ na 400 nm, až po jednotky $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro vlnovou délku 1600 nm. Vzhledem k závislosti optického útlumu na vlnové délce jsou tyto materiály perspektivní pro užití ve viditelné oblasti vlnových délek. Vybrané akrylátové a epoxidové optické polymery vykazují vysokou světelnou transparentci od viditelných do infračervených vlnových délek, následkem čehož dosahují nízkých vložných ztrát [28], viz **Obr. 4A**.

2.1.6 Změna optických vlastností polymerů pomocí aditiv

Pomocí aditiv vybraných monomerů a stupně kopolymerace základního polymeru lze řídit hodnoty prostorové závislosti indexu lomu na vlnové délce, a také koeficient absorpce, čímž ovlivňujeme optické vlastnosti budoucího PIC. Je tak možné vytvářet step-indexové i gradientní vlnovodné struktury s velmi přesným nastavením průběhu hodnoty indexu lomu.

Kompatibilními aditivami [37], [38], [39], [94] (např. tetraphenyl porfyrin, Rhodamin B, barvivo Fast Red ITR, aj.) lze tak upravovat jak hodnotu indexu lomu, tak i zvyšovat absorpci určitých vlnových délek záření v polymeru a tak tepelně polymer laserem profilovat na principu Marangoniho jevu [38], [39], [124]–[133]. Profilování PMMA dopovaného porfyrinem bylo využito v této disertační práci k realizaci planárních periodických struktur.

Jistou nevýhodou je zmíněné omezení stability provozních parametrů a vyšší citlivost polymerů v závislosti na provozních podmínkách, které v mnoha případech vylučují využití polymerních vlnovodů v provozních teplotách pod bodem mrazu, nebo nad hodnotou 70 °C. Typickým příkladem je využití polymerních POF (Plastic Optical Fiber) vláken v automobilech, kde optické rozvody jsou umísťovány do aktivních a vyhřívaných zón tak, aby bylo dosaženo minimálních změn teploty nutných pro dosažení garantovaných operačních parametrů. Tato nevýhoda ale může být v případě sensorových aplikací považována za výhodu.

Vzhledem k výše uvedenému výčtu výhod a velké variabilitě optických parametrů lze konstatovat, že OP jsou vhodným materiálem pro uspokojení stále vyšších nároků na výkon, integraci, cenovou efektivitu a vlastnosti požadované u moderních PIC. Jednotlivé komponenty PIC, realizované z optických polymerů zahrnují jak pasivní tak i dynamické součástky, které mají v integrovaných planárních strukturách funkci vlnovodnou, směrovací, filtrační, spínací atd.

V současné době jsou různé typy OP navrhovány a produkovány ve specializovaných laboratořích po celém světě a mnohé jsou dostupné i komerčně jako akryláty (AlliedSignal, IBM), benzocyklobuteny (Dow Chemical), epoxidové pryskyřice (Micro Resist Technology), polymidy (Samsung, Amoco), polysiloxany (NTT), polykarbonáty (PacificWave, JDS Uniphase) atd. Na závěr tak lze konstatovat, že společně spolu s výhodnými optickými vlastnostmi jsou polymery PMMA a SU-8 vhodné i pro fotonické struktury [34] a to jak v planární SM, tak v MM provedení.

2.1.7 Polymerní optické planární vlnovodné Braggovy mřížky

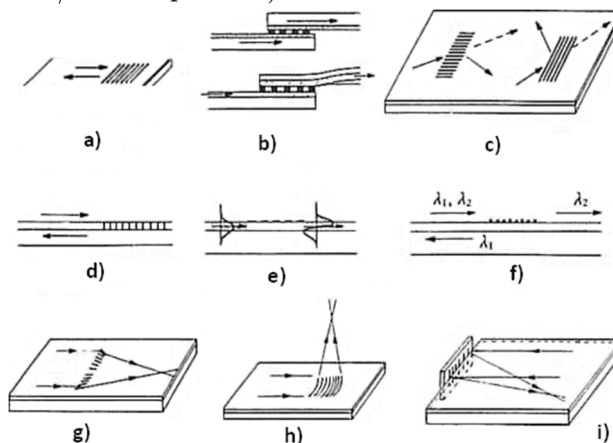
Významným krokem v technologii planárních optických a optoelektronických integrovaných obvodů je postupné zavádění polymerních materiálů. Myšlenka využití polymerů jako základního materiálu pro PIC není nová, neboť již v Bellových laboratořích v dobách vzniku oboru integrované optiky byly tyto materiály používány [10].

Po určité přestávce se poté od začátku devadesátých let opět objevily nejdříve polymerní vlnovody [41] následně i optické integrované obvody s interferenčními filtry a optickými mřížkami [42] a aktivní polymerní přepínací struktury typu OADM (Optical Add-Drop Multiplexor). Po několika letech se objevují i optoelektronické hybridní integrované obvody, které slučují planární optické integrované struktury realizované z různých polymerních materiálů s polovodičovými optoelektronickými prvky [28]. Optoelektronické prvky realizované z polymerních materiálů zatím jejich masovější nasazení v informatice nedosahují, především pokud jde o dynamické vlastnosti a dlouhodobou stabilitu jejich parametrů.

Optické planární vlnovodné Braggovy mřížky (PWBG), které jsou vytvořeny na nebo přímo v planárním vlnovodné struktuře jsou široce využívány jako komponenty při konstrukci PIC. Integrace těchto struktur snižuje velikost, výtěžnost struktur z jednoho waferu a tak cenu.

Implementace periodických struktur na planární vlnovod přináší celou řadu aplikací. Jejich příklady jsou zobrazeny na **Obr. 6.**, kde a), b) je vstupně/výstupní vazební člen pro navazování/vyvásování optického svazku do/z planárního vlnovodu, optického vlákna nebo volně se šířícího optického svazku, c) deflektor pro změnu směru šíření optického svazku, který může sloužit také jako dělič signálu, případně jako reflektor d).

Pokud planární mřížka konvertuje mezi sebou dva různé vidy (např. TE_{00} a TE_{01}) téže optické vlny ve vlnovodu, pak hovoříme o vidovém konvertoru (e). Tyto mřížky také vykazují vlnově selektivní reflexi a proto je lze užít jako vlnové filtry (f). Na principu prostorové modulace indexu lomu pracují planární čočky (g), fokusující mřížkový vazební člen (h) a vlnový multiplexor/demultiplexor i).



Obr. 6 Příklady realizace mřížek v/na planárním vlnovodu pro IOC [24]

Vlastní realizace může mít různou formu. Pro aplikace v planární optice a v planární senzorové oblasti má velký význam reliéfní typ periodické struktury, která je vytvořena na lícovém rozhraní vlnovodné vrstvy. Přičemž příčný profil vytvořených drážek může být, nejen co do tvaru drážek, ale i symetrie a vlastní periodicity rozmanitý. Stejně tak lze v resp. na planární variantě realizovat i mřížku s modulací indexu lomu a poté pomocí akusto-optického nebo elektro-optického jevu měnit velikost této modulace, a tím vytvořit dynamickou optickou mřížku (např. přeladitelný filtr).

Pro oblast informatiky mohou tyto prvky plnit spolu s výkonovými děliči funkci vlnově selektivních rozbočovačů, vazebních členů změna směrování a fokusace optického záření atd. Jsou velmi vhodné pro realizaci optických vazebních členů mezi klasickými objemovými a planárními optickými strukturami.

Na rozdíl od vláknových indexově profilovaných Braggových mřížek (FBG) nabízí polymerní tvarově modulované vlnovodné Braggovy mřížky (WBG) celou řadu výhod, jako je robustnost a díky miniaturizaci kompaktnost, cenově efektivní sériová výroba díky jednoduché realizaci, jemné nastavení optických vlastností systému. Odstraňuje také materiálová a mechanická omezení daná u FBG vlastnostmi materiálu a technologií, a především umožňuje jako vazební prvek potenciální integraci s optoelektronickými komponenty jako např. optické zdroje, detektory nebo OMEMS.

Do současné doby byla vydána řada publikací týkajících se polymerových struktur PIC, jež byly vyrobeny pomocí různých technik a různých typů polymerů. Zaměříme-li se na PIC struktury založené na PMMA, pak základním prvkem jsou jednovidové planární vlnovody [43] a vícevidové planární vlnovody, na kterých bylo dosaženo měrného útlumu $\approx 0,2 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ (850 nm) [44], $\approx 0,3 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ (638 nm, 850 nm) [45] a $\approx 0,53 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1310 nm) $0,25 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1550 nm) v [46]. Následně byly publikovány i složitější integrované struktury [47]–[51] jako např. vazební členy [42], PWBG [58], interferometry [51] apod. Planární integrované struktury založené na SU-8 byly publikovány v [50]–[57], přičemž z literatury je zřejmé, že kanálkový vlnovod z PMMA a nebo SU-8 lze jednoduchým litografickým procesem vytvořit na různých druzích substrátů typu Si, skla, kovů, polymerů apod.

Základní struktura PWBG v PMMA byla demonstrována v [58], kde autoři vytvořili pomocí fázově/amplitudové masky jak vlastní vlnovod tak i PWBG s difrakční účinností až 80 % na vlnové délce 1558 nm. Aplikace PWBG, které byly dále publikovány byly add/drop multiplexory pro optické WDM vysílače [59], vazební členy pro navázání záření z optického vlákna do planárního vlnovodu [60].

Polymerový SU-8 PWBG filtr s difrakční mřížkou prvního řádu o délce $L = 5 \text{ mm}$ vykazující transmisní útlum 27 dB s FWHM 0,8 nm, vyrobený pomocí EBL byl prezentován v [61]. PWBG filtr s laděním difrakční vlnové délky pomocí změn teplot byl publikován v [62]. PWBG třetího řádu s periodou 1,617 μm a s přeladováním difrakční vlnové délky filtru v rozsahu až 40 nm lze použít jako teplotní senzor s teplotní konstantou $-0,14 \text{ nm}\cdot\text{C}^{-1}$.

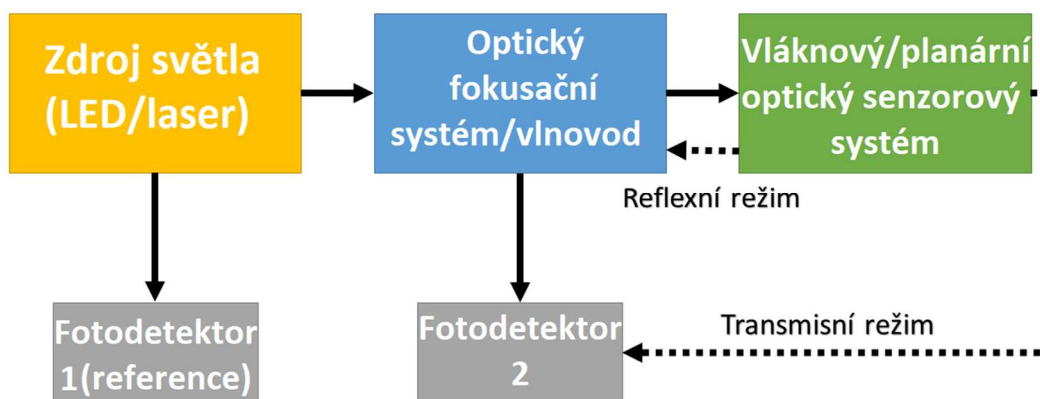
PWBG filtr realizovaný jako směrový mřížkový vazební člen dále zlepšil ladící schopnost struktury a umožnil přeladitelnost difrakční vlnové délky až 301 nm [63].

Ve většině publikovaných aplikací pracují BG v jednovidovém režimu a to vzhledem k maximalizaci účinnosti na právě jedné vlnové délce a co nejvyšší selektivitě (nejnižší hodnotě FWHM). Nicméně byly publikovány i práce využívající vícevidový režim BG se čtyřmi až devatenácti Braggovými píky [64]. Difrakční účinnost filtru se na navržené difrakční vlnové délce 1555 nm pohybovala na hodnotách 97 % u čtyř vidové struktury pak 36 %. Pásmo filtrace FWHM byla v případě vícevidových struktur až 10 nm.

2.1.8 Optické senzory s polymerní vlnovodnou Braggovou mřížkou

Významnou oblastí aplikací je oblast optických senzorů, kde mají planární periodické struktury významné zastoupení. Jak bylo zmíněno již v úvodu, od doby kdy se začali optické senzory a principy nutné k jejich realizaci studovat uplynulo téměř 40 let. Bylo zkoumáno mnoho typů senzorů, a principů detekce, ale pouze několik z nich se využívá v praxi a komerčně se úspěšně vyrábí např. senzory teploty v nositelné elektronice, distribuované FBG tenzometry, senzory pro laserové měření vzdáleností, senzory kvality ovzduší, detektory pohybu atd.

Optický senzorový systém se skládá ze zdroje záření, optických vlnovodů, optického detektoru s elektronikou a optického prvku (senzoru), který reaguje na měřenou fyzikální veličinu či její změnu. V případě planární varianty je pak celá tato sestava integrovatelná na jeden čip. Blokové schéma typického detekčního systému s (PW)BG je uvedeno na **Obr. 7**.



Obr. 7 Blokové schéma optického senzorového systému s (PW)BG

Optické senzory lze využít nejen pro sledování mnoha fyzikálních veličin; teploty, tlaku, napětí, magnetického pole, viskozity, vlhkosti či indexu lomu atd., nýbrž i pro detekci biologických a chemických látek [16]–[21], [58], [62], [69], [70]–[73], [79].

Jak bylo zmíněno v předcházejících kapitolách, polymery se svými typickými vlastnostmi liší od dielektrických a polovodičových optických materiálů. S výhodou tak lze využít vysoký negativní termo-optický koeficient, modul pružnosti, vyšší koeficient teplotní roztažnosti popř. zvýšenou absorpci molekul vody polymerů oproti těmto látkám.

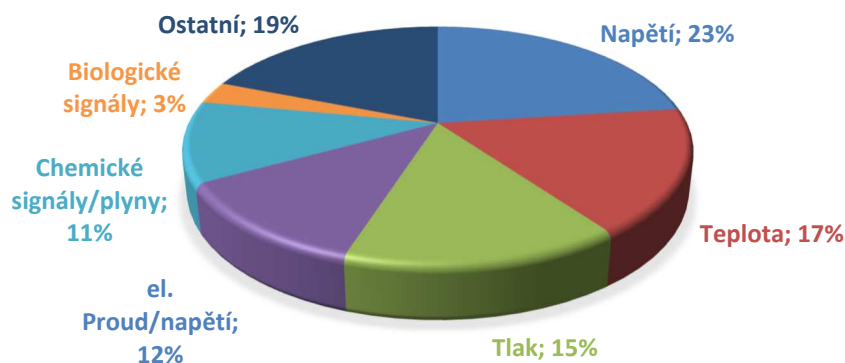
Typické hodnoty konstant citlivosti na změny teploty, mechanického napětí a tlaku pro SiO_2 ve skelném stavu jsou uvedeny v **Tab. 3**.

Vláknové Braggovy mřížky (FBG) v polymerních optických vláknech (POF) na bázi PMMA byly popsány jak ve vláknech se skokovou změnou indexu lomu [65] tak i ve vláknech mikrostrukturálních [66]. Bylo prokázáno, že teplotní citlivost polymerních (F)BG je násobně vyšší a to až $-100 \text{ pm}\cdot\text{C}^{-1}$ [62], [74], [67] a v případě hybridních polymerů a PWBG [210] až $-170 \text{ pm}\cdot\text{C}^{-1}$ oproti FBG z SiO_2 a citlivosti $10 \text{ pm}\cdot\text{C}^{-1}$ [79], [80]. Sherman et al. [67] prezentoval PWBG vyrobenou replikační technologií a prokázal, že PMMA je nejvhodnějším materiálem pro teplotní senzory, pokud porovnáme hodnotu tepelné roztažnosti a termo-optického koeficientu různých polymerů.

Nastavitelnou hodnotu indexu lomu a termo-optického součinitele PMMA prokázal výzkum [68], jenž osvědčil možnost aktivního nastavení těchto parametrů směřováním kopolymeru a aditiv styrenu (PS) v rozsahu indexu lomu od 1,49–1,57. Toto zvýšení lze použít jak pro optimalizaci vlnovodné struktury, tak k úpravě Braggovy vlnové délky. Senzor PWBG v PMMA pro měření teploty, mechanického napětí, tahu a vlhkosti byl publikován v [58] a [69], u něhož autoři dosáhli citlivosti v případě vlhkosti $42 \text{ pm}\cdot(\%RH)^{-1}$, což koresponduje s dalšími publikovanými výsledky polymerních FBG senzorů [70]–[73].

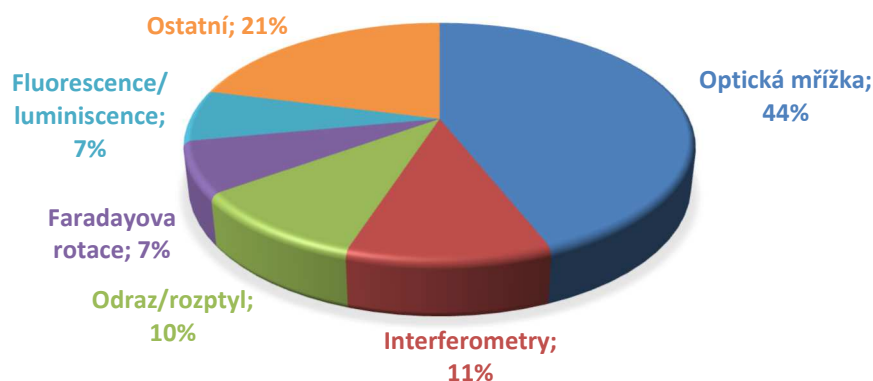
Typické hodnoty citlivosti detekce vlhkosti se v těchto případech pohybují okolo hodnoty $42 \text{ pm}\cdot(\%RH)^{-1}$. Detekovatelná opakovatelná teplotní změna senzoru posunu Braggovy vlnové délky se v případě PMMA (F)BG popř. v klasických akrylátech dosahuje hodnot $-40 \text{ pm}\cdot\text{C}^{-1}$ až $-52 \text{ pm}\cdot\text{C}^{-1}$ [62], [74], [67].

Nejčastěji se optické senzory využívají pro měření teploty a mechanického napětí, jak je patrné z **Obr. 8**.



Obr. 8 Využití optických senzorů pro měření fyzikálních veličin [75]

Mezi nejrozšířenější systémy, které se pro měření využívají, patří právě optické senzory s optickou mřížkou. U těchto senzorů se optický transmisní nebo reflexní spektrální difrakční pík využívá k monitorování sledované veličiny. Přehled všech využitých principů pro detekci fyzikálních, chemických a biologických veličin je zobrazen na **Obr. 9** [75].



Obr. 9 Využívané optické principy pro detekci veličin [75]

První publikace věnující se realizaci Braggovy mřížky byla uveřejněna Hillem a kol. [76] již v roce 1978. Funkční mřížkový senzor byl vytvořen až po objevení vhodné technologie pro její výrobu v roce 1989. Morey a kol. [77] využili optické krátkovlnné litografie a připravili mřížku v jádře vláknového vlnovodu osvětlením struktury UV zářením excimerového laseru.

V planárním chalkogenidovém vlnovodu As_2S_3 byl poprvé vytvořen Braggův reflektor ve VIS a IČ oblasti na konci 70. let 20. století. Mřížka byla v optickém vlnovodu vytvořena pomocí objemové holografické techniky. Poté následovaly další publikace, zaměřené převážně na navýšení difrakční účinnosti Braggovy mřížky [78].

Souběžně s vývojem optických mřížek bylo vyvinuto mnoho technik pro detekci posunu Braggovy vlnové délky $\Delta\lambda_B$. K nejjednodušším patří měření spektrálních charakteristik pomocí optického spektrálního analyzátoru a optickým detektorem. Nevýhodou analyzátoru je jeho vysoká pořizovací cena a nízká rychlost skenování vlnové délky.

Základem PWBG senzoru je změna periody Λ mřížky, popř. změna efektivního indexu lomu N vyvolaná fyzikálním nebo (bio)chemickým působením na strukturu, která způsobí změnu reflektované Braggovy vlnové délky λ_B . Typické hodnoty změny Braggovy vlnové délky $\Delta\lambda_B$ při působení teploty T , mechanického napětí σ a tlaku p pro FBG postavené na SiO_2 , tzn. tradičního materiálu optických vláken jsou uvedeny v **Tab. 4**.

Tab. 4 Typické hodnoty sensitivity s teplotou T , tlakem p a mechanickým napětím σ na křemenných FBG [79], [80]

$\Delta\lambda_B$	830 nm	1300 nm	1550 nm
T	$6,8 \text{ pm}\cdot\text{°C}^{-1}$	$10 \text{ pm}\cdot\text{°C}^{-1}$	$13 \text{ pm}\cdot\text{°C}^{-1}$
σ	$0,64 \text{ pm}\cdot(\mu\text{Pa})^{-1}$	$1 \text{ pm}\cdot(\mu\text{Pa})^{-1}$	$1,2 \text{ pm}\cdot(\mu\text{Pa})^{-1}$
p	–	–	$3 \text{ pm}\cdot(\text{MPa})^{-1}$

Detekci posunu Braggovy vlnové délky je poté realizována různorodými metodami. Metody lze rozdělit na:

- Pasivní,
např. lineární vlnově-závislé součástky, CCD spektrometr, detektor výkonu.
- Aktivní,
např. Fabryho-Perotův filtr, nevyvážený Mach-Zehnderův interferometr, vláknový spektrometr s Fourierovou transformací, Michelsonův interferometr, spojený FBG pár senzorů.
- Ostatní,
např. vlnově-laditelný zdroj, frekvenční modulátor.

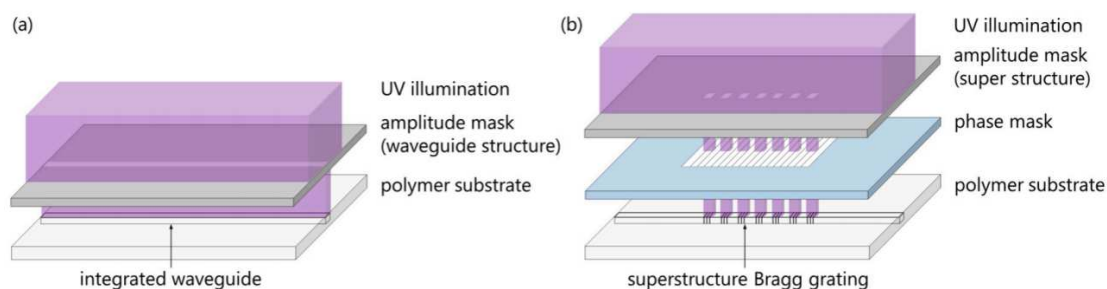
2.1.9 Technologie polymerních PIC s PWBG

V odborných časopisech bylo publikováno široké spektrum optických polymerů vyvinutých společně s příslušnými technologiemi jejich výroby a zpracování pro realizaci polymerních PIC zaměřených na PWBG. V této kapitole jsou uvedeny nejfrekventovanější metody vytváření PWBG.

Nejběžnější metodou pro vytvoření PWBG je konvenční fotolitografie je expozice zářením o vlnové délce z oblasti VIS a nižší přes amplitudovou a fázovou masku. Zářením exponovaný fotorezist je poté v případě pozitivního fotorezistu vytvrzen popř. v negativním fotorezistu vyleptán ve vývojce tak, že po leptacím procesu zůstane pouze osvětlená popř. neosvětlená struktura. Příklady využívaných fotorezistů jsou SU-8, PMMA, PMMI, Ormocore,Ormoclad, Epocore, Epoclad, NOA, AZO, AR-P, AR-N, atd. Takto připravené mřížkové struktury jsou avšak limitovány difrakčním omezením daným rozměry expoziční masky a vlnové délky využitého záření v řádu jednotek mikrometrů.

Mezi tyto technologie patří i UV fotolitografie o vlnové délce 360 nm až 460 nm, jež umožňuje pomocí amplitudové masky vytvořit SM planární vlnovody s příčným rozměrem jádra pod $0,5 \mu\text{m}$ [82].

Kombinovaným dvou-krokovým postupem [83] s aplikací amplitudové a fázové masky lze poté vytvořit do polymeru jak vlastní vlnovod, tak i PWBG v jádře tohoto vlnovodu, viz Obr. 10.



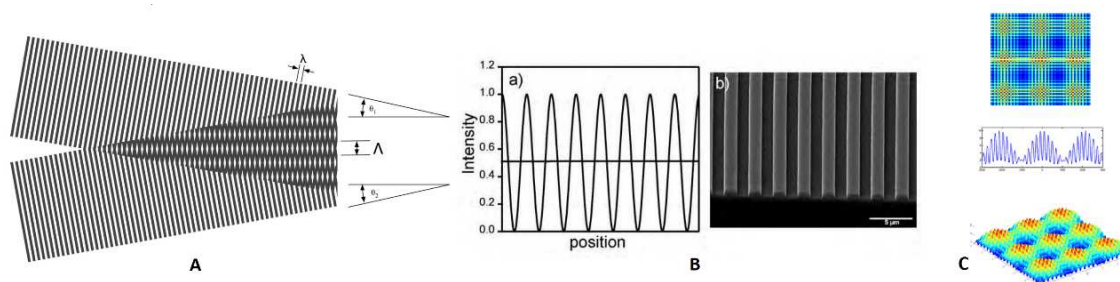
Obr. 10 Dvou-krokový postup vytvoření a) polymerního optického vlnovodu a b) mřížkové struktury přímo ve vlnovodu [83]

Nevýhodou této metody je rozlišení, které v ideálních difrakčních podmínkách pro UV oblast dosahuje 200nm. Snížení tohoto rozlišení je možné docílit zmenšením vlnové délky zdroje světla, přičemž vzdálená ultrafialová oblast exponujícího záření 260 až 200 nm a vylepšení v podobě optické korekce přiblížení a fázových masek umožňuje tvorbu detailů o rozměrech 130 až 90 nm [84]. Tato metoda je omezena použitelnou vlnovou délkou křemenné zobrazovací optiky na cca 190 nm, pomocí optimalizačních technik však až 50 nm.

Extrémním případem je využití UV záření velmi krátkých vlnových délek kdy hovoříme o tzv. extrémní UV (EUV) nebo rentgenové litografii. V tomto případě je operační vlnová délka pouze 13,5 nm. K směřování záření se využívá speciálních zrcátek namísto čoček, což umožňuje zmenšení šířky čáry pod 30 nm. V roce 2020 společnost Samsung [85] předpokládá již zavedení litografie s rozlišením 7 nm. Tyto pokročilé verze rentgenových UV litografií budou využívány především pro masovou výrobu čipů křemíkové elektroniky a fotoniky.

Další metoda pro vytvoření jak indexově tak prostorově modulované periodické struktury využívá principu holografického zápisu, při které dochází k interferenci dvou laserových paprsků o stejné vlnové délce UV vyhovující absorpčním pásům použitého fotorezistu (např. fotorezist SU-8 na blízkém UV 350–450 nm),

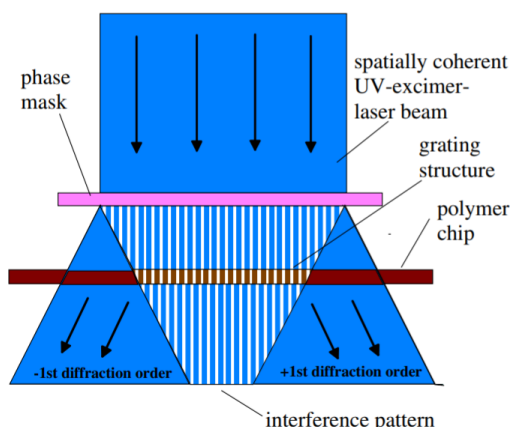
Na **Obr. 11** je zobrazen princip laserové litografie [86], [87], jenž vytvoří interferenční vzor o velikosti motivu řádu jednoho mikrometru. Substrát pokrytý fotocitlivým fotorezistem je následně exponován interferenčním obrazcem a v místě interferenčních maxim poté dochází v případě vytvářené indexově modulované periodické struktury k fotoindukci a tedy změně indexu lomu, v případě prostorové mřížky se osvícený fotorezist vytvrdí [88] a nevytvrzená část se vyleptá následným chemickým procesem vývojkou typu organických rozpouštědel jako např. aceton, diacetonalkohol, cyklopentanon, methylpyrrolidon, dimethylsulfoxid, KOH, NaOH.



Obr. 11 Laserová litografie a) vytvoření interferenčního obrazce, b) intenzita podél rozhraní fotorezistu a výsledná mřížková struktura [86], a c) složitější interferenční obrazce pomocí více paprskového laserového systému [87]

Na rozdíl od elektronové litografie má dvě následující hlavní výhody. Za prvé se jedná o plošnou metodu a je tak možné vytvořit celý motiv již jedním osvitem, pro generaci složitějších vzorů je pak možné využít více osvitů nebo více koherentních laserových svazků. Druhou výhodou je, že metoda umožňuje vytvořit mikrostrukturní povrch na velké ploše (až jednotky m^2), který by vytvořit jinými metodami nebylo možné nebo z hlediska časové náročnosti nerentabilní. Interferenci lze vytvořit i jedno svazkově pomocí fázové masky [92],

která je kontaktně přiložena. Difrakční princip vzniku periodické struktury je zobrazen na Obr. 12.



Obr. 12 Princip vzniku mřížkové struktury pomocí fázové masky [92]

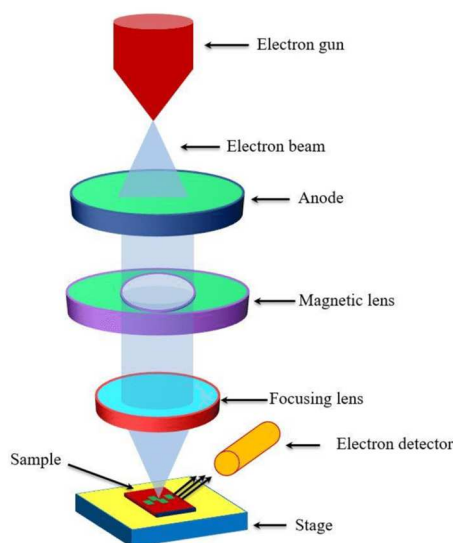
V této sestavě již postačí i levnější zdroj UV záření (např. excimerový KrF laser 248 nm). Použitím fázové masky není perioda mřížky závislá pouze na vlnové délce použitého zdroje záření, ale lze ji měnit pomocí zvolené periody masky. K vytvoření mřížky stačí pouze jeden svazek, který tak zlepšuje prostorovou stabilitu mřížky.

Tato metoda slouží především k realizaci indexově modulovaných struktur v objemu vrstvy nejčastěji germaniem dotovaného skla např. u optických vláknových mřížek FBG, ale lze vyrobit i prostorově modulované struktury přímo v polymerovém fotorezistu nebo skle [90], jako např. v polyethylentereftalátu (PET) [91], polyimidu (PI) [90] nebo PMMA [92].

Nevýhodou je nutnost použití unikátní fázové masky pro požadovanou periodu struktury. Fázovou masku je nutné vyrobit pokročilejší technologií typu elektronové litografie do SiO_2 , Si_3N_4 substrátu popř. jiného materiálu (oxidy, nitridy, fluoridy a silikáty) s typicky vyšším indexem lomu v rozmezí $n = 1,6\text{--}2,7$ [93] na vlnové délce 248 nm, tak aby byla případná parazitní reflexe od masky a struktury co nejnižší. Periody struktur, které lze touto technikou realizovat se pohybují v rozmezí $\lambda = 400\text{--}2600$ nm. Upravená metoda vytvoření indexově modulovaných struktur v barvivem (fulgid Aberchrome 540) dopovaném PMMA [94] (laserová litografie) a azo-polymerů dvou svazkovou interferencí přímo bez leptání tzv. photobleaching byla demonstrována v [95].

Podobný princip metody s tvarováním PMMA vrstvy obohacené barvivem, ale za využití laserové litografie a Marangoniho jevu je použita v řešení disertační práce a realizaci PWBG, viz kap 2.5.5.

Elektronová litografie (EBL, Electron-Beam Lithography) [96] pracuje bez masky soustředěným svazkem elektronů, kde nedochází k omezení difrakcí exponujícího záření. Sestava EBL je zobrazena na **Obr. 13**.



Obr. 13 Sestava pro EBL; generované elektrony jsou urychlovány a zaměřeny na vzorek [97]

Metoda může díky vlnové délce elektronu $> 10^{-3}$ nm dosáhnout řádově jemnějšího rozlišení než běžné metody optických litografií. Umožňují tak běžně vytvářet struktury s rozlišením 10–20 nm [98], přičemž vývoj litografie naznačuje posun k jednotkám nanometru [99]. Elektronovým svazkem lze vykreslovat složité struktury a díky aktivnímu ostření paprsku lze realizovat i motivy s hlubšími profily. Jedná se o sekvenční metodu postupného zápisu s až několika zapisovacími cykly. Nevýhodou je především složitost aparatury (nutnost vysokého vakua při litografickém procesu) a její cena. Také nízká rychlost vytváření motivu a velikost plochy zápisu. Problémem může být také nutnost dávkového zpracování a z toho vyplývající nemožnost sériové výroby. Při vytváření motivu musí být struktura opatřena přídatnou vodivou elektrodou pod fotorezistem pro odvedení náboje, což metodu komplikuje. Primární elektrony se pak mohou odrazit od substrátu, což může vyústit v deformaci struktur ve větších vzdálenostech od povrchu.

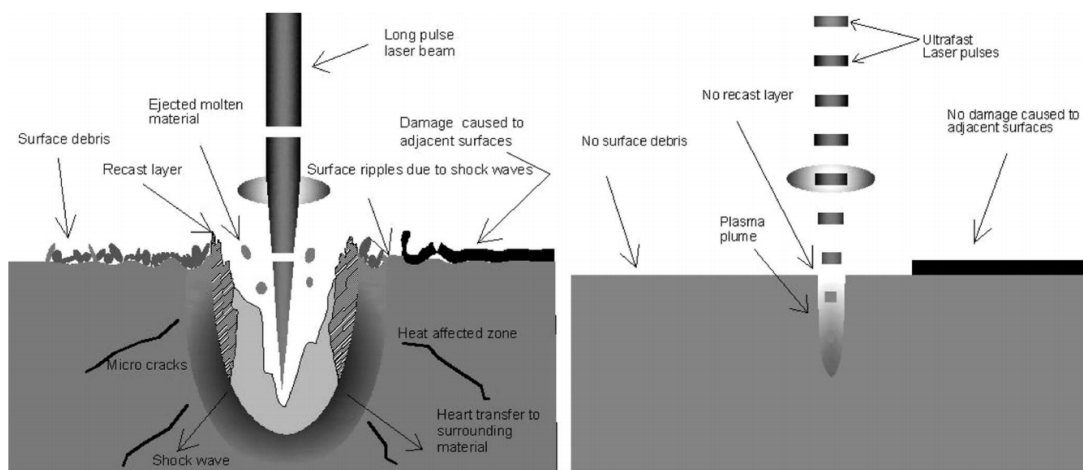
Na podobném principu s využitím iontů pracuje metoda fokusovaného iontového svazku FIB (Focused Ion Beam), která pracuje s usměrněným tokem ionizovaných atomů, fokusovaných na vzorek. FIB umožňuje provádět velmi přesně lokalizované odprašování materiálu dopadem urychlených iontů. Odprašování probíhá rychleji a ve větším rozsahu než v případě metody EBL. Urychlené ionty mají nižší kinetickou energii než urychlené elektrony v FIB a tak dochází k menšímu sekundárnímu poškození.

Velikosti motivů, které je možné iontovým svazkem realizovat, se pohybují od 50 nm do 100 μm a v PMMA a polyimidu byly vyrobeny periodické struktury s periodou od 300 nm [100]. Pro vytvoření větších motivů existují efektivnější technologie jako např. laserová ablace, která se naopak nehodí pro malé struktury. Metodou FIB byly vyrobeny polymerní periodické 1D a 2D struktur v PMMA a polyimidu.

Laserová ablace využívá principu odpařování polymerního materiálu pomocí fokusovaného laserového svazku. K ablací dochází tehdy, je-li intenzita laserového paprsku dostatečně vysoká, aby transformovala ozářený materiál na plazmu. Velikost dosažených struktur je určena průměrem spotu paprsku, které je doprovázeno tepelným a mechanickým poškozením [101]. Velikost spotu paprsku je omezena difrakcí a závisí na podmínkách zaostřování, vlnové délce laseru a kvalitě laserového svazku.

Tepelné a mechanické poškození závisí na energii dodané do ozařovaného materiálu. Toto poškození může být značně redukováno použitím ultrazvukových laserových pulzů, viz **Obr. 14**.

Femtosekundové laserové impulsy minimalizují přenos tepla do mřížkové struktury materiálu a zároveň umožňují dosáhnout velmi vysokých intenzit nutných pro vlastní ablací při malém množství energie na impuls. Tím jsou vedlejší ablační účinky minimalizovány. Navíc nelineární povaha absorpce femtosekundových laserových pulzů umožňuje zpracování oblastí pod hranicí difrakce laserového záření [101].



Obr. 14 Princip nanosekundové ablace (vpravo) a její destruktivní projevy na povrchu, vlevo femtosekundové ablace [101]

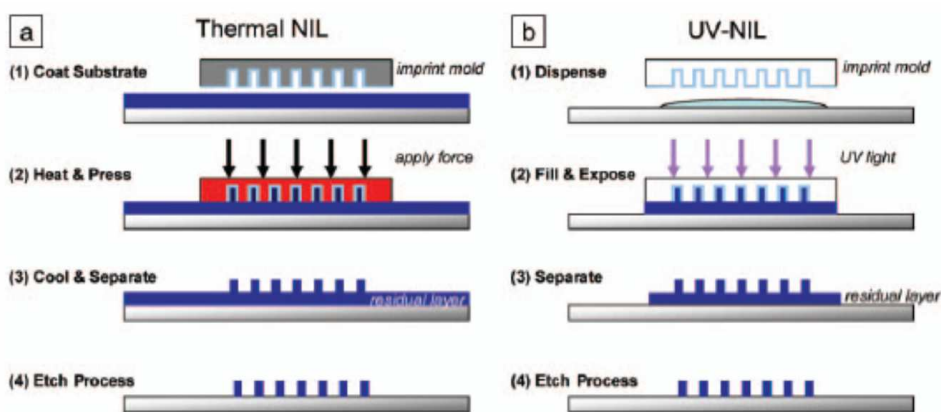
Zájem o laserovou ablací transparentních polymerů s krátkými pulsy je tak založen na možnosti ablaci materiálu s malým tepelným poškozením a vysokým prostorovým rozlišením. Do současné doby bylo laserové femtosekundové mikroobrábění prezentováno na širokém spektru materiálů od polymeru PMMA [102], oxid křemičitý [103] až po křemík [104].

Interakce femtosekundových laserových pulzů s PMMA je studována již od 80. let [105]. Mikrokanálky a optické vlnovody mohou být vyráběny femtosekundovými lasery pracující v NIR oblasti, a to nejen na povrchu, ale také uvnitř PMMA [107]. Stejně tak lze tvarovat i další polymerní materiály jako je např. SU-8, PMMI, Ormocore, Cytos, NOA atd. a vytvářet struktury od velikosti desítek μm [108].

Poslední hojně používanou metodou suchého leptání je modifikace čistě fyzikálního procesu FIB. Metoda reaktivního iontového leptání RIE umožňuje vytvořit prostorově modulovanou strukturu v lokálně vytvrzeném polymerním fotorezistu pomocí iontového leptání. Nevýhodou je cena těchto leptacích procesů a u leptání polymerů zdrsňování povrchu,

kteří se může případně projevit ve vyšších ztrátách způsobených povrchovým rozptylem záření na diskontinuitách.

Další metody vytváření periodických struktur založených na nekonvenčních litografických metodách jsou nanotisková litografie (NIL), zahrnující tepelné a UV tváření polymerních vrstev a ražbu periodických motivů [109]. NIL je metoda výroby mikro a nanostruktur s nízkými náklady, vysokou výrobní kapacitou a vysokým rozlišením [109]. Na rozdíl od tradičně optických litografických přístupů, které vytvářejí strukturu pomocí fotonů nebo elektronů a tím upravují chemické a fyzikálních vlastností rezistu, NIL využívá přímé mechanické deformace rezistu, viz **Obr. 15** a může proto dosáhnout rozlišení nad limity stanovené světelnou difrakcí nebo rozptylem zapisujícího paprsku, které se vyskytují v konvenčních litografických technikách [110].



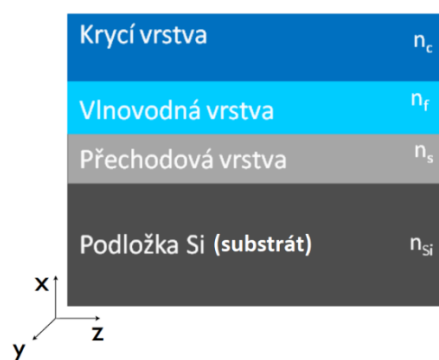
Obr. 15 Základní principy NIL; a) tepelná, kdy je raznice silou obtisknuta do rezistu kontaktním zahřátím, b) UV tváření, kdy je motiv vtlačen do kapalné fáze rezistu a následně vytvrzen UV zářením [109]

Rozlišení struktury je dané především jemností základního vzoru raznice, která je v přímém kontaktu s upravovanou vrstvou a technologickým odladěním výrobního procesu. PWBG vyrobená touto metodou s periodou mřížky $\Lambda = 530$ nm, délkou $L = 1,5$ cm a útlumem 30dB byla prezentována v [110].

2.2 Optický vlnovod

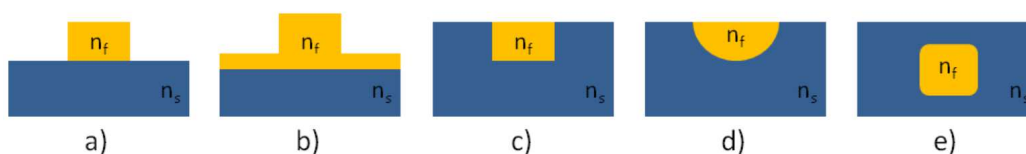
Optickými vlnovody označujeme obecně 2D nebo 3D struktury, které vedou záření s minimálními ztrátami dielektrickou nebo polovodivou soustavou homogenních vrstev na principu totálního odrazu na rozhraní s rozdílnými indexy lomu, nebo využívají nehomogenního prostorového rozdělení indexu lomu ve fotonickém krystalu.

Nejběžnějším příkladem optického vlnovodu je homogenní cylindrický vlnovod (optické vlákno), jež je běžně užíván v optických telekomunikacích. Pro krátké vzdálenosti na úrovni čipu se využívá obdélníkový planární vlnovod, který je vytvořen na planárním substrátu optoelektronického nebo optického integrovaného obvodu pomocí různých výrobních postupů a zajišťuje propojení jednotlivých optických elementů, jako jsou mikročochky, nanomřížky, deflektory, filtry aj. s optoelektrickými prvky např. laserové zdroje, vlnovodné detektory, elektro-optické modulátory, interferometrické spínače aj. Teoreticky nejjednodušší je dvourozměrný planární vlnovod, který je zobrazen na **Obr. 16**. Planární vlnovod tvoří soustava dvourozměrných vrstev v osách x a z . V ose y je vlnovod nekonečně dlouhý.



Obr. 16 Řez strukturou 2D planárního vlnovodu

2D optický planární vlnovod se skládá ze tří vrstev. Hlavní transparentní, vrstva – optické jádro s nejvyšším indexem lomu n_f , která je lokalizována mezi vrstvou substrátu, případně pomocné mezivrstvy o indexu lomu n_s a horní krycí plášťové vrstvy n_c jež mají nižší index než jádro. Základní typy vlnovodů jsou zobrazeny na **Obr. 17**.



Obr. 17 Základní příklady optických planárních vlnovodů; a) hřebenový vlnovod, b) žebrový vlnovod, c) kanálkový vlnovod, d) difúzní kanálkový vlnovod, e) zanořený difuzní kanálkový vlnovod

V případě vlnovodů a), b) a c) je změna indexu lomu mezi jednotlivými vrstvami skoková. V případě vlnovodů d) a e) jde o vlnovody s gradientní změnou indexu lomu, kde se index lomu mění spojitě. Tento průběh indexu lomu se při řešení rozložení pole uvnitř vlnovodu aproximuje elementárními funkcemi. V této disertační práci jsou z technologických důvodů využity struktury typu hřeben (a) a nezanořený difuzní kanálkový vlnovod d).

2.2.1 Elektromagnetické vlny ve vlnovodu

Záření je elektromagnetické vlnění, jehož šíření v optickém vlnovodu rozdělené do tzv. vidů je popsáno tzv. vlnovou rovnicí (2.9), kterou lze odvodit z Maxwellových rovnic. Základem řešení šíření elektromagnetické vlny ve vlnovodu jsou Maxwellovy rovnice, které přistupují ke světlu jako k elektromagnetickému fenoménu s vlnovou povahou a umožňují podrobné vysvětlení například rozložení energie ve vedené vlně, difrakci, disperzi aj.

Obecné Maxwellovy rovnice v diferenciálním tvaru přechází v dielektrickém prostředí vlnovodu za předpokladu, že elmag. pole jsou časově harmonická ($e^{j\omega t}$) na tvar:

$$\nabla \times \mathbf{H} = j\omega\epsilon\mathbf{E}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -j\omega\mu\mathbf{H}, \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \quad (2.4)$$

kde \mathbf{H} je vektor magnetické intenzity, \mathbf{E} je vektor elektrické intenzity, \mathbf{D} je vektor elektrické a \mathbf{B} vektor magnetická indukce, ϵ je permitivita materiálu, μ je permeabilita materiálu, ρ je objemová hustota volného náboje, ∇ souhrnně vyjadřuje parciální derivování podle souřadných os a v kartézském souřadném systému má tvar $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$.

Důležitou roli v dielektrickém vlnovodu mají tzv. materiálové konstanty, přičemž platí, že elektrická \mathbf{D} a magnetická indukce \mathbf{B} jsou spjatý s elektrickou \mathbf{E} a magnetickou \mathbf{H} intenzitou materiálovými konstantami permitivity ϵ a permeability μ vztahy pro lineární a izotropní prostředí vztahem (2.5).

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon\mathbf{E} \\ \mathbf{B} &= \mu\mathbf{H} \end{aligned} \quad (2.5)$$

V anizotropních prostředích mají tyto konstanty tvar tenzoru, permitivita $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ je složena z permitivity vakua ϵ_0 a relativní permitivity materiálu ϵ_r , podobně jako permeabilita $\mu = \mu_0\mu_r$.

Vlnovou rovnicí pro \mathbf{E} získáme pro izotropní dielektrický vlnovod za předpokladu malých ztrát ($\epsilon_r \approx n^2$) eliminací \mathbf{H} z prvních dvou Maxwellových rovnic rotace

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \epsilon_0 \omega^2 n^2(\omega) \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} n^2(\omega) \mathbf{E} = k_0 n^2(\omega) \mathbf{E}, \quad (2.6)$$

kde ω je úhlová frekvence, n je index lomu materiálu, c je rychlost světla ve vakuu a k_0 je konstanta šíření ve vakuu.

Využitím identity

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} \equiv \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = \nabla^2 \mathbf{E}, \quad (2.7)$$

kde v případech homogenního prostředí $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$, získáme vlnovou rovnicí (2.8).

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{E} + n^2(\omega) k_0^2 \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} &= 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Analogicky můžeme vlnovou rovnicí odvodit pro \mathbf{H} a harmonické průběhy (2.9).

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0, \quad (2.9)$$

kde k je konstanta šíření a v ideálním bezztrátovém dielektriku je její hodnota reálná a lze ji vyjádřit jako (2.10), kde λ je vlnová délka ve vakuu.

$$k = \omega \sqrt{\mu \epsilon} = \omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_r} = k_0 \sqrt{\epsilon_r} = k_0 n \quad (2.10)$$

Nejjednodušším řešením vlnové rovnice je rovinná uniformní vlna pro níž platí, že vektory \mathbf{E} a \mathbf{H} leží v rovině kolmé na směr šíření a jsou v ní co do velikosti i směru konstantní. Vlnoplocha je plocha konstantní fáze vlny a je v tomto případě rovinou. Předpokládáme-li pouze harmonické průběhy, lze prostorovou a časovou závislost vektoru intenzity elmag. pole \mathbf{E} a \mathbf{H} v kartézské souřadné soustavě popsat výrazy (2.11) a (2.12):

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(x, y, z, t) &= E_0 \exp(j\omega t - j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &= E_0 \exp(j\omega t - jk_x x - jk_y y - jk_z z), \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(x, y, z, t) &= H_0 \exp(j\omega t - j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &= H_0 \exp(j\omega t - jk_x x - jk_y y - jk_z z), \end{aligned} \quad (2.12)$$

kde E_0 je amplituda elektrického pole, H_0 je amplituda magnetického pole, ω je úhlová frekvence, \mathbf{k} je vlnový vektor, $\mathbf{r} = (x, y, z)$ je vektor polohy a $j = \sqrt{-1}$. Poznamenejme, že rovnice reprezentuje šířící se vlnu pouze, pokud je exponent v komplexním tvaru.

2.2.2 Podmínky šíření elmag. vlny ve 2D vlnovodu se skokovou změnou indexu lomu

Ke zjednodušení analýzy fázových poměrů v 3D optických vlnovodech lze s výhodou využít 2D aproximace vlnovodu viz **Obr. 18**, popsanou v osách x a z . V ose y předpokládáme nekonečnou tloušťku vrstvy [24].

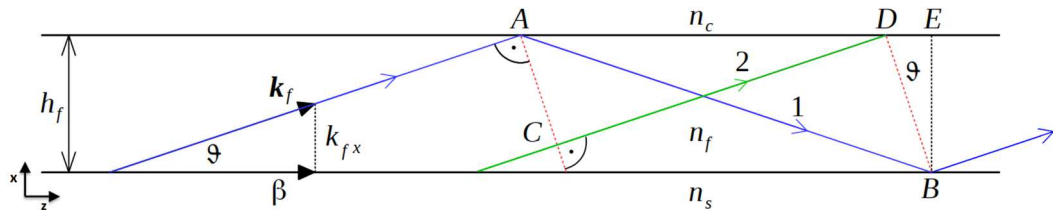
K návrhu geometrických rozměrů vrstev optických vlnovodů pro daný počet vidů lze použít fázových poměrů, geometrických rozměrů vlnovodu a délky vlny, viz **Obr. 18**, které jsou vyjádřeny v tzv. disperzní rovnici, která využívá podmínku příčné fázové rezonance (2.14), která vyjadřuje fázovou podmínku nutnou k tomu, aby se vlna šířila ve směru osy z a interferencí vlivem mnohačetných odrazů od optických rozhraní se netlumila.

Pro šíření efektivní elektromagnetické vlny mezi dvěma dielektrickými nebo polovodičnými rozhraními musí platit současně dvě podmínky. První je podmínka totálního odrazu elektromagnetické vlny na rozhraní, při němž platí nutná podmínka poměru indexu lomu rozhraní o index lomu krycí vrstvy n_c , vlnovodné vrstvy n_f a substrátu n_s :

$$n_c < n_f > n_s. \quad (2.13)$$

V oboru geometrické optiky se jedná o úplný odraz paprsku na rozhraní vrstev, kde lze ze Snellova zákona při průchodu elmag. záření z prostředí opticky hustšího do prostředí opticky řidšího odvodit pro úhel odrazu $\sin \vartheta = n_s/n_f$, viz **Obr. 18**. a **Obr. 20**.

Při splnění této podmínky tak vzniká vedle vlny vedené ve směru osy z také stojatá vlna v jádře vlnovodu a evanescentní vlna v plášti resp. substrátu, které vzniknou ve směru osy x , viz kap. 2.2.3. Amplituda stojatého vlnění je v jádře konstantní, ale amplituda evanescentní vlny exponenciálně klesá od rozhraní ve směru osy x .



Obr. 18 Šíření světelného paprsku (vidu) v planárním vlnovodu s popisem změny jeho fáze

Druhou nutnou podmínkou je podmínka konstruktivní interference označovaná jako podmínka příčné rezonance. Při odrazech na rozhraní se fáze mění skokem o hodnotu Φ_{TE} nebo Φ_{TM} v závislosti na vidu vedené elmag. vlny a indexech lomu na rozhraní. Na **Obr. 18** jsou vyobrazeny dva paprsky modrou a zelenou barvou patřící ke stejné vlnoploše vyznačené červenou barvou. Vlnoplocha je plocha se stejnou fází ve všech jejích bodech. První paprsek se odrazí 2× na rozhraní v bodech A a B. Druhý paprsek se šíří přímo z bodu C do D bez odrazu.

Aby paprsky spolu vytvořily novou vlnoplochu, musí být rozdíl jejich fáze celočíselným násobkem 2π . Kdyby tomu tak nebylo, došlo by k destruktivní interferenci a zániku elmag. vlny. Celková změna fáze napříč vlnovodnou strukturou ve směru osy z a zpět do výchozího bodu se při respektování posuvu fáze odrazem na rozhraní musí tedy rovnat celočíselnému násobku 2π .

Princip příčné rezonance lze tak formulovat tzv. disperzní rovnicí (2.14)

$$2k_{fx}h_f + \Phi_{fs} + \Phi_{fc} = 2m\pi, \quad (2.14)$$

kde k_{fx} je průmět modulu vlnového vektoru (tzv. příčná konstanta) optické vlny do příčného směru vlnovodu osy x , h_f je tloušťka vlnodné vrstvy, Φ_{fs} a Φ_{fc} jsou fázové posuvy při totálním odrazu na rozhraních mezi jádrem, pláštěm a substrátem, m je celé číslo a platí pro něj $m = 0,1,2,3,\dots$

Příčnou konstantu lze pak vyjádřit několika způsoby (2.15), viz **Obr. 18**,

$$k_{fx} = \sqrt{k_f^2 - \beta^2} = k_f \sin \vartheta = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_f \sin \vartheta = k_0 \sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2}, \quad (2.15)$$

kde n_{eff} je efektivní index lomu, který lze řešením disperzní rovnice pro jednotlivé vidy určit.

Jedná se důležitý parametr při uvažování šíření elmag. vlny (vidy) ve vlnovodu a zjednodušeně lze konstatovat, že se jedná o index lomu, který vidí právě postupující vid. Efektivní index lomu tak vyjadřuje, jaký by musel být index lomu volného prostředí, aby se jím elmag. vlna šířila stejnou fázovou rychlostí jako ve vlnovodu. Normujeme-li podélnou konstantu šíření β vlnovodu konstantou šíření ve volném prostoru vakua získáme efektivní index lomu jako (2.16).

$$\frac{\beta}{k_0} = \frac{k_f \cos \vartheta}{k_0} = \frac{k_0 n_f \cos \vartheta}{k_0} = n_f \cos \vartheta = n_{eff} \quad (2.16)$$

Upravená disperzní rovnice (2.14) z níž lze úpravou určit počty vedených vidů, rozměry vlnovodu a mezní vlnovou délku má tvar (2.17)

$$k_0 h_f \sqrt{n_f^2 - n_{eff}^2} - \arctg \left(\left(\frac{n_f}{n_s} \right)^{2p} \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_f^2}{n_f^2 - n_{eff}^2}} \right) - \arctg \left(\left(\frac{n_f}{n_c} \right)^{2p} \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_{eff}^2}} \right) = m\pi, \quad (2.17)$$

kde $2g$ je koeficient závislý na polarizaci. Pro TE je $g = 0$, pro TM je $g = 1$.

2.2.3 Evanescentní vlna

Evanescentní vlnu využívá jak navrhovaný hybridní PWBG senzor, tak i senzor využívající povrchového plazmonu, kde je přítomna v podobě excitační energie vlny vyvolávající na rozhraní vodivé vrstvy senzoru plazmon-polariton.

Elektromagnetickou vlnu, šířící se homogenním izotropním prostředím o indexu lomu n lze matematicky popsat pomocí intenzity elektrického a magnetického pole \mathbf{E} a \mathbf{H} , kde elektrické pole lze popsat rovnicí pro rovinnou vlnu (2.18).

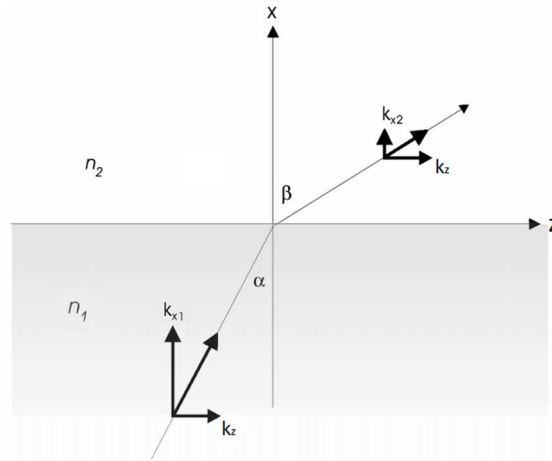
$$E = E_0 \exp(j\omega t - j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = E_0 \exp(j\omega t - jk_x x - jk_y y - jk_z z), \quad (2.18)$$

kde E_0 je amplituda elektrického pole, ω je úhlová frekvence, \mathbf{k} je vlnový vektor, $\mathbf{r} = (x, y, z)$ je vektor polohy a $j = \sqrt{-1}$. Poznamenejme, že rovnice reprezentuje šířící se rovinnou vlnu pouze tehdy, pokud je exponent v komplexním tvaru.

V tomto kontextu nás zajímá především stav vlnového vektoru \mathbf{k} , jehož směr udává směr šířící se vlny a jeho velikost je dána (2.19):

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = n \frac{2\pi}{\lambda} = n \frac{\omega}{c}. \quad (2.19)$$

Uvažujme nyní odraz rovinné vlny na rozhraní dvou prostředí o indexech lomu n_1 a n_2 viz Obr. 19.



Obr. 19 Lom dopadajícího paprsku pod úhlem α na rozhraní dvou materiálů o indexech lomu n_1 a n_2

Zjednodušíme-li tento případ volbou směru světelného svazku takový, aby $k_y = 0$, úloha fakticky přechází na řešení v 2D Z podmínky na rozhraní, kde průměty k do roviny rozhraní, se musí pro dopadající i odraženou vlnu rovnat (2.20)

$$k_{z1} = k_{z2} = k_z = k n_1 \sin \alpha, \quad (2.20)$$

lze odvodit tzv. Snellův zákon ve tvaru

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta \quad (2.21)$$

Užitím rovnic (2.19) a (2.21) lze najít výraz pro složku vlnového vektoru k_x kolmého na rozhraní ve tvaru

$$k_{x2}^2 = n_1^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \left(\frac{n_2^2}{n_1^2} - \sin^2 \alpha \right) \quad (2.22)$$

Nyní předpokládejme $n_1 > n_2$. Z výrazu (2.22) je zřejmé, že pro $\sin \alpha > n_2/n_1$ je pravá strana rovnice záporná a tudíž k_x je čistě imaginární. Pokud se nyní vrátíme k rovnici 2.18, existuje v materiálu 2 pouze vlna šířící se paralelně k rozhraní ve tvaru (2.23)

$$E_2 = E_0 e^{-k_{x2}^{evan} x} \exp(j\omega t - jk_z z) \quad (2.23)$$

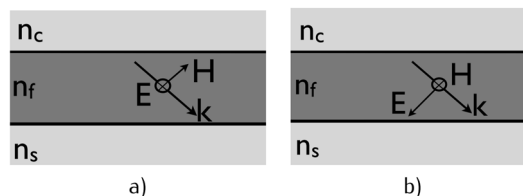
a to s amplitudou elektrického pole exponenciálně tlumenou podél osy x s charakteristickou hloubkou vniku $1/k_{x2}^{evan} \equiv 1/jk_{x2}$, ve které dojde k poklesu intenzity el. pole na hodnotu e^{-2} , tzn. na 13 % původní hodnoty. Rovnice (2.22) může být následně využita pro výpočet hloubky vniku, jež je v praxi cca polovina vlnové délky. Toto elektrické pole v materiálu 2 je poté označované z logických důvodů jako pole evanescentní.

Tento jev tak vysvětluje povrchovou sensitivitu evanescentního pole tzn. evanescentní pole je přítomno pouze v blízkém okolí rozhraní a tudíž pouze změny dielektrických vlastností (indexu lomu) v blízkém okolí ovlivní toto pole. Tohoto jevu je využito při konstrukci hybridní PWBG, kde je tenká krycí vrstva polymeru s Braggovou mřížkou, měnící hodnotu indexu lomu v závislosti na okolí, situována v dosahu evanescentního pole. V případě druhého typu senzorů s povrchovou plazmonovou vlnou evanescentní pole ovlivňuje intenzitu generovaného plazmonu.

2.2.4 Parametry hřebenového vlnovodu

Typ vidu, který se může 2D vlnovodem šířit definujeme jako vzájemnou polohu \mathbf{E}/\mathbf{H} vektoru vůči rovině šíření/dopadu. Videm TE nazýváme transverzálně elektrický nebo ortogonální a elektrická pole jsou ortogonální k rovině šíření/dopadu, viz **Obr. 20**.

Videm TM transverzálně magnetickým označujeme takové, jehož složky magnetická pole jsou ortogonální k rovině šíření/dopadu.



Obr. 20 Vektorové zobrazení vedené elektromagnetické vlny v 2D vlnovodu a) TE b) TM vid

Grafickým nebo numerickým řešením disperzní rovnice (2.17) lze určit závislost efektivního indexu lomu n_{eff} na normované vlnové délce V , která váže pro dané geometrické rozměry vlnovodu a počet šířených vidů. Pokud předpokládáme, že $n_s > n_c$ pak pro mezní podmínku vedení vidu platí $n_s = n_{eff}$.

Z toho jednoduchou matematickou úpravou disperzní rovnice (2.17), lze odvodit vztahy pro určení kritické tloušťky jádra vlnovodu h_{cm} , počet vedených vidů m_{TE} pro vlnu TE (2.24), (2.25) a kritické šířky vlnovodu w_{cm} a počty vedených vidů p_{TM} pro vlnu TM (2.26), (2.27) pro vlnovod o indexu lomu pláště n_c , substrátu n_s a jádra vlnovodu n_f .

Pro mezní vlnovou délku λ_{0c} platí vztahy (2.28), (2.29). Těchto závislostí bylo využito k určení kritických rozměrů h_{cm} a w_{cm} pro TE a TM vlnu polymerových hřebenových vlnovodů, viz **Obr. 28** pro jednovidové šíření optické vlny.

Pro TE vlnu platí

$$m_{TE} = \text{Int} \left(\frac{2}{\lambda_0} h_f \sqrt{n_f^2 - n_s^2} - \frac{1}{\pi} \arctg \left(\sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}} \right) \right), \quad (2.24)$$

$$h_{cm} = \frac{\lambda_0}{2\pi \sqrt{n_f^2 - n_s^2}} \left(m\pi + \arctg \left(\sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}} \right) \right). \quad (2.25)$$

Pro TM vlnu platí

$$p_{TM} = \text{Int} \left(\frac{2}{\lambda_0} h_f \sqrt{n_f^2 - n_s^2} - \frac{1}{\pi} \arctg \left(\left(\frac{n_f}{n_s} \right)^2 \sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}} \right) \right), \quad (2.26)$$

$$w_{cm} = \frac{\lambda_0}{2\pi \sqrt{n_f^2 - n_s^2}} \left(p\pi + \arctg \left(\left(\frac{n_f}{n_s} \right)^2 \sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}} \right) \right). \quad (2.27)$$

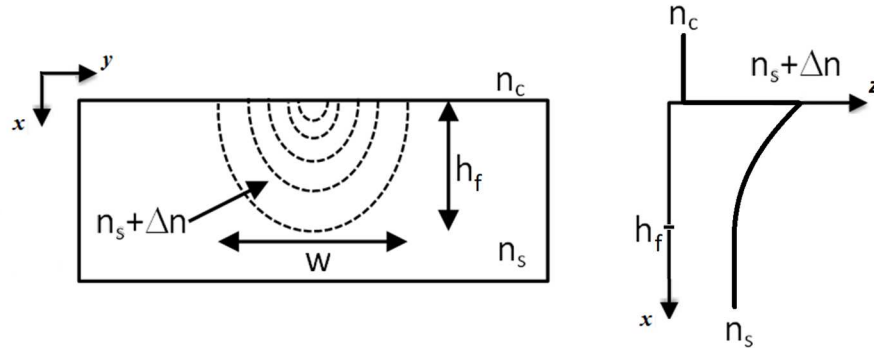
Mezní vlnovou délku λ_{0c} pro TE vlnu (2.28) a TM vlnu (2.29) lze vyjádřit jednoduchou úpravou z výše uvedených rovnic jako

$$\lambda_{0c} = 2\pi h \sqrt{n_f^2 - n_s^2} \left(m\pi + \arctg \left(\sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}} \right) \right), \quad (2.28)$$

$$\lambda_{0c} = 2\pi h \sqrt{n_f^2 - n_s^2} \left(m\pi + \arctg \left(\left(\frac{n_f}{n_s} \right)^2 \sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}} \right) \right). \quad (2.29)$$

2.2.5 Gradientní difuzní kanákový vlnovod

Tento typ vlnovodné struktury je realizován iontovou výměnou do substrátové vrstvy. Nejčastěji je vlnovodné vrstva vytvořena difuzí iontů, které vymění ionty základní substrátové vrstvy v atomových vazbách kupř. Ag^+ za Na^+ . Tato difuze pak v definovaném prostoru zvyšuje index lomu základního substrátu. Schématické znázornění takového nezanořeného kanákového optického vlnovodu je ilustrováno na **Obr. 21**.



Obr. 21 Schématické znázornění profilu indexu lomu nezanořeného 2D kanákového vlnovodu

Analytické řešení šíření elektromagnetických vln je uvnitř trojrozměrného vlnovodu s gradientním profilem indexu lomu velmi obtížné a exaktně lze řešit jen některé aproximativní profily indexu lomu. Těmi jsou například profily exponenciální a parabolický. V případě trojrozměrného difuzního kanálku, kde je index lomu funkcí prostorových souřadnic, se rozložení pole řeší numericky.

Má-li být elektromagnetická vlna vedena, musí vedený vid stejně jako v případě step-indexového 2D vlnovodu splnit podmínky totálního odrazu na rozhraní ($x = 0$) a k obratu trajektorie vedeného paprsku v místě $x = x_r$ ($x_r < h_f$) před dosažením kritické hloubky v substrátu h_f , kde se již index lomu nemění. Pokud není pro bod $x = x_r$ trajektorie paprsku obrácena směrem do vlnovodu, vybíhá paprsek ze struktury do substrátu a není vlnovodnou strukturou dále veden. K této podmínce musí být splněna, podobně jako u struktury s homogenní jádrovou vrstvou, podmínka příčné rezonance.

Tuto podmínku změny fáze příčné parciální vlny o celistvý násobek 2π vyjadřuje disperzní rovnice pro nehomogenní jádrovou vrstvu (2.30)

$$\int_0^{x_r} k_{fx} dx + \int_{x_r}^0 k_{fx} dx + \Phi_{fS} + \Phi_R = 2m\pi, \quad (2.30)$$

kde k_{fx} je složka vlnového vektoru do osy x popsaná vztahem (2.15), Φ_R je fázový posuv, k němuž dochází v místě $x = x_r$, kde x_r je souřadnice obratu trajektorie.

Pro některé profily indexu lomu je vlnová rovnice v 2D řešitelná analyticky. Jedním z nich je exponenciální profil, jenž vzniká difuzí iontů do povrchu substrátu a jeho index lomu je poté v ose x dán jako (2.31)

$$n(x) = n_s + (n_0 - n_s)e^{-\frac{x}{d}} = n_s + \delta e^{-\frac{x}{d}}, \quad (2.31)$$

kde n_0 je index lomu na povrchu vrstvy a d je ekvivalentní hloubka difuze.

Uvažujeme-li strukturu orientovanou podle **Obr. 21** je rozložení elektromagnetického pole definované vlnovými rovnicemi pro jednotlivé vrstvy v 2D difuzního vlnovodu [112] následovně:

Pro složku intenzity elektrického pole E_y platí (TE vid) platí

$$\frac{d^2 E_y}{dx^2} + (k^2(x) - \beta^2)E_y = 0 \quad (2.32)$$

Ve vrstvě ($x > 0$) má tvar

$$\frac{d^2 E_{yf}}{dx^2} + (k_0^2(n_s^2 + \delta e^{-x/d}) - \beta^2)E_{yf} = 0 \quad (2.33)$$

V nehomogenní vrstvě má poté tvar

$$\frac{d^2 E_{yf}}{dx^2} + (k_0^2(n_s^2 + \delta e^{-x/d}) - \beta^2)E_{yf} = 0, \quad (2.34)$$

kde ι je normovací konstanta $\iota = d\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_s^2}$.

Řešení (2.34) vede na Besselovu funkci prvního druhu, řádu 2ι

$$E_{yf} = AJ_{2\iota} \left(4\pi\sqrt{\delta} \frac{d}{\lambda} e^{-\frac{x}{2d}} \right). \quad (2.35)$$

Nad vlnovodnou vrstvou ($x < 0$) je TE pole popsáno vlnovou rovnicí

$$\frac{d^2 E_{yc}}{dx^2} + (k_0^2 n_c^2 - \beta^2)E_{yc} = 0 \quad (2.36)$$

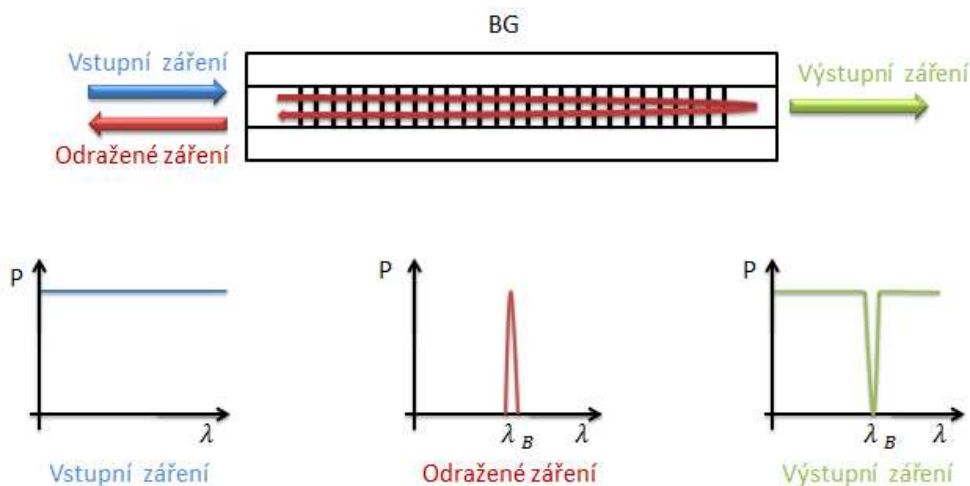
a pro vedené vidy musí existovat v této oblasti evanescentní vlna, definována v kap. 2.2.3 vztahem (2.23). Řešení rozložení vektoru intenzity magnetického pole H_z je uvedeno v [112].

2.3 Vlnovodná Braggova mřížka

Základní princip funkce Braggovy mřížky (BG) jako vlnovodného filtru je zobrazena na **Obr. 22**. Pokud se na vstup optického vlnovodu s BG zavede širokopásmové vstupní optické záření, dochází při průchodu určité definované vlnové délky mřížkou k jejímu odrazu a konstruktivní interferenci jednotlivých příspěvků tak, že se na vstupu u reflexní BG objeví záření o vlnové délce vyhovující tzv. Braggově podmínce.

Na výstupu lze poté detekovat pokles intenzity záření dané vlnové délky. Reflektovaná vlnová délka se nazývá Braggova vlnová délka λ_B a je to vlnová délka záření, které je odraženo zpět od Braggovy mřížky vytvořené v plášti či jádře optického vlnovodu, tzn. je propuštěno celé vstupní vlnové pásmo vyjma Braggovy vlnové délky.

Ve výše uvedeném případě tak hovoříme o reflexní BG, chovající se ve vlnové jako pásmová zádrž. Pro úplnost je nutno dodat, že existuje i transmisní varianta BG, jež funguje jako pásmová propust, tzn. propustí pouze vlnové pásmo dané Braggovou vlnovou délkou.



Obr. 22 Základní princip funkce reflexní BG

Nanometrová šířka pásma jednoduché BG s konstantní periodou umožňuje dosahovat vysoké sensitivity u sensorových aplikací. Selektivita PWBG je dána relacemi uvedenými v kap. 2.3.4.

Úpravou periodické struktury mřížky z hlediska rozložení periodických změn permitivity, např. „chirped“ s postupným zmenšováním periody mřížky, „tilted“ zkosená mřížka, „sampled“ diskrétní soustava mřížek, lze měnit vlastnosti mřížky – několik vlnových délek nebo vícevidový režim, který umožňuje širokopásmovou interakci se zářením a tím rozšiřuje šířku vlnového pásma. Je tak možné realizovat aplikace jak v telekomunikační tak i sensorové oblasti.

2.3.1 Teorie vlnovodné Braggovy mřížky

Mřížkovou vlnovodnou strukturu lze popsat jako (semi)periodickou změnu elektrické permitivity materiálu vlnovodné nebo plášťové vrstvy ve směru šíření elektromagnetické vlny. Periodické změny elektrické permitivity pak působí na vlastnosti šířící se rovinné elektromagnetické vlny (2.37). Tyto změny lze poté popsat v rovině vlnovodné vrstvy (rovina yz), podél které se periodická struktura nachází, změnou hodnoty elektrické permitivity $\Delta\varepsilon$, kterou rozvineme do Fourierovy řady (2.38) [24]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Im} \{ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{j(\mathbf{K}\mathbf{r}^o - \omega t)} \}, \quad (2.37)$$

$$\Delta\varepsilon(x, y, z) = \sum_q \varepsilon_q(x, z) \exp(-jq\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}^o), \quad (2.38)$$

$$\mathbf{K} = K_y \mathbf{e}_y + K_z \mathbf{e}_z, \mathbf{r}^o = y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z, \quad (2.39)$$

kde $\mathbf{K} [K_y, K_z]$ mřížkový vektor, jehož směr je normálou na rovinu mřížky (tzn. rovina, kde platí $\Delta\varepsilon_0 = 0$), $\mathbf{r}^o [y, z]$ je rádius vektor, q je řád mřížky a celé číslo $q = 0, 1, 2, 3, \dots$, $\mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ jsou jednotkové vektory.

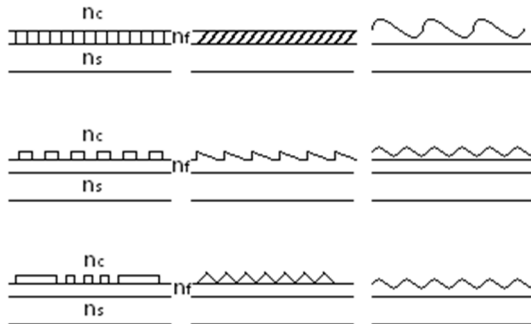
V rovině podél vlnovodu (yz) lze $\Delta\varepsilon$ pak upravit na tvar:

$$\Delta\varepsilon(x, z) = \sum_q \Delta\varepsilon_q(x) \exp(-jqK_z z). \quad (2.40)$$

Důležitým parametrem je mřížkový vektor \mathbf{K} , jehož modul vyjadřuje periodou mřížky Λ .

$$K = |\mathbf{K}| = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.41)$$

Periodické změny permitivity $\Delta\varepsilon_q$ mohou být realizovány změnou indexu lomu vlnovodné vrstvy nebo prostorovou profilací povrchu vlnovodné vrstvy (změna tloušťky vrstvy). Příklady provedení vlnovodných mřížkových struktur jsou uvedeny na **Obr. 23**.



Obr. 23 Příklady možných provedení vlnovodných mřížek [24]

Pro aplikace v planární optice má velký význam typ mřížky s prostorovou modulací, která se vytváří na rozhraní vlnovodné nebo plášťové vrstvy jako periodické změny efektivní tloušťky vlnovodu. Příčný profil vytvořených změn může být, nejen co do tvaru struktury, ale i symetricity a vlastní periodicity rozmanitý, viz **Obr. 23**. Stejně tak ale lze v planární vlnovodné variantě realizovat i mřížku s modulací indexu lomu (**Obr. 23** první dvě mřížky zleva) např. osvitěm UV zářením anebo využít akusto-optického nebo elektro-optického jevu ke změně modulace, a tím tak vytvořit aktivní přeladovanou mřížku (např. přeladitelný filtr).

2.3.2 Režim difrakce na PWBG

Na PWBG mohou nastat dva základní druhy difrakce, které jsou spjaty s poměrem podélné délky nebo tloušťky mřížky L , na které dochází k interakci vlny s vlnovou délkou λ s disperzním prostředím mřížky charakterizované mřížkovou konstantou Λ . Pro rozlišení obou typů difrakce byl stanoven tzv. Kloidův parametr Q (2.42)

$$Q = \frac{K^2 L}{\beta} = \frac{4\pi^2 L}{\Lambda^2 k_0 n_{eff}} = \frac{2\pi \lambda L}{\Lambda^2 n_{eff}}, \quad (2.42)$$

kde β je fázová konstanta šíření optické vlny v ose z mřížky $\beta = k_0 n_{eff}$, k je vlnové číslo vlny šířící se ve vakuu $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$, n_{eff} je efektivní index lomu, λ je vlnová délka záření, L délka mřížky a Λ je mřížková konstanta (perioda mřížky).

V závislosti na velikosti uvedeného parametru lze poté rozlišit dva základní režimy difrakce [24]:

Pokud je hodnota parametru $Q < 1$ jedná se o tzv. Raman-Nathovu difrakci. Mřížky vyhovující výše uvedené podmínce jsou nazývány jako opticky tenké. Relativně malá hodnota L má za následek optickou vazbu s nesplněnou fázovou podmínkou (kap. 2.3.3) z důvodu velmi malého K . Mřížka má značný počet prostorově oddělených difrakčních řádů. Účinnost difrakce q -tého řádu η_q (do 34 %) je určena Besselovou funkcí q -tého řádu J_q s vazebním koeficientem κ a délkou resp. tloušťkou mřížky L (2.43).

$$\eta_q = J_q^2(2\kappa L) \quad (2.43)$$

Raman-Nathova difrakce nevykazuje vlnovou selektivitu a ani nevyhovuje z pohledu účinnosti jako dále uvedený Braggův typ difrakce.

V případě hodnoty $Q > 10$ se jedná o tzv. Braggovu difrakci na mřížce. Vazba nastává pouze mezi vlnami, které splňují Braggovu fázovou podmínku (2.29). To je zajištěno relativně velkou délkou L mřížky. Dochází tak k mnohonásobné difrakci uvnitř mřížkové struktury. Ta má za následek vznik omezeného počtu difraktovaných vln (řádů), která se omezuje na jeden specifický řád (např. $|q| = 1$), s maximální difrakční účinností. Mřížky pracující v tomto režimu jsou označovány jako Braggovy mřížky. Vlnovodné struktury difrakčních mřížek používaných v planární optice využívá právě tento typ Braggovy difrakce.

2.3.3 Fázová podmínka Braggovy difrakce

Šíří-li se vlnovodnou mřížkou elektromagnetická vlna charakterizovaná vlnovým vektorem β_i ve směru osy z kolleárně s mřížkovým vektorem \mathbf{K} jako vedený vid viz **Obr. 24** intenzitě elektrického pole \mathbf{E}_i dané vztahem (2.44)

$$\mathbf{E}_i(x, z) = A_i \mathbf{E}_i(x) \exp(-j\beta_i z), \quad (2.44)$$

kde $\mathbf{E}_i(x)$ je hloubkové rozložení intenzity elektrického pole vedených vidů, A_i je koeficient amplitudy vidu.

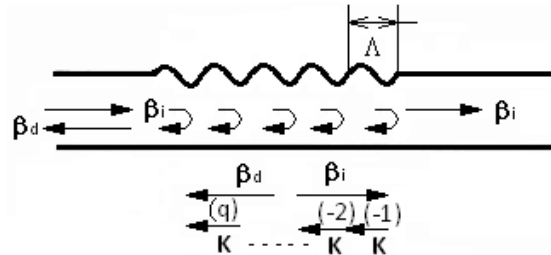
Toto pole generuje v periodické struktuře, popsané změnou permitivity (2.38), poruchovou polarizaci $\mathbf{P}_z(x, z)$, popsané (2.45), která je zdrojem difraktovaných vln s vlnovým vektorem β_d [25].

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_z(x, z) &= \Delta\varepsilon(x, z)\mathbf{E}_i(x, z) \\ &= A_i \sum_q \Delta\varepsilon_q(x, z)\mathbf{E}_i(x) \exp[-j(\beta_i + qK)z] \end{aligned} \quad (2.45)$$

Zdrojová polarizace \mathbf{P}_z tedy obsahuje složky s konstantami šíření $\beta_i + qK$ podél osy z , kde q je celé číslo. Ta účinně vybudí pouze takové vidy, jejichž konstanta šíření podél osy z (ve směru šíření elmag. vlny) odpovídá některé z hodnot $\beta_i + qK$, v opačném případě se příspěvky z jednotlivých míst vzájemně ruší. Tato podmínka bývá označována jako tzv. Braggova podmínka fázové rezonance a její vektorový tvar je dán (2.46)

$$\beta_d = \beta_i + qK. \quad (2.46)$$

Braggova podmínka popisuje vazbu mezi dvěma vlnami a to dopadající vlnou, charakterizovanou konstantami šíření β_i , a difraktovanou vlnou β_d , kde q je řád difrakce resp. vazby a platí pro něj $q = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ atd.... Tato podmínka je obecně platná jak pro případ planární difrakce (2D) i objemové (3D). V případě 2D se jedná pouze o součet průmětu vektoru do směru šíření vlny, v 3D přímo o vektorový součet. Fázová podmínka difrakce je tedy nezbytnou podmínkou pro konstruktivní interferenci jednotlivých složek difraktovaných tzv. prostorových harmonických vln. Grafická reprezentace této podmínky a načítání jednotlivých příspěvků pro reflexní vlnovodnou Braggovu mřížku je zobrazena na **Obr. 24**.



Obr. 24 Fázová podmínka a načítání jednotlivých příspěvků konstruktivní interferencí u reflexní WBG [113]

Vztah pro periodu mřížky difrakci na požadované Braggově vlnové délce lze poté vyjádřit z (2.46) za předpokladu $\beta_d = \beta_i = k_0 n_{eff}$ jako (2.47).

$$\Lambda = \frac{\lambda_B}{2n_{eff}} |q|, q = 0, \pm 1, 2, \dots \quad (2.47)$$

kde Λ je mřížková konstanta, n_{eff} je efektivní index lomu, λ_B je vlnová Braggova délka, q je celé číslo charakterizující řád mřížky.

2.3.4 Vazba mezi vidy

Teorie planárních periodických struktur využívajících planární vlnovod a optickou mřížku využívá princip vázaných optických vidů. Příklady některých struktur jsou uvedeny v kap. 2.1.7. Tyto struktury lze rozdělit podle vazby vedené optické vlny na nezářivé, kdy dochází k vazbě vedeného vidu do jiného vedeného vidu. Druhou alternativou je vazba vedeného vidu na vyzářený vid. V ohnisku našeho zájmu je vlnovodný vlnový filtr, u něhož může dojít k oběma případům uvedené vazby, a proto budou obě tyto varianty rozpracovány v dalších kapitolách.

Pro analýzu těchto jevů slouží velmi dobře propracovaná teorie vázaných vidů (Coupled-Mode Theory) [114]. Ortogonalita vidů a rozklad obecné vlny v superpozici vlastních vidů tak umožňuje analýzu složitějších struktur jako je vlnovodná optická mřížka. Rovnice vázaných vidů lze však použít i pro řešení mnoha dalších příkladů v planární optice.

Vyjdeme-li z ideálního vlnovodu popsaného a zobrazeného v kap. 2.2. Podmínky šíření elektromagnetické pole, daného vektory intenzity elektrického pole \mathbf{E} a intenzity magnetického pole \mathbf{H} v tomto vlnovodu jsou popsány Maxwellovými rovnicemi (2.48)

$$\nabla \times \mathbf{E} = -j\omega\mu\mathbf{H}, \quad \nabla \times \mathbf{H} = j\omega\varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E}. \quad (2.48)$$

Pokud obsahuje vlnovodná struktura periodickou poruchu, může být popsána rozložením relativní permitivity (2.49)

$$\varepsilon(x, y, z) = \varepsilon(x, y) + \Delta\varepsilon(x, y, z), \quad (2.49)$$

kde $\varepsilon(x, y)$ je relativní permitivita neporušeného vlnovodu a $\Delta\varepsilon(x, y, z)$ relativní permitivita představující změny způsobené prostorovým profilováním tloušťky vrstvy.

Dosazením (2.49) do (2.48), využitím vztahů (2.48), ortogonality vidů a dalších úprav, viz [24], [25], získáme pro vlnovodnou mřížkovou strukturu popsanou rovnicí vázaných vidů ve tvaru (2.50), kde a je amplituda vidů m_1 ; m_2 , $\kappa_{m_1 m_2}^{(q)}$ je koeficient vazby mezi vidy m_1 ; m_2 q -tého řádu, β_{m_1} , β_{m_2} jsou fázové konstanty šíření vidů m_1 ; m_2 .

$$\pm \frac{d}{dz} a_{m_1}(z) = - \sum_{q,v} \kappa_{m_1 m_2}^{(q)}(z) a_{m_2}(z) \exp\{-j(\beta_{m_2} + qK_z - \beta_{m_1})z\}. \quad (2.50)$$

Tuto soustavu diferenciálních rovnic, jež pro popis kolineární vazby nastává v případě vlnovodné BG, upravíme do redukovaného tvaru. Neuvažujeme-li vyzařování do vyšších difrakčních řádů mřížky, probíhá na mřížce pouze přenos energie mezi dvěma vedenými vidy, označenými indexy a , b o amplitudách $A(z)$, $B(z)$.

Rovnice vázaných vidů (2.50) se tak, při aproximaci splněné fázové podmínce (2.46), zredukuje na dvě vázané rovnice ve tvaru (2.51)

$$\begin{aligned} \pm c_a \frac{d}{dz} A(z) &= -j\kappa^* B(z) \exp(-j2\Delta z), (\beta_a \neq 0), \\ \pm c_b \frac{d}{dz} B(z) &= -j\kappa A(z) \exp(-j2\Delta z), (\beta_b \neq 0), \end{aligned} \quad (2.51)$$

kde $2\Delta = \beta_a - (\beta_b + qK)$ je parametr fázového rozladění, $c_a = \cos \theta_i$, $c_b = \cos \theta_d$ jsou konstanty popisující úhly dopadu a odrazu na mřížku, κ , κ^* jsou koeficienty vazby.

2.3.5 Difrakční účinnost

Důležitým parametrem mřížky je difrakční účinnost, jež procentuálně vystihuje množství energie, jež je strukturou mřížky difraktována mimo hlavní směr šíření elmag. vlny. Vydeme-li ze soustavy (2.51) a předpokladu reflexní vlnovodné mřížky tzn. vazby dvou různých vidů (v tomto případě i stejného vidu) šířících se opačným směrem ($\beta_a > 0$, $\beta_b < 0$) tzn. s právě opačnými znaménky na levých stranách a s okrajovými podmínkami $A(0) = 1$, $B(L) = 0$, $c_a = c_b = 1$. Účinnost vazby energie je dána poté dle [24] vztahem (2.52).

$$\eta = \frac{c_b |B(0)|^2}{c_a |A(0)|^2} = \left[1 + \frac{1 - \frac{\Delta^2 c_a |c_b|}{|\kappa|^2}}{\sinh^2\{\sqrt{|\kappa|^2/c_a |c_b| - \Delta^2} L\}} \right]^{-1}. \quad (2.52)$$

Při splnění Braggovy podmínky (2.46) ($\Delta = 0$) přechází vztah na zjednodušený vztah

$$\eta = \eta_0 = \tanh^2\{|\kappa|L\}, \quad (2.53)$$

kde κ je koeficient vazby a L je délka mřížky.

2.3.6 Koeficient vazby

Koeficient vazby vyjadřuje velikost vazby mezi vidy elektromagnetických vln, které se šíří planárním vlnovodem nebo z něho vystupují vlivem periodické poruchy.

Výsledný koeficient vazby $\kappa_{m_1 m_2}^{(q)}$ je dán součtem tranverzální složky $\kappa_{m_1 m_2}^{\perp(q)}$ a podélné $\kappa_{m_1 m_2}^{z(q)}$ složky ve směru osy z , osy šíření elektromagnetické vlny (2.54), kde jednotlivé složky koeficientu vazby jsou definovány vztahy (2.55) a (2.56) [24]

$$\kappa_{m_1 m_2}^{(q)} = \kappa_{m_1 m_2}^{\perp(q)} + \kappa_{m_1 m_2}^{z(q)} \quad (2.54)$$

$$\kappa_{m_1 m_2}^{\perp(q)} = \frac{\omega \varepsilon_0}{4} \iint E_{\perp m_1}^*(x, y) \Delta \varepsilon_q(x) e^{-jqK_y y} E_{\perp m_2}(x, y) dx dy \quad (2.55)$$

$$\kappa_{m_1 m_2}^{z(q)} = \frac{\omega \varepsilon_0}{4} \iint E_{z m_1}^*(x, y) \Delta \varepsilon_q(x) e^{-jqK_y y} E_{z m_2}(x, y) dx dy \quad (2.56)$$

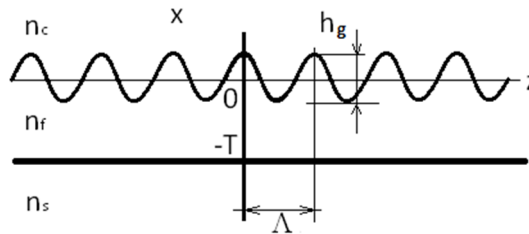
Uvedené vztahy platí pro vazbu TE–TE vidů. Další možností je vazba mezi TM–TM vidy nebo vidovou vazbu TE–TM. V našem případě uvažujeme šíření základního tranverzálního vidu TE_0 jednovidovou vlnovodnou mřížkou vlnovodného optického filtru popř. vazebního členu. Pro zjednodušení se omezíme na případ vazby TE–TE v planárním dvourozměrném vlnovodu.

Nechť indexy m_1, m_2 označují koeficienty vazby pro tranverzální vidy TE_{m_1} TE_{m_2} . Podélná vazba, vzhledem k tomu že podélné složky elektrického pole neexistují, je rovna $\kappa_{TE_{m_1} TE_{m_2}}^{z(q)} = 0$. Pak vztah (2.38) lze upravit na (2.57) [24]

$$\kappa_{TE_{m_1} TE_{m_2}} = \frac{\omega \varepsilon_0}{4} \int E_y^{(m_2)*}(x) \Delta \varepsilon_q(x) E_y^{(m_1)}(x) dx, \quad (2.57)$$

kde indexy m_1, m_2 jsou přirozená čísla uvažovaných vidů, ω je úhlová frekvence, ε_0 je permitivita vakua, $E_y(x)$ je příčná složka elektromagnetického pole, $E_y^{(n)*}$ značí veličinu komplexně sdruženou. Prostorově modulovanou mřížku s profilem funkce sinus definovanou na Obr. 25 lze popsat změnou relativní permitivity (2.58).

$$\Delta \varepsilon(x, z) = \begin{cases} +(n_f^2 - n_c^2); & 0 < x < h \cos Kz \\ -(n_f^2 - n_c^2); & h \cos Kz < x < 0 \end{cases} \quad (2.58)$$



Obr. 25 Prostorová modulace tloušťky WBG funkcí sinus [24]

Výsledkem substituce (2.57) do (2.54) a integrace je $\kappa_{TE_m1 TE_m2} = 0$ pro $|q| \neq 1$ a tudíž vazba ve vyšších řádech nenastává. Koeficient vazby pro hlavní řád $|q| = 1$ je poté dán jako

$$\kappa_{TE_{m_1}TE_{m_2}} = \frac{\varpi \varepsilon_0}{4} E_y^{(m_2)*}(0) E_y^{(m_1)}(0) h \Delta \varepsilon_q, \quad (2.59)$$

$$\kappa_{TE_{m_1}TE_{m_2}} = \frac{\pi}{\lambda} \frac{h_g/2}{\sqrt{T_{effm_2} T_{effm_1}}} \frac{\sqrt{(n_f^2 - n_{effm_2}^2)(n_f^2 - n_{effm_1}^2)}}{\sqrt{n_{effm_2} n_{effm_1}}}, \quad (2.60)$$

kde h_g je hloubka tloušťkové modulace mřížkou, T_{eff} je efektivní tloušťka vlnovodné vrstvy danou Gooth-Hänchenovými posuvy na rozhraní, n_{effm_1} a n_{effm_2} jsou efektivní indexy lomu pro m_1 -tý a m_2 -tý vid.

V případě kdy neuvažujeme konverzi vidu TE, ale pouze vazbu vedeného vidu TE_0 - TE_0 vztah přejde na [115]

$$\kappa_{TE_{m_1}TE_{m_2}} = \frac{\pi h_g/2}{\lambda T_{eff}} \frac{(n_f^2 - n_{eff}^2)}{n_{eff}}. \quad (2.61)$$

Koeficient vazby je tedy při daných indexech lomu použitých materiálů vrstev vlnovodů přímo úměrný hloubce modulace h_g a nepřímo úměrný efektivní tloušťce vlnovodné vrstvy T_{eff} , kterou vzhledem k požadavku nízkovidovosti nelze libovolně měnit.

2.3.7 Selektivita

Vlnovou selektivitu lze pro případ reflexní mřížky vyjádřit aproximačním vztahem

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_B^2}{n_{eff} L} \sqrt{1 + \left(\frac{\kappa L}{\pi}\right)^2}. \quad (2.62)$$

Vzhledem k tomu, že ve vztahu (2.62) není možné jednoznačně určit vliv L a κ na selektivitu, byla provedena první derivace (2.63). Ta je na celém uvažovaném intervalu $L \in (0, \infty)$ záporná a má tvar

$$\frac{d}{dL} \Delta\lambda = -\frac{\lambda_B^2 \sqrt{1 + \left(\frac{\kappa L}{\pi}\right)^2}}{n_{eff} L^2} + \frac{(\lambda_B \kappa)^2}{n_{eff} \pi^2 \sqrt{1 + \left(\frac{\kappa L}{\pi}\right)^2}}. \quad (2.63)$$

Je zřejmé, že první záporný člen je v celém uvažovaném větším než kladný a tedy výsledná derivace je záporná. Tzn. selektivita $\Delta\lambda$ bude tím větší, čím je délka mřížky L větší. Naopak růst vazebního koeficientu κ , který je přímo úměrný hloubce modulace reliéfní mřížky h , způsobí pokles selektivity $\Delta\lambda$ a tedy větší spektrální šířku difraktovaného elmag. záření.

2.3.8 Termo-optické a vlhkostní parametry PWBG senzoru

Teplotní (termální) vliv na PWBG

Teplotní změny PWBG vyvolávají i změnu Braggovy vlnové délky $\Delta\lambda_B$. Tyto změny jsou způsobeny dvěma základními vlivy. Prvním je relativní změna efektivního indexu lomu $\Delta n_{eff}/n_{eff}$ vlivem teploty a druhou je relativně změna periody mřížky $\Delta\Lambda/\Lambda$ vlivem teplotního prodloužení daného materiálu s teplotou. Tyto jevy působí v materiálu současně a mohou působit s ohledem na znaménko změny společně a tím zesilovat teplotní závislost nebo proti sobě až do stavu plné kompenzace teplotních koeficientů na Braggově mřížce tvořené příslušným materiálem. Za předpokladu PWBG s malými teplotními změnami ΔT , lze tyto individuální efekty sečíst k dosažení celkového posunu Braggovy délky $\Delta\lambda_B$ jako (2.64).

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_{B1}} = \frac{\Delta n_{eff}}{n_{eff}} + \frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} \quad (2.64)$$

Změna efektivního indexu lomu lze vyjádřit pomocí materiálové konstanty tzv. termo-optického koeficientu, které tuto změnu svazuje s teplotou vztahem

$$\Delta n_{eff} = \frac{dn_{eff}}{dT} \Delta T. \quad (2.65)$$

Typické hodnoty této změny jsou u skelných polymerů (polymery v amorfním stavu) záporné a pohybují se v rozmezí $\frac{dn_{eff}}{dT} = (-100 \cdot \text{až} \ -130) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, viz **Tab. 3**. V případě zvoleného PMMA $\frac{dn_{eff}}{dT} = -130 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Relativní délková změna mřížkové periody $\Delta\Lambda/\Lambda$ je vyjádřena lineárním koeficientem tepelné roztažnosti $\alpha' = \alpha/3$, kde α je objemový koeficientem tepelné roztažnosti. Vzhledem k lineárnímu charakteru periodické struktury, je mřížková perioda ovlivněna teplotou pouze v jednom směru v ose z podél mřížkové struktury. Tato změna je posléze spjata se změnou teploty vztahem (2.66).

$$\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} = \alpha' \Delta T \quad (2.66)$$

Hodnota koeficientu teplotní roztažnosti polymeru PMMA použitá v modelu byla stanovena $\alpha' = 50 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, viz **Tab. 3**.

Analytické řešení pro případně větší relativní teplotní změny normalizované Braggovy vlnové délky $\Delta\lambda_B$, jenž poskytuje přesnější popis teplotního chování PWBG než rovnice (2.64), lze po úvaze (2.67) a substitucí (2.64), (2.65) a (2.66) do (2.67)

$$\Delta\lambda_{B2} = \lambda_{B1} + \Delta\lambda_B, \quad (2.67)$$

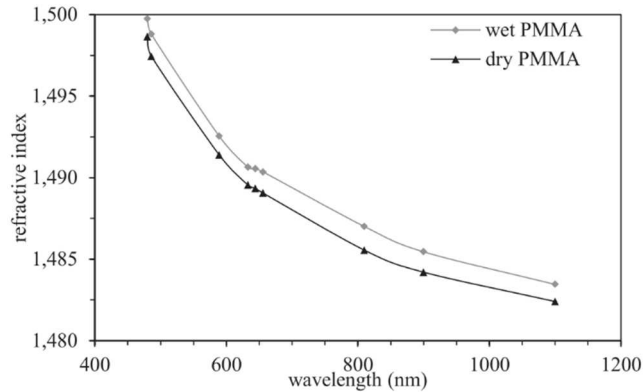
získat kvadratickou rovnici definující teplotní závislost $\Delta\lambda_B$ jako (2.68) [116].

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_{B1}} = \left(\frac{1}{n_{eff1}} \frac{dn}{dT} + \alpha' \right) \Delta T + \left(\frac{1}{n_{eff1}} \frac{dn}{dT} \cdot \alpha' \right) \Delta T^2 \quad (2.68)$$

Uvažujeme-li hodnoty termo-optického koeficientu PMMA $\frac{dn_{eff}}{dT} = -130 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a teplotního koeficientu roztažnosti $\alpha' = 50 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, kvadratický člen z (2.68) při analýze PWBG zahrnuje pouze 1 % výsledné teplotní závislosti.

Vlhkostní vliv na PWBG

Vliv změn vlhkosti na PWBG má vliv na mřížkovou konstantu, jako v případě teplotních změn. Absorpce molekul vody, resp. jejich unik do/z polymeru dochází ke změně efektivního indexu lomu polymerní vrstvy, vlivem této absorpce následně dochází k zvýšení objemu struktury a následně i mřížkové periody, jež vedou ke změně Braggovy vlnové délky. Pro teoretickou analýzu byly využity experimentálně získané hodnoty změn PMMA z literatury [117]. Závislost vlivu vlhkosti na index lomu pro PMMA je zobrazena na **Obr. 26**. Z grafu je patrné zvýšení hodnoty indexu lomu u PMMA namáčeného (relativní vlhkost, $RH = 100 \%$) ve vodě. Absolutní průměrná hodnota této změny přes sledované vlnové pásmo je rovna 0,0012 při průměrném indexu lomu PMMA $n_{PMMA} = 1,49$, načež relativní změna má hodnotu $\frac{dn_{eff}}{dRH} = 8,053 \cdot 10^{-6}$. Délkové prodloužení periody mřížky $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} = \zeta \Delta RH$ vlivem změny délky má poté hodnotu $\zeta = 2,123 \cdot 10^{-5}$. [117]



Obr. 26 Vliv maximální 100% vlhkosti na průběh indexu lomu PMMA [117]

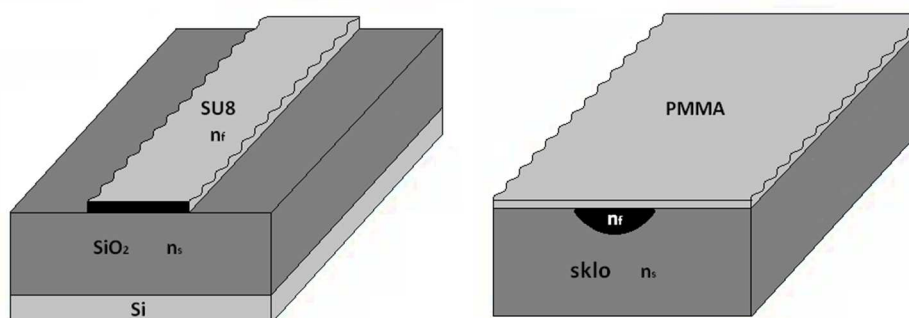
Změnu vlnové délky lze vyjádřit úpravou (2.65) a zavedením hodnot pro PMMA na tvar

$$\frac{d\lambda_B}{\lambda_{B1}} = \frac{dn_{eff}}{dRH} \Delta RH + \zeta \Delta RH = (8,053 \cdot 10^{-6} + 2,123 \cdot 10^{-5}) \Delta RH, \quad (2.69)$$

kde ΔRH je změna relativní vlhkosti (0–100 %), ζ je parametr délkového prodloužení periody mřížky vlivem délkové změny polymeru absorpcí molekul vody.

2.4 Návrh planární vlnovodné Braggovy mřížky

Navrženy byly dvě rozdílné topologické a technologické varianty planární vlnovodné Braggovy mřížky (PWBG) s ohledem na technologie a materiály dostupné řešiteli v době řešení. Řešení dané problematiky bylo podpořeno výzkumnými granty MPO [g1] a SGS [g2], [g3]. Navržené struktury jsou zobrazeny na **Obr. 27**. Výchozí navrženou variantou byla základní struktura polymerního hřebenového vlnovodu z epoxidového polymeru SU-8 umístěného na substrátu Si/SiO₂. Braggova mřížka je poté součástí tohoto hřebenového vlnovodu a vedené záření je ovlivněno přímo prostorovým tvarováním vlnovodné vrstvy.



Obr. 27 Navržené struktury PWBG: a) polymerní monostruktura s hřebenovým vlnovodem a optickou mřížkou v SU-8, b) hybridní struktura s difuzním kanáلكovým vlnovodem ve skle a polymerní PMMA mřížkou

Druhá struktura byla navržena jako nová koncepce hybridního senzoru s oddělenou polymerovou senzorkou mřížkovou strukturou a skleněného vlnovodu pro vedení elmag. záření, realizovaného výměnou iontů $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$. Tento vlnovod je realizován jako gradientní kanáلكový vlnovod při povrchu skleněného substrátu.

Na povrchu substrátu je deponována tenká vrstva polymeru PMMA, ve které je vytvořena Braggova mřížka s přibližně sinusovým profilem. Tato mřížka poté interaguje s evanescentním polem vedené elmag. vlny v nízkovidovém kanáلكovém vlnovodu.

Tento návrh kombinuje výhody obou materiálových a technologických přístupů a dovoluje optimalizovat parametry jak mřížkové, tak vlnovodné části. U polymerů je to především možnost relativně jednoduchého tvarování vrstev pomocí laserového záření DLW a jejich výhodné vlastnosti pro sensoriku jako je kupříkladu velký záporný koeficient teplotní závislosti indexu lomu $\frac{dn_{eff}}{dT}$, u vlhkostních senzorů velký koeficient délkového prodloužení ζ , které jsou popsány v kap. 2.1.3–2.1.8.

V případě difuzních kanáلكových vlnovodů ve skle jde především o velmi nízký útlum vlnovodu a vazby optického vlákna na vlnovod s možností optimalizace hloubky zanoření vzhledem k požadovanému koeficientu vazby na optickou mřížku a schopnosti vést elmag. vlnu. Vazba vlákna na polymerní optický hřebenový vlnovod se v případě první navržené struktury jevila jako problematická, především z hlediska kvality fazet vlnovodu, viz kap. 2.5.7.

2.4.1 Modelování a simulace

Prvotní návrh PWBG senzoru byl proveden pomocí analytického modelu uvedeného v kap. 2.1 a 2.2. K optimalizaci výsledků bylo následně využito numerické modelování, simulace a optimalizace PWBG struktur s využitím programových balíčků společnosti RSoft. Pro návrh optického kanálkového vlnovodu byl použit program BeamPROP, pro návrh prostorově modulované optické mřížky poté program GratingMOD.

Beam Propagation Method (BPM) [118], [119] je metoda založena na aproximačním řešení vlnové rovnice omezené na jednosměrné šíření záření, charakterizovaného pomalu se měnícími hodnotami veličin v homogenním izotropním optickém prostředí. BPM je nejrozšířenější technikou šíření záření pro modelování integrovaných optických a fotonických zařízení a je na něm založena většina komerčních softwaru pro takové modelování.

Jedná se obecně o velmi účinnou metodu a její největší výhoda spočívá v zkrácení strojového času pro výpočet jednosměrně se šířících optických polí v homogenním izotropním vlnovodu a jejich konfigurací (BPM je snadno aplikovatelná na složité geometrie). Dále tento přístup automaticky zahrnuje účinky jak vedených, tak vyzařovaných elmag. polí, vidovou vazbu a jejich konverzi, úlohy zahrnující polarizaci a nelineární optické úlohy.

Metoda používá k řešení numerickou metodu konečných prostorových přírůstků (FD-BPM) k řešení parabolické nebo paraxiální aproximace Helmholtzovy diferenciální rovnice (2.70).

$$(\nabla^2 + k_0^2 \nabla n^2) \mathbf{E} = 0. \quad (2.70)$$

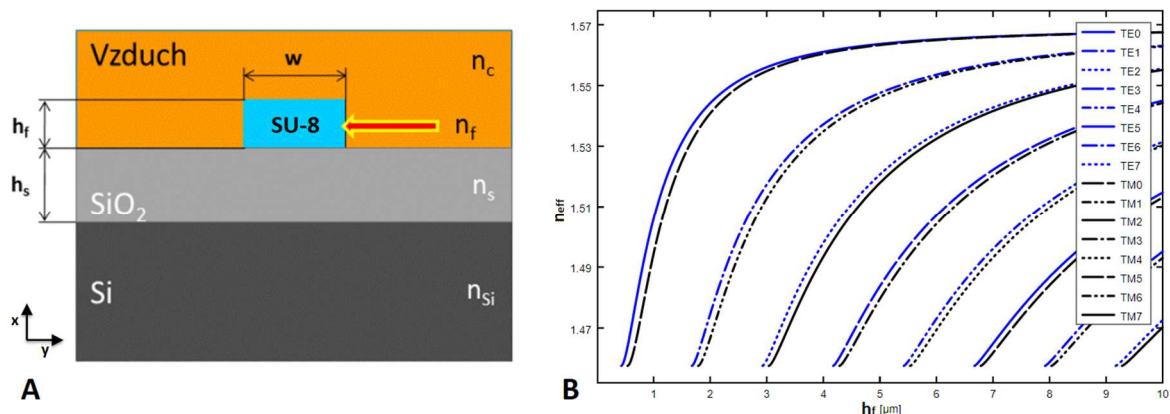
Řešení spočívá ve využití aproximace Helmholtzovy vlnové rovnice pro harmonickou vlnu, vycházející ze zanedbání druhé derivace dle souřadnice z a převedení parciální eliptické rovnice na zjednodušený parabolický typ (2.71) pro 3D řešení. Tato rovnice je posléze převedena na diferenční rovnici pro numerické prostorové řešení elektromagnetického pole. Z tohoto zjednodušení pak vyplývají výše uvedená omezení řešených úloh, která vedou na výrazné zkrácení strojového času řešení.

$$\frac{\delta u}{\delta z} = \frac{j}{2k_1} \left(\frac{\delta^2 u}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 u}{\delta y^2} + (k^2 - k_1^2) u \right), \quad (2.71)$$

kde k je vlnové číslo a k_l je střední hodnota vlnového čísla určená střední hodnotou indexu lomu n_l . Je-li vstupní pole definováno jako $u(x, y, z = 0)$, tak uvedená rovnice poté určuje vývoj elmag. pole v prostoru $z > 0$. Pro návrh optické mřížky byl využit pro program GratingMOD. Program je založen na numerické úpravě metody vázaných vidů (Coupled Mode Theory, CMT) viz kap. 2.3.4, kde je řešena soustava obyčejných diferenciálních rovnic (2.51) s vazebními koeficienty κ (2.54) a (2.56).

2.4.2 Návrh monostrukturální PWBG – hřebenový vlnovod

Prvním krokem návrhu monostrukturální PWBG je návrh rozměrů planárního hřebenového resp. kanálkového difuzního vlnovodu. K tomu je třeba určit frekvenční závislost indexu lomu polymerového jádra vlnovodu využitím metody tmavé vidové spektroskopie, viz kap. 2.6.1. Rozměry vlnovodu poté byly určeny výpočtem z upravené disperzní rovnice (2.17), viz kap. 2.2.4 a upřesněny modelováním v programu BMP. Struktura navrženého vlnovodu je zobrazena na **Obr. 28**.



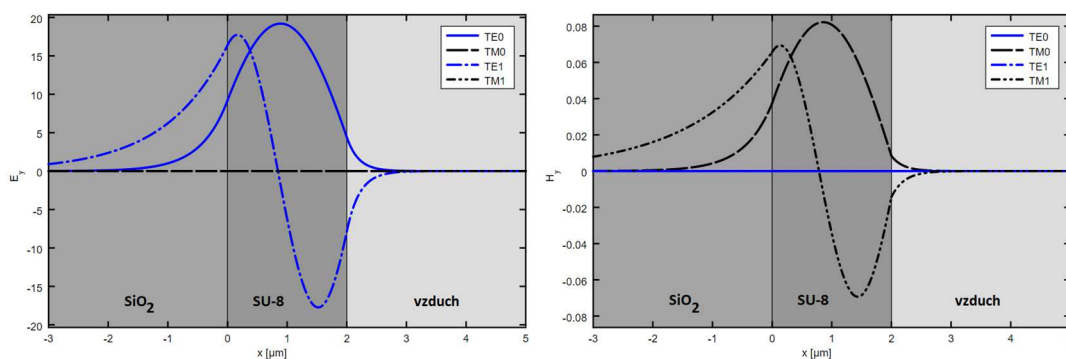
Obr. 28 A) 2D struktura hřebenového vlnovodu SU-8 navrženého v rámci disertační práce, B) závislost efektivního indexu lomu na tloušťce h_f 1D SU-8 vlnovodu a vznik příslušných vidů

Geometrické rozměry 3D vlnovodné struktury pro jednovidový režim vlnovodu při vybraných vlnových délkách, jsou uvedeny v **Tab. 5**. Z **Tab. 5** je zřejmé, že pro jednovidový režim musí být rozměry jádra hřebenového vlnovodu v rozmezí 1 až 1,8 μm pro vlnové pásmo 900–1600 nm. Pro ověření vidového složení hřebenové vlnovodné struktury pro reálnou tloušťku jádra hřebenového vlnovodu h_f byla numericky řešena závislost efektivního indexu lomu na této tloušťce řešením disperzní rovnice (2.17) ve 2D modelu. Počet vidů v závislosti na tloušťce vlnovodné vrstvy pro $\lambda = 1450$ nm je zobrazen na **Obr. 28B**.

Tab. 5 Rozměry jednovidového hřebenového vlnovodu s jádrem z polymeru SU-8

λ [nm]	n_c [-]	n_f [-]	n_s [-]	h_f [μm]	w_f [μm]
964	1	1,5770	1,4593	1,0779	1,0862
1310	1	1,5709	1,4579	1,4998	1,5108
1450	1	1,5690	1,4576	1,6738	1,6858
1550	1	1,5673	1,4573	1,8023	1,8151

U realizovaných hřebenových vlnovodů byla tloušťka h_f přibližně 2 μm , daná především možnostmi UV litografie deponovaného polymeru SU-8. Pro tuto tloušťku byl zjištěn počet vedených transverzálních vidů a jejich rozložení intenzit elektrického a magnetického pole v 1D vlnovodu, pro vyhodnocení evanescentní vlny, viz **Obr. 29**. Z vyhodnocení je patrné, že dominantní vidy TE_0 a TM_0 nesou rozhodující množství energie a pro stanovení vlnové polohy a difrakční účinnosti Braggovy difrakce budou nejzásadnější.

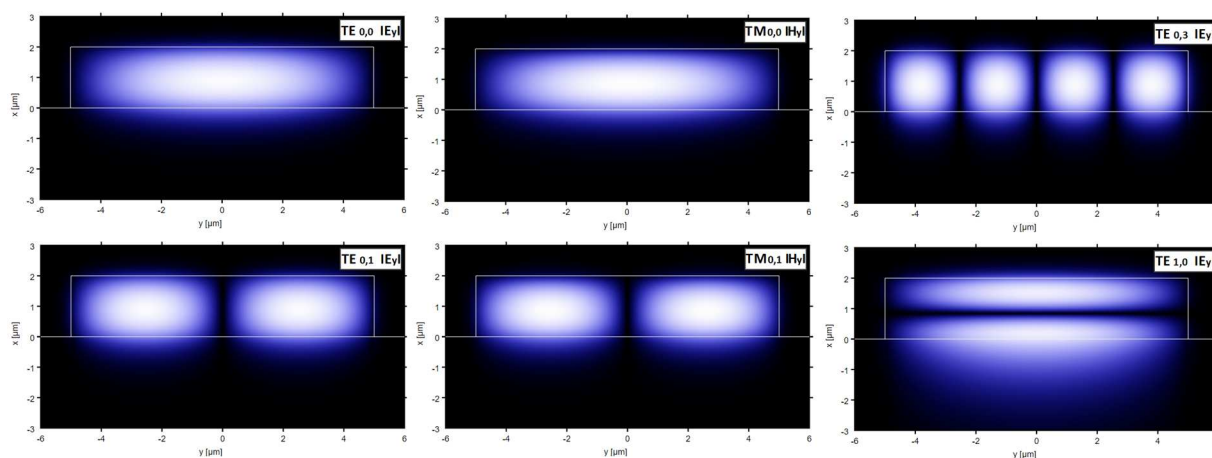


Obr. 29 Rozložení intenzity elektrického pole E_y a magnetického pole H_y v 1D hřebenovém vlnovodu pro vedené vidy TE a TM pro vlnovodnou vrstvu SU-8 o $h_f = 2 \mu\text{m}$

Následně byl proveden 2D návrh reálného hřebenového vlnovodu rozměrů $2 \times 10 \mu\text{m}$ s ohledem na dostupné technologie UV litografie na našem pracovišti v době řešení disertační práce a uniformity jednotlivých vrstev. Pro tyto rozměry byly metodou variační analýzy efektivního indexu lomu [120] vypočítány parametry vidů šířící se touto 2D strukturou. Výsledky jsou shrnuty v **Tab. 6** a prostorové rozložení intenzit prvních čtyř vidů následně zobrazeno na **Obr. 30**.

Tab. 6 Vidy šířící se navrženým 2D hřebenovým SU-8 vlnovodem o rozměrech jádra $2 \times 10 \mu\text{m}$

pořadí vidu	vid	n_{eff} [-]	β [μm^{-1}]	pořadí vidu	vid	n_{eff} [-]	β [μm^{-1}]
1	TE _{0,0}	1,543	6,684	11	TE _{0,5}	1,484	6,429
2	TM _{0,0}	1,539	6,670	12	TM _{0,5}	1,483	6,426
3	TE _{0,1}	1,538	6,663	13	TE _{1,0}	1,473	6,382
4	TM _{0,1}	1,534	6,649	14	TE _{1,1}	1,468	6,360
5	TE _{0,2}	1,529	6,627	15	TM _{1,0}	1,465	6,348
6	TM _{0,2}	1,527	6,615	16	TM _{0,6}	1,461	6,333
7	TE _{0,3}	1,518	6,576	17	TE _{0,6}	1,461	6,333
8	TM _{0,3}	1,515	6,566	18	TM _{1,1}	1,460	6,327
9	TE _{0,4}	1,502	6,510	19	TE _{1,2}	1,459	6,323
10	TM _{0,4}	1,501	6,503				



Obr. 30 Rozložení intenzity elektrického pole E_y a magnetického pole H_y ve 2D řezu jádra SU-8 vlnovodu pro první čtyři a vybrané následující vidy TE_{0,3} a TE_{1,0}

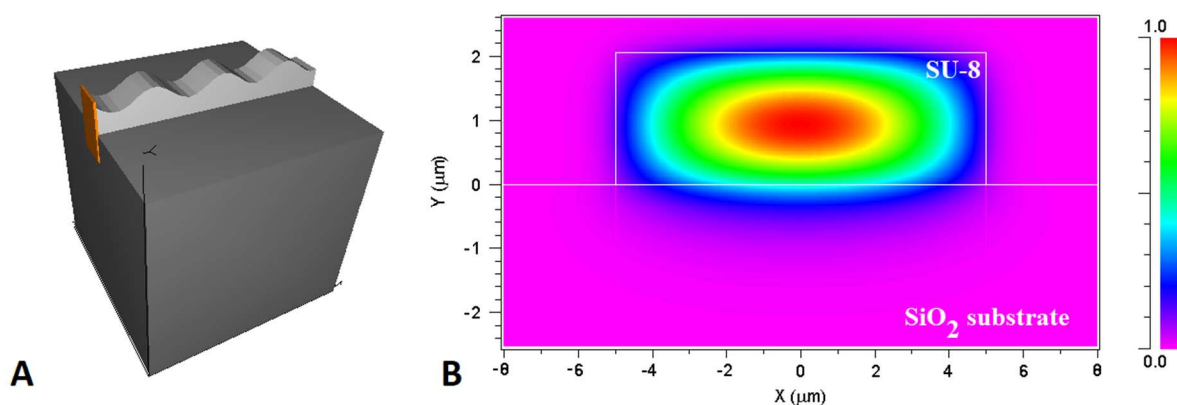
2.4.3 Návrh monostrukturní PWBG – Braggova mřížka

V prvním kroku je nutné před vlastním návrhem Braggovy mřížky výpočtem Kloiova parametru Q dle (2.25) a odhadem budoucích topologických parametrů ověřit druh difrakce. Za předpokladu periody mřížky $\Lambda < 2\mu\text{m}$, cílené Braggovy vlnové délky $\lambda_B = 1450\text{ nm}$ a využití polymeru SU-8 s indexem lomu $n_{1450\text{nm}} = 1,5673$ vychází Kloioův parametr $Q = 10$ a tedy vyhovuje Braggově difrakčnímu režimu pokud délka mřížky $L > 8\ \mu\text{m}$. Vzhledem k provedenému odhadu a simulacím vlivu daných parametrů na difrakční účinnost mřížky bylo v návrhu počítáno s minimální délkou, $L_{\text{MIN}} = 200\ \mu\text{m}$. Nejdůležitějším parametrem definujícím vlnovou délku, na niž dochází k difrakci elmag. záření, je perioda mřížky Λ . Získat ji lze při splnění Braggovy podmínky fázové rezonance (2.29) pomocí vztahu (2.30) a pro hybridní PWBG jsou výsledky pro prvních pět difrakčních řádů shrnuty v **Tab. 7**.

Tab. 7 Vypočítané hodnoty periody mřížky Λ dominantního vidu pro difrakční řády $q = 1-5$ monostrukturní PWBG

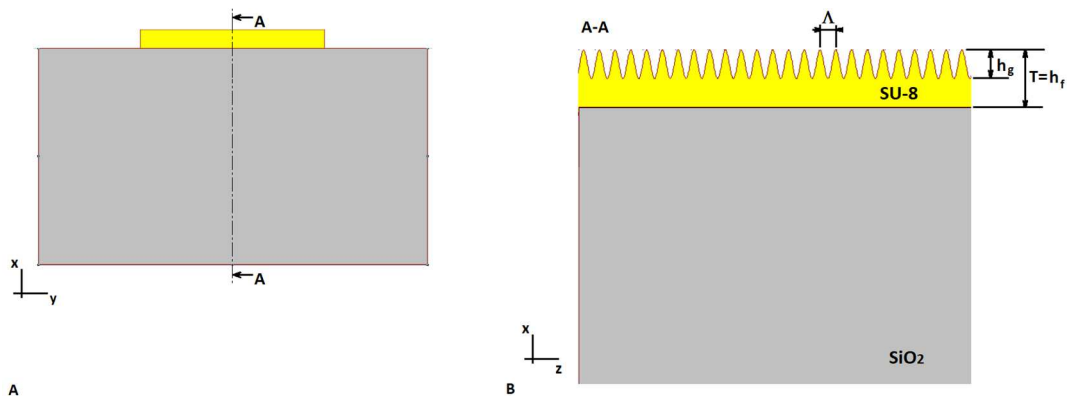
λ_B [nm]	n_{eff} [-]	Λ_{q-1} [nm]	Λ_{q-2} [nm]	Λ_{q-3} [μm]	Λ_{q-4} [μm]	Λ_{q-5} [μm]
1450	1,543	469,86	939,73	1,4096	1,8794	2,3493

Na základě těchto parametrů byl vytvořen zjednodušený 3D model základní monostrukturní PWBG s hřebenovým polymerním vlnovodem SU-8 (**Obr. 31A**) a simulováno prostorové rozložení intenzity elektromagnetického záření v příčném řezu této struktury. Softwarové balíčky BeamPROP a GratingMOD od společnosti RSoft byly použity pro návrh a optimalizaci vlnovodové struktury, vazebních podmínek a vlastní PWBG struktury. Rozložení intenzity elmag. pole E dominantního vidu v příčném řezu struktury je zobrazena na **Obr. 31B**.



Obr. 31 A) 3D model navržené monostrukturní PWBG, B) simulace rozložení normované intenzity elektrického pole E dominantního vidu v hřebenovém vlnovodu s monostrukturní PWBG ($n_f = 1,583$, $n_{\text{eff}} = 1,543$)

Na základě odvozených vztahů (2.36), (2.40) a (2.44) bylo následně přistoupeno k výpočtu hodnot vazebních koeficientů κ a difrakční účinnosti η z topologických konstant mřížky, viz **Obr. 32**, pro mřížkovou periodu třetího řádu $\Lambda_{q-3} = 1,4096 \mu\text{m}$.



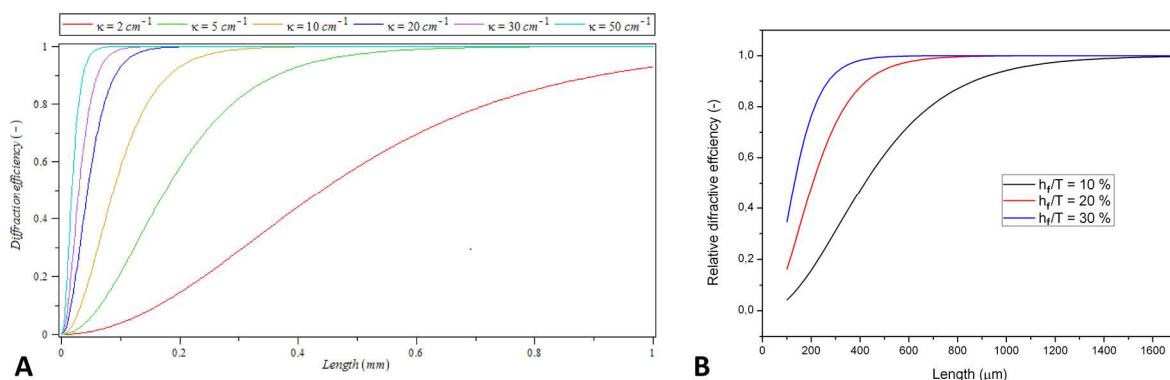
Obr. 32 Řez 3D návrhu monostrukturální PBWG s vyznačenými klíčovými topologickými parametry

Mřížková konstanta byla určena především s ohledem na použitou DLW technologii. Na základě těchto kalkulací byla zvolena jako výchozí délka mřížky $L = 200 \mu\text{m}$. Výsledky jsou shrnuty v **Tab. 8**.

Tab. 8 Vypočtené hodnoty vazební a difrakční účinnosti v závislosti na topologických parametrech pro monostruktury PBWG

$\Lambda = 1,4096 \mu\text{m}$	$T [\mu\text{m}]$	$h_g/T [\%]$	$\kappa [\text{cm}^{-1}]$	$\eta [-]$
$L = 200 \mu\text{m}$	2	10	21,1	0,16
		20	42,8	0,48
		30	67,6	0,77
$L = 1,3 \text{ mm}$	2	10	21,1	0,95

Dále byla provedena studie závislosti difrakční účinnosti η na délce mřížky L , kde parametrem je vazební koeficient κ , viz **Obr. 33A**, a technologický parametr poměru modulace mřížky k celkové tloušťce vlnovodné vrstvy h_g/T , viz **Obr. 33B**.

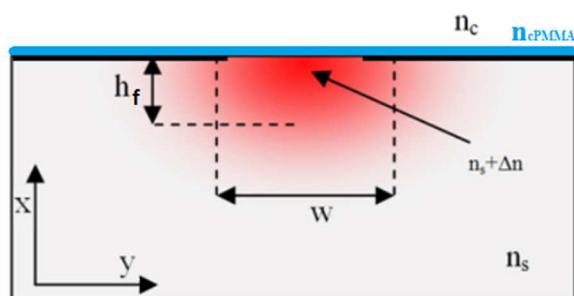


Obr. 33 A) Závislost difrakční účinnosti η na délce mřížky L pro monostrukturu PBWG, kde parametrem je vazební koeficient κ , B) závislost difrakční účinnosti η na délce mřížky L pro monostrukturální-PBWG, kde parametrem je poměr h_g/T

Ze závislostí vyplývá nutnost prodloužení délky mřížky pro získání užitečné hodnoty difrakční účinnosti $\eta > 90 \%$. Vzhledem k technologickému omezení parametru $h_g/T < 10 \%$ vlivem použité technologie DLW realizace mřížky je nutné zvolit dostatečnou délku mřížky. promodulaci $h_g/T = 10 \%$ odpovídá délka mřížky $L_{h_g/T=10\%} = 1,3$ mm. V případě nižší promodulace $h_g/T = 5 \%$ poté $L_{h_g/T=5\%} = 3$ mm.

2.4.4 Návrh hybridní PWBG – kanálkový vlnovod

Za účelem získání vstupních dat pro návrh jednovidového nezanořeného kanálkového vlnovodu byly vyrobeny vzorky planárních difuzních vlnovodů. Vlastní vytvoření difuzního kanálkového vlnovodu, který byl využit jako základ pro hybridní PWBG návrh byl proveden Ing. O. Barkmanem PhD. ze společnosti SQS Vláknová Optika a.s. v rámci řešení disertační práce [121]. Z provedené analýzy a nejuhodnějších vlnovodných vlastností, velikosti a kontrastu indexu lomu, počtu vedených vidů a velikosti evanescentního pole byl jako nejuhodnější pro návrh vybrán difuzní vlnovod na substrátu sodnovápenatého skla s označením I1T1 (1588). Na tomto skle byl vytvořen metodou jednostupňové iontové výměny $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$, planární difuzní kanálkový vlnovod hloubky $4 \mu\text{m}$. Na základě experimentálně získaných dat, viz **Tab. 9**, byl navržen jednovidový kanálkový vlnovod jehož vrchní plášť byl doplněn vrstvou PMMA, jenž bude tvořit PWBG, viz **Obr. 34**.



Obr. 34 Nezanořený difuzní kanálkový vlnovod s tenkou vrstvou PMMA

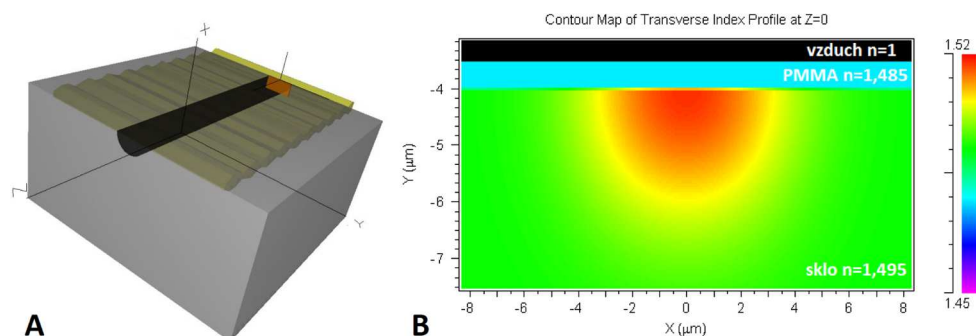
Parametry výchozího návrhu jsou uvedeny v **Tab. 9**.

Tab. 9 Výchozí parametry pro návrh difuzního kanálkového vlnovodu s hybridní PWBG

Parametr	hodnota	Parametr	hodnota
$n_s (\lambda = 1311 \text{ nm})$	1,4951	Δn	0,03
$n_s (\lambda = 1552 \text{ nm})$	1,4923	w	4
$n_{\text{cPMMA}} (\lambda = 1200 \text{ nm})$	1,485	h_f	4
$n_{\text{eff}} (\lambda = 1200 \text{ nm})$	1,4884	n_c	1

Na základě těchto parametrů byl vytvořen trojrozměrný model nezanořeného difuzního kanálkového vlnovodu s krycí plášťovou vrstvou PMMA a simulováno šíření elektromagnetického záření vlnovodem (**Obr. 35A**). Průběh rozložení indexu lomu ve

vytvořeném modelu difuzního kanálku spolu s krycí PMMA vrstvou je ilustrován na **Obr. 35B**.



Obr. 35 A) 3D model navržené hybridní PWBG struktury; skládající se ze skelného substrátu (šedě), difuzního kanálku (černě) a vrchní PMMA mřížková vrstva (žlutě), B) závislost indexu lomu na prostorových souřadnicích v navrženém difuzním vlnovodu a krycí PMMA vrstvy hybridní PWBG struktury, barva dle stupnice značí hodnotu indexu lomu, červená barva reprezentuje nejvyšší hodnotu indexu lomu, tzn. difuzního kanálku, na němž je umístěna krycí vrstva PMMA (blankytná barva)

Hodnota indexu lomu PMMA byla v modelu nastavena z typické hodnoty PMMA 1,477 ($\lambda = 1200$ nm) na 1,485. Ke zvýšení dochází v důsledku technologické optimalizace příměsí porfyriu, jenž má za následek zvýšení absorpce zapisovacího záření u mřížky, realizované metodou DLW a tím i zvýšení indexu lomu.

Tato hodnota byla optimalizována jak z hlediska omezení dostupné technologie zápisu mřížky tak, aby došlo k maximální interakci mezi vedenou vlnou, potažmo její evanescentní složkou a mřížkovou strukturou. Pokud bude hodnota indexu lomu plášťové vrstvy nižší než difuzního vlnovodu, vedená vlna by byla dokonale uzavřena ve vlnovodu, nedošlo by k interakci mezi evanescentní vlnou vlnovodu a mřížkou.

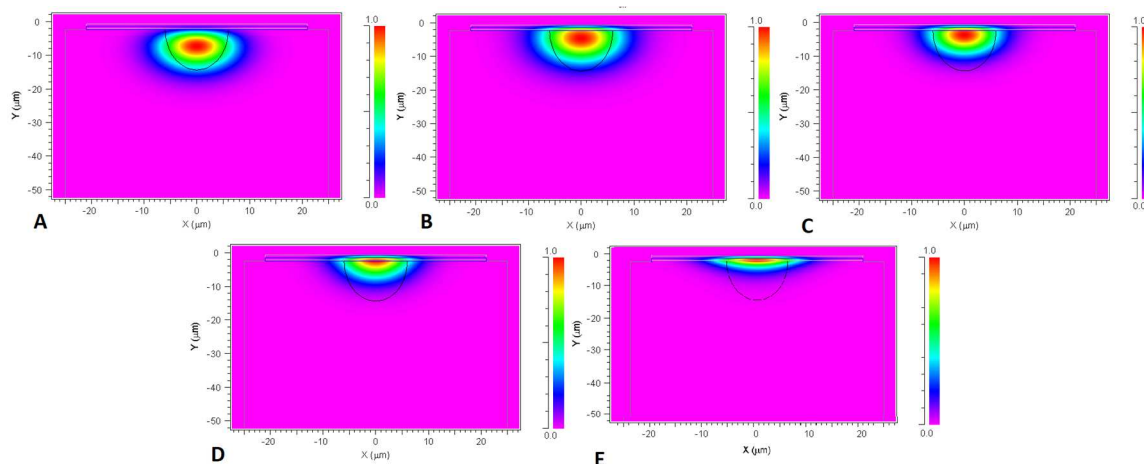
Pokud bude hodnota indexu lomu vyšší než difuzního vlnovodu, dojde k vyvázání energie do plášťové vrstvy a původní difuzní vlnovod pozbyde svoji schopnost vést elmag. záření. Je tedy nutné provést optimalizaci kontrastu indexu lomu vlnovodu a plášťové PMMA vrstvy s mřížkou a také tloušťky plášťové vrstvy.

Vzhledem k tomu, že hodnota indexu lomu je v případě skelného difuzního vlnovodu s iontovou výměnou pevně daná, je možné optimalizovat pouze index lomu plášťové vrstvy PMMA s mřížkou a to pomocí aditiva porfyriu.

Optimalizační postup pro odladění velikosti indexu lomu plášťové vrstvy n_c pro jednotlivé případy velikosti evanescentní vlny simulací v programu BeamPROP je zobrazen na **Obr. 36**, přičemž nastávají tyto mezní případy:

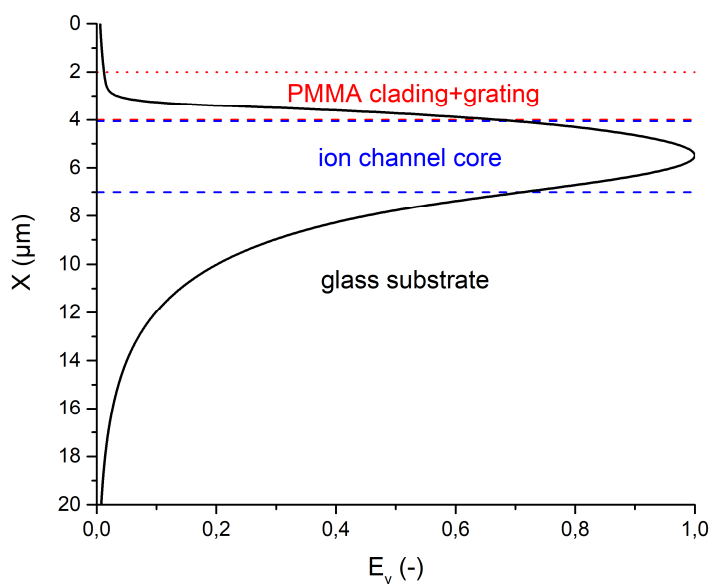
- A) $n_c = 1,46$, vedená vlna se šíří pouze ve vlnovodu, evanescentní vlna je minimalizována,
- B) $n_c = 1,485$ optimální případ, vedená vlna je uzavřena ve vlnovodu, vidové pole je přiblíženo k povrchu a dochází k maximální interakci s mřížkovou vrstvou po celé délce vlnovodu,

- C) $n_c = 1,5$ okraj vedené vlny (červená oblast) se nachází na hraně mezi kanálkem a mřížkovou vrstvou, dochází k deformaci vidového pole, což se nepříznivě projeví ve vloženém útlumu,
- D) $n_c = 1,55$ vedená vlna je významně vyvazována do krycí vrstvy,
- E) $n_c = 1,58$ vedená vlna je kompletně vyvázána a vedena v krycí mřížkové vrstvě a vlnovod již neplní svoji funkci.



Obr. 36 Simulace pro odladění velikosti indexu lomu n_c plášťové vrstvy kanálkovém vlnovodu ($n_f=1,525$) s krycí vrstvou PMMA o indexu lomu A) $n_c = 1,46$, B) $n_c = 1,485$ optimální případ, C) $n_c = 1,5$, D) $n_c = 1,55$, E) $n_c = 1,58$ v programu BeamPROP

Pro optimální hodnoty indexu lomu bylo na základě vztahů (2.32)–(2.36) vypočítáno rozložení intenzity E_y ve směru osy x ve struktuře pro získání výchozí hodnoty tloušťky plášťové vrstvy PMMA tak, aby interakce mřížkové struktury s evanescentní vlnou elektromagnetického záření šířící se kanálkem byla co největší. Dosazením hodnot z **Tab. 9** bylo získáno rozložení amplitudy E_y , jež je zobrazeno na **Obr. 37**.

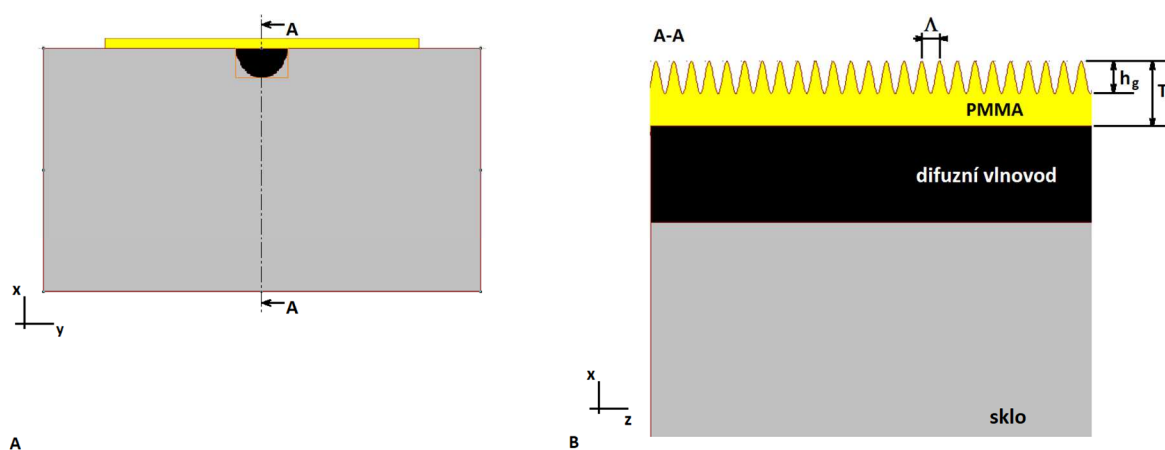


Obr. 37 Rozložení intenzity el. pole E_y v řezu A-A hybridní PWBG

Z této závislosti E_y je patrné, že maximální užitečná tloušťka PMMA vrstvy je $T \sim 2 \mu\text{m}$. V tomto případě je cca 95 % amplitudy E_y evanescentní vlny lokalizováno v plášťové vrstvě a další navyšování tloušťky je bezpředmětné. Tato vypočítaná mez byla posléze použita jako okrajová podmínka pro simulace a optimalizace PWBG hybridní struktury v programovém balíčku RSoft.

2.4.5 Návrh hybridní PWBG – Braggova mřížka

Řez navrženou strukturou je zobrazen na **Obr. 38**, v obrázku jsou vyznačeny klíčové technologické parametry mřížky. Hybridní struktura je tvořena difuzním kanálkovým vlnovodem na skelném substrátu a tenkou vrstvou PMMA o tloušťce vrstvy $T \sim 2 \mu\text{m}$. Součástí této vrstvy je prostorově modulovaná optická mřížka, jejíž tvar aproximujeme harmonickou funkcí o mřížkové periodě Λ a s hloubkou modulace h_g .



Obr. 38 Řez 3D návrhu hybridní struktury s PWBG; A) pohled na strukturu v osách xy , B) řez A-A s vyznačenými topologickými parametry

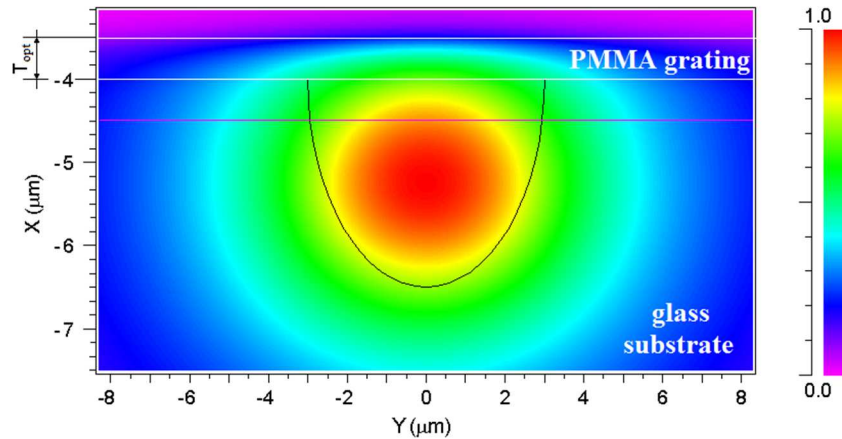
Podobně jako v předchozí variantě bylo před vlastním návrhem Braggovy mřížky výpočtem Kloiova parametru Q dle (2.25) a dosazením parametrů z **Tab. 9** ověřen druh difrakce. Za předpokladu periody struktury $\Lambda < 2 \mu\text{m}$ odpovídající možnostem naší technologie přímého laserového zápisu mřížky a cílené Braggovy vlnové délky $\lambda_B = 1200 \text{ nm}$, vyhovují Braggově difrakčnímu režimu délka mřížky $L > 10 \mu\text{m}$. Vzhledem k provedenému odhadu a simulacím očekávaných parametrů především difrakční účinnosti bylo v návrhu počítáno s minimální délkou $L_{\text{MIN}} = 1000 \mu\text{m}$.

Nejdůležitějším parametrem definujícím vlnovou délku, na níž dochází k difrakci elmag. záření, je perioda mřížky Λ . Splněním Braggovy podmínky fázové rezonance (2.46) lze pomocí vztahu (2.47) pro hybridní PWBG stanovit periodu mřížky pro prvních pět difrakčních řádů viz v **Tab. 10**.

Tab. 10 Vypočítané hodnoty periody mřížky Λ pro difrakční řády $q = 1-5$ hybridní PWBG

λ_B [nm]	n_{eff} [-]	Λ_{q-1} [nm]	Λ_{q-2} [nm]	Λ_{q-3} [μm]	Λ_{q-4} [μm]	Λ_{q-5} [μm]
1200	1,4884	403	806	1,209	1,612	2,015

Pro návrh a optimalizaci rozměrů vlnovodné struktury, vazebního koeficientu a periody mřížky vlastní PWBG struktury byly použity Softwarové balíčky BeamPROP a GratingMOD od společnosti RSoft. Simulace byly zaměřeny na optimalizaci tloušťky vrstvy polymerní mřížky T_{opt} , ovlivňující vazební koeficient κ , periodu mřížky pro difrakci třetího řádu Λ_{q-3} (dáno technologickým omezením DLW technologie, viz kap. 2.5.5), délku mřížky L a, parametr velikosti promodulování mřížky h_q/T . Cílem optimalizací byla především maximalizace difrakční účinnosti PWBG η . Model uvedený v kap. 2.4.4 byl využit pro následnou optimalizaci vlastního návrhu simulací v programu BeamPROP. Rozložení amplitudy \mathbf{E} vedeného dominantního vidu TE_{00} v modelované optimalizované struktuře PWBG s difuzním kanálkem a PMMA mřížkou v krycí vrstvě o vyznačeném parametru tloušťky mřížkové vrstvy T_{opt} je zobrazen na **Obr. 39**.



Obr. 39 Rozložení amplitudy intenzity elektrického pole \mathbf{E} vedeného dominantního vidu TE_{00} v optimalizované struktuře PWBG s difuzním kanálkem a PMMA mřížkou v krycí vrstvě o optimalizované tloušťce T_{opt}

Na základě odvozených vztahů a ověření bylo následně přistoupeno k výpočtu hodnot vazebních koeficientů a difrakční účinnosti pro mřížkovou periodu třetího řádu $\Lambda_{q-3} = 1,209 \mu\text{m}$, jejíž hodnota byla limitována použitou DLW technologií v závislosti na topologických parametrech mřížky. Následně byly simulacemi výsledky precizovány a byla provedena optimalizace a sledován vliv tloušťky vrstvy a parametru promodulace vrstvy optickou mřížkou h_g/T na hodnotu difrakční účinnosti η pro délku mřížky $L = 1 \text{ mm}$.

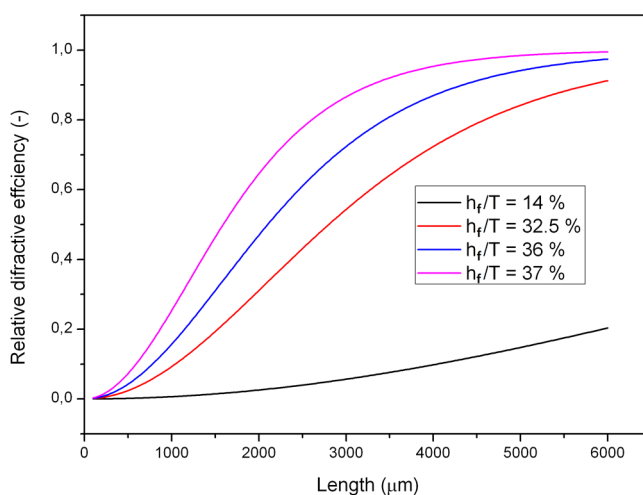
Optimální tloušťka vrstvy byla z provedených simulací a optimalizací kompromisně stanovena na hodnotu $T = 500$ nm. Na druhé straně je nutno zajistit přijatelné vedení optické vlny difuzním vlnovodem. Limitujícím faktorem je také parametr promodulování optické mřížky h_g/T daný technologickým omezením použité technologie DLW. Především hloubka zápisu do PMMA je závislá na tloušťce vrstvy a nejvyššího poměru experimentálně dosáhla právě pro $T = 500$ nm vrstvu a to maximálně 180 nm (tzn. 36 %).

Výsledky optimalizace difrakční účinnosti jsou uvedeny v **Tab. 11**.

Tab. 11 Vypočítané a precizované hodnoty vazební vazebního koeficientu κ a difrakční účinnosti η pro hybridní PBWG struktury

$\Lambda = 1,2 \mu\text{m}$	T [nm]	h_g/T [%]	κ [cm^{-1}]	η [-]
$L = 1 \text{ mm}$	400	32.5	4,09	0,15
	500	36	4,53	0,18
	730	34	3,99	0,14
$L = 5 \text{ mm}$	500	36	4,53	0,97

Z hodnot vyplývá, že pro mřížku dlouhou 1 mm a maximální technologicky realizovatelné promodulování $h_g/T = 36$ % bylo dosaženo vazebního koeficientu $\kappa = 4,53 \text{ cm}^{-1}$ a difrakční účinnosti $\eta = 0,18$. Pro navýšení účinnosti $\eta > 95$ % je nutné mřížku prodloužit na $L = 5$ mm.. Studie vlivu délky na difrakční účinnost, kde jako parametr je voleno promodulování poměr h_g/T , jehož maximální a minimální hodnota je technologicky omezena, je zobrazena na **Obr. 40**. Pro délku mřížky $L = 5$ mm je teoretická hodnota difrakční účinnosti 0,97.



Obr. 40 Závislost difrakční účinnosti η na délce mřížky L pro maximální a minimální poměr h_g/T hybridní PBWG jako parametr [p1]

2.5 Realizace PWBG

2.5.1 Použité materiály

Pro realizaci PWBG byly použity následující materiály:

- běžné a komerčně dostupné skleněné a Si/SiO₂ substráty,
- vyvinuté sklo I1T1 [121] (SiO₂ 51,3 %, Al₂O₃ 17,58 %, B₂O₃ 14,99 %, Na₂O 14,37 %, TiO₂ 1,76 %),
- polymery
 - ❖ polymethylmethakrylát (PMMA) v optické čistotě o molekulové hmotnosti $M_w = 1459000$ (1500K), teplotě skelného přechodu $T_g = 112$ °C, teplotě tečení $T_f = 275$ °C, Goodfellow, UK;
 - ❖ PMMA v optické čistotě o $M_w = 14700$ (15K), $T_g = 87$ °C, $T_f = 253$ °C, SigmaAldrich, USA;
 - ❖ negativní fotorezist na bázi epoxidu SU-8, SU-8 2002, MicroResist Technology GmbH;
- organické barvivo meso-tetrafenylporfyrin (C₄₄H₃₀N₄, zkráceně porfyrin), Sigma-Aldrich.

2.5.2 Technologie využité k realizaci PWBG struktur

V rámci realizace vzorků PWBG bylo využito následných technologií a výrobních postupů:

- Iontová výměna, jež byla využita pro realizaci difuzního kanálkového vlnovodu v rámci řešení disertační práce Ing. O. Barkmana PhD. [121] a Ing. F. Lahodného PhD. [122]
- Technologie přímého zápisů mřížky pomocí konfokálního laseru (DLW) založeného na Marangoniho jevu vyvinutá skupinou z Ústavu inženýrství pevných látek VŠCHT (VŠCHT ÚPL) toho času pod vedením doc. Ing. Ivana Hüttela, DrSc. a prakticky aplikovaná v kooperaci s autorem disertační práce, členem optické skupiny, katedry mikroelektroniky, ČVUT FEL toho času pod vedením doc. Ing. V. Jeřábka CSc.
- Metoda depozice polymerních vrstev pomocí metody rotačního lití.
- Optická UV litografie pro realizaci hřebenových polymerních vlnodů.

2.5.3 Iontová výměna

Proces iontové výměny je dnes široce zavedenou a v praxi využívanou technologií pro produkci integrovaných planárních optických vlnodů. První publikované práce o vlnovodech vzniklých difuzí byly vydány již v roce 1972 [123]. Od vzniku a aplikace této technologie bylo publikováno velké množství prací zabývajících se širokým rozsahem typů iontové výměny a to převážně do skleněných substrátových skel [121].

Principiálně dochází při chemickém procesu k výměně alkalických iontů skleněného substrátu (nejčastěji Na^+) za monovalentní kationty jako K^+ , Ag^+ , Ca^+ , Ti^+ . Pomocí této výměny a přídatné optické litografie je možné vytvářet jak jednovidové, tak i vícevidové pasivní struktury difuzních vlnodů v amorfních podložkách s malým kontrastem lomu 0,001–0,2. Technologie iontové výměny dále umožňuje adaptovat jak tvar motivů, rozměry a prostorový profil indexu lomu dle požadavků a přizpůsobit ho tak jak pro cílené využití jakožto senzoru (maximalizace evanescentní vlny). Dále lze vlnod a jeho hloubkový profil přizpůsobit jeho zanořením vazbě na optické vlákno, a tím minimalizovat vložný útlum mezi vlnovodem a optickým vláknem.

Iontová výměna nabízí v porovnání s ostatními technologiemi řadu výhod, které lze shrnout v následujících bodech:

- Materiály substrátu lze poměrně snadno modifikovat.
- Iontová výměna umožňuje nastavit index lomu v rozsahu 0,001–0,2.
- Proces iontové výměny je jednoduchý a ekonomicky výhodný.
- Iontová výměna umožňuje výrobu jednovidových i vícevidových vlnodů na jednom substrátu.
- Zanořené vlnovody s kruhovým profilem vykazují malé vazební ztráty a polarizační nezávislost.
- Zanořené i nezanořené vlnovody jsou součástí objemu substrátu.
- Nezanořené vlnovody vykazují silnou evanescenci na povrchu substrátu a jsou tak vhodné pro realizaci sensorových struktur.

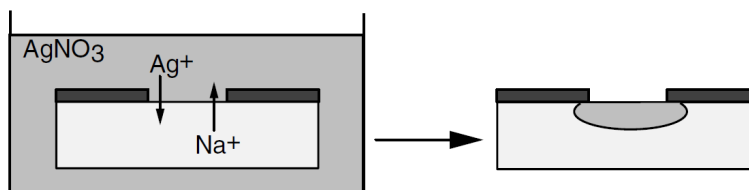
Vzhledem k využití nezanořené varianty kanálkového difuzního vlnodu, bude diskutován proces jednostupňové iontové výměny, jež byla využita při realizaci.

Jednostupňová iontová výměna

Vlnod vyrobený jednostupňovou iontovou výměnou $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ vzniká následujícím způsobem. Skelný substrát obsahující ionty Na^+ je vložen do taveniny obsahující chemicky podobné prvky, v našem případě Ag^+ . Na rozhraní substrátu a taveniny AgNO_3 je přiložena štěrbinová maska, přes kterou dochází ke skokové změně koncentrací obou typů iontů účastnících se iontové výměny. Tato skutečnost vede ke vzniku nerovnovážného stavu a následnému vzniku koncentračního gradientu v nemaskované štěrbinové části substrátu. Vysoká teplota taveniny vyvolává navýšení difuzního toku částic, který vede k pronikání iontů Ag^+ z taveniny do substrátu, kde nahrazují ionty Na^+ a tak vzniká koncentrační

gradient difundujících Ag^+ iontů. Intenzita difuze resp. koncentrační gradient klesá do hloubky substrátu a vytváří tak exponenciální difuzní profil, který je funkcí prostorových souřadnic. V případě jednostupňové iontové výměny hovoříme o difuzi z nekonečného zdroje příměsí. Parametry procesu formování vlnodů jsou závislé na teplotě taveniny, koncentraci iontů v tavenině a době trvání celého procesu.

V případě výroby kanálkového vlnovodu je difuzní oblast definovaná štěrbinou šířky w v litografické masce, deponované na povrchu substrátu. Zjednodušené schéma procesu termální iontové výměny je zobrazeno na **Obr. 41**.



Obr. 41 Zjednodušené schéma procesu termální iontové výměny prvního stupně [121]

Kanálkový vlnovod vytvořený iontovou výměnou je vzhledem těsné blízkosti povrchu substrátu v kontaktu s okolním prostředím. V této oblasti dochází ke vzniku evanescentní vlny, která je následně využita pro interakci s Braggovou mřížkou realizovanou v plášti na povrchu vlnovodu. V informatických planárních integrovaných strukturách je tento jev potlačován překrytím povrchu substrátu plášťovou vrstvou s dostatečným kontrastem indexu lomu, aby se omezil vliv okolního prostředí. V senzorických strukturách je krycí plášťová vrstva s Braggovou mřížkou optimalizována co do volby indexu lomu, tloušťky povrchové vrstvy a její morfologie tak, aby bylo dosaženo maximální interakce evanescentní části vedené optické vlny s Braggovou mřížkou vytvořenou ve vrstvě PMMA, která byla deponovaná metodou rotačního lití na skelném substrátu IIT1 v laboratořích katedry mikroelektroniky na ČVUT FEL.

2.5.4 Depozice polymerních vrstev pomocí metody rotačního lití

Metoda rotačního lití (spin-coating) byla využita pro deponování funkčních vlnovodných vrstev SU-8 v případě monostruktury PWBG a jako krycí plášťová vrstva s optickou mřížkou v případě hybridní struktury.

Rotační lití je široce rozšířená a vysoce reprodukovatelná technologie nanášení tenkých uniformních vrstev anorganických, organických i směsných materiálů na ploché substráty velkých rozměrů (s průměry v řádech jednotek až desítek cm). Řadí se mezi technologie nanášení tenkých vrstev z kapalně fáze, protože nanášený materiál je předem rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle. Vlastní princip rotačního lití je relativně jednoduchý a spočívá v nanesení malého objemu (zpravidla kapka až jednotky ml) deponovaného materiálu na střed horizontálně uchyceného substrátu.

Odstředivé síly vzniklé rotací substrátu (až tisíce otáček za minutu) pak způsobí, že se materiál rovnoměrně roztáhne po povrchu substrátu a vytvoří tenkou vrstvu. Metoda

rotačního lití je vhodná k přípravě tenkých polymerních vrstev o rovnoměrné konstantní tloušťce. V závislosti na mnoha parametrech jako je např. akcelerace rychlosti otáčení, rychlost otáčení, těkavost rozpouštědla, viskozita a koncentrace deponovaného materiálu či povrchová tenze lze připravit vrstvy o tloušťce od 10 nm. V případě námi použitých polymerů byly deponovány vrstvy pro PMMA od 400 nm a pro SU-8 od 2 μm.

V případě PMMA byla pro optimální, experimentálně stanovená viskozita pro koncentraci 7 % roztoku PMMA v 1,2-dichlorethanu [38]. Do tohoto roztoku byl objemově přimíchán roztok porfyriu rozpuštěný v 1,2-dichlorethanu o takové koncentraci, aby výsledná hmotnostní koncentrace porfyriu v PMMA byla 3,5 hm. %. Množství barviva bylo optimalizováno experimentálně [39]. Nízká hodnota vedla k malé hloubce modulace h_g (amplitudě) mřížky, vysoká hodnota naopak k degradaci polymeru a poruchám periodicity optické mřížky. Sloučené roztoky byly promíchávány po dobu 60 min v ultrazvukové lázni. Z finálního roztoku byly nanášeny polymerní vrstvy na skelné substráty při otáčkách 3000 min⁻¹ po dobu 150 sekund. Výsledná tloušťka vrstev byla pro pár polymer PMMA/barvivo porfyrin přibližně 500 nm. V případě polymeru SU-8 bylo pro realizaci tloušťky vrstvy 2 μm nutné vzhledem k vyšší viskozitě, udržovat rychlost otáček depozice na 2500 min⁻¹ po dobu 60 sekund.

2.5.5 Přímý laserový zápis využívající Marangoniho jevu

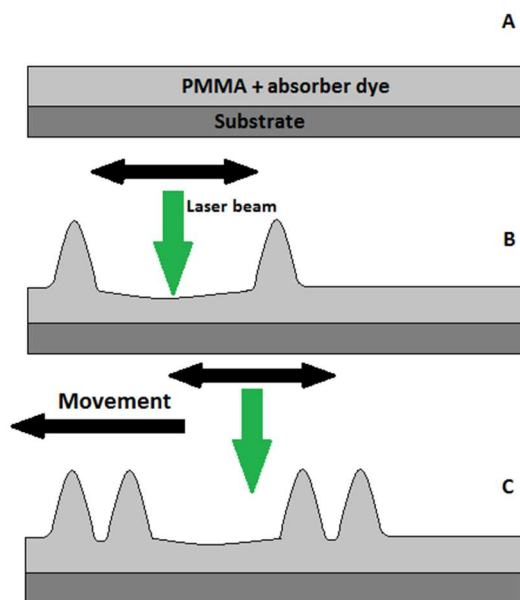
Tato metoda byla vyvinuta ve spolupráci se skupinou z Ústavu inženýrství pevných látek VŠCHT (VŠCHT ÚPL) toho času pod vedením doc. Ing. Ivana Hüttela, DrSc. a optické skupiny, katedry mikroelektroniky, ČVUT FEL toho času pod vedením doc. Ing. V. Jeřábka CSc. Metoda je založena na tvarování polymerního povrchu aplikací kolimovaného laserového záření 410 nm podobně jako v případech přímého zápisu laserovým svazkem a využití ablace, viz kap. 2.1.9. Mechanismus vzniku tvarování struktur a vlastnosti metody jsou ale odlišné. Metody zmíněné v kap. 2.1.9 (UV litografie, přímý zápis pomocí ablace aj.) mají jistá omezení jako např. rychlost výrobního procesu nebo vyšší náklady na výrobní zařízení.

Základním mechanismem vzniku struktur je redistribuce hmoty [125], polymerní vrstvy dosažené lokalizovaným tepelným ohřevem využívající tzv. Marangoniho jevu. Poprvé byl tento jev popsán již v roce 1855 bratrem Lorda Kelvina, fyzikem Jamesem Thomsonem, jako „slzy vína“ a obecně popisuje přenos hmoty podél rozhraní mezi dvěma tekutinami v důsledku gradientu povrchového napětí. Kapalina s vyšším povrchovým napětím má tendenci silněji přitahovat okolní tekutinu než ta, jež má této napětí nižší. Vzniká tak gradient povrchového napětí, jenž přirozeně vyvolává přesun tekutiny z oblasti nižšího povrchového napětí do oblasti s vyšším povrchovým napětím. Způsoby, jimiž může být gradient povrchového napětí vytvořen, jsou rozdílné koncentrace materiálu [126], elektrostatické pole [127], [128], fotochemicky [129] nebo prostorovým teplotním gradientem [130].

Z tohoto pohledu se kontrolovaná redistribuce hmoty [124] pomocí optického záření a Marangoniho jevu jeví jako vysoce užitečná, poněvadž nevyžaduje složitě kontrolované a

řízené výrobní a leptací postupy, a je možné ji realizovat s běžně dostupným laboratorním vybavením [p1].

V našem případě laserového tváření polymerní struktury je mechanismus prostorového teplotního gradientu využit následovně. Ilustrace principu a vznik periodické struktury pomocí této metody a laseru je objasněn na **Obr. 42**.



Obr. 42 Princip laserového profilování PMMA vrstvy s dopantem redistribucí hmoty: A) připravený povrch PMMA s barvivem, B) vznik povrchové distorze po provedení laserového skenování na nepohybujícím se vzorku, C) postupný vznik mřížkové struktury krok za krokem laserovým skenováním a současným kolmým pohybem na směr skenování konfokálního mikroskopu [p1]

V důsledku fokusace laserového záření do malého prostoru a inherentní absorpce záření polymerním materiálem s barvivem, dochází lokálně k indukovanému tepelnému ohřevu polymeru nad teplotu tečení T_f . To má za následek tavení polymeru a přechod do kapalné fáze. Doprovodný vznik teplotního gradientu vzhledem k bezprostředně sousedícím oblastem, které laserovým paprskem osvětlené nejsou, má za následek vznik následného gradientu povrchového napětí. Ten podle zákonů Marangoniho jevu vytvoří přesun materiálu z oblasti s menším povrchovým napětím do oblasti s větším povrchovým napětím a vzniká tak právě jedna perioda mřížky, kdy polymerní hmota je tažena nad úroveň původní roviny povrchu (z oblasti s menším povrchovým napětím do oblasti s větším povrchovým napětím) budoucí periodické struktury. Tento lokální tok hmoty je posléze na hranicích skenované oblasti přerušen, neboť okolí této hranice není indukovaným teplem roztaveno do kapalné fáze **Obr. 42B**.

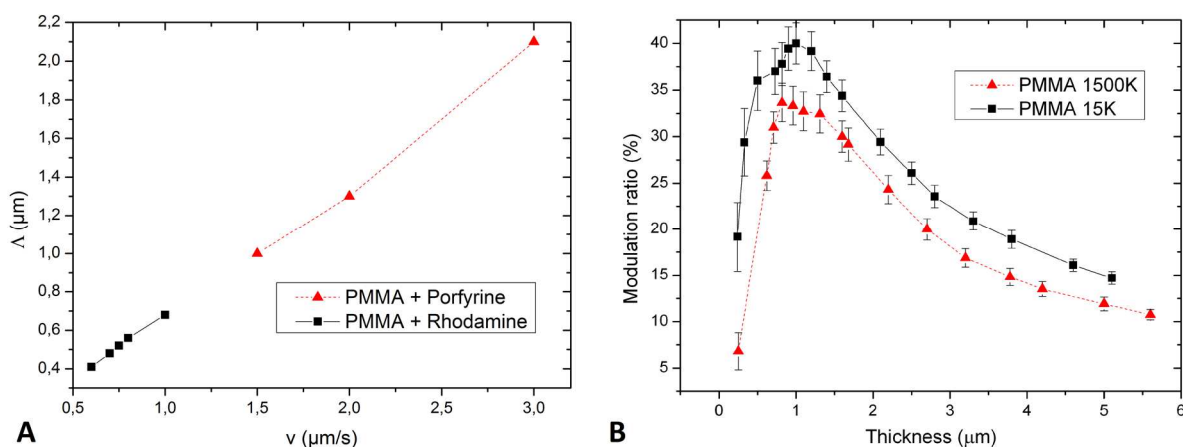
Až po přidání současného kontinuálního pohybu vzorku v kolmém směru ke skenování (mřížkové čáry – periody), viz **Obr. 42C**, dochází ke kontinuálnímu vzniku periodické struktury vlivem periodické rovnováhy mezi roztaveným polymerem, tokem polymeru a jeho přesunem na okraji oblast zahřátí [131]. Příčinou redistribuce hmoty polymeru je tedy velikost teplotního gradientu a s ním spojené povrchové napětí, [132].

Podrobný popis a vyloučení jiného typu mechanismu redistribuce hmoty bylo ověřeno v disertační práci Ing. Tůmy PhD. [133] na spolupracujícím pracovišti VŠCHT ÚPL.

Důležité topologické parametry vytvořené mřížky (perioda mřížky Λ a promodulování vrstvy h_g/T) jsou poté přímo závislé na koncentraci dopantu v polymer, intenzitě laserové záření a rychlosti posuvu vzorku. Závislost periody mřížky na rychlosti posuvu mřížky v a typu příslušného barviva v PMMA je prezentována na **Obr. 43A**.

Z grafu je patrné, že PMMA s barvivem Rhodamin B umožňuje tvorbu velmi jemných mřížek o periodách ($< 600\text{nm}$) pro 1. řád difrakce PWBG. Nicméně kvalita, uniformita a opakovatelnost periodických struktur nedosahovala, v praktických realizacích využitelných výsledků. Mnohem lepší kvality dosahovala kombinace PMMA s porfyrinem. Minimální mřížkové periody jsou, avšak v případě porfyriu omezeny na hodnotu $1\ \mu\text{m}$, což odpovídá 3. difrakčnímu řádu pro záření v blízkém IR vlnovém pásmu.

Přesnost realizace požadované periody mřížky je omezena přesností nastavení požadované rychlosti použitého piezo-mikrokontroléru PMC-100 (Edmund Optics) pro posun vzorku. Chyba periody mřížky vzešlá z realizace pomocí DLW metody byla stanovena na $\Delta\Lambda = \pm 20\ \text{nm}$.



Obr. 43 A) Závislost periody připravené mřížky Λ na rychlosti posuvu vzorku v pro dva typy dopantu, B) závislost promodulace h_g/T na tloušťce vrstvy T pro dva typy PMMA lišící se ve své molekulové hmotnosti (M_w) [39]

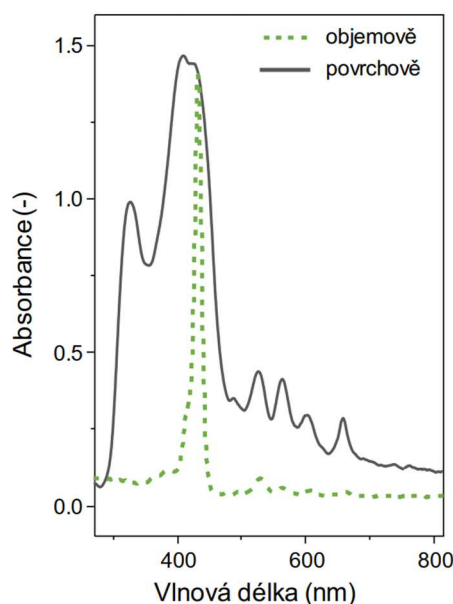
Na **Obr. 43A** je zobrazena závislost promodulování h_g/T na celkové tloušťce vrstvy T . Ze závislosti vyplývá technologické omezení při realizaci mřížky z pohledu hloubky modulace mřížky vzhledem k tloušťce vrstvy PMMA pro různé molekulové hmotnosti M_w PMMA, viz kap. 2.5.1.

Nižší molekulové hmotnosti PMMA $M_w = 15\text{K}$ dovolují maximální promodulování až 40 %, protože nízká M_w způsobuje nižší viskozitu polymeru (tzn. vyšší míru tendence přesunu teplotním gradientem). Vyšší molekulová hmotnost PMMA $M_w = 1500\text{K}$ s vyšší viskozitou dovoluje maximální promodulování pouze 32 %. Při ztenčování vrstvy T pod optimální hodnotu pak již dochází ke zmenšování promodulování, stejně jako při zvětšování tloušťky polymerové vrstvy nad optimální tloušťku. Tento rozsah, kdy dochází k razantnímu růstu

promodulace periodické struktury lze z **Obr. 43B** stanovit v rozmezí tlouštěk $T = 500\text{--}1000$ nm.

Optimální tloušťka vrstvy by neměla z tohoto pohledu překročit 1 μm a neměla by být menší než 500 nm, kde již dochází k poklesu poměru promodulování h_g/T . Z těchto experimentálně získaných dat a především simulací viz kap. 2.4.5 lze konstatovat, že nejvyšší difrakční účinnosti a hodnot vazebního koeficientu dané maximálním promodulováním h_g/T lze dosáhnout u hybridní PWBG právě pro blízké okolí maxim křivek na Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**B**. Z provedených simulací a optimalizací v kap. 2.4.5 lze s ohledem na dosah simulovaného evanescentního pole hybridní PWBG struktury konstatovat, že pro PMMA vrstvu o $M_w = 1500\text{K}$ je optimální hodnota $T_{opt} = 500$ nm, kdy poměrně vysoká hodnota promodulace ($h_g/T = 180$ nm, tzn. 36 %) a blízkost mřížky k difuznímu kanálku vyústila v nejsilnější interakci mezi mřížkou a evanescentním pole vedené vln vlnovodem a největší hodnotě difrakční účinnosti při přijatelné hodnotě vložného útlumu.

Jako zdroj laserového záření byl použit pro zápis laser o vlnové délce 405 nm a s nastavitelným výkonem 100 až 500 μW dle zvolené skenovací plochy, který je součástí konfokálního mikroskopu Lext OLS 3100. Polymery PMMA a SU-8 vykazují vysokou transparentci a nízkou absorpci (viz **Obr. 4**) ve velkém rozsahu vlnových délek a to od UV až po blízkou IR oblast. Na vlnové délce 405 nm není tudíž absorpce dostatečná k vyvolání efektivního lokálního ohřevu pro dosažení teploty tečení polymeru T_f . Je nutné přidat látku (dopant, barvivo), který tuto absorpci na požadované cílené vlnové délce zvýší. V našem případě bylo zvoleno barvivo porfyrin, jehož absorpční spektrum je zobrazeno na **Obr. 44**.



Obr. 44 Absorpční spektrum porfyrinu pro objemovou a povrchovou dotaci polymerů [39]

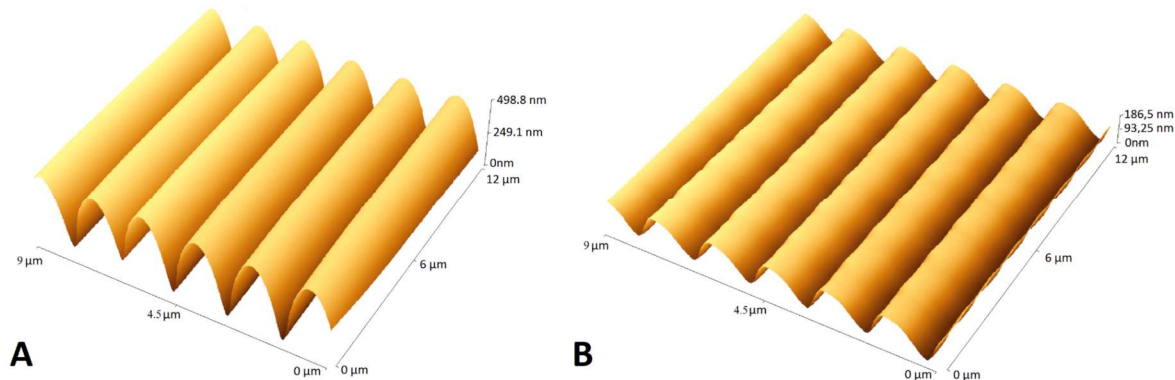
Maximální absorpce se vyskytuje na vlnové délce $\lambda = 410$ nm a nachází se v tzv. Soretově pásu [134]. V případě polymeru PMMA bylo aplikováno objemové dopování, kdy je porfyrin přímo zamíchán do polymeru a dopant tak zvyšuje absorpci polymeru jako celku. Vedlejším užitečným efektem objemového dopování využitého při realizaci hybridní PWBG

je také mírná změna indexu lomu v závislosti na koncentraci dopantu v PMMA v závislosti na koncentraci dopantu.

V případě polymeru (fotorezist) SU-8, není objemová dotace možná, protože dopant zabraňuje zasíťování polymeru a tím tvarování jak vlastní mřížky, tak následného vytvoření hřebenového vlnovodu optickou UV fotolitografií. Řešením je užití výhradně povrchové dotace rovnoměrnou tenkou vrstvou barviva Porfyrin, přičemž samotný fotorezist není barvivem kontaminován. Porfyrin je tak napařen na maskovanou vrstvu polymeru SU-8, vrstva laserovým svazkem DLW tvarována a následně optickou UV litografií vymaskována a vytvrzena jako hřebenový vlnovod pro monostrukturní PWBG.

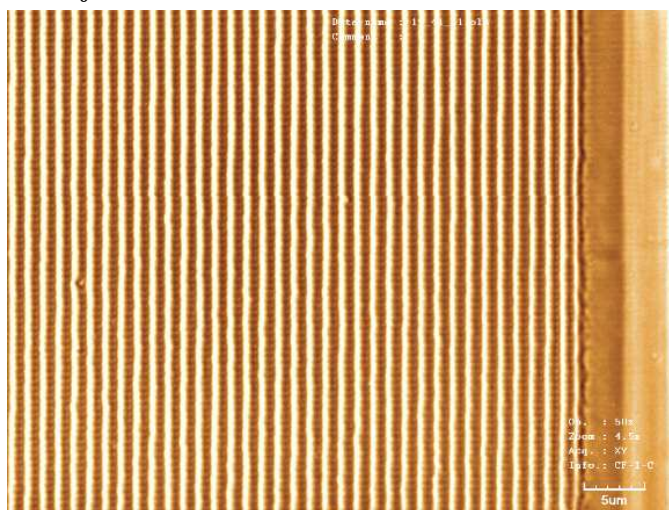
I přesto, že touto technikou nelze připravit univerzálně libovolné struktury, není k ní potřeba žádná litografická masky, raznice ani rentgenové zdroje záření. Kvalita hran struktur připravených touto technikou není omezena difrakčními limity použitého záření. Schopnost řízení tavení materiálu téměř libovolným způsobem [124] vede k velké rozmanitosti vytvořených povrchových struktur a umožňuje vytváření také komplexních trojrozměrných [132], nebo víceúrovňových struktur [135].

Navržená technika otevírá možnosti pro využití široké škály materiálů, jak různých druhů polymerů, tak dopantů, které slouží ke zvýšení jejich absorpčních vlastností, přičemž nemusí být ani splněna podmínka jejich vzájemné mísitelnosti, viz využití SU-8. Výsledné periodické struktury vytvořené metodou DLW jsou zobrazeny pomocí AFM na **Obr. 45**.



Obr. 45 AFM snímky mřížek vytvořených metodou DLW v A) PMMA, B) SU-8

Homogenita vyrobené struktury byla ověřena pomocí AFM. AFM snímek přes prvních 50 period homogenní PWBG je zobrazen na **Obr. 46**.



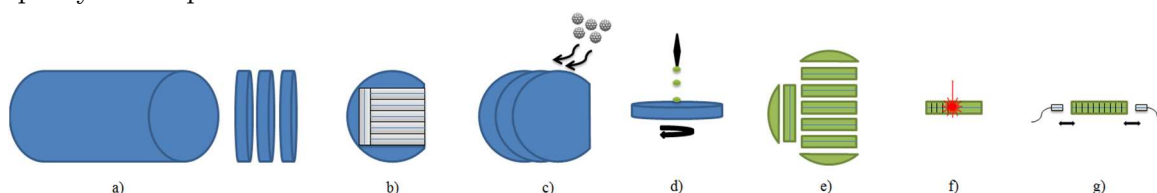
Obr. 46 AFM snímek prvních padesáti period hybridní PWBG homogenní struktury

2.5.6 Postup realizace PWBG

Jelikož kvalita fazet a z toho vyplývající optická vazba na monostrukturní PWBG se ukázala jako problematickou, viz kapitola 0 budeme jako základní považovat hybridní PWBG, kde Braggova mřížka byla vytvořena v polymerní PMMA plášťové vrstvě deponované na difuzní kanálkový vlnovod ve skle. Braggova mřížka interaguje s vedenou vlnou skrze její evanescentní část, jež proniká do pláště vlnovodu přes tenkou plášťovou vrstvu PMMA o tloušťce 500 nm. Pro zesílení této interakce je difuzní kanálkový vlnovod lokalizován přímo při povrchu skla využitím jedno-stupňové iontové výměny, bez dalšího zanoření. Malý rozdíl indexu lomu difuzního kanálku ($n_f = 1,495$) s vrstvou polymeru PMMA s porfyrinem ($n_c = 1,485$) zesiluje penetraci evanescentního pole skrze polymerní plášťovou vrstvu do mřížky, přičemž rozdíl indexů lomu je navržen tak, aby optická vlna stále procházela v kanálkovém vlnovodu s minimálními ztrátami.

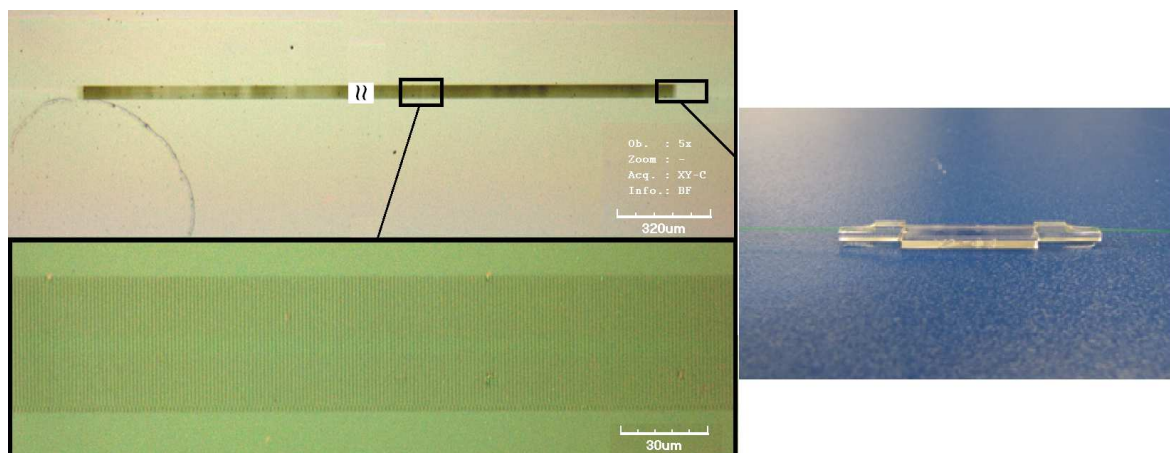
Vlivem vazebních ztrát vyplývajících z přizpůsobení vidového pole kanálku a leštěných fazet má vazba vlnovodu na optické vlákno 9/125 μm nízký vložný útlum 0,1–0,2 dB.

Kompletní výrobní postup hybridní PWBG je shrnut na **Obr. 47** za použití technologií popsaných v kap. 2.5.2 a dále.



Obr. 47 Postup výroby hybridní PWBG struktury: a) nařezání a leštění substrátu skla, b) fotolitografie, c) iontová výměna, d) nanesení polymerní vrstvy metodou rotačního lití, e) nařezání jednotlivých čipů a leštění jejich čel, f) vytvoření periodických struktur konfokálním mikroskopem, g) navázání čipu na vláknové jednovidové vlnovody [p1]

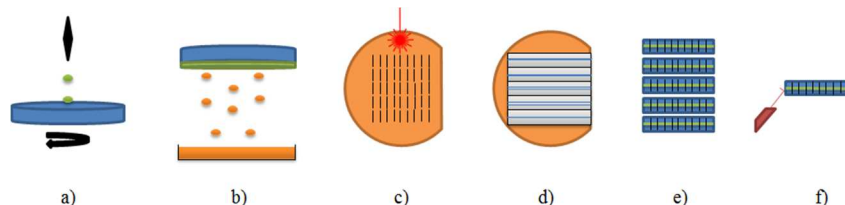
Vyrobená struktura hybridní PWBG tímto postupem na čipu s navázanými pigtaily je zobrazen na **Obr. 48**.



Obr. 48 Vyrobená struktura hybridní PWBG s detailem optické mřížky (vlevo): pod periodickou strukturou lze pozorovat difuzní kanálový vlnovod kanálový světlejší barvy, vpravo čip navázaný pomocí lepených v-drážek moduly se SM vlákny

V rámci řešení projektů [g1], [g2], [g3] bylo vyrobeno 20 funkčních vzorků hybridní PWBG, přičemž z celého souboru byl vybrán vzorek s nejlepšími parametry, jenž byl vykázán jako prototyp řešení projektu [v1] a disertační práci je plně charakterizován. Postup výroby byl publikován v impaktovaném žurnálu [p1].

Postup výroby monostrukturní PWBG je zobrazen na **Obr. 49**.



Obr. 49 Postup výroby monostrukturní PWBG: a) nanesení polymerní vrstvy SU-8 metodou rotačního lití na substrát Si/SiO₂, b) napaření vrstvy porfyrinu, c) vytvoření periodické mřížky v polymeru SU 8 laserem konfokálního mikroskopu, d) vytvoření hřebenových vlnovodů fotolitografií, e) případné nařezání jednotlivých čipů, f) úprava čel vlnovodů pro pozdější navázání volným prostorem mikroskopovými objektivy [p1]

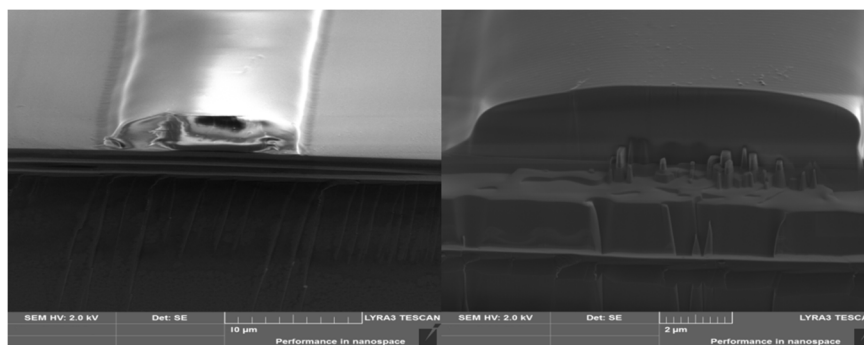
2.5.7 Problematika a testování vstupní vazby monostrukturní PWBG

Jako problematická se ukázala při realizaci polymerního vlnovodu monostrukturní PWBG kvalita čelních fazet polymerového vlnovodu, která by umožnila dosažení malých vložných ztrát.

Pro navázání optického signálu na hřebenový vlnovod bylo vyzkoušeno několik postupů optimalizace polymerní hrany pro zvýšení účinnosti vstupní vazby:

- lámání vzorku v dusíku,
- zakápnutí polymerem s cílem vytvoření čočky na koncích vlnovodu,
- leštění iontovým svazkem hrany polymerního vlnovodu.

Nejlépeších výsledků bylo dosaženo v případě leštění iontovým svazkem. Bylo využito iontové leptací zařízení FIB-SEM (Lycra3 Tescan), která umožnila současné leptání (iontový svazek) a monitoring procesu (elektronový svazek). Tímto způsobem bylo dosaženo při optimálním navázání mikroskopovým objektivem hodnot vložného útlumu 4–8 dB. Výsledek pokusu je zobrazen na **Obr. 50**.



Obr. 50 SEM snímek fazety realizovaného polymerního SU-8 vlnovodu před (vlevo) a po leptání iontovým svazkem (vpravo)

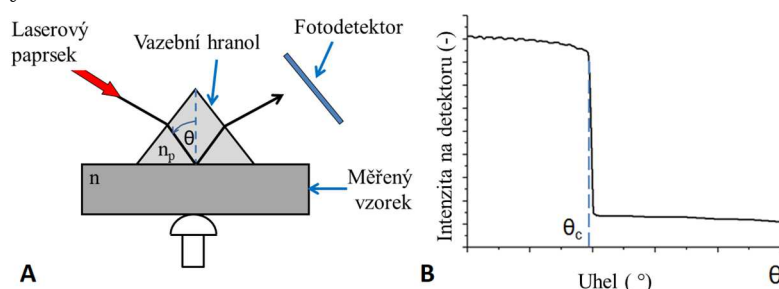
2.6 Charakterizace PWBG

Charakterizace a analýza parametrů vytvořených PWBG vzorků probíhala na pracovišti firmy SQS Vláknová optika a.s. a v Laboratoři planárních optoelektronických a optických integrovaných struktur, katedry mikroelektroniky, Fakulty elektrotechnické ČVUT. Vyrobené laboratorní vzorky byly diagnostikovány měřením transmisních spektrálních charakteristik (vlnový filtr) a jejich závislosti na teplotě a vlhkosti (senzorové aplikace). Navržené měřicí metody zohledňující výši předpokládaného vložného útlumu a to především v případě monostruktur varianty, kde bylo vzhledem ke kvalitě vst./výst. fazet přistoupeno k navázání volným prostorem pomocí mikroskopových objektivů.

2.6.1 Temná vidová spektroskopie – charakterizace indexu lomu vrstev

Vlastní polymerní vrstvy a vlnovody byly z hlediska indexu lomu charakterizovány metodou tmavé vidové spektroskopie na měřicím přístroji Metricon Prism Coupler 2010. Tato metoda umožňuje změřit index lomu v rozsahu 1,0–3,35 s přesností stanovení indexu lomu až 0,0001 a jeho rozlišením až 0,00005. [136]

Princip měření je založený na navázání monochromatického vstupního svazku laserového záření do vlnovodu pomocí vazebního hranolu (**Obr. 51**). Předpokladem pro navázání záření je vyšší index lomu hranolu než index lomu měřeného vlnovodu.



Obr. 51 Měřicí systém Metricon Prism Coupler A) princip jednohranolové vidové spektroskopie (vrstva, vlnovod), B) ukázka z výstupu měření vzorku s odečtením kritického úhlu

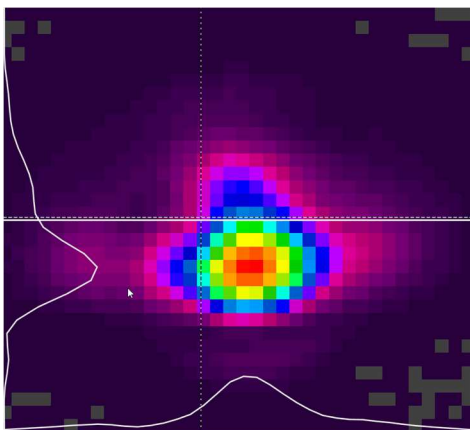
Vstupní svazek laserového záření (532 nm, 654,2 nm, 846,4 nm, 1308,2 nm, 1549,1 nm a 1652,1 nm) je zaostřen na povrch měřeného vzorku pod proměnnými úhly Θ , pod kterými se opět odráží a dopadá na stínítko resp. detektor, kde vytváří světelnou stopu s tmavými čarami. Právě tyto čáry odpovídají vidům, odvedeným měřeným vzorkem, které jsou charakterizovány synchronními vidovými úhly dopadajícího záření.

V závislosti na geometrických rozměrech vlnovodu a jeho vlastnostech se jím začne šířit odpovídající množství vidů, vstupujících do vlnovodu pod tzv. synchronním vidovým úhlem. Velice přesným změřením tohoto úhlu, za předpokladu znalosti indexu lomu hranolu a jeho úhlu lomu, je možné pomocí principů geometrické optiky určit efektivní index lomu jednotlivých vidů a hloubkového profilu indexu lomu. Průběžné měření indexu lomu vrstev polymerů a substrátu obou PWBG struktur bylo využito při vlastním návrhu struktur, viz mj. **Obr. 4B**, kap. 2.1.4 a **Tab. 5** a kap. 2.4.2.

2.6.2 Analýza vidového pole hybridní PWBG

Velmi důležitým parametrem charakterizujícím vlastnosti hybridní PWBG s nezanořeným difuzním kanálkem je velikost vidového pole. Rozložení tohoto pole, resp. jeho evanescentní části je zásadní pro dostatečnou interakci optické mřížky v krycí plášťové vrstvě. Zásadní vliv na přenosové vlastnosti struktury má také překryv vidových polí vstupního resp. výstupního vláknového vlnovodu a čipu má přímý vliv na vložný útlum PWBG jako celku. Velikost vidového pole byla analyzována přístrojem Spiricon Laser Beam Profiler využívajícím kameru s InGaAs senzorem, vysoce citlivou v infračervené oblasti spektra.

Výstupní vidové pole čipu změřené v [121] před osazením optickými vlákny realizované hybridní PWBG struktury je zobrazeno na **Obr. 52**. Z obrázku je patrné evanescentní pole zasahující nad vlastní kanálek do prostoru krycí polymerní vrstvy, rozhraní je vyznačeno bílou úsečkou. Po stranách znázorněná intenzita záření vidového pole v osách x a y souřadnicích kvalitativně potvrzuje rozložení intenzity elektrického pole E , provedené v kap. 2.4.4, **Obr. 36B**.

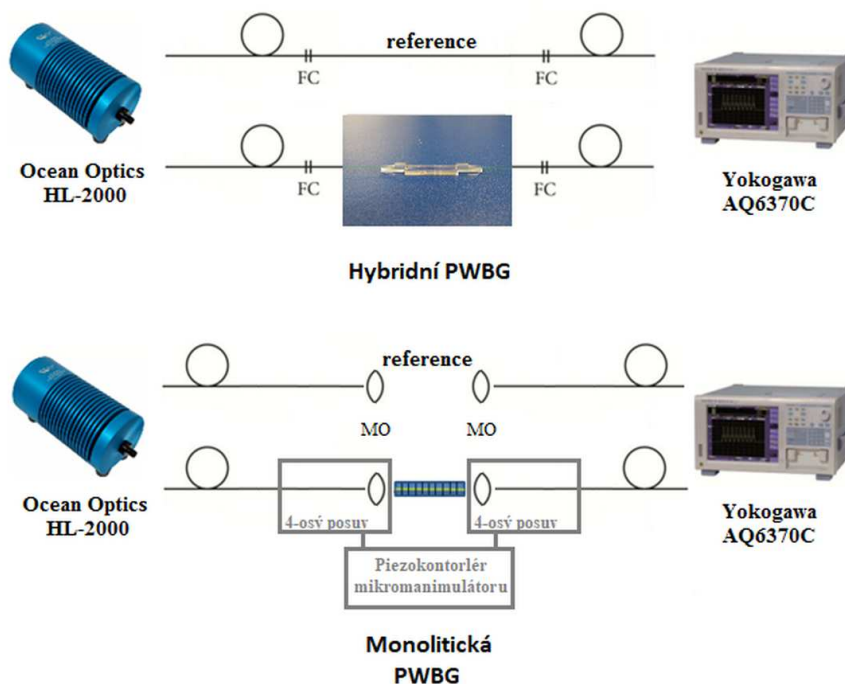


Obr. 52 Výstupní vidové pole ($\lambda = 1550\text{nm}$) hybridní PWBG struktury s vyznačeným rozhraním mezi vrstvami [121]

2.6.3 Spektrální charakterizace transmisního přenosu PWBG

Navržené a realizované struktury byly charakterizovány pomocí spektroskopické transmisní metody. Tato metoda byla zvolena z důvodu jednoduchosti měření a možnosti přesného stanovení vlnové délky Braggova difrakce, následné kvantifikace difrakční účinnosti a stanovení středního vložného útlumu PWBG.

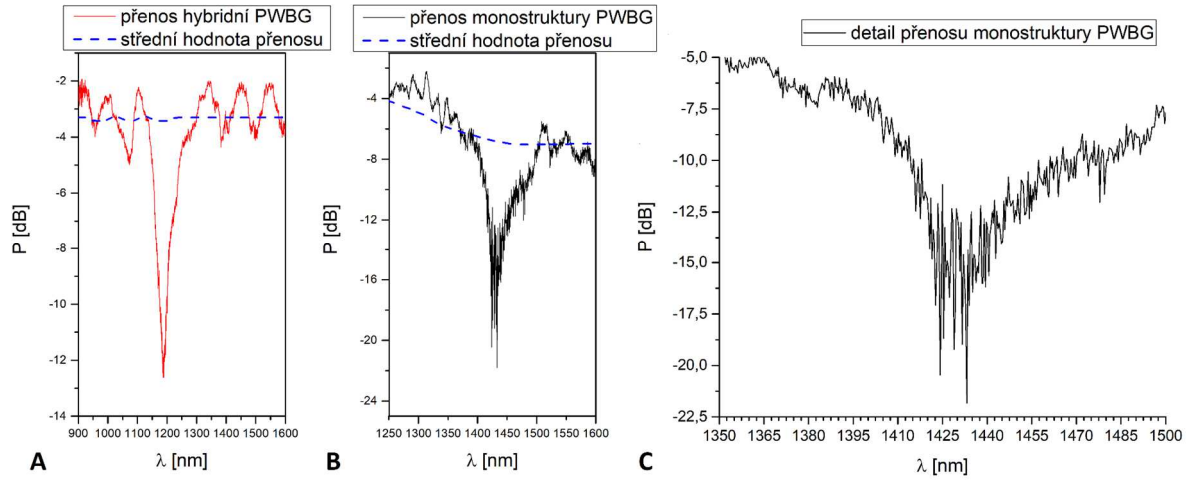
Blokové schéma zapojení a použité vybavení je zobrazeno na **Obr. 53**. V případě hybridní PWBG byl vzorek opatřen optickými vlákny s konektory. V případě návrhu monostrukturní PWBG bylo optické záření navázáno pomocí vazební optiky skládající se z kolimačních členů, mikroskopových objektivů (MO) a čtyř-osých piezo-mikromanipulátorů, pro maximální snížení vazebních ztrát. Jako zdroj záření byla na vstupu použita širokospektrální halogenová lampa Ocean Optics HL-2000, pro zobrazení spektrálního průběhu záření na výstupu byl využit spektrální analyzátor Yokogawa AQ6370C s minimální citlivostí až -90 dBm ve vlnové oblasti navrhovaných PWBG.



Obr. 53 Měřicí sestava pro měření transmisní spektrální charakteristiky:

A) hybridní PWBG s optickými vlákny, B) monostrukturní PWBG pomocí vazební optiky

Výsledkem charakterizace jsou změřená transmisní spektra navržených struktur zobrazena na Obr. 54.



Obr. 54. Transmisní spektrální charakteristiky: A) hybridní PWBG ($\lambda_B = 1170$ nm), B) monostruktury PWBG ($\lambda_B = 1430$ nm), C) detail monostruktury PWBG s viditelnými póly jednotlivých vidů

Vlastnosti realizovaných mřížek byly vyhodnoceny pro rozsah vlnových délek $\lambda = 600\text{--}1700$ nm na spektrálním analyzátoru Yokogawa AQ6370C. Hlavní navržené a změřené parametry PWBG jsou shrnuty v Tab. 12.

Tab. 12 Shrnutí navržených a změřených parametrů PWBG

hybridní PWBG	Λ_{q-3} [μm]	λ_B [nm]	T [μm]	h_g/T [%]	L [mm]	κ [cm^{-1}]	η [-] P[dB]	FWHM [nm]
návrh	1,2091	1200			5		0,97 -15 dB	
měření realizace	1,1970	1187	0,5	36	6	4,53	0,9 -10 dB	20
mono PWBG	Λ_{q-3} [μm]	λ_B [nm]	T [μm]	h_g/T [%]	L [mm]	κ [cm^{-1}]	η [-]	FWHM
návrh	1,4096	1450			1,3		0,95 -13 dB	
měření realizace	1,3930	1432	2	10	1,5	21,1	0,97 -15 dB	35

Diskuze

Mřížková konstanta unikátní hybridní PWBG realizované pomocí DLW profilováním PMMA vrstvy na skleněném substrátu IIT1 s difuzním kanálkem při povrchu, byla nastavena dle topologického návrhu na hodnotu $\Lambda_{q-3} = 1,2021$ μm s teoretickou polohou Braggova píku ve formě transmisního útlumového pólu na vlnové délce $\lambda_B = 1200$ nm a difrakční účinností 97 % tzn. útlumem 15 dB.

V provedené charakterizaci transmisních spektrálních charakteristik hybridní PWBG, viz **Obr. 54A**, lze nalézt výrazný útlumový pól odpovídající předpokládané Braggově difrakci 3. řádu na vlnové délce $\lambda_B = 1187$ nm. Došlo tak k posunu od predikované polohy útlumového pólu o $\Delta \lambda_B = 13$ nm. Tento rozdíl je způsoben především tolerancí vzniku mřížkové periody DLW metody $\Delta A = \pm 20$ nm.

Realizovaná perioda mřížky odpovídající $\lambda_B = 1187$ nm tak má hodnotu $A_{q-3} = 1,1970$ μm . Poloha tohoto pólu je v souladu s teoretickým předpokladem a výpočtem. Maximální útlum přenosového pólu je stanoven ≥ 10 dB, což představuje maximální difrakční účinnost hybridní PMMA optické mřížky $\eta_{\text{max}} > 90$ %. Vzhledem k relativně nižší hodnotě vazebního koeficientu $\kappa = 4,53$ cm^{-1} způsobené ovlivňováním vedené vlny skrze evanescentní pole, byla délka vyrobené mřížky zvolena $L = 6$ mm.

Pološířka FWHM spektrálního pólu byla z měřeného průběhu stanovena na 20 nm. Hodnota FWHM a „hladký“ průběh celkového útlumového pólu je příkládán nízkovidovosti difuzního kanálku způsobující rozšíření pólu [64], jež bylo měřením prokázáno v [121], a podpořena vznikem plášťových vidů.

Dále byl stanoven vložný útlum vzorku jako celku ve sledovaném pásmu zájmu blízké IR oblasti $\lambda = 900$ – 1600 nm. Vložný útlum hybridní PWBG je tvořen několika příspěvky: a) ztrátami způsobené jakostí kanálkového vlnovodu, b) ztráty vazby vlnovodu na výstupní v-drážky s optickým vláknem v podobě nedostatečného překryvu vidového pole kanálkového vlnovodu a jádra vlákna optického vlákna a indexové přizpůsobení vlnovodných prostředí na vstupní i výstupní vazbě, c) ztrátami tvořené interakcí s mřížkou skrze evanescentní vlnu a přizpůsobenou krycí vrstvou s velice nízkým kontrastem indexem lomu za vzniku a šíření plášťových vidů. Vložný útlum se pohyboval v rozmezí 1,9–4 dB.

Toto kolísání je především způsobeno pozorovatelnými rezonancemi a poklesy transmise, viz **Obr. 54A**, od modré křivky reprezentující střední hodnotu útlumu vzorku jsou příkládány interakcí mezi evanescentním polem a plášťovou vrstvou za vzniku a šíření plášťových vidů. Dochází tak k vzájemné výměně energie mezi kanálkem a pláštěm což zapříčiní pozorované rezonance přenosu v transmisní charakteristice.

Střední hodnota vložného útlumu ($\lambda = 1310$ nm) byla měřením stanovena jako $IL_{\text{hybrid}} = 3,2$ dB. Kvalita vazební účinnosti je tedy závislá i na kvalitě provedené fotolitografie, tzn. tvaru kanálkového vlnovodu. Tento útlum je na rozdíl od útlumu pólu difrakční Braggovy difrakce vlnově málo závislý.

Následně proběhla charakterizace druhé realizované PWBG tvořené monostrukturou hřebenového vlnovodu SU-8 s optickou mřížkou realizovanou pomocí DLW metody. Transmisní spektrální charakterizace ve vlnovém pásmu $\lambda = 1250$ – 1600 nm je zobrazena na **Obr. 54B**. Vzhledem k vícevidovosti hřebenového vlnovodu (až 19 vidů) byl očekáván složený útlumový pól s polohou Braggova píku dominantního vidu dle nastavené perioda mřížky dle topologického návrhu $A_{q-3} = 1,4096$ μm s teoretickou polohou Braggova útlumového pólu pro vypočítaný dominantní vid šířící se strukturou na vlnové délce $\lambda_B = 1450$ nm a difrakční účinností 95 % tzn. útlumem v Braggově pólu 13 dB.

Útlumový pól dominantního vidu se nachází na $\lambda_B = 1432$ nm, odpovídající zmenšené periodě mřížky od navrhované hodnoty vlivem tolerance výrobního procesu $\Lambda_{q-3} = 1,3930$. Změřená difrakční účinnost překročila předpokládanou hodnotu a dosáhla až 97 %, odpovídající útlumu 15 dB, následkem délky mřížky $L = 1,5$ mm.

V obou případech je minimální měřitelná hodnota výkonu optického spektrálního analyzátoru daná maximální citlivostí -90 dBm, a tedy měření minima útlumového pólu transmisní charakteristiky může mít i nižší hodnotu.

Jak je patrné **Obr. 54B** a detailu útlumové pólu monostruktury PWBG na **Obr. 54C** je útlumové pólu složen z většího počtu příspěvků, jež přičítáme následků jednotlivých vedených vidů splňující Braggova podmínku. Korelace těchto Braggových útlumových pólů je potvrzena výpočtem λ_B prvních šesti vidů, které se šíří strukturou a byly vypočítány v rámci návrhu v kap. 2.4.2.

Výpočet je shrnut v **Tab. 13** a porovnáním hodnot s detailem transmisního přenosu celkového útlumového pólu (**Obr. 54C**), lze konstatovat shodu mezi vypočítanými a změřenými hodnotami. Útlumový pól jako celek vykazuje FWHM = 35 nm. Pro obě navržené struktury tak je potvrzen předpoklad rozšíření FWHM z literatury [64].

Tab. 13 Poloha Braggových útlumových pólů pro prvních šest vidů mono-PWBG

$\Lambda_{q-3} = 1,393$ [μm]						
pořadí vidu	1	2	3	4	5	6
vid	TE _{0,0}	TM _{0,0}	TE _{0,1}	TM _{0,1}	TE _{0,2}	TM _{0,2}
n_{eff} [-]	1,543	1,539	1,538	1,534	1,529	1,527
λ_B [nm]	1432,477	1429,421	1427,874	1425,003	1420,171	1417,613

Ve sledovaném pásmu $\lambda = 1250\text{--}1600$ nm se vložného hodnota útlumu pohybovala v hodnotách $IL_{\text{mono}} \approx 4\text{--}8$ dB, střední hodnota vložného útlumu ($\lambda = 1310$ nm) byla měřením stanovena jako $IL_{\text{mono}} \approx 5,2$ dB. Tento zvýšený útlum byl především způsoben vazebními ztrátami na fazetách hřebenového vlnovodu, jež vzhledem k rozměrům a kvalitě fazet navazován mikroopticky. Optický útlum samotného vlnovodu byl změřen pomocí metody dvou délek.

Měrný útlum $IL_{\text{mono}}^{\text{cm}}$ byl stanoven ze vztahu (2.72).

$$IL_{\text{mono}}^{\text{cm}} = \frac{10 \cdot \log \frac{P_1}{P_2}}{l_1 - l_2}, \quad (2.72)$$

kde P_1 je výstupní optický výkon struktury o původní délce l_1 před zkrácením, P_2 je výstupní optický výkon zkráceného vlnovodu o délce l_2 .

Měření bylo provedeno na vlnových délkách 1310 nm a 1550 nm využitím měřiče optického výkonu Thorlab PM200 a detektoru S155C. Typický měrný útlum byl stanoven na $IL_{\text{mono}}^{\text{cm}} = 1,5 \text{ dB} \cdot \text{cm}^{-1}$ pro $\lambda = 1310$ nm a $IL_{\text{mono}}^{\text{cm}} = 2,3 \text{ dB} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $\lambda = 1550$ nm.

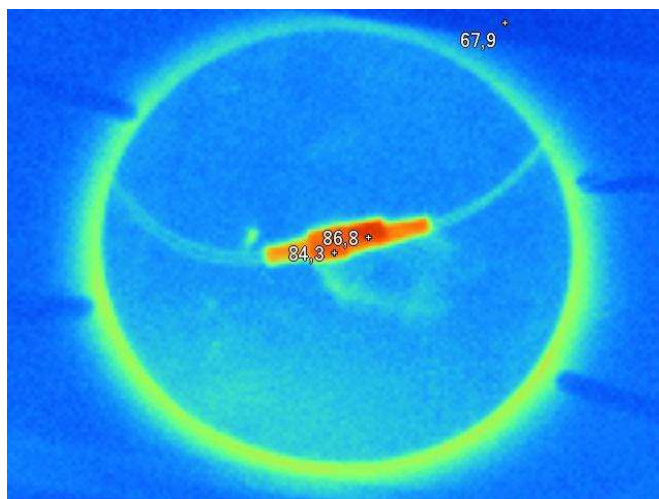
2.6.4 Teplotní a vlhkostní charakterizace hybridního PWBG senzoru

U hybridní koncepce senzoru PWBG využívající polymer PMMA byla provedena spektrální charakterizace z hlediska senzoru na teplotě a relativní vlhkosti. Monostrukturní PWBG založená na polymeru SU-8 tato měření provedena nebyla z důvodu nižší citlivosti SU-8 vůči externím teplotním a vlhkostním vlivům než je tomu v případě PMMA, viz **Tab. 3** a nižší hodnoty termo-optického koeficientu a koeficientu teplotní roztažnosti.

Zkoušky vlivu okolního prostředí a jeho změn byly prováděny v klimatické zkušební komoře VÖTSCH VC³7018. Tato klimatická komora s uzavřeným systémem řízení teploty a relativní vlhkosti vzduchu umožňovala teplotní změnu v rozmezí $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu v rozmezí 10 % až 98 %. Teplota a relativní vlhkost vzduchu mohou být nastaveny s vysokou přesností, přičemž vysoká rychlost cirkulujícího vzduchu zajišťuje rovnoměrné rozložení teploty a vlhkosti ve zkušebním prostoru. Požadované podmínky prostředí mohou být předem naprogramovány pro různé typy zátěžových testů.

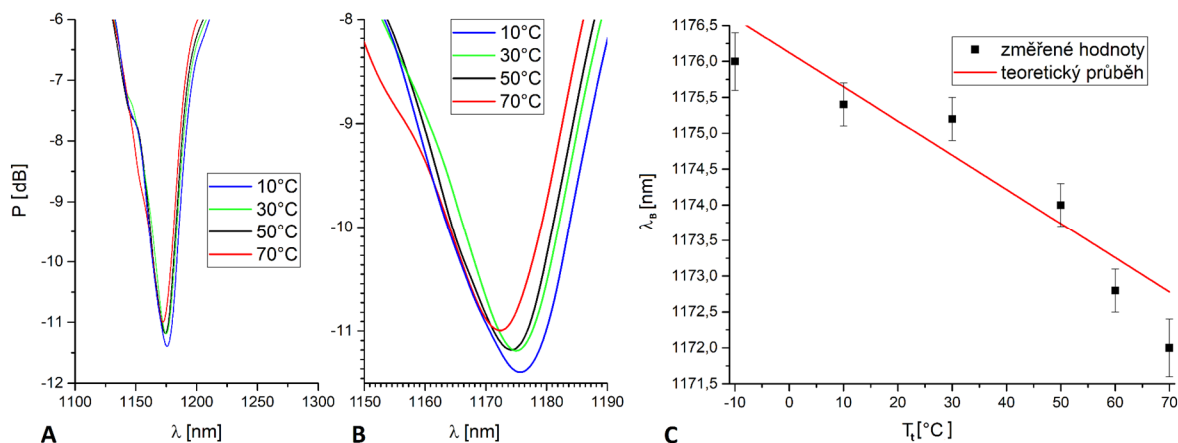
Spektrální měření senzoru probíhala v uspořádání měřicí sestavy pro hybridní PWBG uvedené na **Obr. 53**, přičemž sensor byl umístěn v klimatické komoře a byl vyhodnocován posun Braggova útlumového pólu v závislosti na změně environmentálních parametrů.

Senzor byl měřen v rozsahu teplot $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$, při nastavené konstantní relativní vlhkosti vzduchu 50 %RH, tak aby bylo zamezeno vlivu změn způsobený zvýšenou absorpcí molekul vody do sensorické vrstvy. Kontrolní snímek z integrované IR kamery zobrazující zahřátý vzorek je zobrazen na **Obr. 55**.



Obr. 55 Kontrolní snímek změny teploty prototypu hybridní PWBG pomocí IR kamery (zahřátý vzorek je znázorněn červenou barvou)

Průběh změny spektrální polohy Braggova útlumového pólu pro vybrané teploty je zobrazen společně s detailem a vyhodnocením změřené a teoretické změny polohy útlumového pólu Braggovy vlnové délky vyrobeného hybridního PWBG senzoru v závislosti na teplotě na **Obr. 56**.



Obr. 56 A) Spektrální průběh PWBG při teplotní charakterizaci, B) detail spektrální změny polohy Braggova útlumového pólu v závislosti na teplotě, C) změřená a teoretická změna polohy útlumového pólu Braggovy vlnové délky vyrobeného hybridního PWBG senzoru v závislosti na teplotě

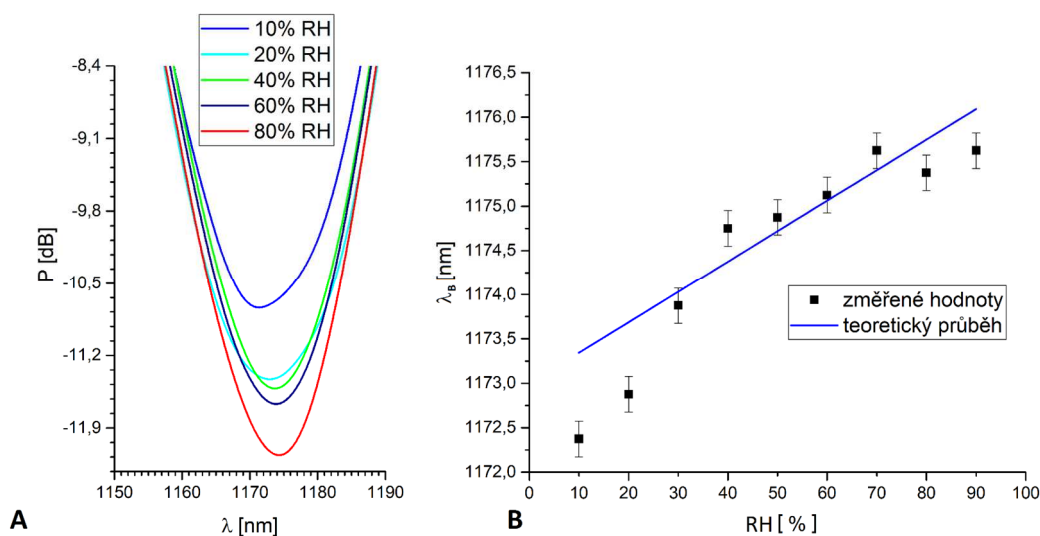
Z detailu Braggových útlumových pólu, viz **Obr. 56B** je zřejmá teplotní závislost jeho polohy, kdy dochází s rostoucí teplotou k posunu polohy λ_B do oblasti nižších vlnových délek s doprovodným mírným zmenšením velikosti útlumu v pólu (až 1 dB) na rozsahu teplot $T_t = -10-70$ °C.

Příčinou změny útlumu je snížení indexu lomu n_{PMMA} vrstvy vlivem teploty (u polymeru PMMA je záporný) mající za následek snížení intenzity evanescentního pole tzn. sníženou interakci evanescentní vlny s mřížkou a ve výsledku sníženou difrakční účinností, viz provedená studie a extrémní případ **Obr. 36A**.

Změna indexu lomu PMMA vrstvy n_{PMMA} a spektrální posun λ_B k vyšším vlnovým délkám potvrzuje teoretický předpoklad způsobený vyšším záporným termo-optickým koeficientem PMMA $\frac{dn_{\text{eff}}}{dT} = -130 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ oproti kladnému koeficientu délkové roztažnosti PMMA $\alpha' = 50 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Teoretický průběh výpočtu závislosti PMMA na teplotě jenž byl vypočten na základě vztahu (2.68) zahrnující kvadratickou složku a změřené hodnoty přenosových minim λ_B jsou zobrazeny na **Obr. 56C**. Z výsledků lze v rámci chyby měření konstatovat shodu mezi teoreticky předpokládanou a změřenou citlivostí a tuto citlivost lze vyčíslit na $-56,6 \text{ pm}\cdot\text{C}^{-1}$.

Charakterizace detekce relativní vlhkosti proběhla v rozsahu $RH = 10\text{--}90\%$, při zvolené konstantní teplotě $T_t = 30\text{ }^\circ\text{C}$. Teplota byla zvolena tak, aby bylo zaručeno dostatečné nasycení vodních par ve vzduchu uzavřeném v klimatické komoře pro zvolený rozsah měřené relativní vlhkosti a současně zamezeno vlivu teploty T_t na změny λ_B . Změřená změna spektrální polohy λ_B útlumového pólu vlivem vlhkosti je zobrazena **Obr. 57A**.



Obr. 57 A) detail spektrální změny polohy Braggova útlumového pólu v závislosti na relativní vlhkosti RH vzduchu, B) změřená a teoretická změna polohy útlumového pólu Braggovy vlnové délky vyrobeného hybridního PWBG senzoru v závislosti na relativní vlhkosti RH

Z detailu Braggových útlumových pólů, viz **Obr. 57A**, je zřejmá závislost spektrální polohy λ_B , na vlhkosti, při níž dochází s rostoucí RH k posunu λ_B do oblasti vyšších vlnových délek, který je doprovázen zvětšením velikosti útlumu pólu (až 1,5 dB) na rozsahu relativní vlhkosti $RH = 10\text{--}90\%$. Příčinou zvýšení hodnoty útlumového pólu na λ_B je zvýšení n_{PMMA} vrstvy vlivem absorpcí molekul vody, mající za následek zvýšení intenzity evanescentního pole, tzn. zvýšení interakce evanescentní vlny s mřížkou a ve výsledku zvýšení vazební koeficientu a také difrakční účinnosti.

Na rozdíl od růstu teploty, kde vlivem záporného termo-optického koeficientu docházelo ke snížení indexu lomu n_{PMMA} , jsou v případě růstu vlhkosti oba koeficienty kladné s hodnotami změny indexu lomu $\frac{dn_{eff}}{dRH} = 8,053 \cdot 10^{-6}$ a délkového prodloužení vlivem vlhkosti $\zeta = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} / \Delta RH = 2,123 \cdot 10^{-5}$. Důsledkem čehož dochází k změřenému posunu λ_B do oblasti vyšších délek, viz **Obr. 57B**.

Ze změřené závislosti $\Delta\lambda_B / \Delta RH$ lze konstatovat, že měřený posun λ_B je ve shodě s teoretickým výpočtem navrženého modelu dle vztahu (2.69) v rozsahu $RH = 30\text{--}70\%$. Pro hodnotu $RH = 70\%$ došlo k maximálnímu nasycení PMMA vrstvy vodními molekulami a další zvyšování RH nevedlo k výrazné změně. Pro hodnoty $RH = 10\text{--}20\%$ stanovený teoretický model založený na vztahu (2.69) již není platný.

Výsledná citlivost hybridní PWBG na změny vlhkosti v pásmu $RH = 30\text{--}70\%$ činí $54,16\text{ pm}\cdot RH^{-1}$.

2.7 Shrnutí a diskuze

První část disertační práce se zabývá výzkumem v oblasti planárních optických periodických polymerových struktur Braggova typu (BG), vytvořených v plášti a variantně v jádře planárního optického vlnovodu.

V předložené práci je prezentován systematický výzkum vedoucí k realizaci dosud nepublikované struktury planárního teplotního a vlhkostního senzoru s BG a difuzním vlnovodem založeného na hybridním uspořádání vrstev polymer PMMA/křemičité sklo a optického planárního filtru s BG využívajícího monostrukturní řešení polymerového SU-8 vlnovodu. K realizaci periodické Braggovy mřížky byla u obou struktur využita nová technologie laserového zápisu do polymerové vrstvy, využívající Marangoniho jev, vyvinutá na VŠCHT ÚPL, umožňující submikronové tvarování polymerové vrstvy. Pro realizaci optických planárních vlnovodů pak v případě nového hybridního řešení byla využita technologie iontové výměny $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ a v případě klasického monostrukturního řešení UV litografie do polymerové vrstvy.

V rámci výzkumného projektu byl proveden návrh, realizace a charakterizace dvou základních topologicky a materiálově odlišných variant polymerních periodických planárních vlnovodných struktur s Braggovou mřížkou (PWBG). První navržená hybridní struktura PWBG, která nebyla dle našich informací dosud publikována byla cílena jako optický senzor fyzikálních veličin teploty a vlhkosti, K tomuto účelu kombinovala výhodné vlastnosti vlnovodu ve formě difuzního kanálku prodlužujícího interakci snímacího optického zařízení s okolím prostředím. Difuzní vlnovod byl realizován výměnou iontů $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ ve vyvinutém sodnovápenatém křemičitém skle IIT1 ve společnosti SQS Vláknová optika a.s. Plášť senzoru je vytvořen z polymerní vrstvy PMMA, jež svojí citlivostí na okolní prostředí (vysoká hodnota termo-optického koeficientu, přiměřená teplotní roztažnost a schopnost absorpce vody) vyniká nad tradičními BG senzory na bázi čistého Si, SiO_2 nebo skla. Polymer SU-8 nebyl jako materiál senzoru zvolen především z důvodu nižší citlivosti vůči externím teplotním a vlhkostním vlivům než je tomu v případě PMMA a vyšší hodnotě indexu lomu, jenž by neumožnila realizaci hybridního vlnovodného typu PWBG senzoru.

Vlastní detekce fyzikálních veličin probíhá vyhodnocením posunu Braggova difrakčního spektrálního útlumového pólu, který se přes evanescentní pole vedené vlny ve vlnovodu, interagující s mřížkou v PMMA vrstvě přenáší do vlnovodu. Z důvodu maximalizace citlivosti senzoru byla tloušťka vrstvy pláště mezi prostorově profilovanou Braggovou mřížkou a nezanořeným kanálkem vlnovodu numericky optimalizována na tloušťku 500 nm. Kanálek difuzního vlnovodu s omezeným počtem 5 vidů byl realizován při povrchu skla, což v kombinaci s přizpůsobenou plášťovou vrstvou vedlo k rozšíření pološířky Braggova útlumového pólu na vlnové délce 1187 nm.

Druhá varianta návrhu PWBG se zaměřila na klasické monostrukturní řešení PWBG, kde je hřebenový vlnovod vymaskován UV litografií v polymerové vrstvě z epoxypolymeru

SU-8. Mřížka je pak realizována přímo na hřebenu vlnovodu již zmíněnou metodou přímého zápisu laserem.

Tato struktura byla vzhledem k vlastnostem použitého polymeru SU-8 (vyšší mechanická, tepelná, vlhkostní a chemická odolnost, přesnější vymezení 3D vlnovodu) navržena jako širokopásmový vlnový filtr, kde je vícevidový režim 19 vidů využit k razantnímu rozšíření útlumové charakteristiky BG filtrované vlnové oblasti s $\text{FWHM} = 35$ nm na vlnové délce $\lambda_B = 1432$ nm. Tento způsob rozšíření útlumové charakteristiky byl pro vláknové mřížky FBG publikován v lit. [64]. Pokud jde o naše planární struktury, autor jej publikoval v lit. [p1].

Pro oba jednotlivé návrhy autor provedl výchozí výpočetní analýzu jak geometrických rozměrů vlastních vlnovodů, rozložení a počtu vedených vidů. Dále rozbor rozložení intenzit elmag. vedené vlny a rozložení evanescentního pole pro stanovení výchozích parametrů modelů, dle simulačních programů, využívajících metod BMP a CMT. Následně proběhla optimalizace parametrů PWBG pro maximalizaci difrakční účinnosti a koeficientu vazby, které ovlivňovaly citlivost senzoru a útlumu difrakčního pólu filtru. Optimalizovaná relativní difrakční účinnost dosahovala pro oba typy struktur 95–98 %.

Na základě precizovaného modelu byly modelové struktury vyrobeny v kooperaci se společností SQS Vláknová optika a.s. [121] a VŠCHT ÚPL, Praha.

Následně byly vyrobené struktury autorem charakterizovány. Teplotní senzitivita hybridní PWBG byla stanovena na $-56,6$ pm·C⁻¹ a vlhkostní na $54,16$ pm·(%RH)⁻¹. Tato měření potvrdila teoretické výsledky, získané z autorem sestaveného teoretického modelu. Model prokázal, že jsou dané především vlastnostmi polymeru PMMA. viz **Tab. 3**. Je třeba konstatovat, že v současné době existují speciální hybridní polymery s poněkud vyššími teplotními koeficienty [58]. Tyto polymery však v době dopracování experimentální části práce nebyly k dispozici.

Přímým srovnáním s pracemi jiných autorů lze konstatovat, že dosažené citlivosti námi realizovaných senzorů jak teploty, tak vlhkosti převyšují dosud publikované hodnoty citlivosti PMMA senzorů založených na Braggově mřížce.

V již citovaných publikacích teplotní citlivost v případě PMMA senzorů FBG dosahuje hodnot -40 pm·C⁻¹ až -52 pm·C⁻¹ [62], [74].

Senzor PWBG vlhkosti s PMMA byl publikován v [58] a [69], u něhož autoři dosáhli citlivosti v případě vlhkosti 42 pm·(%RH)⁻¹, což koresponduje s dalšími publikovanými výsledky polymerních FBG senzorů [70]–[73].

Z hlediska aplikace PWBG jako vlnový filtr, obě realizované struktury vykazovaly útlumové transmisní póly s útlumem 10,5 dB a 15dB s pološířkou filtrace $\text{FWHM} = 20$ a 35 nm, které bylo dosaženo ve vícevidovém režimu Braggovy difrakce. Délky mřížek $L = 6$ a 1,3 mm a vlnové polohy útlumových pólů $\lambda_B = 1187$ nm a 1432 nm odpovídají vlnovým polohám návrhu. Vložný útlum PWBG byl stanoven středními hodnotami na $IL_{\text{hybrid}} \approx 3,2$ dB a $IL_{\text{mono}} \approx 6$ dB.

Výše uvedený výzkum byl podpořen grantem MPO TIP [g1] a studentskými granty SGS [g2], [g3]. V případě projektu MPO TIP, bylo řešení vyhodnoceno hodnotící komisí jako vynikající s mezinárodním přesahem. V rámci řešení výzkumného projektu [g1] byl na základě provedeného výzkumu a vývoje zhotoven inovativní prototyp hybridního senzoru s Braggovou mřížkou a ověřená technologie jeho výroby [v1].

Na základě prezentovaných výsledků lze tedy konstatovat, že hlavní cíl 1 i dílčí cíle stanoveny v kap. 1.4 byly splněny.

Získané postupy a vybudované technologické zázemí při řešení této části disertační práce (studium, návrh, optimalizace a charakterizace) zejména pokud jde o polymerní optické periodické planární struktury s povrchovým tvarováním polymerové vrstvy, byly využity v navazujícím výzkumu senzorů pro zesílení Ramanovy odezvy SERS využívající plazmon-polaritonového jevu, je tématem druhé poloviny této disertační práce.

Hlavní původní vědecké přínosy první části disertační práce zabývající se PWBG:

- Optimalizovaný návrh topologie, dosud nepublikovaného polymerového hybridního PWBG senzoru, jeho realizace (publikováno v impaktovaném časopisu [p1]) a charakterizace jako senzor teploty a vlhkosti, jejíž předběžné výsledky byly prezentovány na konferenci [p12]. Souhrnné výsledky charakterizace budou podány k publikaci v impaktovaném časopise v nejbližší době.
- Optimalizovaný návrh a ověření funkce dvou typů polymerních vícevidových vlnovodných struktur (hybridní a monostrukturní) s Braggovou mřížkou v planární formě jakožto vlnového transmisního filtru s rozšířenou šířkou útlumového pólu. Publikováno v [p1] a [p9]
- Praktické využití nové technologie přímého laserového zápisu DLW, využívající Marangoniho jev, vyvinuté na VŠCHT ÚPL.

3 Senzory pro zesílení Ramanovy odezvy SERS využívající plazmon-polaritonového jevu

3.1 Stav techniky

Optické senzory založené na excitaci povrchových plazmonů, obecně označovány jako senzory povrchové plazmonové rezonance (SPR), patří do skupiny refraktometrických senzorů, zahrnující např. senzory na principu rezonančních zrcadel, mřížkového vazebního členu, integrovaného optického Mach-Zehnderova interferometru, integrovaného Youngova interferometru a interferometru bílého světla.

Pro tuto skupinu senzorů je charakteristický princip detekce ve formě měření změny indexu lomu analytu vyskytující se v oblasti elektromagnetického pole vedené vlny podporované optickou strukturou senzoru. Od první demonstrace povrchové plazmonové rezonance při studiu procesů na povrchu kovů [137] a snímání plynů [138] počátkem 80. let dvacátého století senzory zažily SPR senzory velký rozmach jak v oblasti rozvoje technologií realizace tak i jejich aplikací.

V posledním dvacetiletí se tak SPR biosenzory staly hlavním a unikátním nástrojem pro rychlou a velice citlivou charakterizaci a kvantifikaci interakcí biologických a chemických sloučenin od velikosti jednotlivých molekul. Přičemž, vývoj nových struktur využívající plazmonových jevů pro detekci chemických a biologických analytů neustává, čehož je důkazem prudký nárůst publikací inovativních realizací a aplikací SPR biosenzorů pro detekci analytů biologické (DNA, patogeny) [139]–[141], lékařské (enzymy, imunoreceptory, hormony, nádorové buňky) [142], [143] chemické (kvalifikace druhu látky, binární rozbor sloučenin) a environmentální (polutanty, těžké kovy) diagnostiky [144], [145], monitorování potravin (kvalita, přítomnost toxinů a alergenů) [146] a bezpečnosti (detekce výbušnin) [147].

V odvětví senzorů s povrchem zesílenou Ramanovou spektroskopickou odezvou (SERS) [150], hraje povrchový plazmon (SP) zásadní roli, neboť je mu přičítána hlavní zásluha na elektromagnetickém zesílení Ramanovy odezvy.

V praxi existují dva základní typy senzoru, jež využívají dva typy SP:

- SP šířící se podél rozhraní tenké homogenní vodivé metalické vrstvy a dielektrika, pokud se je výsledkem spojení povrchových plazmonů se světlem (vlnová délka závisí na látce a její geometrii) také označován jak povrchový plazmon-polariton (SPP, surface plasmon-polariton) [21]–[23], [137], [144]–[146]
- lokalizovaný nešířící se povrchový plazmon (LSP, localized surface plasmon) na/mezi metalických nanočásticích a nanostrukturách se sub-mikronovými rozměry (desítky až stovky nm) [148], [154], [157].

Senzory využívající první typ vybuzení SPP jsou implementovány v různých podobách a konfiguracích, jež jsou využity pro vlastní excitaci SPP. V principu existují tři hlavní způsoby jak navázat světelné záření do SPP a to pomocí optického hranolu, vlnovodnou strukturou nebo mřížkovou strukturou. Široká aplikace senzorů na principu SPP je uvedena v úvodu této kapitoly.

Nešířící se povrchové plazmony LSP lokalizované na metalických nanočásticích našly širokého uplatnění, podobně jako SPP senzory pro různé technologické aplikace [149], ale především pro sensorové aplikace jako např. Ramanovy senzory nanočásticové SERS spektroskopie [150], [151], [p3], [p4], label-free biosenzory [152], kalorimetrické senzory [153], poměrové senzory absorpce a extinkce [154] dvou a více vlnových délek, jakož i aplikace v lékařské diagnostice [156].

Princip detekce analytu je stejný jako v případě SPR a to vysoká citlivost SP na změnu okolní permitivity (index lomu) a následné optické vyhodnocení těchto malých změn v blízkosti nanočástic s vybuzeným LSP, jež nese přímou informaci o vazbě mezi SP potažmo evanescentní vlnou a okolím. Přidanou hodnotou je možnost doplnit povrch senzoru vrstvou receptorů ve formě chemických, biochemických nebo biologických molekulových kotev a selektivně vázat detekovanou molekulu v roztoku.

Biosenzorové aplikace nanočástic a nanostruktur využívaných pro LSP využívají různých tvarů od kulových, trojúhelníkových, tyčinkovitých, po komplexní nanočástice typu „nanoshell“, „nanorings“ a pole nanoděr nebo pole nanočástic [157]–[159].

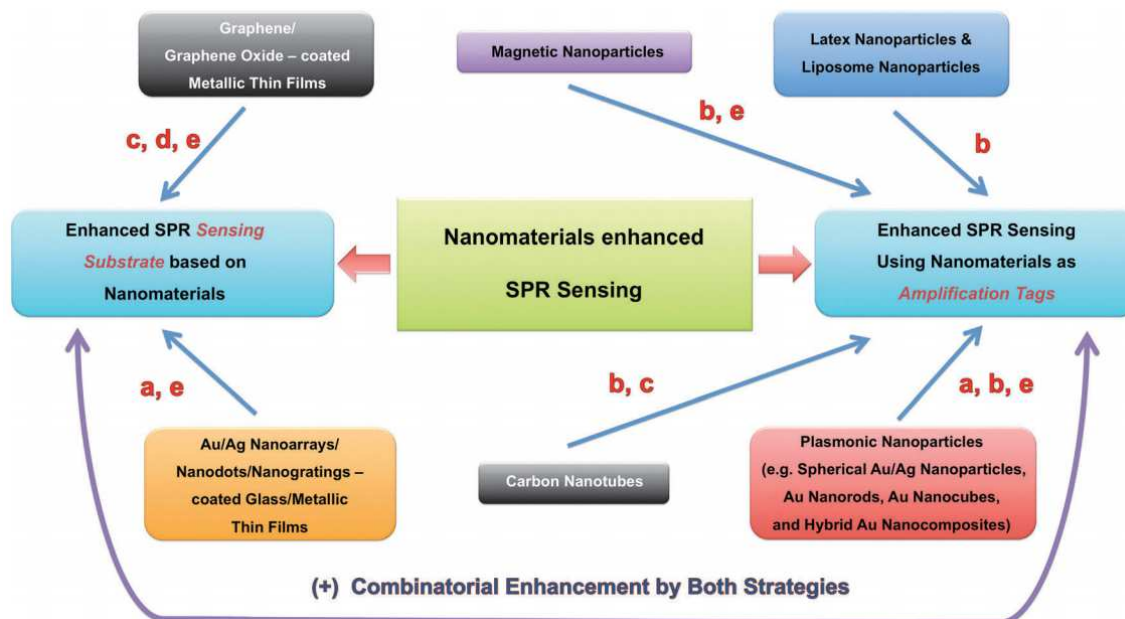
Senzory s LSP využívající nanočástice mají několik zajímavých vlastností, které se nevyskytují ve standardních sensorových SPR systémech na planárním metalickém rozhraní SSP, a to zejména větší prostor pro optimalizaci parametrů snímacích struktur vzhledem k danému analytu. Ramanova spektrální vlnová délka a intenzita SPR mohou být nastavovány velikostí, tvarem a složením těchto nanočástic [158].

Oba typy senzorů SSP a LSP jsou schopny přímo detekovat analyty o extrémně malé koncentraci (10^{-9} mol·l⁻¹) a analyty o nízké molekulové hmotnosti (např. rakovinné biomarkery, hormony, antibiotika, insekticidy, výbušniny atd.) [160], [161].

Z toho důvodu bylo navrženo velké množství metod pro zvýšení citlivosti těchto senzorů. Tyto metody jsou shrnuty na Obr. 58 [159].

Hlavní metody zvýšení citlivosti jsou založeny [159] na:

- upravených podložkách, využívajících Au, Ag nanotyčinky, nanotečky, nanomřížky na sklo/metalických, grafenových popř. metalických tenkých vrstvách,
- na použití speciálních nanostruktur jako Au, Ag nanočástic různých tvarů, nanokompozitů, uhlíkových nanotrubiček, latexových nanočástic, magnetických nanočástic,
- kombinací obou.



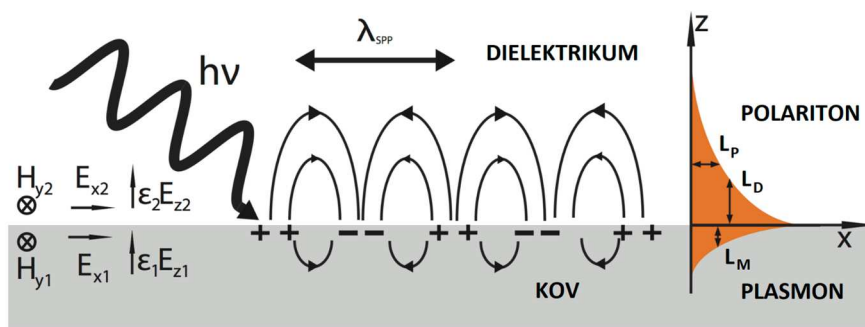
Obr. 58 Metody navýšení citlivosti SPR senzorů: a) zvýšení intenzity elektrického pole vazbou LSPR excitovaného na povrchu nanočástic s SPP vlnou excitovanou na tenké homogenní vrstvě, b) vrstvení nanočástic vedoucí k poruchám detekčního povrchu, c) přenos náboje z povrchu nanočástic na metalickou homogenní vrstvu zvětšující tak evanescentní pole vedoucí ke zvýšení SPR odezvy, d) zvýšení absorpce vlivem patrové interakce mezi analytem a povrchem nanočástic, e) sekundární zesílení signálu pomocí funkcionalizovaných nanopovrchů [159]

V této části disertační práci se autor zabývá návrhem, optimalizací, realizací a charakterizací senzorových struktur pro povrchové zesílení Ramanovy spektroskopie (SERS) metodou ad c). Jedná se o senzory, kde spektrální odezva se zesiluje metodou SPR. Primárně dochází ke zvýšení odezvy analytu ve spektrálním rozboru Ramanova spektra. Toho je z principu primárně docíleno právě aktivním vybuzením SPP na rozhraní kov-dielektrikum a co do materiálu a parametrů optimalizované optické mřížky. Následným návrhem a realizací optimalizované hierarchické struktury kombinující SPP a LSP přidáním nanočástic definovaného tvaru a rozměrů lze dále odezvu zesílit. Tím se také kompenzují nevýhody obou samostatných přístupů, které tkví v uniformitě rozložení nanočástic, malém zesílení, malém parametrickém ovlivnění optických parametrů při omezení na právě jednu excitační vlnovou délku.

Vlastní realizace proběhla ve spolupráci s výzkumnou skupinou pod vedením Mgr. Olekseye Lyutakova Ph.D. z Ústavu pevných látek, VŠCHT, Praha a společností SQS Vláknová optika a.s. pod vedením předkladatele disertační práce při řešení grantových projektů [g4]–[g6], jejichž výstupy byly prototypy SERS senzorů a metodické postupy obsažené v ověřené technologii jejich realizace [v2]–[v6].

3.2 Povrchový plazmon

Povrchový plazmon (SP, Surface Plasmon), popř. povrchový plazmon-polariton (SPP, Surface Plasmon-Polariton) můžeme definovat jako ztrátovou elektromagnetickou povrchovou vlnu šířící se podél rozhraní kovu a dielektrika. SPP je generován společnou koherentní oscilací negativně nabitého mraku volných elektronů lokalizovaných na povrchu ideálních vodičů nebo nanočástic a polarizované elektromagnetické vlny, šířící se dielektrikem podél rozhraní viz **Obr. 59**. Tyto oscilace mohou být vybudeny optickým zářením nebo rychlými elektrony ($v > 0,5c$ [162]) dopadajícími na rozhraní.



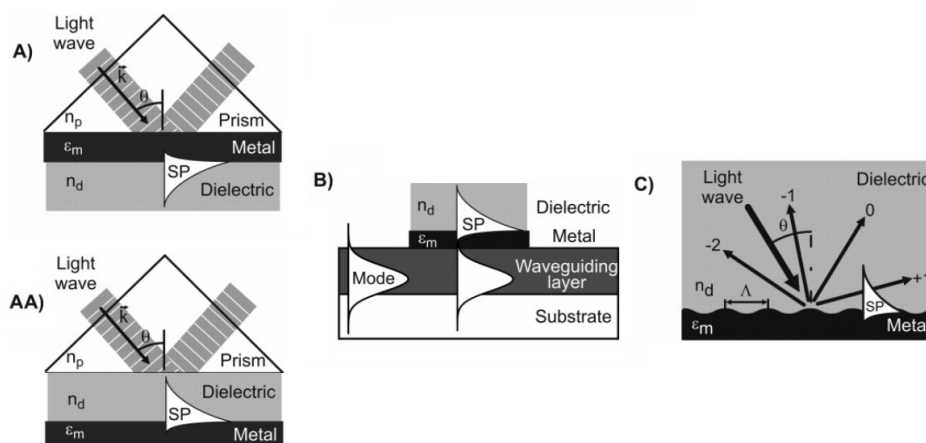
Obr. 59 Vznik SPP na rozhraní dielektrikum/kov, hloubky vniku SPP do jednotlivých prostředí je vyznačeno jako L_M a L_D , délka šíření SPP L_P

Pokud je výsledkem spojení povrchových plazmonů s excitačním světlem na magnetickém či dielektrickém dipólu (vlnová délka závisí na látce a její geometrii), pak je také označován jako povrchový plazmon-polariton SPP.

Povrchová plazmonová rezonance byla poprvé pozorována na začátku 20. století Woodem na metalické mřížce při osvětlení polarizovaným světlem [163], který zpozoroval anomální temná pásma v spektru odraženého záření. Fyzikální interpretaci a souvislost mezi těmito anomáliemi a povrchovými plazmony na metalických mřížkách byla o téměř čtyřicet let později potvrzena Fanem [164]. Načež byl v padesátých letech 20. století položen teoretický a matematický základ pro řešení těchto jevů [165] a zkoumání jejich excitace pomocí rychlých elektronů [166]. Ale komplexní vysvětlení tohoto jevu nebylo možné až do roku 1968, kdy Otto [167] a ve stejném roce Kretschmann [168] a Raether [169] popsali cílenou excitaci povrchových plazmonů vazbou světla metodou tlumeného totálního odrazu s využitím optických vazebních hranolů a tím dramaticky zvýšili aplikovatelnost SP v senzorech.

Excitační záření je nutné v zásadě navázat do vrstvy kov-dielektrikum fázovým přizpůsobením konstant šíření záření a SP, jak bude matematicky popsáno v následující kapitole. Toho lze docílit na rozhraní kovu a dielektrika třemi způsoby:

- pomocí optického hranolu, čočkou v:
 - ❖ A) Kretschmannově konfiguraci [168], kdy je SPP vytvořen na odvráceném rozhraní mezi kovem a dielektrikem vzhledem k poloze optického hranolu a rovině dopadu excitačního laserového záření,
 - ❖ AA) Ottově konfiguraci [167], kdy je vazebním členem (hranol, čočka) excitovaný SPP lokalizován na přivrácené straně mezi tenkou vrstvou dielektrika (menší než vlnová délka excitace) a kovem vzhledem k rovině dopadu excitujícího záření,
- vlnovodnou strukturou – vlnovodem vedená vlna skrze svoji evanescentní část excituje SP na rozhraní metalické vrstvy umístěné na vlnovodu, vlnovodem může být jak planární vlnovod tak na i např. optické vlákno,
- optickou mřížkovou strukturou [169] – záření je navázáno do SPP pomocí metalické periodické struktury s optimalizovanou periodou a hloubkou mřížky. Tato koncepce byla využita v předkládané práci.

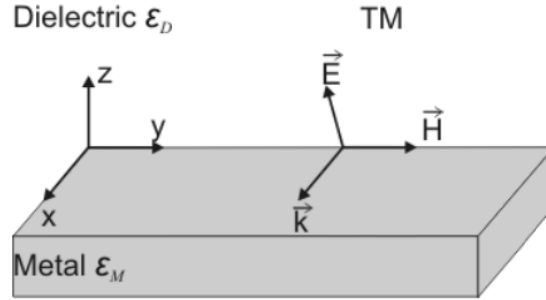


Obr. 60 Vazba světelného záření do povrchové plazmonu pomocí A) optického hranolu v Kretschmannově konfiguraci, AA) optického hranolu Ottově konfiguraci, B) vlnovodnou vazbou, C) vazební mřížkou [21]

3.2.1 Základní vlastnosti plazmonu

Předpokládejme rovinné rozhraní dielektrika a nemagnetického homogenního izotropního kovu s komplexními permitivitami $\epsilon_M = \epsilon'_M + \epsilon''_M$ a dielektrika ϵ_D . Vlastnosti elektromagnetické vlny šířící se podél tohoto rozhraní lze získat řešením Maxwellových rovnic s typickými okrajovými podmínkami [169]. Z řešení [169] rovnic vyplývá, že toto geometrické uspořádání kov-dielektrikum je schopno vést podél rozhraní pouze jeden vid o specifické polarizaci, vybuze excitacním zářením. Tento vid je označován jako povrchový plazmon (SP) s polarizací TM (p-polarizace) a amplituda pole se tlumí exponenciálně podél rozhraní (viz směr osy x v Obr. 61). Jiná polarizace (TE, kruhová, eliptická aj.) SPP nevybudí.

Za předpokladu zavedení kartézského systému souřadnic dle **Obr. 61** lze elektromagnetické pole TM SPP šířícího se podél rozhraní v ose x popsat elmag. vlnu na rozhraní v dielektriku jako (3.1)–(3.3) a kovu (3.4)–(3.6) [169].



Obr. 61 TM vid šířený podél rozhraní kov/dielektrikum ve směru osy y

Pro SPP v dielektriku ve vektorovém vyjádření platí

$$\mathbf{E}_D = (E_0, 0, E_z) = \left(1, 0, \frac{j\beta}{\alpha_D}\right) A \exp\{-\alpha_D z + j(\beta x - \omega t)\}, \quad (3.1)$$

$$\mathbf{H}_D = (0, H_y, 0) = (0, 1, 0) \frac{-jA\omega\epsilon_D}{c^2\alpha_D\mu_0} \exp\{-\alpha_D z + j(\beta x - \omega t)\}, \quad (3.2)$$

$$\alpha_D^2 = \beta^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_D, \quad (3.3)$$

a SPP v kovu

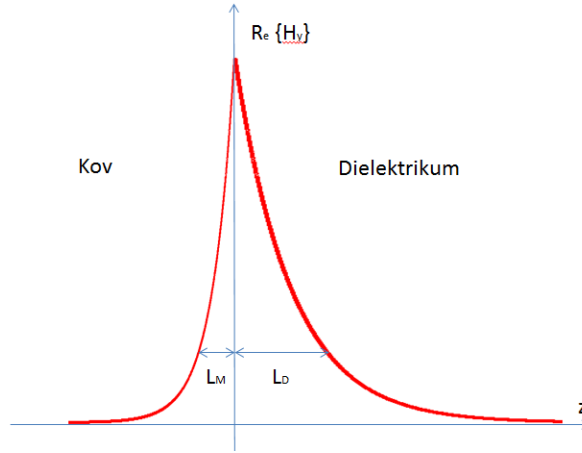
$$\mathbf{E}_M = (E_0, 0, E_z) = \left(1, 0, \frac{j\beta}{\alpha_M}\right) A \exp\{-\alpha_M z + j(\beta x - \omega t)\}, \quad (3.4)$$

$$\mathbf{H}_M = (0, H_y, 0) = (0, 1, 0) \frac{-jA\omega\epsilon_M}{c^2\alpha_M\mu_0} \exp\{-\alpha_M z + j(\beta x - \omega t)\}, \quad (3.5)$$

$$\alpha_M^2 = \beta^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_M, \quad (3.6)$$

kde \mathbf{E} je vektor intenzity el. pole, \mathbf{H} je vektor intenzity mag. pole, β je podélná konstanta šíření, a je transverzální konstanta šíření, ϵ_D je permitivita dielektrika, ϵ_M je permitivita kovu, μ_0 je permeability vakua, A je normalizační konstanta, ω je úhlová frekvence, c je rychlost světla ve vakuu a t je čas.

Vyobrazení rozložení SPP za pomoci intenzity magnetického pole H_y a na základě vztahů (3.1)–(3.6) je zobrazeno na **Obr. 62**. Z rozložení SPP je patrný typický exponenciálně tlumený charakter SPP na obou stranách rozhraní.



Obr. 62 Profil H_y složky magnetického pole SPP na rozhraní kov/dielektrikum, hloubky vniku SPP do jednotlivých prostředí je vyznačeno jako L_M a L_D

Řešením Maxwellových rovnic s okrajovou podmínkou na rozhraní lze vyjádřit podélnou konstantu šíření β povrchového plazmonu podél osy x (tzn. $\beta = k_x$) jako [169], [170]

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_D \epsilon_M}{\epsilon_D + \epsilon_M}} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{eff_SPP}, \quad (3.7)$$

kde n_{eff_SPP} je efektivní index lomu SPP.

Reálné řešení vztahu pro konstantu šíření SPP popsané (3.7) existuje v oblasti optických frekvencí pouze tehdy (tzn. SPP se vybudí), je-li reálná část permitivity kovu negativní $\epsilon_M' < 0$ a zároveň je splněna nerovnost $|\epsilon_M'| > \epsilon_D$. Např. ve VIS oblasti vyhovují Au a Ag. Obecně vzato, nemůže žádný dostatečně intenzivní SPP nebo LSP použitelný pro plazmonové aplikace vzniknout bez negativní reálné části ϵ_M' , přičemž čím větší je imaginární část ϵ_M'' tím ztrátovější resp. slabší je výsledný plazmon.

Vzhledem k tomu že je permitivita ϵ_M komplexní hodnotou je komplexní i konstanta šíření, její reálná část odpovídá hybnosti SPP a lze ji vyjádřit pro $|\epsilon_M''| < \epsilon_M'$ jako

$$\text{Re}\{\beta\} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_D \epsilon_M'}{\epsilon_D + \epsilon_M'}}. \quad (3.8)$$

Imaginární část poté určuje útlum SP ve směru šíření. Délka šíření SPP (pokles intenzity na hodnotu e^{-1}) je dána jako

$$L_p = \frac{1}{|2\text{Im}\{\beta\}|} = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\epsilon_D \epsilon_M'}{\epsilon_D + \epsilon_M'} \right)^{-3/2} \frac{\epsilon_M'^2}{\epsilon_M''}. \quad (3.9)$$

Dalším důležitým parametrem je hloubka vniku SP do jednotlivých prostředí rozhraní a je definována jako hloubka, při které amplituda pole poklesne na hodnotu e^{-1} ze své

maximální hodnoty, viz **Obr. 62**. Řešením (3.3), (3.6) a (3.7) lze hloubku vniku do jednotlivých prostředí dielektrika a kovu vyjádřit jako (3.10) a (3.11).

$$L_D = \frac{1}{|\alpha_D|} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_D + \varepsilon'_M}{\varepsilon_D^2}} \quad (3.10)$$

$$L_M = \frac{1}{|\alpha_M|} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_D + \varepsilon'_M}{\varepsilon'_M{}^2}} \quad (3.11)$$

Vypočítané typické hodnoty parametrů délky šíření a hloubky vniku SPP šířícího se podél rozhraní vzduchu ($\varepsilon_D = 1$) a vody ($\varepsilon_D = 1,74$) a vzácných kovů Au a Ag pro pracovní vlnové délky, VIS 470 nm, 532 nm a 785 nm (určeny vlnovými délkami využitého Ramanova spektrometru) jsou uvedeny v **Tab. 14**. a je z nich patrné, že délka šíření se na homogenním povrchu pohybuje pro vybrané excitační vlnové délky do 86 μm s hloubkou vniku SPP do prostoru dielektrika (analytu) nad strukturou maximálně do 650 nm a je tak nutné umístit analyt do těsné blízkosti dopadajícího excitačního záření těsně při povrchu. Z výsledků lze konstatovat, že vlastnosti Ag jsou z hlediska vzniku SPP příznivější než Au

Tab. 14 Vypočítané parametry SPP pro rozhraní Ag vrstvy tl. 20 nm, Au tl. 25 nm a dielektrika vzduchu a vody na $\lambda = 470$ nm, 532 nm a 785 nm; hodnoty permitivity převzaty z Ag [171], Au [172]

k o v	vlnová délka [nm]	permitivita dielektrika ε_D [-]	reálná permitivita kovu ε'_M [-]	imaginární permitivita kovu ε''_M [-]	délka šíření L_P [μm]	hloubka vniku do dielektrika L_D [nm]	hloubka vniku do kovu L_M [nm]
Ag	470	1 (vzduch)	-6,4512	0,50201	4,817	204	32
	532		-9,6034	0,46214	14,328	276	29
	785		-25,996	0,92848	85,739	649	25
	470	1,74 (voda)	-6,4512	0,50201	1,686	123	33
	532		-9,6034	0,46214	5,455	164	30
	785		-25,996	0,92848	35,709	378	25
Au	470	1 (vzduch)	-1,9151	5,1006	18 nm	128	67
	532		-5,2732	2,5535	673 nm	212	40
	785		-24,871	1,8484	39,314	635	26
	470	1,74 (voda)	-1,9151	5,1006	0,6 nm	82	75
	532		-5,2732	2,5535	220 nm	129	43
	785		-24,871	1,8484	16,338	370	26

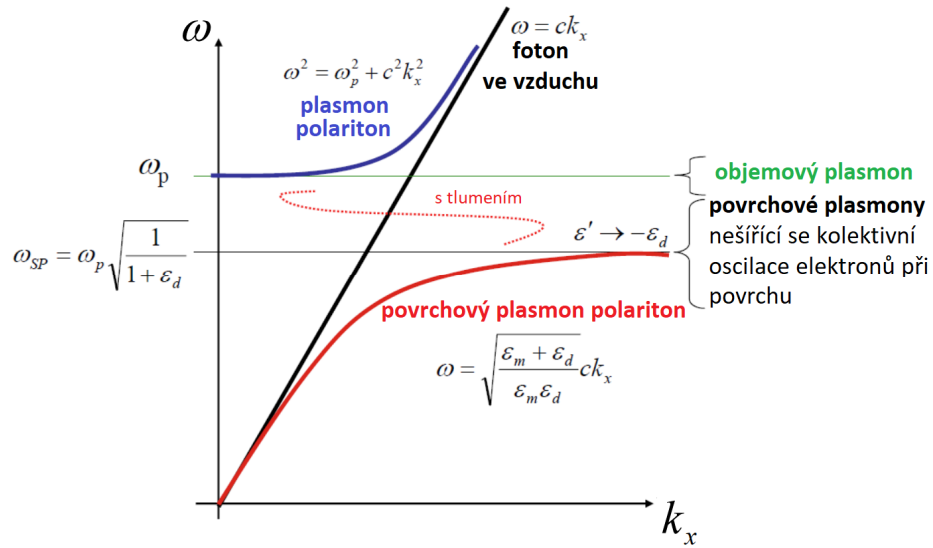
3.2.2 Disperze a vybuzení SP pomocí optické periodické struktury

Pro popis disperze SP využijeme vztahu (3.7) pro konstantu šíření SP a z něho odvozené podmínky vzniku SP. Aplikací Drudeho modelu elektrické vodivosti volného náboje [211], pro popis permitivity ε_M tato podmínka přechází na tvar

$$\omega < \omega_p \sqrt{\frac{1}{1 + \varepsilon_D}} = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m_0}} \sqrt{\frac{1}{1 + \varepsilon_D}}, \quad (3.12)$$

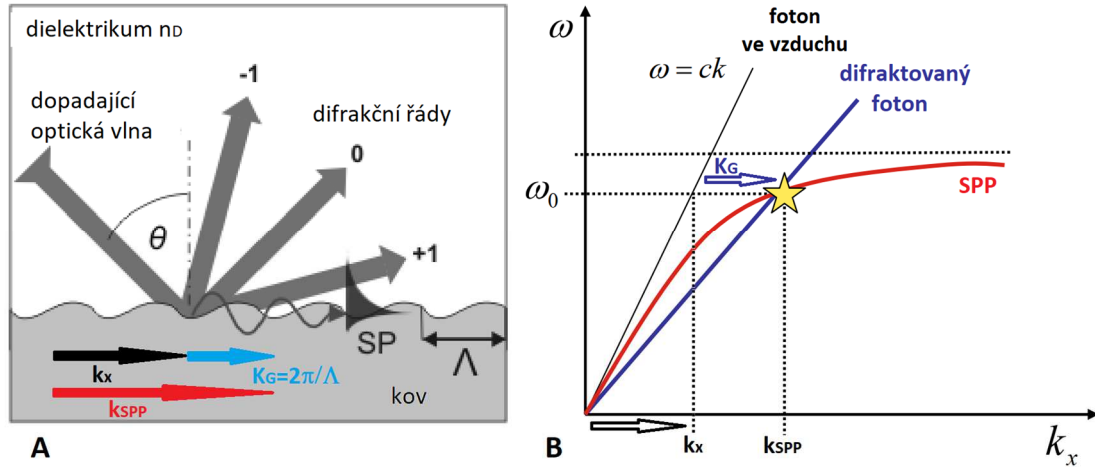
kde ω_p je přirozená (charakteristická) úhlová frekvence plazmatu, N je hustota volných elektronů v kovu, e je elektrický náboj elektronu a m_0 je hmotnost elektronu.

Disperze SP je na základě tohoto modelu graficky zobrazena na **Obr. 63**. Ze závislosti je patrné, že foton dopadající ze vzduchu přímo na homogenní rozhraní kov/dielektrikum nemůže nikdy excitovat jak objemový tak ani povrchový plazmon, poněvadž platí, že konstanta šíření fotonu je vždy menší než konstanta šíření SPP. Je nutné jeho hodnotu fázově přizpůsobit (zvýšit) na hodnotu $k_{foton,x} = k_{SPP,x}$. Toho lze dosáhnout způsoby popsanými v kap. 3.1.3, tzn. optickým hranolem, čočkou, vlnovodem a optickou mřížkou.



Obr. 63 Disperzní závislost objemového a povrchového plazmonu.

Periodickou změnou profilu metalické vrstvy na rozhraní dielektrikum/kov lze docílit pomocí difrakce fázového synchronismu vlnového vektoru dopadajícího záření s konstantou šíření SP a zvýšit vazbu mezi excitačním zářením a SPP. To je ilustrováno na **Obr. 64**.



Obr. 64 A) Princip excitace SPP pomocí optické vazební mřížky, B) vyvolaná změna v disperzních křivkách SPP

Za předpokladu dopadu elmag. vlny na metalickou periodickou strukturu v rovině dopadu kolmou na mřížkové linie pod úhlem Θ se světlo záření rozkládá do série difrakčních řádů. Vlnový vektor dopadajících fotonů o konstantě šíření $k_{foton,x}$ je navýšen o násobky vektoru mřížkové konstanty K_G dle příslušného difrakčního řádu a vytváří tak difraktovanou vlnu s hodnotou konstanty šíření [182]

$$k_x = k_{foton,x} + mK_G = \frac{\omega}{c} n_D \sin \theta + q \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (3.13)$$

kde q je difrakční řád mřížky, n_D je index lomu dielektrika a Λ perioda mřížky.

SPP lze tak excitovat přizpůsobením vlnového vektoru dopadajícího záření mřížkovým vektorem periodické struktury m -tého difrakčního řádu. Excitace SPP následně nastane, bude-li splněna fázová rezonanční podmínka mezi konstantami šíření difraktované vlny a SPP

$k_x = k_{SPP}$, viz změna v disperzních křivkách na **Obr. 64**.

Vztah pro rezonanci SPR (vybuzení SPP) je definován jako

$$k_{SPP} = \frac{\omega_0}{c} n_D \sin \theta + m \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_D \epsilon_M}{\epsilon_D + \epsilon_M}} = Re(\beta_x) \quad (3.14)$$

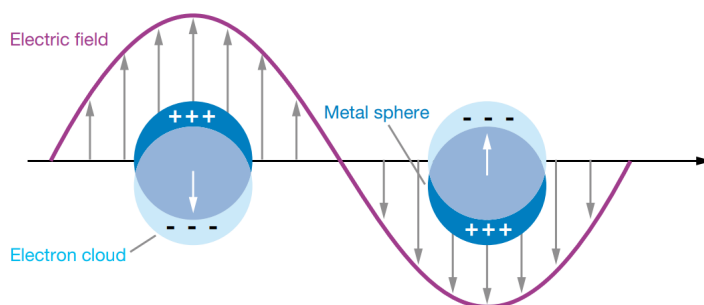
Použití periodické struktury tak zvyšuje a přizpůsobuje hybnost SPP a pomocí parametrů mřížky (hloubka modulace, tloušťka vrstvy, perioda mřížky) lze řídit spektrální polohu pro vznik plazmonu a intenzitu nastalé excitace SPP.

Vlnovou délku a intenzitu SPP lze vyhodnotit přítomnosti píku (rezonance) v difraktovaném vlnovém spektru různých vyhodnocovaných optických veličin, jako jsou absorpce, transmise a reflexe excitačního záření od rozhraní, na němž SPP nastává. Toto

snížení (zvýšení) transmise (absorpce) reprezentuje vybuzení a přesun energie z excitačního záření do SPP. Drtivá většina SPR senzorů vyhodnocuje změny právě těchto veličin např. v závislosti na úhlu dopadu/odrazu při přítomnosti analytu.

3.2.3 Lokalizovaný povrchový plazmon na nanočástici

Interakce záření s metalickými nanočásticemi může být popsána zjednodušeným modelem, viz **Obr. 65**.



Obr. 65 Princip lokalizované povrchové plazmonové rezonance (LSPR): elektrony a mřížková struktura metalické nanokoule jako excitovaný harmonický oscilátor [158].

Metalická nanočástice se skládá ze záporně nabitého oblaku volných vodivých elektronů a pozitivně nabitého pozadí. Elektrické pole dopadajícího světla působí silou na elektronový mrak s nábojem, který je přesouván, ale elektrostatickou silou pozitivně nabitého pozadí je přitahován zpět. Elektronový mrak se tak chová jako tlumený lineární harmonický oscilátor a jako takový má vlastní rezonanční frekvenci. Z toho lze posléze usuzovat na přítomnost rezonančního píku ve vlnovém spektru vyhodnocovaných optických veličin.

Optická odezva osvětlené nanočástice může být rozdělena na absorpci, rozptyl a extinkci. Absorpce je způsobena ohmickými ztrátami v kovu. Rozptýlené světlo je emitováno oscilacemi elektronového mraku. Extinkce je součet těchto dvou mechanismů na excitační elektromagnetické záření popisující ztrátu v jeho intenzitě.

Jak již název napovídá, na rozdíl od SPP šířícího se podél plošného rozhraní dielektrika a kovu popsaného disperzním vztahem (3.14), se v případě LSP jedná o lokalizovaný plazmon, jenž se nepohybuje a je vymezen na zakřivených (ostrých) metalických objektech. Jeho vlastnosti jsou charakterizovány matematickými vztahy s diskrétními, komplexními frekvencemi, které jsou závislé na velikosti, tvaru, dielektrických konstantách materiálu nanočástice a okolního prostředí na kterém je LSP vybuzen [154], [158].

Velkou výhodou LSP oproti SPP je, že LSP mohou být rezonančně excitovány zářením o vhodné frekvenci a polarizaci nehledě na velikost vlnového vektoru na rozdíl od SPP, u něhož jak frekvence, tak vlnový vektor excitačního záření musí být roven resp. přizpůsoben frekvenci a vlnovému vektoru SPP, viz kap. 3.2.2. Neplatí tak podmínka rezonance platná pro SPP a vybuzení pomocí mřížky (3.14). Pro LSP na nanočásticích chovajících se jako excitovaný harmonický rezonátor lze rezonanční podmínka dovést ze vztahu (3.15) a provedené diskuzi v následující kapitole.

Další výhodou je možnost funkcionalizace (doplnění nebo naroubování) metalických povrchů nanočásticemi. Rezonance LSP hraje významnou roli v chování SPP na nehomogenním (zdrsněném povrchu, mřížce, poli objektů) povrchu kovu pokud je jejich frekvence rezonance blízká frekvenci SPP. LSP mohou být tlumeny nebo naopak excitovány povrchovými plazmon-polaritony.

To má za následek výrazné zvýšení intenzity SPP a LSP vzájemnou silnou vazbou (rezonancí) [183]. Kombinací SPP+LSP a nastavení rozdílných frekvencí lze dosáhnout duality excitace na definovaných vlnových délkách. Vzhledem k omezení LSP na částice (nebo zakřivené povrchy) dochází u malých metalických částic v důsledku koncentrace LSP vidů do velmi malého prostoru k významnému zesílení elektromagnetického pole (teoreticky až 10^{12} krát) [184].

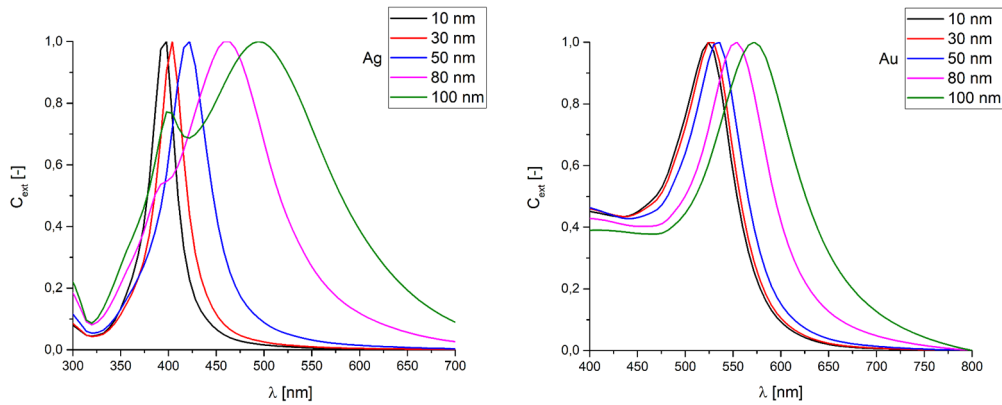
Tento efekt nachází uplatnění ve více jevech a aplikacích, jako např. emise světla z tunelových přechodů řádkovací tunelové mikroskopie STM [186], zvýšený rozptyl [22], [154], [185], povrchem zesílený Ramanův rozptyl [184], [p2]–[p5] generace druhé harmonické [187] a aplikace v bez aperturní skenovací mikroskopii blízkého pole [188] atd. Právě o využití povrchem zesíleného Ramanova rozptylu pro senzorové aplikace, jež je tématem řešení disertační práce pojednává kap. 3.4.

3.2.4 Základní vlastnosti LSPR na nanočástici

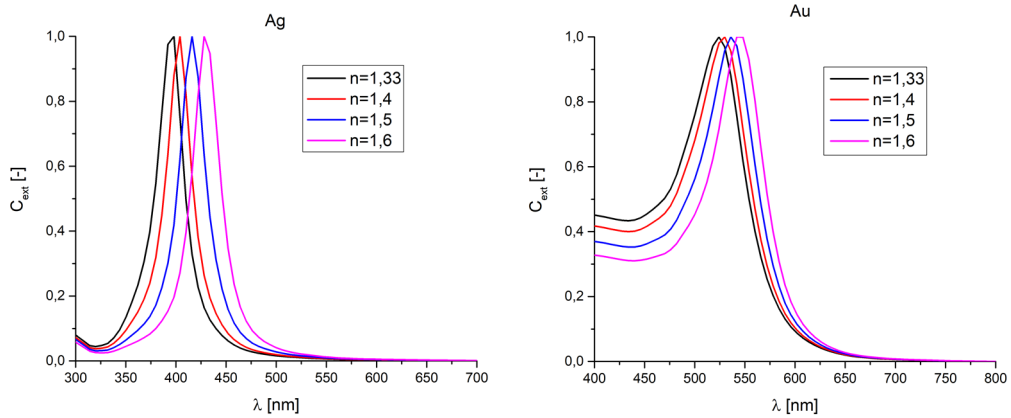
Zjednodušený popis absorpce a rozptylu dopadajícího záření na LSPR lze provést vyjádřením průřezové extinkce C_{ext} z řešení Maxwellových rovnic využitím kvazistatické aproximace [158], jež je součástí tzv. Mieho teorie [189]. Za předpokladu kulové částice o poloměru R excitované polarizovaným zářením o $\lambda > 10R$ lze odvodit analytický vztah pro průřezovou extinkci C_{ext} (absorpce + rozptyl) na metalické nanočástici (3.15) [174]

$$C_{ext} = \frac{24\pi R^3 \varepsilon_D^{3/2}}{\lambda} \left[\frac{\varepsilon_M''}{(\varepsilon_M' + \chi \varepsilon_D)^2 + (\varepsilon_M'')^2} \right], \quad (3.15)$$

kde R je poloměr kulové nanočástice, ε_M' je reálná část permitivity kovu, ε_M'' je imaginární část permitivity kovu, ε_D je permitivita okolního prostředí (dielektrika) a χ je koeficient odpovídající tvaru nanočástice (koule $\chi = 2$, pro složitější tvary nanočástic s vysokým poměrem stran $\chi \sim 20$). Vypočtené vlnové závislosti extinkce C_{ext} pro Ag a Au kulové nanočástice o poloměru 10–100 nm a změnu okolního prostředí (analytu) aplikací Mieho teorie a využitím vztahu (3.15) jsou prezentována na **Obr. 66** a **Obr. 67**.



Obr. 66 Porovnání závislosti normalizované průřezové extinkce C_{ext} kulových nanočástic Ag a Au průměru 10–100 nm na vlnové délce λ dopadajícího záření, vypočítané pomocí elektrostatické aproximace z Mieho teorie (bez normalizace by extinkce rostla s kvadrátem průměru nanočástice)



Obr. 67 Porovnání závislosti normalizované průřezové extinkce C_{ext} kulových nanočástic Ag a Au průměru 10 nm na vlnové délce λ dopadajícího záření pro různé okolního prostředí definované indexem lomu 1–1,6 vypočítané pomocí elektrostatické aproximace z Mieho teorie

Vztah (3.15) dokazuje, že interakce mezi metalickou nanočásticí a excitačním zářením je silně závislá, podobně jako u SPP vztahem (3.14), na dielektrických vlastnostech kovu (permitivita $\varepsilon_M = \varepsilon_M' + \varepsilon_M''$). Pokud se jmenovatel v hranaté závorce výrazu (3.15) blíží 0, extinkce rapidně narůstá, což má za následek prudký nárůst optické absorpce a rozptylu na konkrétní vlnové délce excitačního záření a vybuzení LSP.

Tuto závislost lze označit za rezonanční podmínku, pro jejíž splnění musí být reálná část permitivity kovu blízko hodnoty $\varepsilon_M' \approx -2\varepsilon_D$. Hodnota ε_M'' by měla být zároveň blízka 0, aby byla podpořena silná a netlumená rezonance.

Je patrné, že tyto podmínky jsou tedy obdobné, jako podmínky vzniku SPP na rozhraní dielektrika a kovu a jejich splnění vyhovuje pouze malý počet materiálů. Z nekovů a dielektrik nevyhovují žádné, neboť reálná část ε se typicky pohybuje okolo hodnot 1–50 a z kovů vyhovují pouze některé s velmi malými dielektrickými ztrátami, viz podrobněji kap. 3.2.6.

Analytické řešení je možné aplikovat pouze pro sférické částice, pro ostatní geometrie částic, viz (3.15) s parametrem χ , musí být provedena aproximace využitím numerických metod. K tomuto účelu byly využity numerické metody diskrétní dipólové aproximace (DDA, Discrete Dipole Approximation) a metoda konečných přírůstků v časové doméně (FDTD, Finite Differences in Time Domain).

Nanočástice je reprezentována jako konečný počet m polarizovatelných elementů, z nichž každý interaguje s elektrickým polem nezávisle. V případě DDA je tato interakce modelována ve frekvenční oblasti, zatímco metoda FDTD modeluje rozložení pole v časové oblasti. Obě metody dovolují modelovat spektrum resp. rozložení pole nanočástic libovolného tvaru, velikosti a výsledky simulací lze využít k predikaci experimentálních výsledků.

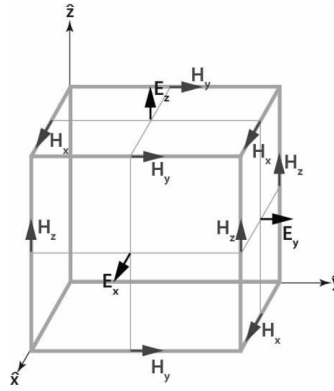
Pro spektrální, prostorové a časové řešení rozložení elektromagnetického pole u SPP a LSP jsou využitelné metody:

- Elektrostatická aproximace – jednoduchá analytická metoda, omezena na kulové částice menší než vlnová délka excitačního záření,
- Mieho teorie – analytická metoda, omezena na kulové částice,
- DDA – numerická spektrální metoda, omezena na izolované částice,
- FDTD – numerická časově náročná metoda umožňující řešit prostorové a časové rozložení elektromagnetického pole pro libovolnou geometrii částic přímým řešením Maxwellových rovnic.

3.2.5 Simulační metoda FDTD

Metoda konečných přírůstků v časové doméně (FDTD) řeší rozložení elektromagnetického pole přímým řešením Maxwellových rovnic (2.1) a (2.2) v obecném tvaru. Vychází se z diskretizace elektrických magnetických polí a materiálových konstant v časové a prostorové oblasti rozdělených na konečný počet tzv. Yeeho buněk (Obr. 68) [199] umístěných do mřížkové struktury v okolním prostředí.

Rovnice (2.1) a (2.2) převedené do diferenčního tvaru jsou posléze krok za krokem řešeny numerickou integrací tzv. Yeeovým algoritmem [199]. Ten spočívá v krokovém numerickém řešení elektrického nebo magnetického pole. Yeeovy buňky se řídí zvláštním uspořádáním, kde je každá složka vektoru \mathbf{E} obklopena čtyřmi sousedními složkami vektoru \mathbf{H} (viz Obr. 68).



Obr. 68 Yeeho buňka a diskretizační schéma FDTD [199]

Současně je rozdělen také čas na jednotlivé kroky Δt a složky vektoru \mathbf{E} pole se poté vypočítají v časech $t = m\Delta t$ a pole vektoru \mathbf{H} v časech $t = (m + 1/2)\Delta t$, kde m je celé číslo představující výpočetní krok.

Výsledkem je šest rovnic pro výpočet rozložení vektorů \mathbf{E} , \mathbf{H} pole v prostoru $[x, y, z]$ definované buňkou i, j, k . Příklad prvních dvou diferenčních rovnic pro pole ve směru osy x je uveden v (3.16) a (3.17).

$$H_{x(i,j,k)}^{n+1/2} = H_{x(i,j,k)}^{n-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu\Delta z} (E_{y(i,j,k)}^n - E_{y(i,j,k-1)}^n) - \frac{\Delta t}{\mu\Delta y} (E_{z(i,j,k)}^n - E_{z(i,j-1,k)}^n) \quad (3.16)$$

$$E_{x(i,j,k)}^{n+1} = E_{x(i,j,k)}^n + \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta y} (H_{z(i,j+1,k)}^{n+1/2} - H_{z(i,j,k)}^{n+1/2}) - \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta y} (H_{y(i,j,k+1)}^{n+1/2} - H_{y(i,j,k)}^{n+1/2}) \quad (3.17)$$

Tyto rovnice jsou následně iterativně řešeny skokovou metodou pro \mathbf{E} a \mathbf{H} vektory pole v intervalech $\Delta t/2$. Pro každou buňku je amplituda vektoru \mathbf{E} intenzity elektrického pole vypočítáno pomocí hodnot komponentů amplitudy \mathbf{H} intenzity magnetického pole sousední buňky a naopak. Obě pole jsou navzájem v prostoru propojena rotacemi vektorových polí \mathbf{E} a \mathbf{H} a výpočet končí, pokud je dosaženo ustáleného stavu.

Hlavní výhodou metody FDTD oproti metodám pracujících ve frekvenční doméně je to že pracuje v časové oblasti, díky čemuž se hodí pro řešení přechodových dějů. Dalším důsledkem je rychlé zjištění spektrální odezvy tzn. pouze z jedné simulace je možné pomocí širokopásmového impulsu získat frekvenční odezvu pro celé spektrum. Fourierovou transformací najednou. Stejně tak lze jednoduše získat i impulsní odezvu (v metodách pracujících ve frekvenční doméně by bylo nutné je syntetizovat inverzní Fourierovou transformací ze sady harmonických řešení). Další výhodou této metody FDTD je, že může řešit libovolně složité geometrie i nehomogenních materiálů a to s vysokou přesností danou velikostí kroku v časové a prostorové oblasti.

Omezení metody jsou je nutnost stejnoměrného rozložení simulační sítě, a tudíž její hustota na celém simulovaném prostoru je určena nejmenším detailem struktury, alespoň o velikosti $\sim \lambda/10$ což navyšuje výpočetní čas resp. nároky na hardware výpočetní stanice. Aplikace FDTD jsou tedy omezeny na relativně malé struktury. Další omezení vyplývá z nutnosti zavést umělé mezní podmínky na hranicích simulačního prostoru pro zajištění stability simulace. To je realizováno vysoce absorbujícím materiálem na rozhraních simulačního prostoru a je tedy nutné simulovat nejen požadovaný objekt ale i jeho bezprostřední okolí.

Implementace této metody skrze programový balíček fy. RSoft FullWAVE byla využita pro simulace SERS sensorových struktur s nanočásticemi, kde nelze vzhledem k rozměrům struktur (10 nm a výše) využít metody využívající plné nebo částečné aproximace při řešení Maxwellových rovnic typu BMP, CWA, RCWA.

3.2.6 Materiály pro plazmoniku

Výsledkem platnosti rezonanční podmínky (3.7) pro SPP a (3.15) pro LSP je malý počet kovů, které tuto podmínku splňují a vykazující vybuzení SP ve VIS a blízké NIR (mj. v oblastech zájmů Ramanovy spektroskopie) oblasti. Z hlediska plazmonické aplikace je tedy důležité zvolit takový kov, který umožní vznik silného SP na požadované rezonanční vlnové délce [173]. Jedná se o následující čisté kovy [174]: Ag, Au, Cu, Al, Pd, Pt a jejich charakteristiky jsou shrnuty v

Tab. 15.

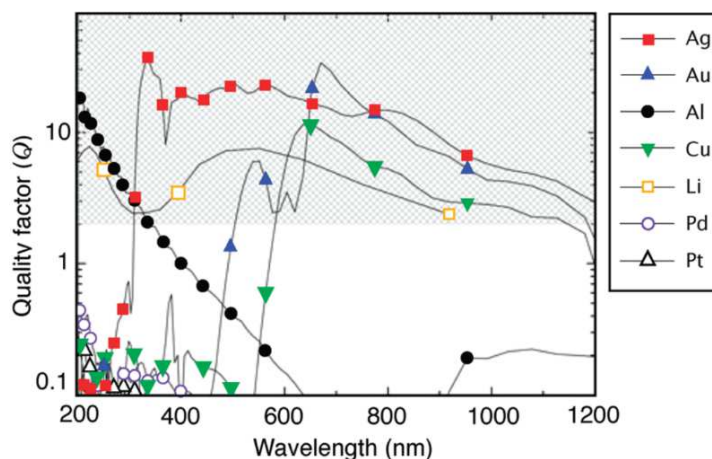
Tab. 15 Porovnání metalických materiálů vhodných pro plazmoniku [174]

kov	plazmonové vlastnosti	chemická stabilita	možnosti formace nanostruktur	Cena/g v USD
Ag	nejvyšší činitel jakosti	mírná sulfinizace, problémy s biokompatibilitou	široké spektrum nanostruktur	0,5
Au	interpásmové přechody pod $\lambda = 500$ nm, vysoký činitel jakosti	velice stabilní, biokompatibilní	široké spektrum nanostruktur	45,3
Cu	interpásmové přechody pod $\lambda = 600$ nm	vysoká oxidace	velice málo nanostruktur	0,006
Al	dobré v UV oblasti	stabilní po povrchové pasivizaci	velice málo nanostruktur	0,0018
Pd	malý činitel jakosti, nevhodné pro plazmoniku	stabilní	široké spektrum nanostruktur	49,7
Pt	malý činitel jakosti, nevhodné pro plazmoniku	stabilní	široké spektrum nanostruktur	26,5

Intenzitu vybuzení LSP popř. SPP (nebo útlum) lze kvantifikovat pomocí parametru kvality činitele jakosti Q_{SP} , [174]

$$Q_{SP} = \frac{d\varepsilon'_M}{d\omega} \frac{\omega}{2(\varepsilon''_M)^2}. \quad (3.18)$$

Intenzita SP je přímo úměrná činiteli jakosti a malé hodnoty Q_{SP} indikují ztrátové a slabé SPP. Obecně by hodnota Q_{SP} měla být větší než ≈ 10 pro většinu plazmonových aplikací. Závislost činitele jakosti Q_{SP} na vlnové délce λ záření pro výše uvedené materiály ve VIS a blízkém NIR pásmu jsou uvedeny na Obr. 69.



Obr. 69 Závislost činitele jakosti Q na vlnové délce pro SPR na rozhraní kov/vzduch – vyšší Q vyjadřuje nižší tlumení a tím intenzivnější plazmonovou rezonanci, mřížkovaná část označuje oblast zájmu plazmonových aplikací [174]

Nejvyšší činitel jakosti vykazuje Ag a to téměř v celém spektrálním intervalu 300–1200 nm. Naopak hliník vykazuje intenzivní SPR pouze v nízké UV oblasti záření 200–300 nm. Důležitou roli v tlumení SPP hrají také mezipásové přechody excitovaných elektronů z vodivostního pásu do vyšších energetických hladin [175].

Typicky tyto přechody nastávají na mnohem vyšších frekvencích než rezonance SPP (Ag), ale pro Au a Cu tyto přechody limitují SPR excitaci na vlnové délky delší než 500 nm u Au a 600 nm u Cu [176]. Cu je z hlediska intenzity SPR vyhovující, ale materiálové nevýhody v podobě vysoké chemické reaktivity (vytváření povrchových oxidů), složité přípravy tenkých vrstev a nanočástic ji diskvalifikují a je zřídka kdy použita v SPR aplikacích.

V praxi jsou nejvyužívanější materiály pro SPP aplikace vzácné kovy Au a Ag, jež vykazují velmi silnou SPP a LSP rezonanci, zatímco Pd a Pt jsou z pohledu vybuzení SPP velmi slabé. Je vhodné zmínit, že výběr vhodných kovů není omezen pouze na čisté vzácné kovy, ale SPR vlastnosti byly pozorovány a využity i u sloučenin některých polovodičů jako např. sulfidů kovů (CdS, CdS/Ge/GaSe, ZnS) [177], nitridů kovů (TiN, ZrN) a oxidů kovu (TiO_2) [179].

Při zohlednění relativně nízké ceny a dielektrických vlastností je unikátním prvkem pro realizaci senzorů na bázi SPR právě Ag, jež při své ceně dosahuje nejvýhodnějších parametrů přes svou toxicitu i pro biologické účely (ionty Ag^+). Má z kovů nejvyšší elektrickou a teplotní vodivost a při expozici se vzduchem nedochází přímo k oxidaci, ale k povrchové tvorbě sulfidu stříbra, který je propustný pro viditelné záření [180], [181]. Je tak nejvhodnějším materiálem pro realizaci SPP a LSPR, popř. SERS senzorů, tam kde jeho problémy s biokompatibilitou nejsou překážkou.

3.3 Ramanova spektroskopie

Základním optickým nelineárním jevem, který vyhodnocuje Ramanova spektroskopie je tzv. Ramanův rozptyl, který byl nejprve teoreticky předpovězen rakouským kvantovým fyzikem A. Smekalem v roce 1923 jako neelastický rozptyl monochromatického záření na molekulách látky, při kterém dochází ke změnám vlnové délky záření generovaného látkou. V roce 1928 byl experimentálně tento jev pozorován a potvrzen indickým fyzikem a nositelem Nobelovy ceny za tento objev Ch. V. Ramanem [190]. Vzhledem k malé intenzitě záření, generovaného Ramanovým rozptylem byla Ramanova spektroskopie využívána pro zjišťování složení látek až na sklonku 70. a 80. letech 20. století [191]–[193].

Základní interakce dopadajícího záření s hmotou je reflexe, absorpce, transmise a rozptyl. Na rozdíl od IR spektroskopie, kde jsou vibrační spektra molekul vyhodnocována absorpcí dopadajících fotonů, Ramanova spektroskopie je založena na neelastickém rozptyle monochromatického záření. Podstatou Ramanovy spektroskopie je tedy měření rozptýleného záření, jehož fyzikální původ stojí za neelastickými srážkami molekul vzorku s fotony excitujícího monochromatického záření za současné změny vibračně-rotálních stavů molekuly.

Tyto vibrace jsou doprovázeny změnou dipólových momentů a musí tak docházet ke změně polarizace, tj. ke změně indukovaného dipólmomentu externím elektrickým polem. Pro Ramanův rozptyl na molekule platí tedy podmínka, aby v průběhu vibrace docházelo ke změně polarizovatelnosti molekuly (tj. míra schopnosti elektrických nábojů v molekule se posouvat vlivem působení elektrického pole). Tuto schopnost vykazují především nepolární části molekul, zatímco polární jsou zřídka polarizovatelné.

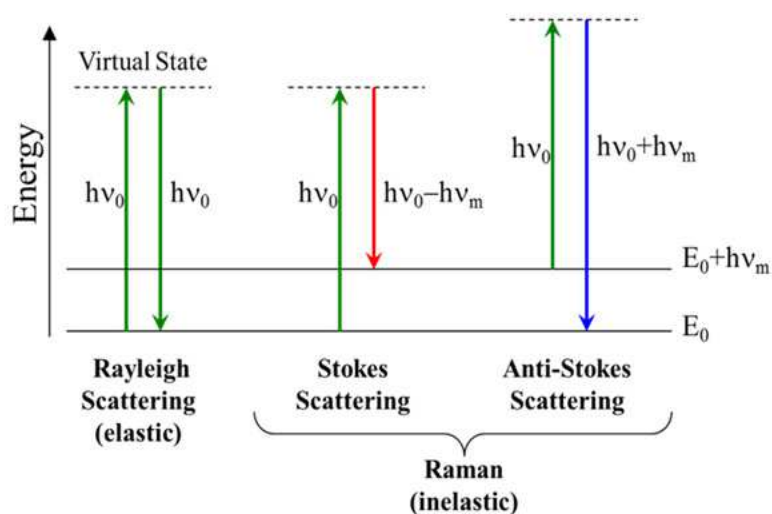
Dopadá-li paprsek monochromatického excitujícího záření na látku, nastává jak elastický tak neelastický rozptyl záření. Při neelastickém rozptyle je interakce tohoto záření s molekulou doprovázena absorpcí primárního fotonu a téměř okamžitou emisí sekundárního fotonu z krátkodobě existujícího virtuálního stavu ($< 10^{-11}$ sekundy) do nižší, nebo vyšší energetické vibrační hladiny. Při této interakci dochází k výměně energie mezi fotony excitačního záření s molekulami látky, jejímž výsledkem je změna energie sekundárního fotonu, a tím tedy i jeho vlnové délky. Při platnosti zákona zachování energie při tomto ději, odpovídá změna energie fotonu snížení nebo zvýšení energie molekuly vzorku, která se projeví generací nebo absorpcí fononu.

Elastický a neelastický rozptyl na molekulách látky probíhá současně, ale s různou pravděpodobností. Největší část rozptýleného záření připadá na tzv. elastický Reyleighův rozptyl, kdy se molekula po vybuzení na vyšší virtuální hladinu vrací zpět na původní energetickou hladinu. Rozptýlené záření má pak stejnou energii, jako dopadající záření tzn., rozptýlený foton má stejnou frekvenci jako excitační.

Tento rozptyl tak nenese žádnou přidanou informaci o molekule, na které nastal. Tento typ rozptýlu vzejde z každého 10^{-4} [194] dopadajícího fotonu a je tak mnohem silnější než tzv. neelastický Ramanův rozptyl, na nějž připadá 10^{-8} dopadajícího fotonu [195].

Ramanův rozptyl již tuto informaci nese, neboť molekula se po excitaci nevrací zpět do základní energetické hladiny a dochází tak ke generaci fotonu o jiné vlnové délce, která charakterizuje vlastnosti dané molekuly. Mohou tak nastat dva případy, které jsou v Ramanově spektru rozlišeny jako Stokesův a anti-Stokesův rozptyl.

Schématické znázornění Rayleighova a Ramanova rozptylu je zobrazeno na **Obr. 70**. V případě Rayleighova rozptylu je molekula excitována fotonem ($E_0 = h\nu_0$) na virtuální energetickou hladinu, která je de facto poruchou v elektronové distribuci kovalentní vazby. Molekula se vrací do základního stavu, zatímco emituje stejné množství energie ($E = h\nu_0$) a tudíž platí $\Delta E = E_0 - E = 0$.



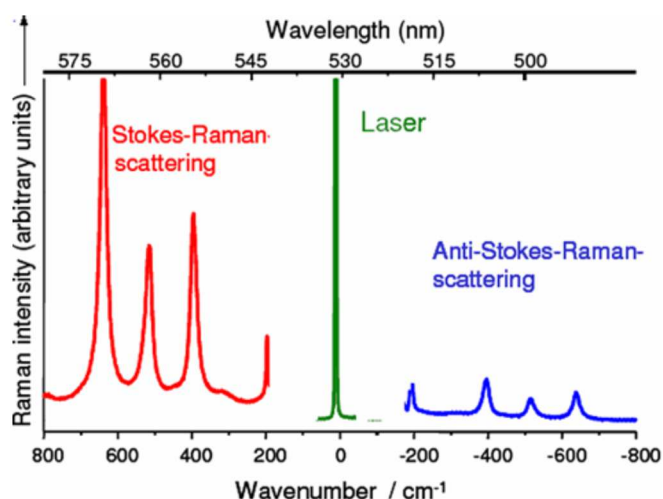
Obr. 70 Schématické znázornění Rayleighova a Ramanova rozptylu; kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence [196]

V případě tzv. Stokesova rozptylu je molekula excitována fotonem ($E_0 = h\nu_0$) ze základní energetické hladiny na virtuální energetickou hladinu a po excitaci se již nevrací zpět do základní energetické hladiny, ale klesne na jinou hladinu od původního vibračního stavu. Dochází tak k emisi fotonu o nižším množství energie $E = h(\nu_0 - \nu_m)$ (vyšší vlnovou délkou) než excitační záření, jež poté označujeme jako Stokesův rozptyl a platí pro něj $\Delta E = E - E_0 = h\nu_m$. Energie ΔE se pak předá kmitající soustavě molekul, jako optický fonon.

V případě anti-Stokesova rozptylu se již na počátku celého děje molekula nachází v některém z vyšších excitovaných vibračních energetických stavů. Absorbuje-li poté foton o energii $E_0 = h\nu_0$, je excitována na virtuální energetickou hladinu, která má vyšší energii než v případě Rayleighova a Stokesova rozptylu. Molekula následně relaxuje do základního stavu a emituje energii $E = h(\nu_0 + \nu_m)$. Důsledkem je vyzáření fotonu o vyšší energii (kratší vlnové délce) než byla energie (vlnová délka) excitačního záření a platí $\Delta E = E - E_0 = -h\nu_m$. Energií ΔE pak dodá kmitající soustava molekul ve formě optického fononu.

Vlivem velmi malé pravděpodobnosti obsazení vyšších energetických hladin elektrony při pokojové teplotě, dané Boltzmanovým zákonem je anti-Stokesův rozptyl řádově menší než Stokesův a při analýze Ramanových rozptylových spekter je zpravidla zanedbáván. Ramanův jev pak souhrnně popisuje proces posunu vlnové délky rozptýleného záření od excitačního záření. Vzhledem k tomu, že přechod elektronu na jinou než základní hladinu při externím optickém buzení je mnohem méně pravděpodobný, je zpravidla intenzita Ramanova rozptylu mnohem slabší než Rayleighova rozptylu. Proto při studiu spekter v oblasti Stokesova je nutné odfiltrovat spektrální čáry Rayleighova rozptylu, jejichž intenzita je přibližně 10^5 – $10^{12} \times$ vyšší, než intenzita běžného Ramanova rozptylu. Vyhodnocení anti-Stokesovy linie lze uplatnit v případě, kdy se ve zkoumaném vzorku vyvolá působením budícího záření parazitní fluorescence, která způsobí překryv Stokesovy oblasti.

Typické Ramanovo spektrum v TiO_2 je zobrazeno na **Obr. 71**, kde je excitační záření 532 nm doprovázeno spektrální čarou Rayleighova rozptylu na stejné vlnové délce (zelená barva) a dvěma skupinami spektrálních čar Ramanova rozptylu, jež jsou symetricky rozloženy kolem.



Obr. 71 Ramanův rozptyl v TiO_2 za přítomnosti Rayleighova rozptylu (zeleně), Stokesova rozptylu (červeně) a anti-Stokesova rozptylu (modře) [197]

Analytickým výstupem této metody je tak Ramanovo spektrum, vyjádřené závislostí intenzity rozptýleného záření na Ramanově posunu reprezentovaném tzv. vlnočtem v cm^{-1} , jenž byl zaveden pro kvantifikaci posuvu v oblasti vlnových délek Ramanova posuvu v závislosti na vlnové délce excitačního záření. Pro přepočítání z vlnové délky a zpět platí vztahy (3.19) a (3.20)

$$vlnocet [\text{cm}^{-1}] = \frac{10^7}{\lambda_{ex} [\text{nm}]} + \frac{10^7}{\lambda [\text{nm}]}, \quad (3.19)$$

$$\lambda [\text{nm}] = \left(\frac{1}{\lambda_{ex} [\text{nm}]} - vlnocet [\text{cm}^{-1}] \cdot 10^{-7} \right)^{-1}, \quad (3.20)$$

Vzhledem k tomu, že každá látka vykazuje charakteristický posun vlnové délky, je možné tento jev využít k nedestruktivní identifikaci chemického složení vzorku a Ramanovo spektrum tak poskytuje informace o změně vibračních pohybů molekul.

Z hlediska kvalitativní informace, smysl Ramanovy spektroskopie spočívá zejména v tom, že Ramanovo spektrum slouží jako „otisk“ chemických vlastností molekuly sledovaného analytu. Toto spektrum je pro každou látku charakteristické, neboť odráží uspořádání chemických vazeb atomových jader v molekule a stejně tak interakce mezi molekulou a jejím blízkým okolím. Na základě toho poskytuje detailní informace o chemickém tak i strukturálním složení zkoumané látky. [198]

Významné výhody, které tato metoda přináší, jsou především [198]:

- nedestruktivní bezkontaktní optická metoda, lze měřit skrze průhledné materiály
- jednoduchá analýza vzorků různého skupenství a povahy (roztoky, tenké, povrchové filmy, pevné látky, plyny, gely, krystaly, vlákna, buňky i celé tkáně)
- možnost měření analytů ve vodném roztoku, intenzita RS vody je velmi nízká
- k analýze nutné jen minimální množství materiálu (vysoká citlivost), omezeno fokusací laserového paprsku na vzorek, pomocí metod SERS lze měřit množství již od jedné molekuly
- časová nenáročnost, Ramanův rozptyl probíhá okamžitě (v řádu fs)
- pomocí dostupných knihoven spektrálních čar RS analytů lze kvalifikovat a následně kvantifikovat neznámé analyty, popř. jeho složení.

3.4 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie SERS

Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie SERS je předmětem rozsáhlého výzkumu vzhledem k jeho potenciálu v různých praktických aplikacích, jako je biologické snímání a stopové analýzy [200], jakož i zjišťování chemických a strukturálních informací in situ [201]. Vysoká zvýšení intenzity blízkého elmag. pole je klíčovým faktorem při realizaci vysoce citlivých SERS systémů. [184]

V předchozí kapitole byla uvedena inherentní nevýhoda Ramanova rozptylu a to jeho velmi malá intenzita, která se projevuje nízkou citlivostí detekce analytu a omezuje jeho využití např. v aplikacích velmi nízkých koncentrací analytu, nedestruktivní analýzy, kde by zvýšení excitační intenzity vedlo k destrukci analytu nebo v případech kde fluorescence analytu (tzn. šum) zabraňuje efektivní analýze Ramanova spektra.

Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) je metoda, které tuto nevýhodu odstraňuje a umožňuje nedestruktivně analyzovat látky s vysokým rozlišením již od velmi nízké koncentrace (10^{-12} – 10^{-15} mol) a detekovat analyty již od velikosti jedné molekuly. Velkou výhodou této metody je, že není nutné zasahovat ani upravovat do stávajících laboratorních prostředků instrumentální analýzy Ramanova rozptylu.

Vlastní zesílení Ramanova rozptylu je realizováno sensorovými prvky s aktivním vybuzením plazmonů (tenkými metalickými vrstvičkami a nanočásticemi), na nichž je zkoumaný analyt umístěn a senzor jako celek vložen do stávajícího laboratorního vybavení, což výrazně snižuje náklady na cílené zvýšení citlivosti stávajících aparatur a další investice není nutná.

Ramanův rozptyl, jenž nastane za podmínek uvedených v předcházející kapitole, lze popsat jako emisi Ramanova dipólu s dipólovým momentem \mathbf{p}_0 oscilujícího na posunuté Ramanově frekvenci ω_R indukované vnějším elektrickým polem \mathbf{E}_0 excitačního laseru na frekvenci ω_L ve volném prostoru. Aplikací aproximace lineární odezvy lze získat vztah, definující Ramanovu polarizovatelnost α_0^R (obecně tenzor, kde dipólový moment \mathbf{p}_0 a intenzita elektrického pole \mathbf{E}_0 jsou vektory) jako

$$\mathbf{p}_0(\omega_R) = \alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)\mathbf{E}_0(\omega_L) \quad (3.21)$$

Intenzita Ramanova rozptylu je přímo úměrná energii vyzářené tímto Ramanovým dipólem v daném směru náhodně orientované molekuly jako $|\mathbf{p}_0|^2$.

Ramanovu polarizovatelnost můžeme z pohledu SERS následně považovat za parametr popisující daný vibrační režim a rovnici (3.21) využít k popisu základních jevů při SERS zesílení.

Při splnění základní SERS podmínce, tj. molekula analytu se nachází na metalické vrstvičce, na metalické nanostruktuře nebo v její blízkosti, je Ramanův dipólový moment $\mathbf{p}(\omega_R)$ (tzn. Ramanův rozptyl) ovlivňován několika faktory, které přispívají k navýšení SERS

zesílení. Ramanův dipólový moment indukovaný lokálním elektrickým polem \mathbf{E}_{Loc} lze definovat jako

$$\mathbf{p}(\omega_R) = \alpha^R(\omega_L, \omega_R)\mathbf{E}_{Loc}(\omega_L) \quad (3.22)$$

kde α^R je modifikovaná Ramanova polarizovatelnost a \mathbf{E}_{Loc} je lokální elektrické pole v místě molekuly analytu.

Ze vztahu (3.22) lze identifikovat dva rozdílné způsoby navýšení velikosti Ramanova rozptylu [202] a to

- změnou Ramanovy polarizovatelnosti α^R molekuly tzv. chemickým mechanismem zesílení,
- změnou lokálního elektrického pole \mathbf{E}_{Loc} , tzv. elektromagnetickým mechanismem zesílení.

Změnu polarizovatelnosti molekuly ve volném prostoru α_0^R na Ramanovu polarizovatelnost α^R lze modifikovat několika způsoby, např. změnou náboje mezi molekulou a metalickým povrchem [203], změnami elektronové hustoty molekuly pomocí slabé elektronové interakce nebo kovalentní interakcí mezi molekulou a senzorem. [204].

Mimo zmíněné způsoby existují i další možné způsoby změny polarizovatelnosti, ale všechny způsoby mají společné, že jsou silně závislé na specifické molekule analytu a její fyzikálně-chemické interakci se substrátem. Elektromagnetický mechanismus zesílení využitím lokálního elektrického pole \mathbf{E}_{Loc} nastává nehledě na druh molekuly analytu bez výjimek. Chemické zesílení se navíc pohybuje, mimo výjimečné případy rezonance přenosových nábojů, maximálně v řádu 10. V porovnání s elektromagnetickým mechanismem tak k celkovému procesu zesílení přispívá jen málo.

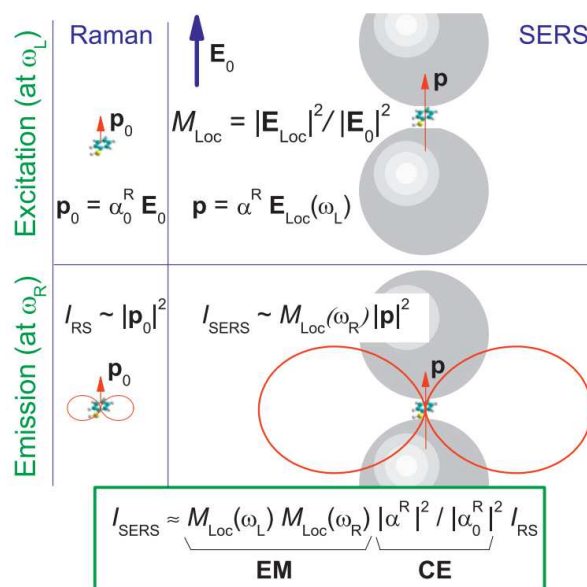
Zesílení Ramanovy odezvy na budící záření je závislé především na intenzitě lokalizovaného elektrického pole \mathbf{E}_{Loc} na pozici molekuly analytu. Toto zesílené el. pole je vytvořeno lokalizovaným povrchovým plazmon-polaritonem SPP na metalickém nanopovrchu (nanomřížce) nebo na metalických nanočásticích a lokalizovaným plazmonem LSP, viz kap. 3.2.2–3.2.4. Při splnění rezonančních podmínek pak může být výkonová intenzita vzniklého elektrického pole I_{SERS} pro SPP nebo LSP, případně jejich kombinace mnohonásobně větší než intenzita dopadajícího excitačního záření I_{RS} .

Výsledkem excitace Ramanova dipólu je tudíž zesílení přímo úměrné poměru (3.23)

$$\frac{|\mathbf{p}|^2}{|\mathbf{p}_0|^2} = \frac{|\mathbf{E}(\omega_L)|^2}{|\mathbf{E}_0(\omega_L)|^2} = M_{Loc}(\omega_L), \quad (3.23)$$

kde $M_{Loc}(\omega_L)$ je faktor zesílení intenzity lokálního elektrického pole excitovaného vnějším polem budícího záření s úhlovým kmitočtem ω_L . Toto zesílení dle (3.23) může dosahovat až 10^5 při splnění podmínek plazmonové rezonance. K dalšímu zesílení může docházet působením vybuzeného lokálního pole SPP na metalické vrstvě nebo LSP mezi

metalickými Ag nebo Au nanočásticemi, při vlastní emisi (rozptylu) na Ramanově dipólu. Toto přídatné zesílení je kvantifikováno faktorem zesílení lokálního pole $M_{Loc}(\omega_R)$ na posunuté vlnové délce Ramanova rozptylu ω_R . Schematické znázornění vzniku zesílení ze zjednodušeného modelu, kterého využívá povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) při využití nanočástic je zobrazeno na **Obr. 72**.



Obr. 72 Schematické znázornění vzniku zesílení M_{Loc} ze zjednodušeného modelu, kterého využívá povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) po využití nanočástic [184]

Levý sloupec na Obr. 73 zobrazuje proces normálního Ramanova rozptylu, kde je Ramanův dipólový moment \mathbf{p}_0 indukován dopadajícím excitačním elektrickým polem \mathbf{E}_0 (horní část) a vytváří Ramanovu emisi záření (rozptyl) na dipólu o intenzitě I_{RS} , která je úměrná kvadrátu dipólového momentu $|\mathbf{p}_0|^2$ (dolní část). Pravý sloupec zobrazuje vznik zesílení M_{Loc} excitací Ramanova dipólu v silném lokálním el. poli \mathbf{E}_{Loc} společně s modifikovanou polarizovatelností α^R , která zahrnuje jakýkoli možný chemický mechanismus zesílení. U metalických nanočástic pak emise z Ramanova dipólu (červeně) na Ramanově frekvenci ω_R následně těží z efektu prvotního zesílení, který lze optickou reciprocitou aproximovat pomocí $M_{Loc}(\omega_R)$ (vpravo dole). Celkovou zesílenou výkonovou intenzitu vzniklého elektro-optického pole uvedený na spodní straně obrázku lze považovat za produkt příspěvků elektromagnetického (EM) a chemického zesílení (CE), kde ω_L je frekvence laseru je poté možné definovat jako (3.24)

$$I_{SERS} = M_{Loc}(\omega_R) M_{Loc}(\omega_L) \frac{|\alpha^R(\omega_L, \omega_R)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2} I_{RS}. \quad (3.24)$$

I_{SERS} je výkonová intenzita vzniklého elektrického pole zesíleného pomocí SERS a I_{RS} intenzita dopadajícího excitačního záření nezesílené RS, $M_{Loc}(\omega_R)M_{Loc}(\omega_L)$ je lokální elektromagnetické zesílení při excitaci na ω_L a následné emisi na Ramanově vlnové délce ω_R , $\frac{|\alpha^R(\omega_L, \omega_R)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2}$ je poměr koeficientů změny Ramanovy polarizovatelnosti molekuly analytu způsobující chemické zesílení.

Emise RS je popsána pomocí výkonové intenzity dopadajícího excitačního záření nezesílené RS jako

$$\begin{aligned} I_{RS} &= \rho_v v_g = \frac{1}{2} |\mathbf{E}_0(\omega_L)| |\mathbf{D}_0(\omega_L)| \frac{c}{n_0} = \frac{1}{2} \frac{c}{n} \varepsilon |\mathbf{E}_0(\omega_L)|^2 \\ &= K |\mathbf{E}_0(\omega_L)|^2 = K \frac{|\mathbf{p}_0(\omega_L)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2} \end{aligned} \quad (3.25)$$

kde rychlost budícího záření v analytu je $v_g = c/n$, ρ_v je objemová hustota energie.

Emise SERS je popsána výkonové intenzita vzniklého elektrického pole zesíleného pomocí SERS jako

$$I_{SERS} = K_1 M_{Loc}(\omega_R) \frac{|\mathbf{p}(\omega_R)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2}, K_1 = \frac{1}{2} \frac{c \varepsilon_1}{n_1} \quad (3.26)$$

Po zanedbání poměru koeficientů polarizovatelnosti $\frac{|\alpha^R(\omega_L, \omega_R)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2}$ ze vztahu (3.24) přibližně platí vztah (3.27)

$$I_{SERS} \approx M_{Loc}(\omega_R) M_{Loc}(\omega_L) I_{RS}. \quad (3.27)$$

Celkové zesílení Ramanova signálu, jímž jsou SERS senzory mj. kvalitativně posuzovány je označováno jako faktor zesílení EF a z provedených úvah ho lze vyjádřit jako

$$EF_{EM} \approx M_{Loc}(\omega_L) M_{Loc}(\omega_R) \approx \frac{I_{SERS}}{I_{RS}}. \quad (3.28)$$

Vzhledem k provedené aproximaci, kde platí $M_{Loc} \propto |E|^2$ a zanedbání Ramanova posuvu (tzn. $\omega_R \approx \omega_L$) lze faktor zesílení určit přibližným vztahem (3.29) označovaným jako $|E|^4$ aproximace pro nulový Ramanův posuv a jež se v praxi ukázala pro odhad zesílení jako dostačující. Podrobné odvození faktoru zesílení EF pro SPP a LSP je uvedeno v příloze A.

$$EF_{EM} \approx \frac{|\mathbf{E}(\omega_L)|^4}{|\mathbf{E}_0(\omega_L)|^4}. \quad (3.29)$$

3.5 SERS senzor využívající SPP na pokovené optické mřížce

SERS senzor na pokovené optické mřížce je tvořen periodicky tvarovanou polymerovou vrstvou, na které je napařena metalická vrstvička Au nebo Ag s nanometrovou tloušťkou. Velkou důležitostí má homogenní mřížka s vysokou periodicitou, s kterou pak lze docílit plošnou uniformitu zesílení SERS signálu. Tato periodická struktura umožní zavést budící, světelnou energii do blízkosti povrchu, kde dojde k excitaci a šíření SPP. Následkem toho je zesílení rozloženo podél povrchu s prostorově modulovanou intenzitou na relativně velké ploše na rozdíl od „hot spotů“. Toto velkoplošné zesílení periodických pokovených mřížek umožňuje obejít jinak přísné požadavky na umístění molekul analytu do těsné blízkosti pozice „hot spotů“ LSP. Tímto způsobem tak lze potlačit jednu z největších nevýhod SERS senzorů, a to malou opakovatelnost zesílení jak v rámci jedné aktivní plochy senzoru, tak mezi jednotlivými senzory ze stejné série.

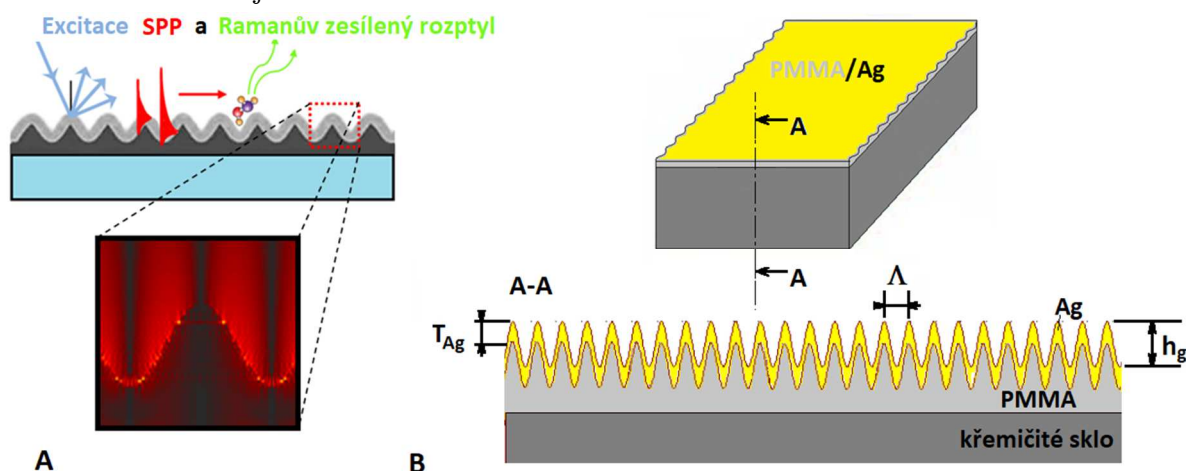
Standardizací SERS senzoru a metod odečítání lze v budoucnosti docílit rozšíření aplikovatelnosti SERS senzorů v praxi.

V této kapitole se autor zabývá návrhem topologie a optimalizací parametrů periodické struktury SERS senzoru, který pracuje s SPP na daných excitačních vlnových délkách. Tím dochází k uniformnímu zesílení spektrální odezvy Ramanova rozptylu. Optimalizací topologických parametrů (jako např. perioda mřížky, tloušťky metalických vrstev, promodulace mřížky) bylo dosaženo maximálního možného zesílení s ohledem na technologie výroby senzoru, který byl realizován ve spolupráci s VŠCHT Praha a SQS Vláknooptika a.s. Ve spolupráci s těmito pracovišti byla autorem zkoumána citlivost zesílení Ramanovy odezvy na externí environmentální a biochemické vlivy.

Navržená a realizovaná struktura následně byla použita pro další hierarchické a specializované typy SERS senzorů.

3.5.1 Návrh struktury SERS senzoru

Základní navržená periodická nanostruktura SERS senzoru a její princip postavený na aktivní excitaci SPP je zobrazen na Obr. 73.



Obr. 73 A) Princip excitace SPP dopadajícím zářením, jenž následně vede k zesílení Ramanova rozptylu analytu deponovanému na struktuře (světlé oblasti na detailu ukazují místa s nejvyšší intenzitou elektrického pole tzn. vznik SPP), B) model navržené struktury SERS senzoru pro uniformní vybuzení SPP, v řezu A-A jsou vyznačeny optimalizované parametry [p2]

Základní struktura senzoru se skládá ze substrátu ze skla, periodicky prostorově tvarované vrstvy polymeru PMMA popř. SU-8 a deponované tenké vrstvy kovu splňující požadavky na aktivní vybuzení SPP definované v kap 3.2.2. S ohledem na své nejvýhodnější vlastnosti byl jako výchozí materiál, na základě kap. 3.2.6, zvolen Ag a jako referenční analyt Rhodamine 6G (R6G).

Pro efektivní excitaci SPP na periodické struktuře je dle teorie představené v kap. 3.2.2 nutné přizpůsobit konstanty šíření dopadajícího záření a SPP, což lze provést vhodnou mřížkovou konstantou. Klíčovým parametrem je tedy perioda mřížky Λ , jež pro excitační vlnové délky Ramanovy spektroskopie 470 nm, 532 nm, 785 nm a pro okolní prostředí fluorescenčního barviva R6G, vody a vzduchu byla vypočítána dle (3.14). Barvivo R6G je v současné době využíváno jako vědecký standart pro kvantitativní porovnání EF_{EM} u jednotlivých SERS senzorových prvků. Pro porovnání byl proveden návrh také pro vzduch a vodu, v jejímž roztoku je většina biologických a chemických látek při analýze rozpouštěna a na SERS senzor nanášená. Analyt se může na senzoru nacházet např. ve formě nanosené vrstvy, roztoku, plynu nebo gelu. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 16. V tabulce jsou uvedeny vypočítané hodnoty konstanty šíření plazmonu $Re(\beta)$ a periody Ag mřížky Λ pro vybuzení SPP při excitační λ_{exc} pro okolní prostředí vzduchu, vody a R6G s aproximovanou střední hodnotou ϵ_D R6G převzatou z [207].

Tab. 16 Vypočítané hodnoty konstanty šíření, hloubky vniku do dielektrika a periody Ag mřížky pro vybuzení SPP při excitační vlnové délce λ_{exc} pro okolní vzduchu, vody a R6G; aproximovaná střední hodnota ϵ_D R6G převzata z [207]

λ_{exc} [nm]	ϵ_D [-]	ϵ'_M [-]	ϵ''_M [-]	$\text{Re}(\beta)$ [cm^{-1}]	L_D [nm]	Λ [nm]
470	1 (vzduch)	-6,4512	0,50201	1,454	204	432
532	1 (vzduch)	-9,6034	0,46214	1,248	276	504
785	1 (vzduch)	-25,996	0,92848	0,816	649	770
470	1,74 (voda)	-6,4512	0,50201	2,064	123	304
532	1,74 (voda)	-9,6034	0,46214	1,722	164	365
785	1,74 (voda)	-25,996	0,92848	1,093	378	575
470	2,2 (R6G)	-6,4512	0,50201	2,443	100	257
532	2,2 (R6G)	-9,6034	0,46214	1,995	132	314
785	2,2 (R6G)	-25,996	0,92848	1,241	302	506

3.5.2 Modelování, simulace a optimalizace SERS senzoru

K určení optimálních parametrů (mřížkové konstanty Λ , tloušťky metalické vrstvy T_{Ag} a amplitudy mřížky h) prostřednictvím simulací pro SERS sensorovou strukturu SPP byl využit programový balíček DiffractMOD od RSoft. Tento program využívá semi-numerickou rigorózní metodu vázaných vln (Rigorous Coupled Wave Analysis, RCWA) [205] doplněnou o vidovou transmisní metodu (Modal Transmission Line, MTL). RCWA popisuje elektromagnetická pole jako součet vázaných vln, zatímco MTL [206] doplňuje popis o jednotlivé vidy podílející se na výsledném elmag. poli. Periodické změny permitivity jsou reprezentovány pomocí Fourierových harmonických funkcí a každá vázaná vlna je následně vyjádřena touto soustavou harmonických funkcí.

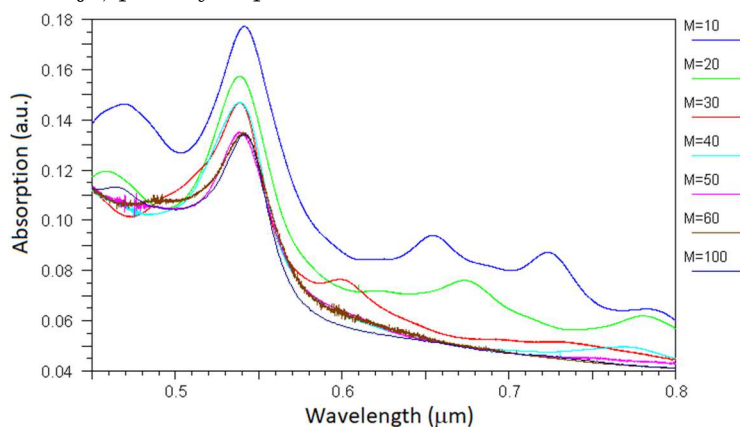
To umožňuje řešit plně vektorové Maxwellovy rovnice ve Fourierově prostoru, přičemž prostorové rozložení pole je odvozeno od prostorového rozložení Fourierových harmonických funkcí. Metoda umožňuje stanovit difrakční účinnost, transmisi, absorpci a reflexi periodické struktury pro simulovaný objekt.

Výhodou komplementární MTL metody je systematictější postup pro řešení složitých geometrií, zejména těch, které zahrnují dobré elektrické vodiče, jako je zlato nebo stříbro. Další výhodou metody MTL je, že eliminuje možné problémy se stabilitou, s nimiž se lze setkat v jiných numerických metodách, jako je kupř. metoda matic přenosu TMM (transfer matrix method).

Využitý simulační program volí minimální počet harmonických ve Fourierově prostoru pro popis výsledného elektromagnetického pole. Aby bylo možné získat věrohodné a přesné simulační výstupy, musí být stanoven dostatečný počet harmonických funkcí, avšak zbytečně vysoká hodnota vede k významnému prodloužení doby výpočtu bez dalšího zvýšení přesnosti modelu.

Jako první krok byla tedy provedena konvergenční studie počtu harmonických, nutných pro přesnou simulaci a následné porovnání se simulovanými absorpčními spektry sensorových struktur SERS, reprezentující vznik SPP.

Výsledky konvergenční studie jsou zobrazeny na **Obr. 74**, kde lze pozorovat postupné limitní zpřesňování výsledů simulací absorpčních spekter v závislosti na počtu harmonických funkcí Fourierova rozvoje, použitých pro simulaci.

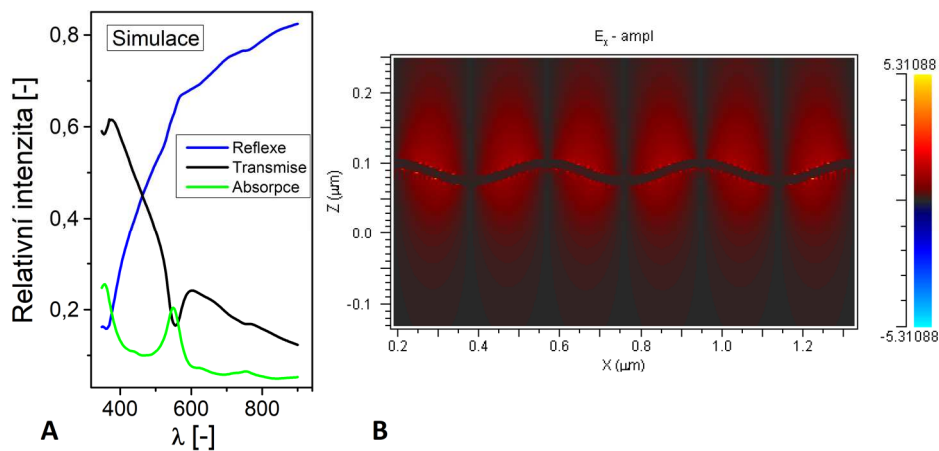


Obr. 74 Konvergenční studie absorpčního spektra periodické struktury, excitace plazmonu je reprezentována náhlým zvýšením absorpce, kde parametrem je počet harmonických funkcí [p10]

Závěrem provedené studie je, že k získání dat s vysokou přesností (chyba stanovení hodnoty absorpce a vlnové délky pod 1 %) při přiměřené době výpočetního času a prostředků postačí 70 harmonických.

Vybuzení SPP excitačním zářením o definované vlnové délce je indikováno náhlým vzestupem absorpce struktury. Typický výstup simulace spektrální absorpce, transmise a reflexe optimalizované periodické struktury pro $\lambda_{exc} = 532$ nm je uveden na **Obr. 75A**. Z grafu je patrné, že energie excitačního záření o vlnové délce $\lambda_{exc} = 532$ nm je navázána do SPP, reprezentované náhlým poklesem transmise a současným nárůstem absorpce (tzn. energie transmise je navázána do SPP) při neměnné reflexi a dodržení zákona zachování energie.

Excitace SPP je dále potvrzena simulačním výstupem rozložení amplitudy elektrické intenzity E_x v průřezu struktury znázorněné na **Obr. 75B**.

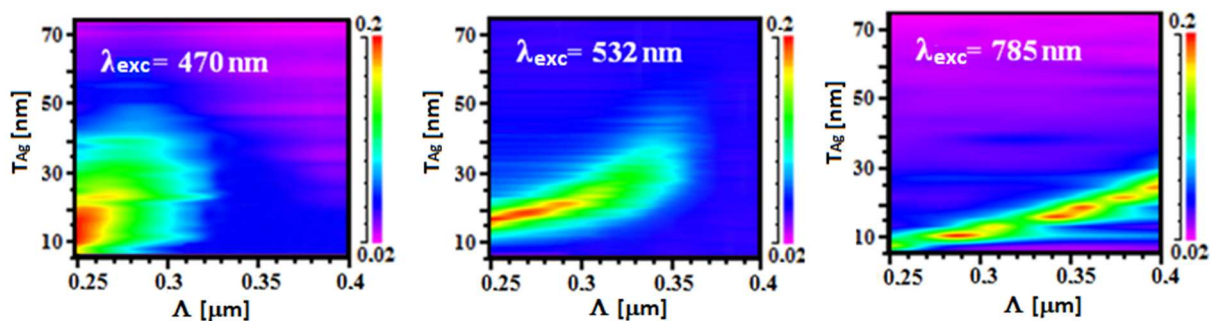


Obr. 75 A) Typický průběh simulované spektrální absorpce, transmise a reflexe periodické struktury optimalizované pro vybuzení SPP na vlnové délce $\lambda_{exc} = 532$ nm, B) rozložení amplitudy intenzity elektrického pole E_x pro SPP periodické struktury [p2]

Z obrázku je patrný vznik jednotlivých SPP evanescentního charakteru (světlá místa) na pokovené polymerní periodické struktuře. SPP vznikají na obě strany rozhraní kov/dielektrikum, které je znázorněno tmavým periodickým proužkem ve středu obrázku značící kov. A to jak do vrstvy analytu R6G v dolní části obrázku s přibližnou hloubkou vniku do analytu R6G $L_D \approx 150 \mu\text{m}$, tak do vrstvy polymeru PMMA v horní části obrázku a PMMA $L_D \approx 200 \mu\text{m}$, což je v souladu s návrhovými analytickými výpočty v **Tab. 16**.

Intenzita excitace SPP hodnocená relativní mírou absorpce a excitační vlnová délka λ_{exc} je přímo určena a závislá na tloušťce vrstvy Ag a mřížkové periody Λ . Byly tedy numericky hledány oblasti s maximální relativní absorpcí pro stanovení optimální velikosti těchto parametrů na excitačních vlnových délkách Ramanovy spektroskopie $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$, 532 nm a 785 nm . Hloubka promodulace polymerové mřížky byla nastavena na maximálně možnou hodnotu $h_g = 50 \text{ nm}$ danou technologickým omezením realizace periodických polymerových struktur holografickou metodou a tvarování excimerovým laserem.

Výsledky optimalizace jsou shrnuty ve formě dvourozměrných grafů, viz **Obr. 76**. Účinnost excitace SPP je vyjádřena parametrem relativní absorpce pro předběžný návrh, kde výsledky simulace jsou uvedeny v **Tab. 17** pro rozsahy mřížkových period $\Lambda = 250\text{--}400 \text{ nm}$ a tloušťky Ag vrstev $T_{Ag} = 5\text{--}70 \text{ nm}$.



Obr. 76 Optimalizace mřížkové periody Λ a tloušťky Ag vrstvy T_{Ag} pro excitační vlnové délky $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$, 532 nm , 785 nm , maximalizací parametru absorpce (červené oblasti), které značí nejintenzivnější excitaci SPP [p2]

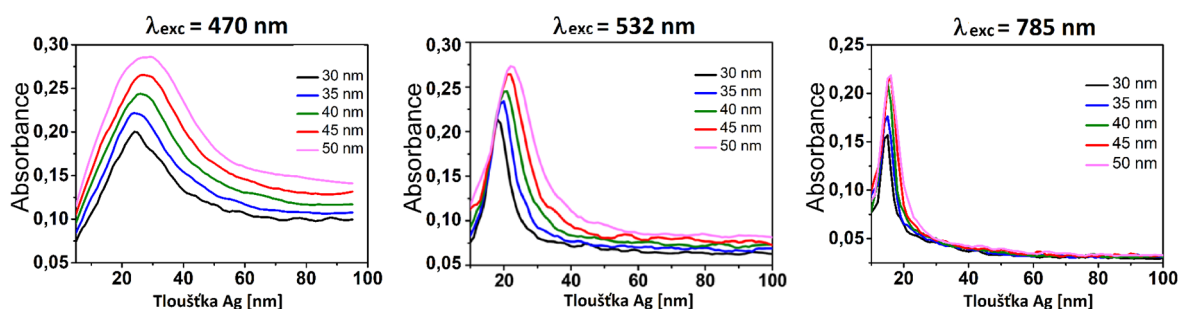
Ze simulovaných závislostí, viz **Obr. 76**, lze usoudit, že poloha absorpčního maxima, související s vybuzením SPP, je závislé jak na periodě mřížky Λ , tak i na tloušťce T_{Ag} metalické vrstvy. Je zřejmé že, pro vybuzení absorpčního maxima existuje určitý optimální rozsah mřížkových konstant a na této volbě závislý rozsah optimálních tlouštěk metalické vrstvy, jejichž optimální hodnoty se zvyšují se zvětšováním vlnové délky. Pro vlnovou délku 785 nm vzniká dokonce více optimálních oblastí. Aby tedy bylo dosaženo, co možná nejsilnější excitace SPP musí optimalizace periodické struktury zahrnovat jak optimalizaci mřížkové periody Λ připravené mřížky, tak tloušťky metalické Ag vrstvy T_{Ag} . Účinné buzení SPP v závislosti na tloušťce vrstvy Ag a je doprovázeno souhrou jevů, jako absorpce, transmise a reflexe vznikajících na této vrstvě.

Z výsledků vyplývá, že existuje optimální rozmezí tloušťky vrstvy Ag, kdy dochází k tolerovatelné transmisi a reflexi na vrstvě a současně platí, že pravděpodobnost absorpce fotonu ve vrstvě v podobě excitace SPP je dostatečně vysoká. Pokud je vrstva Ag tenká absorpce fotonu je méně pravděpodobná kvůli malé interakční vzdálenosti. Naopak, pokud je vrstva příliš silná, dominantním jevem se stává reflexe. Lze konstatovat, že optimální periody a odpovídající tloušťky Ag metalické periodické struktury se pro aktivní vybuzení SPP pro jednotlivé excitační vlnové délky v modelu pohybují v rozmezí shrnutém v **Tab. 17**.

Tab. 17 Vypočítané a simulací optimalizované parametry mřížky Λ a T_{Ag} pro efektivní vybuzení SPP

Parametr	$\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$
Λ [nm]	250–260	250–290	340–360
T_{Ag} [nm]	10–20	15–20	15–20

V rámci výzkumu byla provedena studie vlivu a následná optimalizace mřížkové promodulace vrstvy h_g na tloušťce vrstvy T_{Ag} , viz **Obr. 77**, z níž vyplývá, že růst účinnosti navázání excitačního záření do mřížky a následné zvýšení intenzity excitace SPP je přímo úměrné promodulování mřížky, přičemž je pro maximální vybuzení SPP je nutné provést v návrhu korekci T_{Ag} , protože absorpční maximum se s rostoucím promodulováním h_g posouvá směrem k vyšším hodnotám.

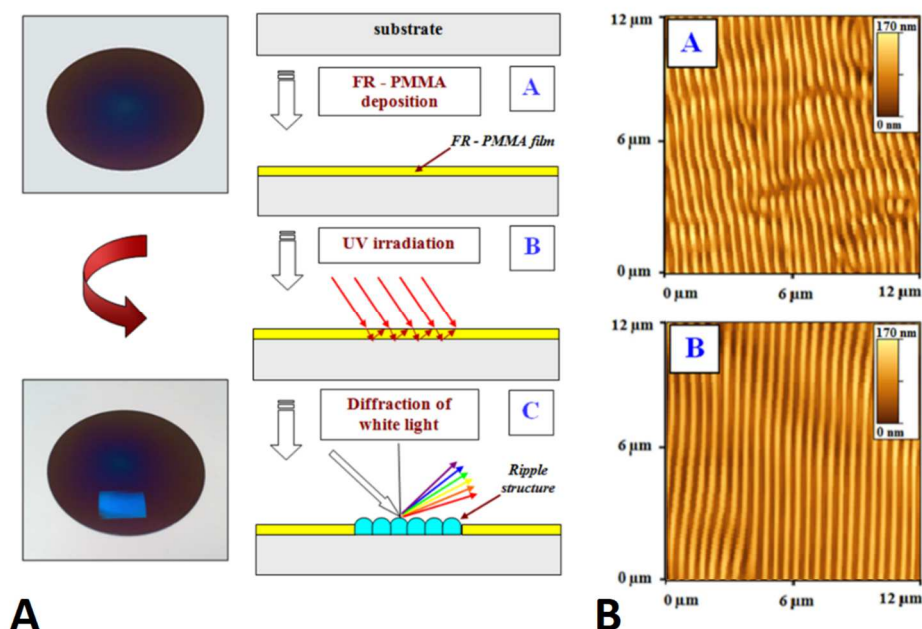


Obr. 77 Závislost absorpce SPP na tloušťce Ag vrstvy T_{Ag} s při promodulování mřížky $h_g = 30\text{--}50 \text{ nm}$ Λ pro excitační vlnové délky $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$, 532 nm , 785 nm [p2]

3.5.3 Realizace periodické optické mřížky reflexní interferenční metodou pro SERS senzor

Hodnoty mřížkových period vzešlých z návrhu a simulací dosahovaly nanometrových hodnot v rozsahu $\Lambda = 250\text{--}360$ nm. Tyto relativně malé hodnoty Λ spolu s potřebou sériové výroby vzorků, vyšší výtěžnosti a minimalizace procesního času výroby jednotlivých struktur v rámci řešení projektů [g4]–[g6] vyloučili využití technologie DLW, použité v realizaci PWBG. V rámci řešení projektu [g4] tak došlo na spolupracujícím pracovišti VŠCHT [207], [209] k vývoji metody zápisu periodických struktur založenou na modifikaci polymerních vrstev laserovým svazkem následnou interferencí ve vrstvě. Jedná se o metodu založenou na holografickém principu, uvedenou v kap 2.1.9, s tím rozdílem, že jako odrazná plocha pro vznik interferenčních maxim vytvářejících budoucí mřížku slouží vlastní substrát, na kterém je polymerní vrstva deponována. Vlastní mechanismus vytvoření periodické struktury je přičítán redistribuci hmoty nataveného polymeru, spojené s ablací, tedy odpaření materiálu, jelikož při pokusech byl vždy pozorován úbytek hmoty.

Postup vytváření nanometrových mřížek [208] je znázorněn na **Obr. 78A**. Jako zdroj záření je použit excimerový KrF laser, emitující záření na vlnové délce 248 nm, jehož výstup je lineárně polarizován. Na skleněný substrát je metodou rotačního lití nanasena vrstva PMMA ($M_w = 1500K$) s objemovou dotací barviva Fast Red ITR v poměru 7 obj. % PMMA a 2,8 obj. % Fast Red ITR (**Obr. 78AA**), pro zvýšení absorpce PMMA na vlnové délce 248 nm použitého KrF laseru.



Obr. 78 A) Postup vytváření mřížek v PMMA interferencí záření KrF laseru ve vrstvě polymeru, B) AFM snímky zhotovených mřížek na a) nedokonalém, b) upraveném substrátu [208]

Následným osvitem dochází k interferenci mezi dopadajícím zářením a zářením odraženým od substrátu za vzniku interferenčního obrazce uvnitř polymerní vrstvy (**Obr. 78AB**), který definuje tvar budoucí struktury. Prostorově modulovaná struktura vzniká v závislosti na změně úhlu dopadu laserového svazku, počtu pulzů a absorbované energii dané objemovou dotací barviva v PMMA. Lze tak spojitě měnit periodicitu a amplitudu navržených periodických struktur (**Obr. 78AC**), přičemž volba polymeru, kvalita povrchu a vlastnosti substrátu významně ovlivňují kvalitu vytvářených struktur interferencí [209]. V případě epoxidového polymeru SU-8 byl tvarován polymer přímo bez povrchové dotace. **Obr. 78BA** ilustruje AFM snímek realizované mřížky na nedokonalém (nedostatečně homogenním a čistém) povrchu substrátu skla, **Obr. 78BB** upravený substrát, např. atomárně rovný Si/SiO₂ s nanosenou homogenizující vrstvou Ti.

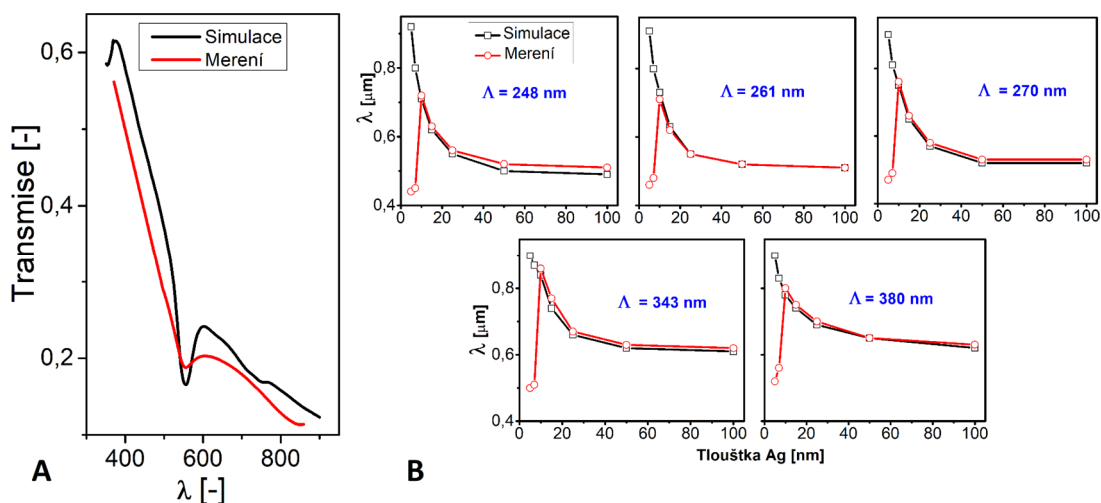
Vzorky byly ozařovány KrF excimerovým laserem Lambda Physik Compex Pro 50, laserovými pulsy ($t = 40$ ns, $\lambda = 248$ nm) o opakovací frekvenci 10 Hz s lineárně polarizovaným světelným svazkem a plochou osvitou 5×10 mm². Vrstvy PMMA byly vystaveny záření o četnosti pulzů 50–180 pulzů za sekundu s energií v pulsu 12 mJ·cm⁻², jež vedlo k vytvoření periodických struktur s periodou v závislosti na úhlu dopadu záření.

Experimentálně byla stanovena hodnota maximální promodulace $h_g = 50$ nm, při které nedochází k poruše periodicity optické mřížky. Epoxypolymer SU-8 byl ozařován 3500 pulsy za sekundu s energií v pulsu od 9 mJ·cm⁻² [208]. Ag vrstvy byly nanoseny metodou vakuového napařování (DC Ar plazma, plyn o čistotě 99.995%, tlaku 4 Pa, výboj 7.5 W, napařovací čas 5–180 s)

Pro účely ověření teoretického návrhu a simulačního modelu bylo pro následnou charakterizaci vlivu nepříznivého a měnícího se okolního prostředí (T , RH), biologické dlouhodobé testy a statistické vyhodnocení zesílení v rámci jednoho a více senzorů vyrobeny série periodických struktur o mřížkových periodách $\Lambda = 248$; 260; 270; 343 a 380 nm, tloušťek vrstev Ag $T_{Ag} = 5$; 7; 10; 15; 25; 50 a 100 nm s maximální amplitudou modulace mřížky $h_g = 50$ nm.

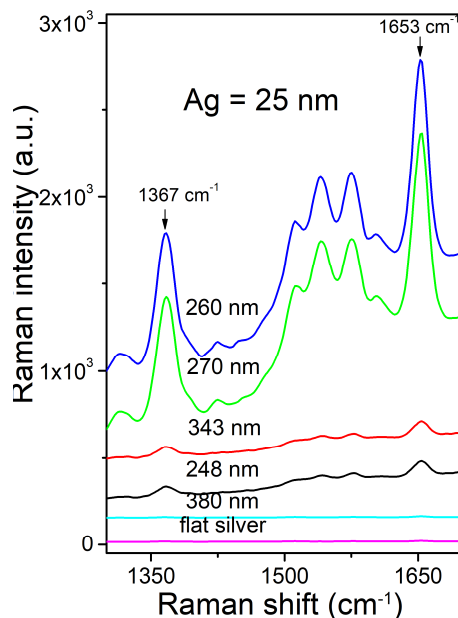
3.5.4 Charakterizace SPP a faktoru EF SERS senzoru

Vyrobené struktury SERS byly spektrálně analyzovány z pohledu účinného vybuzení SPP projevující zvýšením absorpce na dané vlnové délce. Typický výstup z měření transmise optimalizované mřížky o periodě $\Lambda = 248$ nm je zobrazen na **Obr. 79A**. Patrný pokles transmise reprezentující nárůst absorpce excitací SPP na cílené vlnové délce excitace $\lambda = 532$ nm je ve shodě se simulovaným průběhem navrženého modelu. Toto porovnání měření a modelu bylo následně provedeno pro všechny realizované kombinace period mřížky a tloušťek vrstev Ag, přičemž jako sledovaný parametr byla zvolena vlnová délka, při které k vybuzení SPP dochází. Toto porovnání je zobrazeno na **Obr. 79B** a lze z něj konstatovat, že precizovaný model vzešlý z analytických výpočtů je ve shodě s realizovanými vzorky všech period pro tloušťky vrstev $T_{Ag} = 10\text{--}100$ nm. Z měření dále vyplývá skutečnost, že pro $T_{Ag} < 10$ nm se již model a měření rozchází. To lze vysvětlit nedokonalým napařováním vrstvy stříbra na PMMA mřížku tzn. pro stříbrné vrstvy o napařených tloušťkách $T_{Ag} = 5$ nm $T_{Ag} = 7$ nm již vrstvy netvoří souvislou vrstvu a pozice absorpce SPP je určena lokálními rezonancí LSP jednotlivých ostrůvků Ag.



Obr. 79 A) Porovnání vypočítané a měřené transmise mřížky optimalizované pro SPP excitaci při $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm ($\Lambda = 248$ nm, $T_{Ag} = 25$ nm, $h_g = 50$ nm) B) porovnání vypočítaných a změřených vlnových pozic píku absorpce SPP pro periody mřížky $\Lambda = 248\text{--}380$ nm a konstantní $h_g = 50$ nm [p2]

Excitace SPP úzce souvisí s účinnou vazbou světelné energie do SPP šířících se podél mřížkové struktury, zesílení lokálního el. pole je strůjcem následného zesílení SERS senzoru. Ukázka spektra Ramanova rozptylu, pro excitační vlnovou délku $\lambda_{exc} = 532$ nm, vyrobených periodických struktur a rovného povrchu s naneseným barvivem R6G pro charakterizaci SERS senzoru a faktoru zesílení EF jsou uvedena na **Obr. 80**.



Obr. 80 Měřená spektra Ramanova rozptylu R6G analytu pro mřížky s různými periodami, promodulováním $h_g = 50$ nm, pokrytá vrstvou Ag o tloušťce $T_{Ag} = 25$ nm a excitovaná $\lambda_{exc} = 532$ nm. Optimální perioda je $\Lambda = 260$ nm, která účinně vybudí SPP a zesílí Ramanův rozptyl [p2]

Typické píky analytu R6G jsou dobře viditelné na vlnočtu 1653 cm^{-1} a 1367 cm^{-1} . Z grafu je zřejmé, že intenzity jednotlivých píku jsou ovlivněny parametry aktivního SERS senzoru a užitečný RS signál roste s tím, jak se perioda mřížky přibližuje optimálním parametrům pro efektivní excitaci SPP. Pro výpočet zesílení SERS byl použit parametr EF , který byl vypočten na základě vztahu (3.30) vyhodnocení poměru spektrálního maxima k úrovni pasivního referenčního senzoru SERS na totožném vlnočtu (jako referenční byl použit plochý křemíkový substrát).

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_{RS}/N_{RS}}. \quad (3.30)$$

kde I_{SERS} je povrchem zesílená intenzita Ramanova rozptylu analytu, I_{RS} je referenční intenzita nezesíleného Ramanova rozptylu analytu na referenčním substrátu, N_{SERS} je počet molekul analytu na povrchu senzoru SERS a N_{RS} je počet molekul analytu na referenčním plochém substrátu. Depozicí stejného množství analytu o totožné koncentraci, lze vztah (3.30) zjednodušit pouze na poměr intenzit Ramanova rozptylu (3.28).

Měření Ramanových spekter SERS bylo provedeno v kooperaci se skupinou VŠCHT ÚPL na jejím pracovišti pomocí Ramanových spektrometrů Nicolet Omega XR Raman spectrometer (Thermo Scientific, Francie, $P_{opt} = 15\text{mW}$, $\lambda_{exc} = 470\text{ nm}$), Advantage NIR Raman spectrometer (DeltaNu, USA, $P_{opt} = 60\text{ mW}$ $\lambda_{exc} = 532, 630\text{ nm}$) a Dimension-P1 Raman spectrometer (Lambda Solutions, Inc., USA, $P_{opt} = 2.2\text{ mW}$, $\lambda_{exc} = 785\text{ nm}$). Spektrální závislosti byly měřeny vždy $10\times$ s časovou akumulací 30 sekund. Výsledky měření jsou shrnuty v **Tab. 18**.

Z porovnání měřených hodnot EF , jejich závislosti na topologických parametrech mřížky s vypočítanými a simulovanými hodnotami a oblastmi účinné excitace SPP lze nalézt přímou shodu, tzn. k největšímu zesílení SERS dochází právě tam, kde je SPP nejintenzivněji vybudzen a to v souladu se sestaveným numerickým modelem, na jehož základě byly senzory vyrobeny. Pro srovnání byl do tabulky přidán SERS EF plochého stříbrného substrátu s příslušnou tloušťkou. Maximální hodnoty EF jsou vyznačeny tučně.

V případě, kdy SPP není účinně excitován, je hodnota stejného řádu jako na plochem substrátu. SERS efekt lze v těchto případech připsat místnímu zesílení elektrického pole způsobené náhodnou poruchou v homogenitě vrstvy Ag a případně náhodně navázaného záření do polymerové vrstvy.

Tab. 18 Změřený faktor EF vyrobených struktur různých mřížkových period a tlouštěk metalické Ag vrstvy [p2]

EF		Tloušťka Ag vrstvy T_{Ag} [nm]						
λ_{exc} [nm]	Λ [nm]	5	7	10	15	25	50	100
470	0 (rovný povrch)	101	140	170	190	180	102	41
	248	1902	2743	3836	8851	3509	1402	17
	260	1319	1361	1902	5627	2977	1235	15
	270	2262	1223	381	1026	1811	549	16
	343	1654	1432	189	79	55	68	22
	380	1411	1322	44	23	11	14	27
532	0 (rovný povrch)	5	11	12	14	27	25	22
	248	4	8	19	15780	1157	71	61
	260	12	23	510	14780	11800	70	34
	270	41	105	316	10518	9161	107	
	343	14	18	150	440	2180	315	17
	380	12	16	19	17	11	14	12
785	0 (rovný povrch)	4	5	4	9	15	9	7
	248	9	143	960	74	59	5	5
	260	5	328	1150	230	80	17	12
	270	4	300	1170	325	95	18	9
	343	7	560	3490	16400	1105	28	16
	380	12	240	600	2154	723	18	12

3.5.5 Charakterizace SERS senzoru z hlediska opakovatelnosti

Opakovatelnost SERS spektrální odezvy byla zkontrolována na vzorcích senzorů o různých periodách mřížek. Vzorky s nejlepší odezvou byly testovány z hlediska jejich životností a homogenity signálu. Jako analyt bylo použito barvivo R6G, deponované metodou rotačního lití a byl vyhodnocen faktor EF jeho charakteristického píku na vlnočtech 608, 1367 a 1653 cm^{-1} . Pro testování bylo připraveno 10 sad vzorků, kde každá sada obsahovala pět vzorků o periodách mřížek $\Lambda = 248; 260; 270; 343$ a 380 nm. Na každém SERS senzoru proběhlo měření spektrální odezvy SERS, jenž byla vždy měřena v sedmi náhodných místech na aktivní ploše SERS senzoru. V případě vzorků s mřížkovou periodou $\Lambda = 260, 270$ a 343 nm rozdíly v signálu nepřesahují 10 % maximální hodnoty odezvy SERS senzoru a to jak v rámci jednoho tak více vzorků. Mírně horší výsledky byly získány u mřížek s periodami $\Lambda = 248$ a 380 nm. V tomto případě se odezva SERS senzoru mezi jednotlivými vzorky odchyľuje až o 20 % od průměrné hodnoty všech vzorků dané mřížkové peridy. V rámci jednoho vzorku hodnota faktoru EF ale nepřesahuje odchylky 10 % od maximální hodnoty.

Výsledky statistiky vyhodnocení faktoru zesílení EF v závislosti na prostorovou lokalizaci místa měření na aktivní ploše SERS senzoru a mezi senzory, jenž bylo provedeno v rámci řešení grantového projektu TAČR [g4], jsou uvedeny v příloze B. Dosažené výsledky lze považovat za uspokojující.

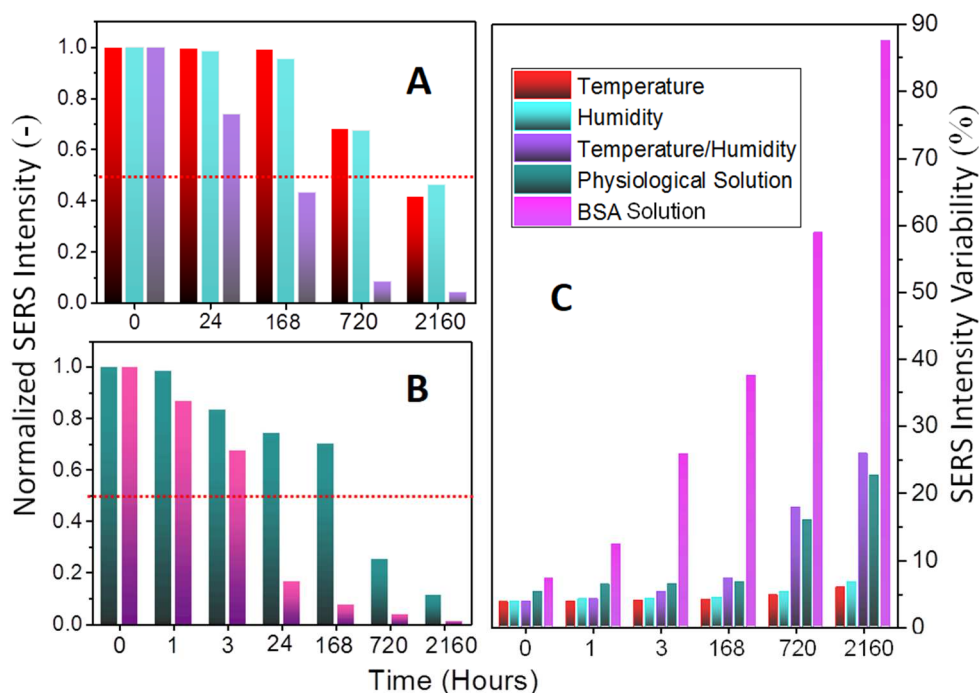
Testování vlivu nepříznivého okolního prostředí a biologického působení na velikosti a opakovatelnost zesílení SERS senzoru

Vyrobené SERS senzory byly v rámci charakterizace stability vlastností podrobeny krátkodobým a dlouhodobým zkouškám z hlediska působení nepříznivého okolního prostředí a také dopadu biologického působení na degradaci a funkčnost senzorů v čase. V rámci pokračujícího výzkumu bylo z důvodu zvýšení odolnosti senzorů přistoupeno k záměně polymeru PMMA v původním návrhu za odolnější epoxypolymer SU-8 při dodržení původního topologického návrhu a výrobních postupů. Na základě měření Ramanových spekter realizovaných senzorů s polymerem SU-8, lze konstatovat, že amplituda typického píku Ramanových spekter analytu R6G 1362 cm^{-1} se neliší o více než 5% od původního návrhu s polymerem PMMA a model je tedy platný. V případě vlivu okolního prostředí byly vzorky podrobeny změnám teploty a vlhkosti za těchto podmínek:

- cyklická změna teploty v rozsahu $T_t = 10\text{--}50$ °C při konstantní vlhkosti $RH = 70$ %,
- cyklická změna vlhkosti $RH = 20\text{--}70$ % při konstantní $T_t = 25$ °C,
- cyklické změny jak teploty v rozsahu $T_t = 10\text{--}50$ °C tak vlhkosti $RH = 50\text{--}70$ %.

V rámci výzkumu bylo provedeno testování v klimatické zkušební komoře VÖTSCH VC³7018 v prostorách společnosti SQS vláknová optika a.s., přičemž senzory byly ve všech případech umístěny v komoře bez jakékoli ochrany, tak aby teplota a vlhkost mohly na vzorky dostatečně působit. Trvání jednoho cyklu změny teploty T_t a vlhkosti RH bylo 200 minut, přičemž doba setrvání na krajních hodnotách byla vždy po dobu 60 minut. Rychlost následné změny parametrů v cyklu byla nastavena s rychlostí 1 °C popř. 1 %RH za minutu. Po definované době ($t = 1, 3, 24, 168, 720$ a 2160 hodin) byla část vzorků (nejméně šest kusů) vyjmuta z klimatické komory a charakterizována pro stanovení dopadu prostředí na vlastnosti povrchu vzorku a jeho faktor zesílení EF SERS senzoru.

V případě charakterizace biologického a chemického působení byly vzorky testovány na VŠCHT ÚPL. SERS senzory vystaveny simulovanému biochemickému a biologickému působení. Z toho důvodu byl zvolen fyziologickým roztok (0,9% NaCl, destilovaná voda) a roztok hovězího sérového albuminu (BSA, 3 M, fosfátový pufrový roztok, pH 7,4), jenž patří mezi základní proteiny při biochemické analýze. Doba vystavení a průběžného vyjímání vzorků byla stejná jako v případě testů okolního prostředí. Průběh testování a výsledky krátkodobého a dlouhodobého vlivu na stabilitu a opakovatelnost SERS zesílení byly autorem disertační práce prezentovány v impaktované publikaci [p7]. Shrnutí testování je prezentováno na Obr. 81.



Obr. 81 Analýza výsledků měření SERS intenzity charakteristického spektrálního píku R6G analytu 608 cm^{-1} a statistické variability SU-8/Ag mřížek v čase:
 A) dopad vlhkosti a teploty okolního prostředí B) dopad biochemického působení;
 C) rozbor opakovatelnosti SERS intenzity pro senzory vystavené teplotě, vlhkosti a biochemickému působení v čase [p7]

Z analýzy výsledků vyplývá, že oddělené vystavení změn teploty nebo vlhkosti (**Obr. 81A**) nemá prvních 168 h významný vliv na intenzitu zesílení faktoru EF v rámci jednoho vzorku, po uplynutí této doby dochází k poklesu zesílení až pod 50% po 2160 h. Avšak společné působení změn teplot a vlhkosti zapříčiňuje pokles intenzity na 70% své původní hodnoty již po 24h a dále klesá až na 10% po 2160 h.

V případě opakovatelnosti zesílení SERS signálu v rámci sady vzorků (**Obr. 81C**) nemá oddělené působení teploty a vlhkosti výrazný vliv na změny faktoru EF , které se pohybují maximálně do 6 % u jednotlivých vzorků série při dlouhodobém testu 2160 h. Kombinace teplotních a vlhkostních cyklů však vede ke snížení konvergence EF jednotlivých vzorků v rámci série a tento efekt je patrný zejména po 720 h. Nižší opakovatelnost lze přičíst narušení tenké Ag vrstvy, jehož následkem je narušení homogenní distribuce intenzity SPP u SERS senzorů.

Biologické působení v čase mělo, dle výsledků zobrazených na **Obr. 81B**, větší dopad na zesílení SERS senzoru než fyzikální změny. Po namáčení substrátů ve fyziologickém roztoku, je dostatečná opakovatelnost zachována i po 720 h. V tomto případě působení chloridu stříbrného snižuje účinnost zesílení SERS senzoru téměř rovnoměrně na celé aktivní ploše senzoru.

Jak bylo očekáváno, viditelnější pokles zesílení EF SERS senzoru byl pozorován v případě substrátů vystavených roztoku BSA. Již 3h působení má za následek pokles měřených hodnot na 70% měřené SERS intenzity v rámci jednoho senzoru. Prodloužení doby působení na 24 h má za následek výraznou degradaci senzoru a razantní pokles měřených hodnot na 15% měřené SERS intenzity. Delší doba vystavení již vede k poklesu měřených hodnot pod 10 % a senzor přestává plnit svoji funkci.

Stejně tak je razantní pokles opakovatelnosti faktoru zesílení EF mezi senzory, viz **Obr. 81C**, kde již po 3 h vystavení působení BSA roztoku způsobuje 25 % variaci v získaných SERS intenzitách, s časem tato nejistota narůstá, po 168h dosahuje 35 % a po 2160h se již nejistota mění téměř v jistotu. Zjevně výrazné narušení souvislé vrstvy Ag působením BSA a následná tvorba Ag shluků s nehomogenním rozdělením LSP „hot spotů“ vede ke ztrátě spolehlivosti a opakovatelnosti zesílení SERS senzorů.

3.5.6 Shrnutí a diskuze

Výzkum prezentovaný v této kapitole popisuje návrh základní struktury SERS senzoru pro zesílení Ramanova rozptylu využitím aktivní excitace SPP. Na základě výběru vhodných materiálů SERS senzoru byla navržena mřížková perioda v rozsahu $\Lambda = 257\text{--}506$ nm s konstantami šíření $\text{Re}(\beta) = 1,241\text{--}2,443$ cm⁻¹ SERS senzoru pro efektivní excitaci SPP s hloubkou vniku do analytu R6G $L_D = 100\text{--}300$ nm na periodické Ag struktuře.

Následně byl vytvořen numerický model pro optimalizaci tloušťky metalické vrstvy Ag a mřížkové periody metodou RCWA implementované v programovém balíčku GratingMOD. V rámci optimalizace šlo o upřesnění hodnoty mřížkové konstanty a stanovení tloušťky metalické vrstvy pro maximální vybuzení SPP na definovaných vlnovkových délkách používaných v Ramanově spektroskopii tj. $\lambda_{exc} = 470$ nm, 532 nm a 785 nm. V rámci modelování byly optimalizovány hodnoty mřížkové konstanty $\Lambda = 250\text{--}360$ nm a odvozeny tloušťky metalické vrstvy $T_{Ag} = 10\text{--}20$ nm.

Na základě návrhu byly na spolupracujícím pracovišti VŠCHT ÚPL vytvořeny navržené periodické struktury SERS senzorů v různých kombinacích topologických parametrů ($\Lambda = 248; 260; 270; 343, 380$ nm, $T_{Ag} = 5, 7, 10, 15, 25, 50, 100$ nm, $h_g = 30, 35, 40, 45, 50$ nm) pro definitivní precizování parametrů modelu a následné testy struktur. K realizaci byla použita vyvinutá metoda zápisu periodických struktur laserovou interferenční holografií do vrstvy polymeru z na VŠCHT. Vyrobené senzory byly z hlediska absorpce, vlnové polohy a účinnosti excitace SPP autorem vyhodnoceny na pracovišti ČVUT FEL. Rozborem výsledků charakterizace lze konstatovat dobrou shodu mezi precizovaným návrhem, resp. modelem a daty získanými měřeními. Malé odchylky lze zdůvodnit rozdíly v idealizovaném modelu a realizovaných struktur jako např. odhadem středních hodnot indexů lomu analytu použitých při návrhu, nehomogenitou a neuniformitou realizovaných periodických struktur, tlouštěk vrstev apod.

Bylo také zjištěno, že SERS senzor s tloušťkami Ag vrstev pod 10 nm již nelze modelovat metodou RCWA z důvodu nehomogenity realizované metalické vrstvy způsobeným nedokonalým napařováním vrstvy stříbra na PMMA mřížku. Ag vrstvy o napařených tloušťkách $T_{Ag} = 5$ nm $T_{Ag} = 7$ nm již vrstvy netvoří souvislou vrstvu a pozice absorpce SPP je určena lokální rezonancí LSP jednotlivých ostrůvků Ag, které vzhledem k rozměrům nemůže semi-analytická metoda RCWA postihnout a ani ji nelze předvídat.

Dobrá shoda numerického modelu s experimentem byla potvrzena měřeními intenzit Ramanových spekter SERS senzorů vyrobených na VŠCHT ÚPL a následným vyhodnocením faktoru EF pro charakteristickou vlnovou délku barviva R6G v závislosti na topologických konstantách, jejichž optimální realizované hodnoty jsou v dobré shodě s modelem. Pro SERS senzor byla stanoveny hodnoty faktoru $EF = 8851\text{--}16400$ pro optimalizovanou tloušťku metalické vrstvy $T_{Ag} = 15$ nm v závislosti na vlnové délce buzení.

V další fázi výzkumu byl studován vliv působení nepříznivého okolního prostředí a jeho změn včetně biologického působení na degradaci a funkčnost SERS senzorů v závislosti na čase. Autor v této části práce navrhl, realizoval a vyhodnotil metodiku testování na environmentální změny (teplota a vlhkost). Dopad na vyrobené SERS senzory byl zkoumán metodou cyklických změn teploty, vlhkosti a biochemické lázně působící po definovanou dobu až 2160 h tzn. tří měsíců na vzorky SERS senzorů. Pravidelně ve stanovených dobách byla vyhodnocována jak povrchové morfologie a složení substrátů tak i faktor zesílení EF , které jsou potenciálně odpovědné za úbytek zesílení a opakovatelnost parametrů SERS. Naše výsledky prokazují, že oddělené působení změn teploty $T_t = 10\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ nebo změn vlhkosti $RH = 20\text{--}70\text{ }%$ ovlivňuje účinnost SERS senzoru do 168 h zanedbatelně. Zároveň dochází k mírnému snížení opakovatelnosti zesílení senzorů (do 5 % EF), pokud je doba vystavení působení změn nižší než 720 h.

Kombinací těchto změn dochází výrazněji ke zhoršení funkcionality a opakovatelnosti parametrů senzorů především v důsledku oxidace a redistribuce Ag vrstvy. Největší vliv na funkcionality senzorů má vystavení biochemických látek (především BSA), jež vede k razantnímu snížení jak vlastního zesílení EF , tak jeho opakovatelnosti již po krátké době v řádu hodin vlivem vytváření parazitních fosforových vrstev, narušením homogenity vrstev, shlukování Ag a degenerací periodicity mřížky.

Výhodou navržené varianty SERS senzoru s aktivním buzením SPP je především uniformita EF dosažitelná na celé ploše senzoru a nikoli na diskrétních bodech jako v případech senzorů SERS využívajících pouze LSP s vyšší hodnotou faktoru EF . Lze tak konstatovat, že vyrobené SERS senzory vykazují dostatečnou efektivitu, výbornou homogenitu zesílení na ploše v rámci jednoho senzoru tak i opakovatelnost zesílení EF u SERS senzorů v rámci jednotlivých sérií. Výsledek výzkumu byl autorem spolu publikován v [p2] a vyrobené struktury senzorů vykážány jako prototypy senzorů: SERS-prvek pro zesílení Ramanovy odezvy na 532 nm [v2] a 785 nm [v3] a to v rámci řešení výzkumného projektu TAČR [g4] a studentských projektů [g5] a [g6].

Na základě prezentovaných výsledků lze tedy konstatovat, že dílčí cíl 2a stanovený v kap. 1.4 byl splněn.

Výsledky výzkumu krátko a dlouhodobého působení nepříznivého okolního prostředí a jeho změn včetně biologického působení na degradaci a funkčnost SERS senzorů byly publikovány v impaktované publikaci [p7], jíž byl předkladatel práce spoluautorem.

Precizovaný numerický model byl následně využit při návrhu pokročilých hierarchických struktur, kde je optimalizovaná struktura Ag mřížky doplněna dodatečně roubovanými nanočásticemi. Na těchto sensorických strukturách dochází k vzájemné částečné popř. silné vazbě (rezonanci) SPP a LSP a tím je dosaženo řádově vyšších hodnot EF , homogenitu zesílení v rámci plochy senzoru, a možnost excitace senzoru dvěma vlnovými délkami najednou.

3.6 Hierarchický SERS senzor kombinující SPP na metalické mřížce a LSP na nanočásticích

Navržená a realizovaná struktura SERS senzoru, představená v předchozí kapitole dosáhla faktoru zesílení $EF = 10^5$, což z hlediska velikosti nedosahuje maximálním hodnotám SERS senzorů založených na efektu zesílení pomocí lokalizovaných plazmon-polaritonů vznikajících na nanočásticích a uváděných v literatuře [184]. Většina pozorovaných EF v konvenčních SERS senzorech leží v rozmezí $10^4 - 10^8$, ale teoretický výpočet předpovídá zesílení až $10^{10}-10^{12}$ pro nanočástice s definovaným tvarem a vzdáleností mezi částicemi [184]. Takto vysoké hodnoty se převážně vyskytují na polích nanočástic, kde jejich náhodná distribuce vede ke vzniku lokálních „optimálních“ míst tzv. „hot spotů“ v nichž dochází k razantnímu SERS zesílení. Tento přístup tak samozřejmě vede k velmi značným nesrovnalostem v získaných EF SERS a to jak v rámci jednoho senzoru tak mezi větším počtem SERS senzorů ze stejné série.

Běžný přístup k přípravě SERS aktivních sensorových prvků spočívá v depozici metalických nanočástic ze vzácných kovů Au nebo Ag z koloidní suspenze na vhodný substrát. Nicméně nekontrolovaná agregace nanočástic vede k nedostatečné opakovatelnosti zesílení SERS signálu a výrazně omezuje jejich širší aplikaci.

V současné době je tak kladen důraz na zesílení EF na aktivním substrátu konzistentnějším a reprodukovatelným způsobem. Jedním ze způsobů je realizovat substráty s vysoce homogenní distribucí LSP koncentrovaných do tzv. „hot spotů“. Toho lze dosáhnout uspořádáním nanočástic v různých topologických uspořádáních nebo jejich depozicí na tenké periodicky prostorově tvarované metalické vrstvy (optické mřížky). Přesné přizpůsobení návrhu optické mřížky aktivně budící SPP poté umožňuje nastavení požadovaných LSP a SPP režimů a optimalizaci vlnové délky excitace SERS senzorů.

V této části bude popsán návrh a charakterizace SERS senzorů kombinujících základní navrženou mřížku s Ag homogenní nanovrstvou a další připojenou vrstvou nanosenou na povrch SERS senzoru, složenou z imobilizovaných separátních Ag a Au nanočástic různých tvarů. Taková kombinace vykazuje vzhledem k dvojité rezonanční povaze systému složeného z homogenní sensorové vrstvy s pohyblivým SPP a z vrstvy složené z nanočástic s vázaným LSP. Simultánní excitací obou těchto vrstev je tak dosaženo řádově vyšší hodnoty zesílení (hodnoty faktoru EF) a tím i řádově vyšší citlivosti SERS senzoru.

Toto zlepšení může být následně charakteru:

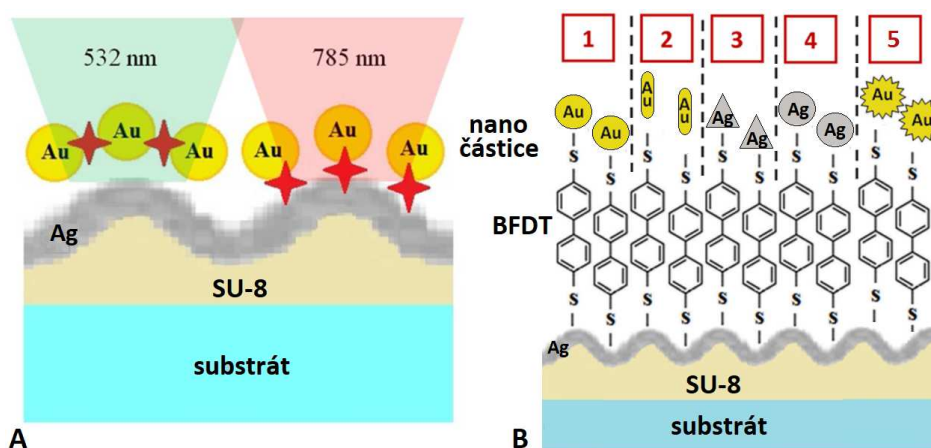
- ❖ a) Zesílení SERS senzoru na dvou různých excitačních vlnových délkách pro SPP a LSP ω_{L1} a ω_{L2} rámci jednoho SERS senzoru simultánně (tzn. lze připravit univerzální senzor),
- ❖ b) Zesílení násobné SERS senzoru, kdy zesilujeme postupně el. pole na SPP excitační vlnové délce ω_{L1} , a poté el. pole na předem známé vlnové délce Ramanova rozptylu LSP, kde $\omega_{R1} = \omega_{L2}$ předem určeného analytu (např. R6G).
- ❖ c) Zesílení SERS senzoru mezi SPP a LSP, nastávající v případě když jsou si jejich budící frekvence rovny $\omega_{L1} = \omega_{L2}$. V tomto případě SPP s periodickou strukturou může účinně excitovat LSP režim na nanočásticích a dosáhnout řádového navýšení zesílení (faktoru EF) Ramanovy intenzity až na 10^{12} [184]. Příčemž efektivní interakce mezi SSP-LSP je kritickým parametrem a závisí na vzdálenosti nanočástic od povrchu, jejich tvaru, velikosti, vzdálenosti mezi částicemi atd.

Návrh a numerická optimalizace metodou FDTD implementovanou programovým balíčkem FullWAVE výše zmíněných plazmonických prvků bylo provedeno na optimalizovaném SERS senzoru s Ag optickou polymerní mřížkou optimalizovanou na $\lambda = 785$ nm a nanočásticemi Ag, Au, tvarů koule, tyčinka, pyramida a nanohvězda, velikostí 10–150 nm vázaných přípojnou vrstvou. U vzorků byla na základě jejich spektrálních závislostí absorpce stanovena jejich Ramanova oblast s maximální citlivostí a překryvem. Na základě provedených simulací bylo numerickou simulací stanoveno zesílení Ramanovy odezvy (EF faktor), jenž byl porovnán s realizovanými vzorky hierarchických SERS senzorů.

3.6.1 Návrh hierarchické struktury SERS senzoru

Principiální znázornění a technologický model navržené struktury hierarchického SERS senzoru kombinující SPP+LSP je zobrazen na **Obr. 82A** a **Obr. 82B**. Model se skládá:

- ze substrátu křemičitého skla
- z optimalizované Ag mřížky vytvořené na polymeru SU-8, pokryté nanovrstvou Ag (Ag mřížkou)
- z monovrstvy BFDT (Biphenyl-4,4'-dithiol) jenž má dvojí funkci:
 - a jako oddělovací vrstva mezi homogenní Ag mřížkou a metalickými nanočásticemi, tak aby nedošlo k elektrickému propojení znemožňujícímu požadovanou funkci senzoru,
 - b) pro účinné zachycení a imobilizaci roubovaných nanočástic na mřížce. Realizovaná monovrstva BFDT je tvořena vždy dvěma SH skupinami o modelové celkové tloušťce 5 nm,
- z vybraných nanočástic imobilizovaných na BFDT vrstvě.



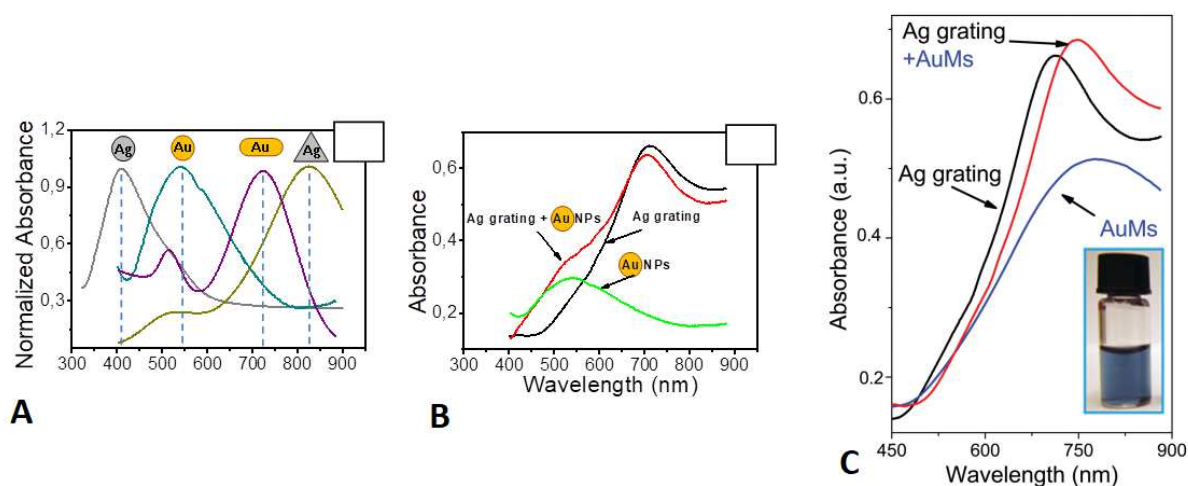
Obr. 82 A) Princip současného SERS zesílení na dvou excitačních vlnových délkách na jednom senzoru, hvězdy značí místa vzniku LSP a SPP B) Návrh hierarchického SERS senzoru 1–5 kombinující Ag mřížku a jeden druh Au nebo Ag nanočástic [p3]

Pro ověření dvojího charakteru SERS zesílení, které nastává v případech hierarchických struktur tzn. duality excitačních frekvencí ω_{L1} a ω_{L2} a následné částečné (interakce typu ad a předchozí kapitoly) nebo silné (interakce typu ad c) vzájemné vazby pokud jsou si tyto frekvence rovny $\omega_{L1} = \omega_{L2}$, byla provedena měření absorpce na nanočásticích. Materiál nanočástic (Ag a Au), velikost (viz výpočty v kap. 3.2.4) a tvar nanočástic zvolen tak, aby jejich LSP excitační vlnové délky (spektrální absorpční píky ω_L) pokryly oblast vlnových délek od VIS do blízké IR oblasti záření, viz spektrální měření absorpce nanočástic v roztoku vody **Obr. 83A**. Kombinace nanočástic s optimalizovanou Ag mřížkou umožnila studium efektů duality zesílení, jež lze pozorovat v příkladu modifikované absorpce kombinací Ag mřížky a Au nanokuliček na **Obr. 83B**. Zároveň dochází vlivem SPP reprezentované absorpcí (černý průběh) na Ag mřížce k částečnému zesílení LSP absorpčního maxima (zelený průběh)

na hodnoty absorpce popsané červeným průběhem s dvěma excitačními vlnovými délkami. Vhodnou kombinací nanočástic, mřížky a jejich topologických parametrů lze následně dosáhnout ultracitlivého a reprodukovatelného hierarchického SERS senzoru, kdy dochází ke vzájemnému překrytí absorpčních maxim SPP mřížky a LSP nanočástice, reprezentované **Obr. 83C**, kde lze pozorovat navýšení absorpce na červeném průběhu.

Unikátnost návrhu jako celku spočívá v kombinaci optické mřížky způsobující homogenní vybuzení SPP následně s vybuzením LSP po celé ploše aktivní ploše SERS senzoru uniformě s vysokým až velmi vysokým zesílením Ramanovy odezvy 10^8 – 10^{11} a tím pádem výborné opakovatelnosti zesílení v rámci jednoho tak i více senzorů.

Jmenovitě se jedná o Au nanokuličky o změřené střední hodnotě distribuce velikosti 10 nm a excitaci LSP na $\lambda_{exc} = 530$ nm, Au nanotyčinky (10×2 nm, $\lambda_{exc} = 720$ nm), Ag nanokuličky (20nm, $\lambda_{exc} = 410$ nm), Ag nanopyramidy (40nm, $\lambda_{exc} = 830$ nm) a Au nanohvězdičky (60 nm, $\lambda_{exc} = 785$ nm).



Obr. 83 Měřená A) normalizovaná spektrální absorpce různých typů nanočástic v roztoku vody, B) spektrální absorpce Ag mřížky, Au nanokuliček a Ag mřížky s naroubovanými Au nanokuličkami, kde dochází k pouze částečnému překrytí C) spektrální absorpce Ag mřížky, Au nanohvězdiček a Ag mřížky s naroubovanými Au nanohvězdičkami, kde dochází k překrytí a vzájemné silné vazbě (rezonanci) SPP a LSP [p3], [p4]

3.6.2 Modelování, simulace a optimalizace hierarchického SERS senzoru

Náročná technologická příprava a problematická syntéza materiálů, velikostně a tvarově odlišných nanočástic a následné zajištění definované a uniformní distribuce na Ag mřížce, pokud jde o vzdálenosti mezi nanočásticemi, byla příčinou rozsáhlejších úprav z hlediska sestavení numerického modelu SERS senzoru oproti kap. 3.5.2. Odhad rozptylu velikosti nanočástic a vzdálenosti mezi nimi, byl proveden na základě dat získaných z AFM snímků připravených struktur s naroubovanými nanočásticemi, viz **Obr. 88**, kap. 3.6.3.

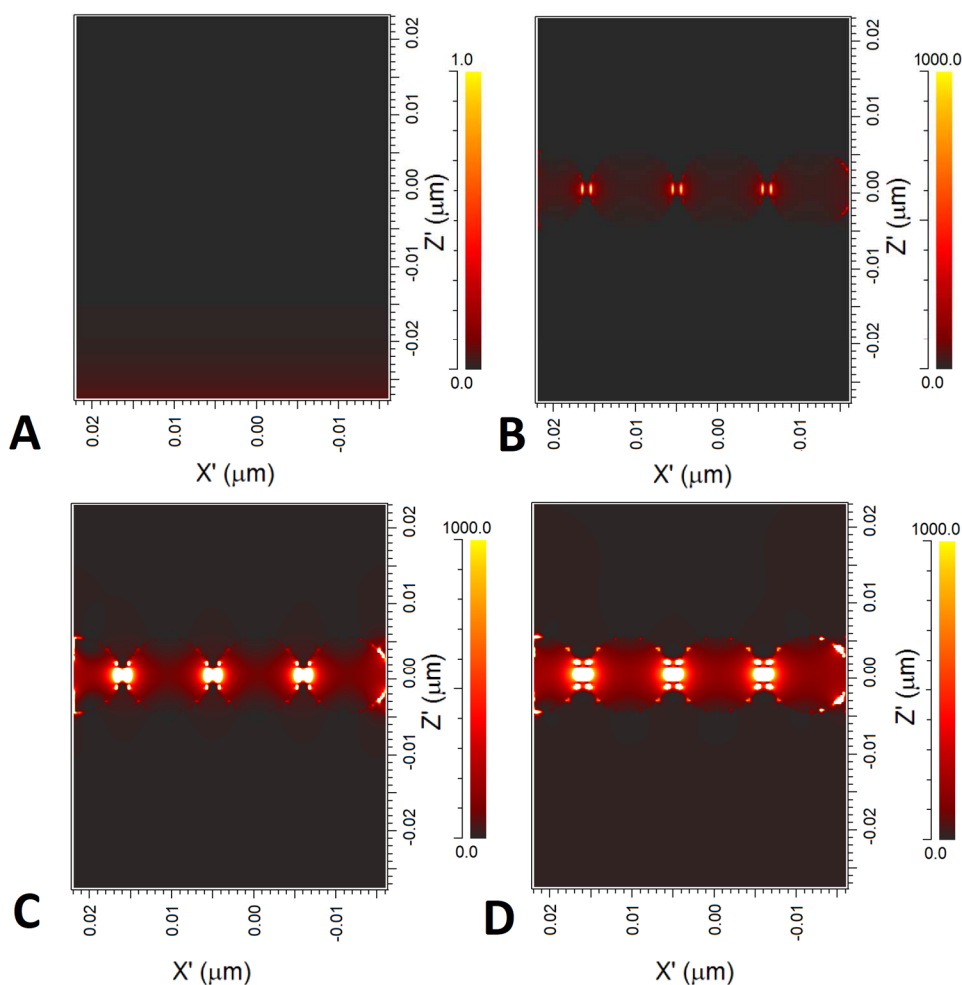
Aby mohly být modelované struktury SERS senzoru porovnány z hlediska zesílení reprezentovaného faktorem EF bylo pro všechny varianty nanostruktur deponováno barvivo R6G, jako zkušební analyt a jeho permitivita resp. index lomu ovlivňuje atributy LSP, viz výpočty vlivu okolního prostředí na optimální λ_{exc} v kap. 3.2.4.

Pro numerické modelování a optimalizaci parametrů SERS senzoru byl využit program RSoft FullWAVE implementující numerickou metodu FDTD, viz kap. 3.2.5, jež umožnila modelování komplexní hierarchické struktury. Jednodušší specializované balíčky GratingMODE nebo DiffractMODE, využívající semi-analytických a semi-numerických metod BMP, CMT a RCWA nebylo možno využít. Pro získání přených výsledků byla z důvodu malých rozměrů nanočástic pohybujících se od 2 do 50 nm, zvolen velice jemný prostorový krok 0,1 nm. Časový krok byl automaticky nastavován simulačním programem tak, aby došlo k zachování simulační stability, jež byla současně kontinuálně monitorována. Cílem simulací a optimalizací byla především maximalizace a koncentrace hustoty plazmonové elektrické energie (zesílení lokálního el. pole) s ohledem na zvolenou Ramanovu excitační vlnovou délku.

Vlastní modelování, simulace a optimalizace proběhla ve třech krocích, kde byl vytvořen:

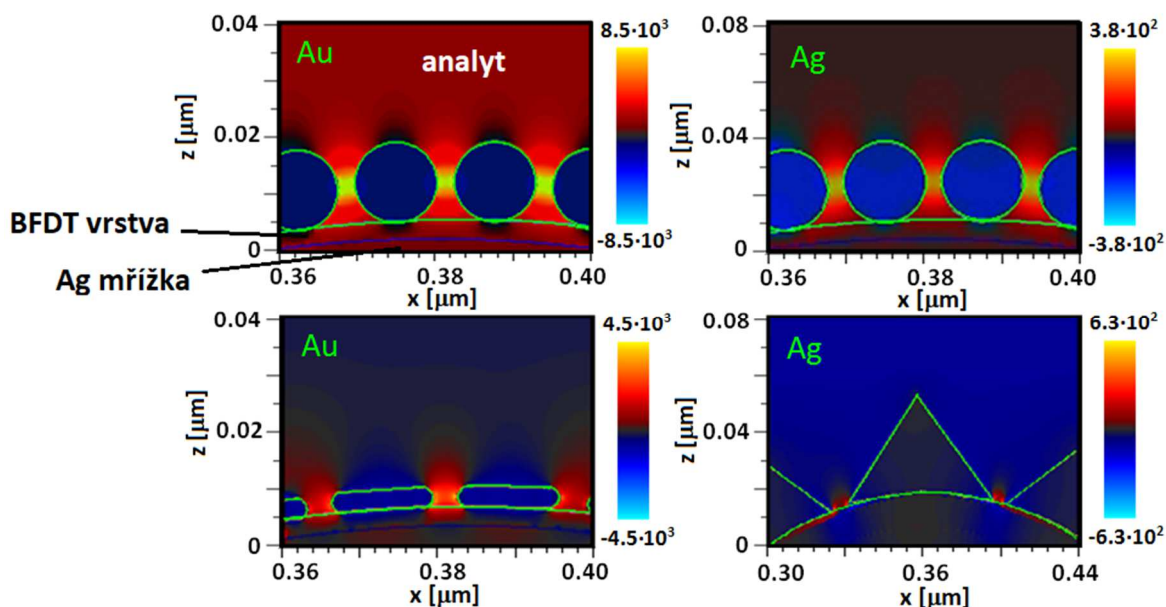
- ❖ a) předběžný model samotných nanočástic na dielektrickém substrátu,
- ❖ b) model s nanočásticemi uloženými na rovné a homogenní Ag vrstvě s oddělovací BFDT vrstvou,
- ❖ c) konečný model, kde jsou nanočástice uloženy na optimalizovanou mřížku pro další přídatné zesílení, popř. zachycení duality excitace SPP a LSP.

Typický výstup ze simulace základního modelu nanočástic (Au nanokuliček, optimální $\lambda_{exc} = 530$ nm pro vznik LSP) na rovném dielektrickém substrátu bez optické mřížky je prezentován na **Obr. 84**, který ukazuje hustotu energie charakterizované intenzitou elektrického pole \mathbf{E} v řezu s kruhovými nanočásticemi rozmístěnými v ose z pro různé vlnové délky. LSP mezi nanočásticemi je indikován zvýšenou hustotou energie charakterizovanou amplitudou intenzity \mathbf{E} , vyjádřenou červenými oblastmi. Je zde ukázán případ, kdy $\lambda_{exc} = 400$ nm nevyhovuje rezonanční podmínce LSP charakterizované vztahem (3.15) a LSP není vybuděn, viz. **Obr. 84A**. Příklad, kdy se budící vlnová délka $\lambda_{exc} = 510$ nm blíží k optimální excitační vlnové délce LSP nanočástice ukazuje **Obr. 84B**. Stavů blízké rezonance optického buzení $\lambda_{exc} = 532$ nm podmiňující vznik soustavy LSP mezi kuličkami odpovídá **Obr. 84C**. **Obr. 84D** stav přesné rezonance optického buzení $\lambda_{exc} = 532$ nm. Tehdy je soustava LSP maximálně excitována a lokální el. pole je zesilováno přenosem energie mezi dopadajícím zářením a lokálními LSP. Tento stav je dokumentován měřeným nárůstem absorpce Au nanokuliček na $\lambda_{exc} = 532$ nm, viz **Obr. 83A**.



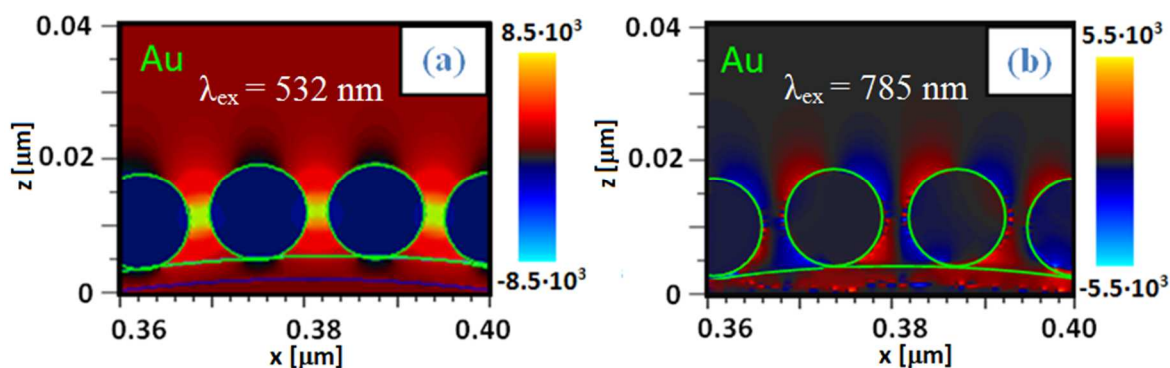
Obr. 84 Vznik LSP na kulových Au nanočásticích lokalizovaných na rovinném substrátu křemičitého skla s SU-8 vrstvou a normované rozložení elektrické intenzity E_x pro A) $\lambda_{exc} = 400$ nm, B) $\lambda_{exc} = 510$ nm, C) $\lambda_{exc} = 532$ nm

Detail výstupu simulace hierarchického SERS senzoru zahrnující jak vlastní nanočástice různého typu, tak i optimalizovanou Ag mřížku pro budící vlnovou délku $\lambda_{exc} = 532$ nm je v řezu zobrazen na **Obr. 85**. Z rozložení a velikosti E_x je patrné místo a efektivita vybuzení LSP daná přiloženou stupnicí. Výstupní data hustoty energie, charakterizovaná intenzitou el. pole E byla využita k výpočtu a predikci faktoru EF hierarchických SERS senzorů.



Obr. 85 Rozložení normované intenzity elektrického pole E_x pro LSP v poli Au, Ag nanočástic roubovaných na Ag mřížce pro $\lambda_{exc} = 532$ nm [p3]

Ze simulací je patrné, že nejefektivnější buzení LSP poskytují kulové Au částice pro zvolenou vlnovou délku buzení a také, že hustota energie je pro nanočástice lokalizované na optimalizované mřížce téměř o řád vyšší než na rovinné ploše. Jedním z hlavních cílů simulací bylo prokázat dualitu navrhovaných SERS senzorů, tzn. excitaci LSP a SPP na separátních excitačních vlnových délkách v rámci právě jednoho senzoru. Ta byla simulacemi prokázána pro Au nanokuličky a optimalizovanou Ag mřížku, viz **Obr. 86**. Z **Obr. 86A** je patrný vznik LSP koncentrovaný mezi nanočásticemi pro $\lambda_{exc} = 532$ nm, přičemž efekt Ag mřížky, optimalizované pro vybuzení SPP na $\lambda_{exc} = 785$ nm není patrný.



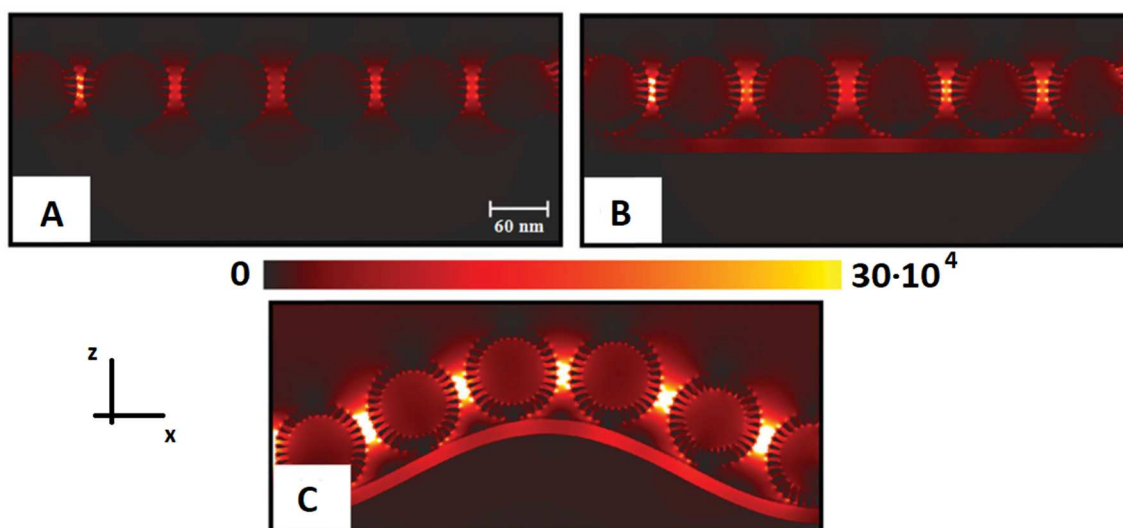
Obr. 86 Rozložení normované intenzity elektrického pole E_x na Au nanočásticích roubovaných na Ag mřížce za: a) vzniku převážně LSP pro $\lambda_{exc} = 532$ nm, b) vzniku pouze SPP $\lambda_{exc} = 785$ nm [p3]

Posunem budící vlnové délky na $\lambda_{exc} = 785$ nm, dochází primárně ke vzniku SPP na mřížce a dochází k přemístění „hot spotu“ z prostoru mezi nanočásticemi do prostoru mezi Ag mřížkou a nanočásticemi prezentované na **Obr. 86B**, přičemž LSP není excitován. Tento jev byl potvrzen měřením Ramanových spekter, viz [p3], kde dochází při $\lambda_{exc} = 532$ nm ke vzniku Ramanových píků asociovaných s píky analytu R6G deponovaným na a mezi nanočásticemi. Naopak při $\lambda_{exc} = 785$ nm dochází také ke vznikům Ramanových spektrálních píků asociovaných s BFDT, tzn. tenké (5 nm) BFDT oddělovací vrstvy mezi nanočásticemi a Ag mřížkou, která je optimalizována pro excitaci SPP právě na této vlnové délce. Dominantní SPP tak proniká touto vrstvou do analytu a zesiluje el. pole jak v BFDT vrstvě tak v analytu R6G.

Poslední verze simulací hierarchické struktury SERS senzoru byla navržena s cílem dosažení vzájemné duality vazby LSP+SPP, při níž dochází k vybuzení obou typů plazmonů na shodné λ_{exc} a tím k dalšímu zesilujícímu účinku majícímu pozitivní dopad na faktor zesílení EF intenzity el. pole.

Z toho důvodu byl sestaven model zahrnující optimalizovanou mřížku Ag ($\lambda_{exc} = 785$ nm) a Au nanočástice speciálního typu hvězda s velkým počtem „ostrých“ hrotů, na nichž lze očekávat další zdroje lokálního zesílení el. pole tzv. „hot spoty“ a tím dále navýšit faktor EF . Nanočástice byly navrženy tak, aby byl maximalizován jejich zesilující LSP efekt a současně se jejich maximální spektrální absorpce LSP+SPP, z důvodu cíleného vzájemného vybuzení, pohybovala v okolí $\lambda_{exc} = 785$ nm, čímž odpovídala excitační vlnové délce optimalizované Ag mřížky se spektrálním průběhem absorpce viz **Obr. 84C**.

V rámci modelování struktury bylo opět přistoupeno k postupnému tříkrokovému modelování a výsledek zobrazení normované intenzity E_x je zobrazen na **Obr. 87**.



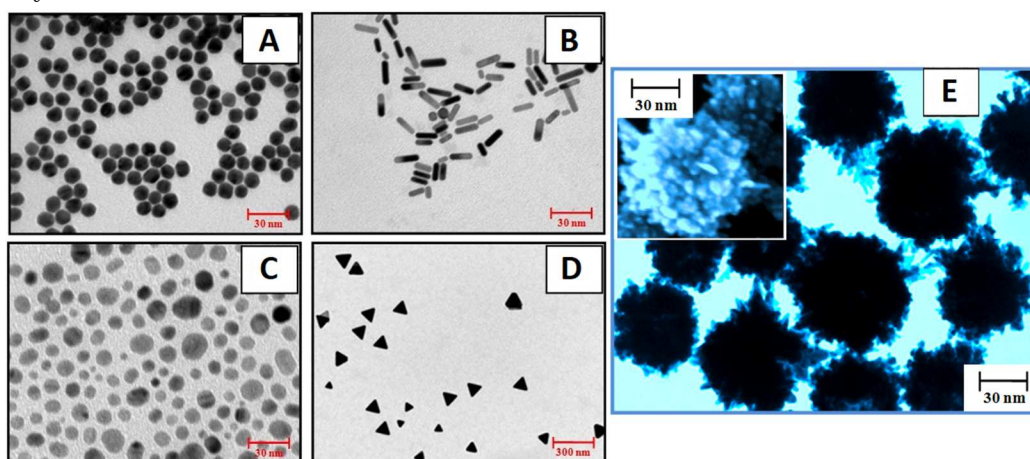
Obr. 87 Rozložení normované intenzity elektrického pole E_x pro $\lambda_{exc} = 785$ nm:

- a) LSP v poli Au nanohvězdiček na dielektrickém substrátu, b) LSP v poli Au nanohvězdiček, vázané vrstvou BFDT na homogenní vrstvě Ag, c) LSP+SPP v poli Au nanohvězdiček na Ag mřížce [p4]

Na **Obr. 87A** je patrný vznik slabého LSP mezi nanočásticemi na dielektrické podložce, který je částečně zesílen roubováním nanohvězdiček na metalický Ag povrch (**Obr. 87B**) skrze BFDT vrstvu. Razantní zesílení ale nastává, až v posledním případě kdy přes Ag mřížku s SPP je aktivně buzen LSP a vzájemnou duální rezonancí přispívá k vysokému konečnému zesílení SERS senzoru. Zesílený a soustředěný LSP je reprezentován sytě žlutou barvou mezi nanočásticemi (**Obr. 87C**) za vzniku paralelních „hot spotů“ přímo mezi hroty nanočástice samotné. Vliv SPP se projevuje zvýšením intenzity el. pole v prostoru mezi mřížkou a nanočásticemi, což je pozorovatelné „zčervenáním“ BFDT vrstvy deponované na Ag mřížce.

3.6.3 Realizace a charakterizace hierarchického SERS senzoru

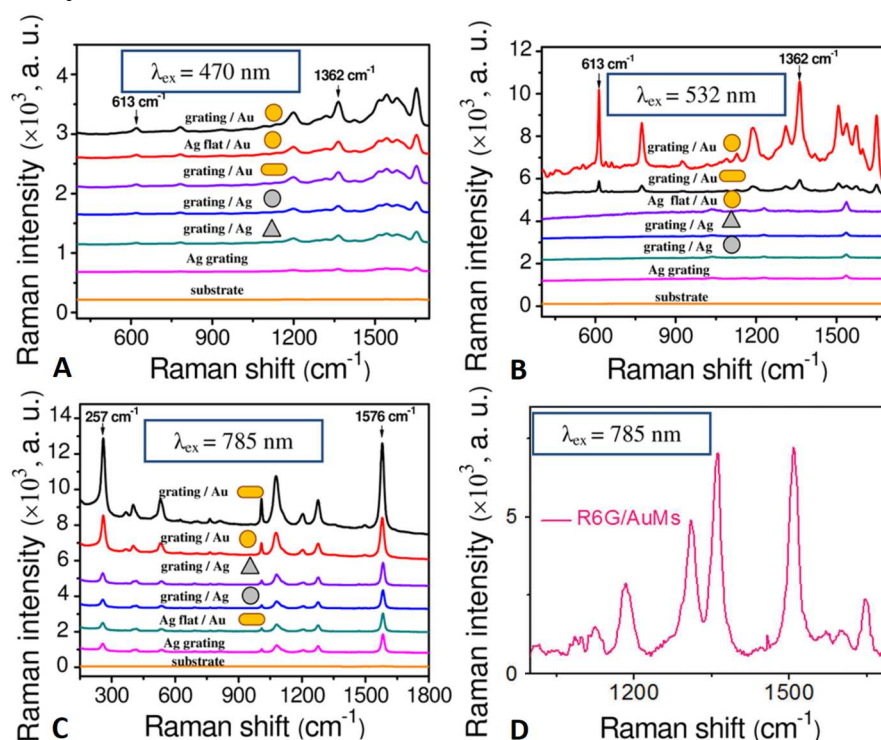
Příprava hierarchických SERS senzorů proběhla na partnerském pracovišti VŠCHT ÚPL. Příprava optimalizované Ag mřížky byla provedena tamtéž interferenční metodou laserového zápisu ve vrstvě polymeru SU 8, popsané v kap. 3.5.3. Syntéza nanočástic probíhala dle postupů podrobně popsaných v publikaci [p3], TEM snímky připravených nanočástic jsou zobrazeny na **Obr. 88**



Obr. 88 TEM snímky připravených: A) Au nanokuliček, B) Au nanotyčinek, C) Au nanokuliček, D) Ag nanopyramid, E) Au nanohvězdiček [p3], [p4]

Následně byla máčením nanosenena monovrstva BFDT sloužící jako oddělující a záchytná vrstva, pro účinné zachycení a imobilizaci nanočástic. Posledním krokem bylo nanosení vrstvy barviva R6G jako kvantitativně standardizovaného analytu pro vyhodnocení Ramanova spektra a zesílení faktorem EF pro SERS senzor.

Výsledek provedeného měření Ramanových spekter na partnerském pracovišti VŠCHT ÚPL pro vybrané nanočástice na vlnových délkách Ramanova spektrometru $\lambda_{exc} = 470$ nm, 532 nm, 785 nm je zobrazen na **Obr. 88**.



Obr. 89 Ramanovy spektra SERS senzoru s analytem R6G na Ag mřížce optimalizované na $\lambda_{exc} = 785$ nm a různými nanočásticemi při: A) $\lambda_{exc} = 470$ nm, B) $\lambda_{exc} = 532$ nm, C) $\lambda_{exc} = 785$ nm, D) $\lambda_{exc} = 785$ nm pro Au nanohvězdy [p3], [p4]

Na **Obr. 89A,B,C** jsou zobrazena měřená Ramanova spektra analytu R6G tzv. univerzálních senzorů pro excitační vlnové délky Ramanova spektroskopu $\lambda_{exc} = 470$ nm, $\lambda_{exc} = 532$ nm a $\lambda_{exc} = 785$ nm. Pro tento návrh platí pro excitační vlnové délky SPP a LSP $\omega_{L1} \neq \omega_{L2}$, tzn. použitá optická mřížka je optimalizována pro nejúčinnější excitaci SPP na $\lambda_{exc} = 785$ nm.

Nanočástice jsou optimalizované pro účinné vybuzení LSP na excitační vlnové délce dané volbou jejich materiálu, tvaru a velikostí, viz **Obr. 83A,C**. **Obr. 88D** zobrazuje měřená Ramanova spektra analytu R6G vysoce citlivého hierarchického senzoru kombinující optickou mřížku optimalizovanou pro nejúčinnější excitaci SPP na $\lambda_{exc} = 785$ nm a speciálně navržený druh nanočástic typu hvězda (s vysokou iregularitou nanočástice zapříčiňující vyšší počet „hot spotů“) a vybuzením LSP také na $\lambda_{exc} = 785$ nm. Platí tedy $\omega_{L1} = \omega_{L2}$ a SPP a LSP jsou v silné vzájemné vazbě, což se projevuje nejvyšším zesílením EF ze zkoumaných senzorů.

Zaměříme-li se na výsledky spekter pro $\lambda_{exc} = 532$ nm a 785 nm univerzálních senzorů s duální excitací v **Obr. 89A,B,C** lze konstatovat, že nejvyššího zesílení signálu spektrální čáry analytu R6G (613 a 1362 cm^{-1}) dochází v případě $\lambda_{exc} = 532$ nm pro kombinaci Ag mřížky a Au nanokuliček. To odpovídá porovnáním provedených teoretických výpočtů ze

vztahu (3.15), které jsou prezentovány na **Obr. 66** a **Obr. 67**, kap. 3.2.4 a průběhům měření absorpce samotných nanočástic, viz **Obr. 83**.

Na SERS senzoru s nanokuličkami nebo nanotyčinkami tedy dochází, pro výše uvedené vlnové délky buzení, k primárnímu vzniku LSP, který je zodpovědný za zesílení SERS. Jiné druhy nanočástic vykazují menší zesílení, dané především změněnou vlnovou polohou jejich absorpce tzn. posunutou excitační frekvencí vzniku LSP. V případě $\lambda_{exc} = 785$ nm dosahuje největšího zesílení SERS senzor, kombinující Au nanotyčinky nebo nanohvězdy s Ag mřížkou optimalizovanou právě pro vybuzení SPP na $\lambda_{exc} = 785$ nm. To je způsobeno především blízkou frekvencí LSP Au nanotyčinek ($\lambda_{exc} = 720$ nm) a nanohvězd ($\lambda_{exc} = 785$ nm, tzn. $\omega_{L1} = \omega_{L2}$) k frekvenci excitace SPP na optimalizované Ag mřížce.

Kombinace Au nanokuliček s Ag mřížkou dosáhla v případě vlnové délky $\lambda_{exc} = 785$ nm druhého nejvyššího zesílení, čímž byla prokázána navrhovaná vlnová univerzálnost SERS senzoru, numericky simulována v kap. 3.6.2.

V tomto případě je převážně vybuzen SPP oproti buzení $\lambda_{exc} = 532$ nm kde se uplatňuje převážně LSP. Naopak, excitace buzením na vlnové délce $\lambda_{exc} = 785$ nm, vede ke změně spektra a vzniku Ramanových píků asociovaných se vznikem SPP v molekulách vrstvy BFDT, jež se nachází mezi mřížkou a částicí, viz provedená numerická simulace **Obr. 86** a měření Ramanových spekter BFDT v [p3].

Vzájemnou rezonancí a silnou vazbou LSP a SPP vhodně navržené Ag mřížky a nanočástice typu hvězda bylo na $\lambda_{exc} = 785$ nm docíleno nejvyššího zesílení a nejvyšší citlivosti SERS senzoru, viz měřená SERS spektra **Obr. 88D**. Pro porovnání výsledků numerických simulací z hustoty energie elektrického pole a výsledků měření amplitudy Ramanových spekter SERS senzorů byl vyhodnocen faktor zesílení EF pro jednotlivé varianty uspořádání nanočástic a Ag mřížky, kap. 3.6.4.

3.6.4 Vyhodnocení faktoru EF hierarchického SERS senzoru

Získané výsledky numerických simulací a měření Ramanových spekter struktur byly kvantitativně z hlediska Ramanova zisku vyhodnoceny vyčíslením faktoru EF .

K vyhodnocení výsledků měření Ramanových spekter bylo využito vztahu (3.30) kde faktor EF je stanoven z poměru amplitudy spektrálního maxima daného uspořádání pro vlnočety 613, 1362, 1576 cm^{-1} dle dané excitační vlnové délky. Pro numerické simulace metodou FDTD získané programem FullWAVE byl pro výpočet hodnoty zesílení intenzity el. pole daného faktorem EF použit aproximativní vztah (3.29) se vstupními hodnotami intenzit elektrického pole E . Zdrojové záření o TM polarizaci dopadalo na modelovanou hierarchickou mřížkovou nanostrukturu prakticky kolmo (89° - odpovídá parametru dopadu při měření RS) k rovině mřížky.

Topologické parametry Ag mřížky, jako mřížková perioda, amplituda mřížky, tloušťky Ag vrstvy a polymerních vrstev byly optimalizovány pro vlnovou délku $\lambda_{exc} = 785$ nm odděleně v kap. 3.5. Předpokládána zde byla uniformní a homogenní periodická Ag vrstva

s rovnoměrně rozloženými nanočásticemi o parametrech (velikosti a tvaru) vymezených AFM snímky požitých nanočástic.

Jelikož směr vektoru intenzity elektrického pole E se mění v závislosti na konfiguraci SERS senzoru dle převládajícího SPP nebo LSP, bylo třeba stanovit faktor EF z nějaké integrální veličiny, kterou byla hustota energie elektrického pole U_E , která byla získána přímo ze simulací. Za předpokladu ustáleného stavu elektrického pole lze celkovou hustotu energie U_E v objemu V danou výstupem ze simulací definovat vztahem (3.31)

$$U_E = \frac{1}{2} \varepsilon \int_V |E|^2 dV, \quad (3.31)$$

Derivací a odmocněním tohoto vztahu byla poté získána velikost modulu vektoru intenzity elektrického pole E , pro vyčíslení faktoru EF dle vztahu (3.29). Výsledky vypočítaných faktorů EF zesílení ze všech provedených simulací optimalizovaných hierarchických SERS senzorů pro $\lambda_{exc} = 532$ nm, a $\lambda_{exc} = 785$ nm jsou shrnuty v **Tab. 19**.

Tab. 19 Porovnání vypočítané a změřené hodnoty EF SERS senzorů $\lambda_{exc} = 532$ nm [p3], [p4]

typ nanočástice/povrchu	vypočítané EF [-]	změřené EF [-]
rovná Ag vrstva	–	10^2
Ag mřížka	$2,1 \cdot 10^4$	10^4
Au nanokulička / rovná Ag vrstva	$2,0 \cdot 10^6$	$8,4 \cdot 10^5$
Ag nanokuličky / Ag mřížka	$7,5 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^7$
Ag nanopyramidy / Ag mřížka	$2,1 \cdot 10^8$	$4,1 \cdot 10^7$
Au nanotyčinka / Ag mřížka	$1,1 \cdot 10^{10}$	$2,9 \cdot 10^8$
Au nanokuličky / Ag mřížka	$3,7 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{10}$
Au nanohvězda / rovná Ag vrstva	$5,2 \cdot 10^3$	10^3
	$(\lambda_{exc} = 785 \text{ nm})$	$(\lambda_{exc} = 785 \text{ nm})$
Au nanohvězda / Ag mřížka	$1,8 \cdot 10^{12}$	10^{11}
	$(\lambda_{exc} = 785 \text{ nm})$	$(\lambda_{exc} = 785 \text{ nm})$

3.6.5 Shrnutí a diskuze

Výzkum provedený v této kapitole popisuje návrh a studium vlastností hierarchické struktury senzoru SERS pro zesílení Ramanova rozptylu využitím aktivní excitace elektrických polí LSP a SPP. Navrhovány byly jak univerzální senzory SERS využívající dualismu mezi Ag mřížkou a nanočásticemi z hlediska excitační vlnové délky λ_{exc} jednotlivých plazmonových jevů, tedy zesílení pro dvě excitační vlnové délky na jednom senzoru $\lambda_{exc} = 532$ nm a 785 nm (vlnové délky Ramanova spektrometru) a zesílení Ramanovy odezvy vlivem částečné nebo silné vzájemné vazby LSP a SPP. Studován byl vliv jednotlivých druhů Au a Ag nanočástic různých tvarů, velikostí a distribucí rozložení roubovaných na optimalizované Ag mřížce s aktivní excitací SPP na $\lambda_{exc} = 785$ nm.

Modelování a optimalizace struktur SERS senzorů byla prováděna s cílem maximalizace vybuzení jednotlivých typů plazmonových jevů tzn. maximalizace hodnoty faktoru EF pro jednotlivé modely SERS senzorů v rámci možností využitelné technologie výroby. Pro topologický a technologický návrh, a optimalizaci zesílení SERS senzoru byl využit program FullWAVE implementující numerickou metodu FDTD, jež umožnila komplexní numerické modelování rozložení elektrických polí hierarchické struktury senzoru při buzení TM polarizovanou elektromagnetickou optickou vlnou v úplném vektorovém prostoru a čase.

Druhá část výzkumu byla zaměřena na návrh ultracitlivého SERS senzory využívající obou plazmonových jevů a jejich silné reciproční vazby mezi SPP a LSP pro další maximalizaci zesílení pro jednu vlnovou délku aktivní excitace $\lambda_{exc} = 785$ nm.

Příprava nanočástic a hierarchických SERS senzorů proběhla na partnerském pracovišti VŠCHT ÚPL. Senzory byly změřeny na Ramanově spektrálním analyzátoru a vyhodnocen faktor zesílení EF získaný jako hodnota 1362 cm^{-1} resp. 1576 cm^{-1} vlnočtu Ramanova spektra pro analyt R6G při excitaci $\lambda_{exc} = 532$ nm resp. 785 nm. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 19**. Z porovnání parametrů faktoru zesílení EF navržených a realizovaných hierarchických SERS senzorů s duální excitací, lze konstatovat, že hodnoty faktoru EF modelu na úrovni 10^7 - 10^{11} , v závislosti na typu nanočástice a naměřené hodnoty jsou pak přibližně o řád nižší. Tyto odchylky lze zdůvodnit nerovnoměrnou distribucí a rozměry nanočástic, a také konstrukčními nehomogenitami Ag mřížky.

Z hlediska absolutních hodnot se chyba stanovení faktoru EF pohybuje do jednoho řádu, což lze z hlediska teoretického maximálního zesílení až $EF = 10^{12}$ označit za uspokojivé. Provedené simulace a následné měření Ramanových spekter hierarchických senzorů s LSP a SPP vazbou prokázalo jednoznačnou dualitu rezonančních frekvencí SERS senzorů a přesun „hot spotů“ z prostoru mezi částicemi (LSP) do oblasti mezi mřížkou a nanočásticemi ve formě SPP.

Nejlepších hodnot zesílení z duálních systému SERS dosáhla kombinace Au nanokuliček a Ag mřížky se zesílením řádu $EF = 10^{10}$ pro vlnovou délku buzení $\lambda_{exc} = 532$ nm. Tato kombinace vyniká i poměrně nenáročnou technologickou přípravou (syntéza kulových nanočástic je hlediska jejich přípravy nejméně náročná v porovnání s jinými tvary), a tudíž je senzor vhodný pro hromadnou výrobu. Z těchto důvodů byl realizovaný SERS senzor založený na provedeném optimalizovaném modelu vykázán v rámci řešení výzkumného grantu TAČR [g4] jako prototyp hierarchického SERS senzoru [v4]. Nahrazení Au nanokuliček jinými druhy nanočástic vede ke snížení teoretických hodnot faktoru EF . Výzkum duálních rezonančních systému SERS senzorů byl uveřejněn v impaktované publikaci [p3]. Technologie výroby hierarchických SERS senzorů s Ag mřížkou a kulovými Au nanočásticemi byla autorem posléze zavedena jako ověřená technologie do provozu ve společnosti SQS Vláknová optika a.s. [v6].

Nejvyššího faktoru zesílení EF řádu 10^{11} dle simulací i měření dosahuje kombinace Au nanohvězda a Ag mřížka pro $\lambda_{exc} = 785$ nm, využívající optimalizované silné vzájemné vazby SPP a LSP. Výsledky výzkumu tohoto ultracitlivého senzoru společně s reprodukovatelností zesílení byla publikována v impaktovaném časopisu [p4] s výsledným zesílením $EF = 10^{11}$ a 10^{12} pro měřené a simulované výsledky s vynikající reprodukovatelností SERS odezvy. Tato vysoká hodnota umožňuje použití přenosného Ramanova spektrofotometru pro analýzu SERS odezvy a z hlediska citlivosti a reprodukovatelnosti, splňují klíčové požadavky pro různé analytické aplikace, od in situ měření chemických a biologických sloučenin až po detekci definovaných chemických reakcí na molekulární úrovni.

Unikátnost návrhu a realizace jako celku spočívá především v kombinaci Ag optické mřížky a homogenního vybuzení SPP spolu s následným vybuzením LSP na různých typech nanočástic, což má za následek výbornou uniformitu zesílení po celé ploše aktivní plochy senzoru s vysokým až velmi vysokým měřeným zesílením Ramanovy odezvy 10^8 – 10^{11} a také vysoké opakovatelnosti zesílení v rámci jednoho tak i více senzorů.

Na základě prezentovaných výsledků lze tedy konstatovat, že dílčí cíle 2a, 2b a 2c stanovené v kap. 1.4 byly splněny, čímž byl splněn hlavní cíl 2.

4 Závěr

Disertační práce se zabývá výzkumem optických periodických planárních struktur s povrchovým tvarováním polymerové vrstvy. V předložené práci je prezentován systematický výzkum vedoucí k realizaci:

- dosud nepublikované nové hybridní periodické planární struktury, tvořené polymerní vlnovodnou Braggovu mřížku realizovanou v polymerní PMMA plášťové vrstvě na vlnovodu s gradientním indexem lomu, realizovaném v křemičitém skleněném substrátu výměnou iontů. Struktura využívá výhody nového technologického přístupu pro dosažení optimálních sensorových a vlnovodných vlastností.
- vícevidového polymerního vlnového filtru realizovaného jako planární vlnovodná struktura s Braggovou mřížkou s rozšířenou šířkou filtrovaného vlnového pásma s aplikační oblastí v informatice
- planárního SERS senzoru pro efektivní zesílení Ramanovy spektrální odezvy využívající polymerovou SU 8 periodickou pokovenou Ag mřížku se aktivním vybuzením povrchového plazmon-polaritonu SPP
- hierarchického SERS senzoru pro efektivní zesílení Ramanovy spektrální odezvy využívající polymerovou SU-8 periodickou pokovenou Ag mřížku s vrstvou Ag nebo Au nanočástic pro aktivní vybuzení povrchového plazmon-polaritonu SPP a lokalizovaného plazmon-polaritonu LSP. Senzor využívá dualismu rezonančních frekvencí těchto jevů a jejich vzájemné vazby pro další zesílení odezvy senzoru s vysokou uniformitou zesílení po celé ploše aktivního senzoru
- hierarchického SERS senzoru pro efektivní zesílení Ramanovy spektrální odezvy využívající polymerovou SU-8 periodickou pokovenou Ag mřížku s vrstvou specializovaných Au nanočástic typu hvězda pro aktivní vybuzení povrchového plazmon-polaritonu SPP a lokalizovaného plazmon-polaritonu LSP ve vzájemné rezonanci vedoucí k významnému zesílení Ramanovy odezvy až $EF = 10^{11}$.

Rozborem výsledků předkládané disertační práce lze konstatovat, že oba hlavní a dílčí cíle disertační práce byly splněny.

První část disertační práce se zabývá výzkumem v oblasti planárních optických periodických polymerových struktur Braggova typu (BG), vytvořených v plášti a variantně v jádře planárního optického vlnovodu.

V předložené práci je prezentován systematický výzkum vedoucí k realizaci dosud nepublikované struktury planárního teplotního a vlhkostního senzoru s BG a difuzním vlnovodem založeného na hybridním uspořádání vrstev PMMA polymer-křemičité sklo a optického planárního filtru s BG využívajícího monostrukturní řešení SU-8 polymerového vlnovodu. K realizaci periodické Braggovy mřížky byla u obou struktur využita nová technologie laserového zápisu (DLW) do polymerové vrstvy, využívající Marangoniho jev, vyvinutá na VŠCHT ÚPL, umožňující submikronové tvarování polymerové vrstvy. Pro realizaci optických planárních vlnovodů pak v případě nového hybridního řešení byla využita technologie iontové výměny $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ a v případě klasického monostrukturního řešení UV litografie do polymerové vrstvy.

V rámci výzkumného projektu byl proveden návrh, realizace a charakterizace dvou základních topologicky a materiálově odlišných variant polymerních periodických planárních vlnovodných struktur s Braggovou mřížkou (PWBG).

První navržená unikátní hybridní struktura PWBG, která nebyla dle našich informací dosud publikována byla cílena jako optický senzor fyzikálních veličin teploty a vlhkosti, K tomuto účelu kombinovala výhodné vlastnosti vlnovodu ve formě difuzního kanálku prodlužujícího interakci snímacího optického záření s okolím prostředím. Difuzní vlnovod byl realizován výměnou iontů $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ ve vyvinutém sodnovápenatém křemičitém skle IIT1 ve společnosti SQS Vlákno optika a.s.

Plášť senzoru je vytvořen z polymerní vrstvy PMMA, jež svojí citlivostí na okolní prostředí (vysoká hodnota termo-optického koeficientu, přiměřená teplotní roztažnost a schopnost absorpce vody) vyniká nad tradičními BG senzory na bázi čistého Si, SiO_2 nebo skla. Polymer SU-8 nebyl jako materiál senzoru zvolen především z důvodu nižší citlivosti vůči externím teplotním a vlhkostním vlivům než je tomu v případě PMMA a vyšší hodnotě indexu lomu, jenž by neumožnila realizaci hybridního vlnovodného typu PWBG senzoru.

Příímým srovnáním s pracemi jiných autorů lze konstatovat, že dosažené citlivosti námi realizovaných senzorů jak teploty, tak vlhkosti převyšují dosud publikované hodnoty citlivosti PMMA senzorů založených na Braggově mřížce.

Druhá varianta návrhu PWBG se zaměřila na klasické monostrukturní řešení PWBG, kde je hřebenový vlnovod vymaskován UV litografií v polymerové vrstvě z epoxypolymeru SU-8. Mřížka je poté realizována přímo na hřebenu vlnovodu již zmíněnou metodou DLW. Tato struktura byla vzhledem k vlastnostem použitého polymeru SU-8 (vyšší mechanická, tepelná, vlhkostní a chemická odolnost, přesnější vymezení 3D vlnovodu) navržena jako širokopásmový vlnový filtr, kde je vícevidový režim využít k razantnímu rozšíření útlumové charakteristiky BG filtrované vlnové oblasti.

Výše uvedený výzkum byl podpořen grantem MPO TIP [g1] a studentskými granty SGS [g2], [g3]. V případě projektu MPO TIP, bylo řešení vyhodnoceno hodnotící komisí jako

vynikající s mezinárodním přesahem. V rámci řešení výzkumného projektu [g1] byl na základě provedeného výzkumu a vývoje zhotoven inovativní prototyp hybridního senzoru s Braggovou mřížkou a ověřená technologie jeho výroby [v1].

Hlavní původní vědecké přínosy první části disertační práce zabývající se PWBG:

- Optimalizovaný návrh topologie, dosud nepublikovaného polymerového hybridního PWBG senzoru, jeho realizace (publikováno v impaktovaném časopisu [p1]) a charakterizace jako senzor teploty a vlhkosti, jejíž předběžné výsledky byly prezentovány na konferenci [p12]. Souhrnné výsledky charakterizace budou podány k publikaci v impaktovaném časopise v nejbližší době.
- Optimalizovaný návrh a ověření funkce dvou typů polymerních vícevidových vlnovodných struktur (hybridní a monostrukturní) s Braggovou mřížkou v planární formě jakožto vlnového transmisního filtru s rozšířenou šířkou útlumového pólu. Publikováno v [p1] a [p9].
- Praktické využití nové technologie přímého laserového zápisu, využívající Marangoniho jev, vyvinuté na VŠCHT ÚPL.

Druhá část disertační práce se zabývá výzkumem v oblasti planárních optických periodických polymerových SERS senzorů s metalickou vrstvou a nanočásticemi pro aktivní vybuzení povrchových plazmon-polaritonů a lokalizovaných plazmon-polaritonů pro navýšení citlivosti odezvy Ramanovy spektroskopie. Výzkum byl podložen těsnou spoluprací s kolektivem Dr. O. Lyutakova z VŠCHT ÚPL.

V předložené práci je prezentován systematický výzkum vedoucí k realizaci SERS senzorů s aktivním vybuzením SPP, založený na SU 8 polymerové mřížce s Ag nanovrstvou, která má uniformní rozložení zesílení hodnocené faktorem $EF = 10^5$ na celé ploše senzoru a vysokou opakovatelnost jak pro jeden, tak sérii SERS senzorů. V rámci výzkumného projektu byl proveden návrh, charakterizace a optimalizace parametrů senzoru s cílem maximalizace zesílení s ohledem na materiálovou základnu, topologické parametry a dostupné výrobní technologie dostupné na VŠCHT pro typické excitační vlnové délky Ramanovy spektroskopie $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$, 532 nm a 785 nm .

Realizované senzory byly změřeny a porovnány s numerickým modelem. Byl proveden výzkum a ověření krátkodobé i dlouhodobé stability a opakovatelnosti zesílení SERS senzoru působením nepříznivého okolního prostředí a jeho změn a také dopadu biologického působení na degradaci a funkčnost senzorů v čase. Základní struktura senzoru s aktivním vybuzením SPP na Ag mřížce pro vlnovou délku $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$ byla následně využita v následujícím výzkumu hierarchických senzorů SERS.

V navazujícím výzkumu bylo přistoupeno k návrhu hierarchického senzoru SERS kombinujícího optimalizovanou Ag mřížku a roubované Au a Ag nanočástice s cílem zlepšit homogenitu a razantní zesílení SERS pro více vlnových délek na jednom senzoru najednou. Vzájemnou vazbou SPP a LSP je dosaženo jak zvýšeného zesílení, tak univerzálnosti senzoru dle provedeného návrhu. Pro numerický návrh, modelování a optimalizaci parametrů senzoru byl použit program RSoft FullWAVE implementující numerickou metodu FDTD, jež umožnila simulace komplexní hierarchické struktury SERS senzoru vektorově v prostoru a čase. V rámci výzkumu bylo provedeno modelování senzorů a studie jevů SPP a LSP s cílem ověření duální odezvy senzorů na více vlnových délkách a rozbor vlivu vzájemné vazby SPP a LSP na konečné zesílení SERS senzoru, které se pohybovalo v hodnotách $EF = 10^7 - 10^{10}$ dle navržených nanočástic. Porovnáním měřených hodnot faktoru zesílení EF s hodnotami získanými z numerických simulací pro hierarchický SERS senzor lze označit výslednou shodu za vyhovující. Následně bylo přistoupeno k návrhu hierarchického SERS senzoru kombinujícího speciální druh Au nanočástic typu nanohvězda s vysokým potenciálem vybuzení LSP a optické Ag mřížky, tak aby došlo k vzájemné silné vazbě (rezonanci) na totožné excitační vlnové délce. To umožnilo další navýšení zesílení Ramanova rozptylu až k hodnotám $EF \approx 10^{11}$ a přiblížení se tak k maximálním teoreticky dosažitelným hodnotám LSP. Při tom bylo dosaženo výhody uniformního zesílení po celé ploše aktivního SERS senzoru, díky plošnému vybuzení SPP Ag mřížkou.

Hlavní původní vědecké přínosy druhé části práce zabývající se SERS senzory:

- Spolupráce při optimalizovaném návrhu (především výpočetní a numerické simulace) a charakterizaci absorpčních spekter senzoru SERS pro efektivní zesílení Ramanovy odezvy využívající periodické metalické struktury a aktivního vybuzení povrchového plazmon-polaritonu s uniformním rozložením zesílení na celé ploše senzoru a vysokou opakovatelností, jež byla ověřena dlouhodobými zkouškami působení nepříznivého okolního prostředí a jeho změn popř. dopadu biologického působení na degradaci a funkčnost senzorů v čase. Publikováno v impaktovaných časopisech [p2] a [p7], prototypy senzoru [v2], [v3].
- Optimalizace návrhu (především výpočetní a numerické simulace), charakterizace pomocí Ramanových spekter unikátního hierarchického univerzálního senzoru SERS pro efektivní zesílení Ramanovy odezvy využívající periodické metalické struktury a nanočástic pro aktivní vybuzení povrchového plazmon-polaritonu a lokalizovaného plazmon-polaritonu a využití dualismu rezonančních frekvencí těchto jevů pro efektivní zesílení Ramanovy odezvy. Realizace prototypu hierarchického senzoru s nanokouličkami [v4] a ověření technologie jeho výroby [v6]. Publikováno v impaktovaném časopisu [p3].
- Optimalizace návrhu (především výpočetní a numerické simulace) a charakterizace pomocí Ramanových spekter unikátního hierarchického univerzálního unikátního hierarchického senzoru SERS pro efektivní zesílení Ramanovy odezvy využívající periodické metalické struktury a specializovaných nanočástic typu nanohvězda pro aktivní vybuzení povrchového plazmon-polaritonu a lokalizovaného plazmonu-polaritonu ve vzájemné rezonanci vedoucí k významnému zesílení Ramanovy odezvy. Publikováno v impaktovaném časopisu [p4].

Závěry pro další rozvoj vědy a realizaci v praxi

Výsledky této práce mají vysoký potenciál pro další výzkum a další rozvoj vědy, což je doloženo publikacemi v impaktovaných časopisech v kvartilu Q1 a Q2 daného oboru týkající se problematiky SERS senzorů, a aplikací využívajících plazmonických jevů na nanopovrchích a nanočásticích. To je podpořeno i citovaností problematiky, která v době podání disertační práce činila v součtu 41 unikátních zahraničních citací.

Návrhová schémata a zkušenosti získané v rámci řešení disertační práce byla přímo využita pro studium, návrh a optimalizaci následně realizovaných inovativních specializovaných druhů senzorů a aplikací, jmenovitě:

- Sensory in situ detekce sloučenin (v místě odběru vzorku nebo popř. následnou analýzu vzorku v laboratoři) založené na unikátní sendvičové struktuře [v5], využívající dvojitého rozhraní Au mřížek a porézní detekční vrstvy pro aktivní zachycení rozpuštěného analytů o nízké molekulové hmotnosti nebo velmi malé koncentraci do těsné blízkosti aktivního SPP. Lokálně se tak zvyšuje počet částic analytu v aktivní SPP oblasti. Následným návrhem a optimalizací sendvičové struktury je maximalizována citlivost senzoru. Výzkum byl uveřejněn v impaktované publikaci [p5] a senzor umožňuje detekci DNA o minimální detekovatelné látkové koncentraci $10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, výbušniny TNT $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a hormonu ve formě aminokyseliny l-tyrosinu $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
- Periodických struktur navržených k aktivnímu vybuzení plošného plazmonu sloužící k následnému zesílení efektu laserové litografie transparentních polymerů. Výsledky výzkumu byly zveřejněny v impaktované publikaci [p6].
- Periodických struktur využívající aktivního vybuzení plazmonů na Au mřížkách k selektivní a regulované „povrchové“ polymerizaci a funkcionalizaci povrchů při pokojové teplotě. Tento by výzkum prezentován v impaktované publikaci [p8] s IF = 10,733.

Budoucí směr výzkumu navazující na téma disertační práce je zaměřen především na studium specializovaných senzorů SERS s aktivním vybuzení LSP+SPP plazmonu pro cílenou detekci analytu biologického původu. V době předložení disertační práce byla podána publikace na téma přesné detekce rakovinných markerů pomocí kombinace funkcionalizovaných SERS povrchů a konvoluční neuronové sítě s nezávislými vstupy.

Přílohy

Příloha A – Odvození EF SERS

Zesílení Ramanova rozptylu, lze popsat jako polarizaci Ramanova dipólu s dipólovým moment \mathbf{p}_0 oscilujícího na posunuté Ramanově frekvenci ω_R indukované vnějším elektrickým polem \mathbf{E}_0 z excitačního laseru pracujícího na frekvenci ω_L ve volném prostoru. Aplikací aproximace lineární odezvy lze získat vztah, definující Ramanovu polarizovatelnost α_0^R (obecně tenzor, kde dipólový moment \mathbf{p}_0 a intenzita elektrického pole \mathbf{E}_0 jsou vektory) jako

$$\mathbf{p}_0(\omega_R) = \alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)\mathbf{E}_0(\omega_L) \quad (4.1)$$

Emise RS je popsána pomocí výkonové intenzity dopadajícího excitačního záření nezesílené RS [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$] jako

$$I_{RS} = \rho_v v_g = \frac{1}{2} |\mathbf{E}_0(\omega_L)| |\mathbf{D}_0(\omega_L)| \frac{c}{n_0} = \frac{1}{2} \frac{c}{n} \varepsilon |\mathbf{E}_0(\omega_L)|^2 = K |\mathbf{E}_0(\omega_L)|^2 \quad (4.2)$$

kde rychlost v analytu je $v_g = c/n$, ρ_v je objemová hustota energie daná

$$\rho_v = \frac{\text{energie}}{\text{objem}} = \frac{1}{2} |\mathbf{E}_0(\omega_L)| |\mathbf{D}_0(\omega_L)| = \frac{1}{2} \varepsilon |\mathbf{E}_0(\omega_L)|^2 \quad (4.3)$$

Z (4.2) dosazením (4.1) za \mathbf{E}_0 získáme (4.4)

$$I_{RS} = K \frac{|\mathbf{p}_0(\omega_L)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2} \quad (4.4)$$

Při splnění základní SERS podmínce, tj. molekula analytu se nachází na metalické vrstvičce, na metalické nanostruktuře nebo v její blízkosti, je Ramanův dipólový moment $\mathbf{p}(\omega_R)$ (tzn. Ramanův rozptyl) ovlivňován několika faktory, které přispívají k navýšení SERS zesílení. Ramanův dipólový moment indukovaný lokálním elektrickým polem \mathbf{E}_{Loc} lze definovat jako

$$\mathbf{p}(\omega_R) = \alpha^R(\omega_L, \omega_R)\mathbf{E}_{Loc}(\omega_L) \quad (4.5)$$

kde

$$|\mathbf{E}_{Loc}(\omega_L)|^2 = M_{Loc}(\omega_L) |\mathbf{E}_0(\omega_L)|^2. \quad (4.6)$$

Emise SERS je popsána výkonovou intenzitou vzniklého elektrického pole zesíleného pomocí SERS jako

$$I_{SERS} = K_1 M_{Loc}(\omega_R) \frac{|\mathbf{p}(\omega_R)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2}, \text{ kde } K_1 = \frac{1}{2} \frac{c \varepsilon_1}{n_1} \quad (4.7)$$

Poté dosazením (4.5) za $\mathbf{p}(\omega_R)$ získáme (4.8)

$$I_{SERS} = K_1 M_{Loc}(\omega_R) |\alpha^R(\omega_L, \omega_R)|^2 |\mathbf{E}_{Loc}(\omega_L)|^2 \quad (4.8)$$

Dosazením (4.6) za $|\mathbf{E}_{Loc}(\omega_L)|^2$ poté upravíme na tvar (4.9)

$$I_{SERS} = K_1 M_{Loc}(\omega_R) M_{Loc}(\omega_L) |\alpha^R(\omega_L, \omega_R)|^2 |\mathbf{E}_0(\omega_L)|^2 \quad (4.9)$$

Dosazením (4.1) za $|\mathbf{E}_0(\omega_L)|$ získáme

$$I_{SERS} = K_1 M_{Loc}(\omega_R) M_{Loc}(\omega_L) \frac{|\alpha^R(\omega_L, \omega_R)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2} |\mathbf{p}_0(\omega_R)|^2 \quad (4.10)$$

Úpravou (4.4) a dosazením za $|\mathbf{p}_0(\omega_R)|^2$

$$I_{SERS} = \frac{K_1}{K} M_{Loc}(\omega_R) M_{Loc}(\omega_L) \frac{|\alpha^R(\omega_L, \omega_R)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2} I_{RS} \frac{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2} \quad (4.11)$$

Poté platí vztah mezi primární Ramanovou intenzitou I_{RS} a povrchově zesílenou intenzitou I_{SERS} (4.12)

$$I_{SERS} = \frac{\varepsilon_1 n}{n_1 \varepsilon} M_{Loc}(\omega_R) M_{Loc}(\omega_L) \frac{|\alpha^R(\omega_L, \omega_R)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2} I_{RS} \quad (4.12)$$

pokud emise nastávají ve stejném prostředí tzn. $\varepsilon_1 = \varepsilon$, $n_1 = n$

$$I_{SERS} = M_{Loc}(\omega_R) M_{Loc}(\omega_L) \frac{|\alpha^R(\omega_L, \omega_R)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2} I_{RS} \quad (4.13)$$

kde $M_{Loc}(\omega_R) M_{Loc}(\omega_L)$ je elektromagnetické zesílení

$\frac{|\alpha^R(\omega_L, \omega_R)|^2}{|\alpha_0^R(\omega_L, \omega_R)|^2}$ je chemické zesílení

Příloha B – Statistické zpracování hodnot EF

Vzhledem k téměř neidentifikovatelné změně signálu podél aktivní plochy jednoho vzorků tabulky udávají zprůměrovaný rozptyl mezi jednotlivými vzorky v připravených sadách a jeho statistické zprůměrování. Jak je patrné z přílohy hodnota standardní odchylky nepřekročuje 10 % v rámci jedné sady vzorků při excitaci vlnovou délkou 785 nm a 15 % při excitaci vlnovou délkou 532 nm. Zároveň se faktor zesílení neliší o více než 20 % mezi různými sadami, viz **Tab. B1** a **Tab. B2**.

Tab. B1 Měřený rozptyl faktoru zesílení EF SERS senzoru (785 nm) na charakteristickém píku R6G 1612 cm^{-1}

normovaná hodnota EF (SERS) – průměr z 10 měření					
	Sada 1	Sada 2	Sada 3	Sada 4	Sada 5
Vzorek 1	16040	19387	18258	17985	15755
Vzorek 2	18187	18197	18540	17614	18030
Vzorek 3	17582	18578	16681	16261	16576
Vzorek 4	15726	16244	16544	16379	16295
Vzorek 5	15690	17527	18571	17451	17311
Vzorek 6	16268	18919	16661	18051	16892
Vzorek 7	19513	18262	16733	17790	17863
Vzorek 8	18159	17154	16648	16972	17217
Vzorek 9	17478	17200	16822	16454	16336
Vzorek 10	17113	16770	16677	16552	17993
Standardní odchylka	1253	1004	864	706	789

Tab. B2 Měřený rozptyl faktoru zesílení EF SERS senzoru (532 nm) na charakteristickém píku R6G 1612 cm^{-1}

normovaná hodnota EF (SERS) – průměr z 10 měření					
	Sada 1	Sada 2	Sada 3	Sada 4	Sada 5
Vzorek 1	15516	14340	15057	16516	18478
Vzorek 2	13883	16132	16259	15746	18299
Vzorek 3	16768	16900	15905	15886	18736
Vzorek 4	14625	14804	16642	15626	16952
Vzorek 5	15910	17110	14853	15007	17763
Vzorek 6	17375	16817	15219	16544	19035
Vzorek 7	18964	16661	16266	16215	19173
Vzorek 8	18882	12076	16379	15831	15990
Vzorek 9	16010	16046	14233	17605	15613
Vzorek 10	16695	14701	14258	16907	17761
Standardní odchylka	1651	1581	897	737	1237

Seznam použité literatury

- [1] H. Murata, “Advanced photonic devices for 5G network in dense user environment,” in *2017 IEEE Photonics Society Summer Topical Meeting Series (SUM)*, pp. 91–92 2017.
- [2] P. Cheben, R. Halir, J. H. Schmid, H. A. Atwater, and D. R. Smith, “Subwavelength integrated photonics,” *Nature*, vol. 560, no. 7720, pp. 565–572, 2018.
- [3] ERICSSON Mobility Report November 2017, Mobile data traffic growth outlook. [Online] Available at: <https://www.ericsson.com/en/mobility-report/reports/november-2017/mobile-data-traffic-growth-outlook> [Accessed 26 June 2018].
- [4] A. H. Atabaki *et al.*, “Integrating photonics with silicon nanoelectronics for the next generation of systems on a chip,” *Nature*, vol. 556, no. 7701, pp. 349–354, 2018.
- [5] X. Sun *et al.*, “71-Mbit/s ultraviolet-B LED communication link based on 8-QAM-OFDM modulation,” *Opt. Express*, vol. 25, no. 19, pp. 23267–23274, 2017.
- [6] X. Qiang *et al.*, “Large-scale silicon quantum photonics implementing arbitrary two-qubit processing,” *Nat. Photonics*, vol. 12, no. 9, pp. 534–539, 2018.
- [7] Y. Shen *et al.*, “Deep learning with coherent nanophotonic circuits,” *Nat. Photonics*, vol. 11, pp. 441, Jun. 2017.
- [8] T. Komljenovic, D. Huang, P. Pintus, M. A. Tran, M. L. Davenport, and J. E. Bowers, “Photonic Integrated Circuits Using Heterogeneous Integration on Silicon,” *Proc. IEEE*, vol. 106, no. 12, pp. 2246–2257, 2018.
- [9] S. Bernabé *et al.*, “On-Board Silicon Photonics-Based Transceivers With 1-Tb/s Capacity,” *IEEE Trans. Components, Packag. Manuf. Technol.*, vol. 6, no. 7, pp. 1018–1025, 2016.
- [10] S.E. Miller., “Integrated Optics: An introduction,” *Bell System Technical Journal*, vol. 48, pp. 2059, 1969.
- [11] W.J.Tomlinson *et al.*, “Photoinduced refractive index increase in poly (methyl-methacrylate) and its applications,” *Apply Physics Letters*, vol. 16, pp. 486-489, 1970.
- [12] R.V.Schmidt and I.P.Kaminow, “Metal-diffused optical waveguides in LiNbO3,” *Apply Physics Letters*, vol. 25, pp. 458-460, 1974.
- [13] Photonics21, Photonics – a critical Key Enabling Technology for Europe Role and impact of Photonics in H2020 Report. [Online] Available at: <http://www.photonics21.org/download/ppp-services/photonics-downloads/Photonics-in-Horizon-2020-finaldigital-C1.pdf> [Accessed 26 June 2018].
- [14] A. Dutta, B. Deka, and P. P. Sahu, “Planar Waveguide Optical Sensors: From Theory to Applications.” 2016.
- [15] V. M. N. Passaro, C. de Tullio, B. Troia, M. La Notte, G. Giannoccaro, and F. De Leonardis, “Recent advances in integrated photonic sensors,” *Sensors (Basel)*, vol. 12, no. 11, pp. 15558–15598, Nov. 2012.
- [16] S. Dinodiya, B. Suthar, and A. Bhargava, “Photonic crystal sensors: Physics and applications,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1953, no. 1, pp. 60016, May 2018.
- [17] D. Biallo, A. D’Orazio, M. D. Sario, V. Marrocco, V. Petruzzelli, and F. Prudenzano, “Photonic Crystal Sensors,” in *2006 International Conference on Transparent Optical Networks*, vol. 2, pp. 44–48, 2006.
- [18] B. Suthar, V. Kumar, K. S. Singh, and A. Bhargava, “Tuning of photonic band gaps in one dimensional chalcogenide based photonic crystal,” *Opt. Commun.*, vol. 285, no. 6, pp. 1505–1509, Mar. 2012.
- [19] X. Fan, I. M. White, H. Zhu, J. D. Suter, and H. Oveys, “Overview of novel integrated optical ring resonator bio/chemical sensors,” *Proc.SPIE*, vol. 6452, 2007.
- [20] F. De Leonardis and V. M. N. Passaro, “Modeling and performance of a guided-wave optical angular-velocity sensor based on Raman effect in SOI,” *J. Lightwave Technol.*, vol. 25, pp. 2352–2366, 2007.
- [21] J. Homola, “Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 462–493, Feb. 2008.
- [22] M. Fukui, O. Tada, V. C Y So, and G. I Stegeman, “Enhanced Brillouin scattering involving surface plasmon polaritons,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 14, no. 35, pp. 5591-5607. 1981.
- [23] R. Kashyap and G. Nemova, “Surface plasmon resonance-based fiber and planar waveguide sensors,” *J. Sensors*, vol. 2009, Aug. 2009.
- [24] H. Nishihara, M. Haruna and T. Suhara, Optical integrated circuits, New York, McGraw-Hill, 1989.
- [25] J. Čtyroký, I. Hüttel, J. Schröfel, L. Šimánková, Integrovaná optika, Praha, SNTL, 1986.
- [26] R. G. Hunsperger, Integrated Optics: Theory and Technology, 6th ed., Berlin, Springer, 2009.
- [27] G. Lifante, “Introduction to Integrated Photonics,” in *Integrated Photonics: Fundamentals*, New York: Wiley, 2005, pp. 1–23.
- [28] L. Eldada, “Polymer integrated optics: promise vs. practicality,” *Organic Photonic Materials and Devices IV*, Bernard Kippelen, Donal D. Bradley, Editors, *Proc. SPIE*, vol. 4642, pp. 11-22, 2002.
- [29] F. Träger, Springer handbook of lasers and optics, Springer, 2012.

- [30] Z. Zhang, P. Zhao, P. Lin, and F. Sun, "Thermo-optic coefficients of polymers for optical waveguide applications," *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 14, pp. 4893–4896, 2006.
- [31] L. Eldada and L. W. Shacklette, "Advances in polymer integrated optics," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 6, no. 1, pp. 54–68, Jan. 2000.
- [32] R. Fengand, and R.J. Farris, "Influence of processing conditions on the thermal and mechanical properties of SU8 negative photoresistcoatings," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 13, no. 80-8, 2003.
- [33] MicroChem Corp., "NANO™ SU-8 2 Datasheet," 2002.
- [34] W. H. Wong, K. K. Liu, K. S. Chan, K. S. and E. Y. B Pun, "Polymer devices for photonics applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 288, no. 1, pp. 100-104, 2006.
- [35] A. Melloni, R. Costa, G. Cusmai, and F. Morichetti: "The role of index contrast in dielectric optical waveguides," *IJMPT*, vol. 34, pp. 421-437, 2009.
- [36] J. M. Shaw, J. D. Gelorme, N. C. LaBianca, W. E. Conley, and S. J. Holmes, "Negative photoresists for optical lithography," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 41, no. 1.2, pp. 81–94, Feb. 2010.
- [37] H. Kondoh, T. Sakurai, T. Igarashi, K. Shima, and K. Tanaka, "Photocontrol of the refractive index of poly(methyl methacrylate) with a nitrene additive," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 6, pp. 2517–2520, Sep. 2004.
- [38] O. Lyutakov, I. Huttel, J. Siegel, and V. Švorčík, "Regular surface grating on doped polymer induced by laser scanning," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 17, pp. 173103, Oct. 2009.
- [39] O. Lyutakov, J. Tůma, I. Huttel, V. Prajzler, J. Siegel, and V. Švorčík, "Polymer surface patterning by laser scanning," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 110, no. 4, pp. 539–549, 2013.
- [40] R. Elashnikov, P. Fitl, V. Svorcik, and O. Lyutakov, "Patterning of ultrathin polymethylmethacrylate films by in-situ photodirecting of the Marangoni flow," *Appl. Surf. Sci.*, 2017.
- [41] B. L. Booth "Low loss channel waveguides in polymers," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 10, pp. 1445–1453, 1998,.
- [42] D. S. Levy, R. Scarmozzino, Y. Li, and R. M. Osgood Jr., "A new design for ultracompact multimode interference-based 2x2 couplers," *IEEE Photonics Technol. Lett*, vol. 10, pp. 96–98, 1998.
- [43] E. Gaganidze, K. Litfin, J. Boehm, and S. Finke, "Fabrication and characterization of single-mode integrated polymer waveguide components," *Proc. SPIE*, vol. 5451, pp. 32–39, 2004.
- [44] H. Ma, A. Jen, and L. R. Dalton, "Polymer-based optical waveguides: materials, processing, and devices," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 19, pp. 1339–1365, 2002.
- [45] W. M. Pätzold, A. Demircan, and U. Morgner, "Low-loss curved waveguides in polymers written with a femtosecond laser," *Opt. Express*, vol. 25, no. 1, pp. 263–270, 2017.
- [46] V. Prajzler *et al.*, "Design, fabrication and properties of rib poly(methylmethacrylimide) optical waveguides," *Radioengineering*, vol. 20, no. 2, pp. 479–485, 2011.
- [47] M. A. Shams-El-Din, C. Wochnowski, S. Metev, A. A. Hamza, and W. Jüptner, "Determination of the refractive index depth profile of an UV-laser generated waveguide in a planar polymer chip," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 236, no. 1–4, pp. 31–41, Sep. 2004.
- [48] C. Wochnowski, M. A. S. Eldin, and S. Metev, "UV-laser-assisted degradation of poly(methyl methacrylate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 89, no. 2, pp. 252–264, Aug. 2005.
- [49] C. Wochnowski, M. A. Shams-Eldin, S. Metev, A. A. Hamza, and W. Jüptner, "Mode field distribution of an integrated-optical waveguide generated by UV-laser radiation at the surface of a planar polymer chip," *Opt. Commun.*, vol. 262, no. 1, pp. 57–67, Jun. 2006.
- [50] D. G. Rabus, P. Henzi, and J. Mohr, "Photonic integrated circuits by DUV-induced modification of polymers," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 17, no. 3, pp. 591–593, Apr. 2005.
- [51] M. Koerdt and F. Vollertsen, "Fabrication of an integrated optical Mach-Zehnder interferometer based on refractive index modification of polymethylmethacrylate by krypton fluoride excimer laser radiation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 12, pp. 5237–5240, Apr. 2011.
- [52] A. S. Holland, A. Mitchell, V. S. Balkunje, M. W. Austin, and M. K. Raghunathan, "Fabrication of raised and inverted SU8 polymer waveguides," *Optoelectron. Devices Integr.*, vol. 5644, pp. 353, Jan. 2005.
- [53] A. S. Holland, V. S. Balkunje, A. Mitchell, M. W. Austin, M. K. Raghunathan, and G. Kostovski, "Effects of design geometry on SU8 polymer waveguides," *Smart Struct. Devices, Syst. II*, vol. 5649, pp. 186, Feb. 2005.
- [54] J. M. Ruano-López *et al.*, "A new SU-8 process to integrate buried waveguides and sealed microchannels for a Lab-on-a-Chip," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 114, no. 1, pp. 542–551, Mar. 2006.
- [55] D. Esinenco, S. Psoma, M. Kusko, A. Schneider, and R. Muller, "SU-8 micro-biosenzor based on Mach-Zehnder interferometer," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 10, Oct. 2005.

- [56] J. S. Kim, J. W. Kang, and J. J. Kim, "Simple and low cost fabrication of thermally stable polymeric multimode waveguides using a UV-curable epoxy," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 42, no. 3, pp. 1277–1279, Feb. 2003.
- [57] W. H. Wong, J. Zhou, and E. Y. B. Pun, "Low-loss polymeric optical waveguides using electron-beam direct writing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 15, pp. 2110–2112, Apr. 2001.
- [58] M. Rosenberger, G. Koller, S. Belle, B. Schmauss, and R. Hellmann, "Planar Bragg grating in bulk Polymethylmethacrylate," *Opt. Express*, vol. 20, no. 25, pp. 27288–27296, 2012.
- [59] A. Katebi-Jahromi, H. Karimi-Alavijeh, S. Jalilpiran, H. Arianfard, and A. Gharavi, "Integrated 1×2 polymeric add/drop multiplexer," *J. Light. Technol.*, vol. 30, no. 5, pp. 700–703, Mar. 2012.
- [60] L. Wang *et al.*, "A polymer-based surface grating coupler with an embedded Si₃N₄ layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 11, Jun. 2012.
- [61] W. H. Wong, E. Y. B. Pun, and K. S. Chan, "Electron Beam Direct-Write Tunable Polymeric Waveguide Grating Filter," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 15, no. 12, pp. 1731–1733, Jan. 2003.
- [62] A. Liu, Z. Zhang, D. De Felipe, N. Keil, and N. Grote, "Power-efficient thermo-optic tunable filters based on polymeric waveguide bragg gratings," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 26, no. 3, pp. 313–315, 2014.
- [63] Z. Zhang, A. Maese-Novo, E. Schwartz, C. Zawadzki, and N. Keil, "301-nm Wavelength Tunable Differentially Driven All-Polymer Optical Filter," *Opt. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 5170, Sep. 2014.
- [64] T. Mizunami, T. V. Djambova, T. Niiho, and S. Gupta, "Bragg gratings in multimode and few-mode optical fibers," *J. Light. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 230–235, Mar. 2000.
- [65] J. Yu, X. Tao, and H. Tam, "Trans-4-stilbenemethanol-doped photosensitive polymer fibers and gratings," *Opt. Lett.*, vol. 29, no. 2, pp. 156, Feb. 2004.
- [66] K. Kalli, A. Argyros, H. Dobb, D. J. Webb, M. C. J. Large, and M. A. van Eijkelenborg, "Continuous wave ultraviolet light-induced fiber Bragg gratings in few- and single-mode microstructured polymer optical fibers," *Opt. Lett.*, vol. 30, no. 24, pp. 3296, Jan. 2005.
- [67] S. Sherman and H. Zappe, "Printable Bragg Gratings for Polymer-based Temperature Sensors," *Procedia Technol.*, vol. 15, pp. 702–709, Dec. 2014.
- [68] D. I. Johnson and G. E. Town, "Refractive index and thermo-optic coefficient of composite polymers at 1.55 μm," *Photonics Des. Technol. Packag. II*, vol. 6038, pp. 603821, Jan. 2006.
- [69] M. Rosenberger, S. Hessler, S. Belle, B. Schmauss, and R. Hellmann, "Compressive and tensile strain sensing using a polymer planar Bragg grating," *Opt. Express*, vol. 22, no. 5, pp. 5483, Mar. 2014.
- [70] N. G. Harbach, "Fiber bragg gratings in Polymer Optical Fibers," vol. 4021, pp. 138, Jan. 2008.
- [71] C. Zhang, X. Chen, D. J. Webb, and G.-D. Peng, "Water detection in jet fuel using a polymer optical fibre Bragg grating," in *Proc.SPIE*, 2009, vol. 7503.
- [72] C. Zhang, W. Zhang, D. J. Webb, and G.-D. Peng, "Optical fibre temperature and humidity sensor," *Electron. Lett.*, vol. 46, no. 9, pp. 643, May 2010.
- [73] H. Y. Liu, G. D. Peng, and P. L. Chu, "Thermal tuning of polymer optical fiber Bragg gratings," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 13, no. 8, pp. 824–826, Sep. 2001.
- [74] K. E. Carroll, C. Zhang, D. J. Webb, K. Kalli, A. Argyros, and M. C. Large, "Thermal response of Bragg gratings in PMMA microstructured optical fibers," *Opt. Express*, vol. 15, no. 14, pp. 8844, Aug. 2007.
- [75] B. Lee, "Review of the present status of optical fiber sensors," *Opt. Fiber Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 57–79, Apr. 2003.
- [76] K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson, and B. S. Kawasaki, "Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32, no. 10, pp. 647–649, Jun. 1978.
- [77] W. W. Morey, G. Meltz, and W. H. Glenn, "Fiber Optic Bragg Grating Sensors," *Fiber Opt. Laser Sensors VII*, vol. 1169, pp. 98, Feb. 2012.
- [78] A. Saliminia, A. Villeneuve, T. V. Galstyan, S. LaRochelle, and K. Richardson, "First- and second-order Bragg gratings in single-mode planar waveguides of chalcogenide glasses," *J. Light. Technol.*, vol. 17, no. 5, pp. 837–842, Jun. 1999.
- [79] A. Kersey *et al.*, "Fiber Grating Sensors," *Light. Technol. J.*, vol. 15, pp. 1442–1463, Sep. 1997.
- [80] G. P. Brady *et al.*, "Bragg grating temperature and strain sensors," in *Proc. SPIE*, 1994, vol. 2360, pp. 510–513, 1994.
- [81] J. Poulin and R. Kashyap, "Novel tuneable on-fiber polymeric phase-mask for fiber and planar waveguide Bragg grating fabrication," *Opt. Express*, vol. 13, no. 12, 2005.
- [82] K. K. Tung, W. H. Wong, and E. Y. B. Pun, "Polymeric optical waveguides using direct ultraviolet photolithography process," *Applied Physics A*, vol. 80, no. 3, 2005.

- [83] M. Rosenberger, B. Schmauss, and R. Hellmann, "UV-Writing of a superstructure waveguide bragg grating in a planar polymer substrate," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 9, pp. 1964, Aug. 2017.
- [84] En.wikipedia.org. (2019). *90 nanometer*. [online] Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/90_nanometer [Accessed 26 Feb.. 2019].
- [85] News.samsung.com. (2019). Samsung Electronics Starts Production of EUV-based 7nm LPP Process. [online] Available at: <https://news.samsung.com/global/samsung-electronics-starts-production-of-euv-based-7nm-lpp-process> [Accessed 26 Feb. 2019].
- [86] H.V. Wolferen and L. Abelman, "Laser Interference lithography, In: Lithography: Principles, Processes and Materials", New York: Nova Science Publishers, pp. 133-148, 2011.
- [87] P. Joong, W. Leung, K. Constant, T.-G. Kim, and K.-M. Ho, "Laser Interference Lithography and Shadow Lithography for Fabricating Nanowires and Nanoribbons," in *Nanowires - Implementations and Applications*, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2012.
- [88] J. W. Kang *et al.*, "Polymeric wavelength filters fabricated using holographic surface relief gratings on azobenzene-containing polymer films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 22, pp. 3823–3825, Jun. 2003.
- [89] J. Aizenberg, J. A. Rogers, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, "Imaging the irradiance distribution in the optical near field," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 26, pp. 3773–3775, Dec. 1997.
- [90] P. E. Dyer, R. J. Farley, R. Giedl, and D. M. Karnakis, "Excimer laser ablation of polymers and glasses for grating fabrication," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 96–98, pp. 537–549, Apr. 1996.
- [91] R. Giedl, C. Ragdale, D. Reid, P. E. Dyer, and R. J. Farley, "Study and analysis of submicron-period grating formation on polymers ablated using a KrF laser irradiated phase mask," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 25, pp. 3389–3391, Jul. 2002.
- [92] C. Wochowski, S. Metev, and F. Vollertsen, "Surface topography of planar PMMA grating structures produced by the UV-laser based phase mask method," *Microsyst. Technol.*, vol. 12, no. 9, pp. 846–853, Jan. 2006.
- [93] C. Pierrat and S. Vaidya, "Required optical characteristics of materials for phase-shifting masks," *Appl. Opt.*, vol. 34, no. 22, pp. 4923–4928, 1995.
- [94] T. Kardinahl and H. Franke, "Photoinduced refractive-index changes in fulgide-doped PMMA films," *Appl. Phys. A*, vol. 61, no. 1, pp. 23–27, 1995.
- [95] T. Hattori, T. Shibata, S. Onodera, and T. Kaino, "Fabrication of refractive index grating into azo-dye-containing polymer films by irreversible photoinduced bleaching," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 7, pp. 3240–3244, Apr. 2000.
- [96] I. Kostic *et al.*, "Study on polymers with implementation in electron beam lithography," in *Polymer Science*, pp. 488–497, 2016.
- [97] P. K. Ghosh, ,, Study of Plasmonic Properties of the Gold Nanorods in the Visible to Near Infrared Light Regime ", Master thesis, University of Dhaka, Bangladesh, 2016.
- [98] W. Wong and E. Y. B. Pun, "Electron-beam direct-write polymeric optical waveguides," *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, vol. 4453, Nov. 2001.
- [99] T. Nesse, I. Simonsen, and B. Holst, "Nanometer-Resolution Mask Lithography with Matter Waves: Near-Field Binary Holography," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 11, no. 2, Feb. 2019.
- [100] C. Aubry, T. Trigaud, J. Moliton, and D. Chiron, "Polymer gratings achieved by focused ion beam," *Synth. Met.*, vol. 127, no. 1–3, pp. 307–311, Mar. 2002.
- [101] M. Ali, T. Wagner, M. Shakoor, and P. A. Molian, "Review of laser nanomachining," *J. Laser Appl.*, vol. 20, no. 3, pp. 169–184, Aug. 2008.
- [102] S. Baudach, J. Bonse, J. Krüger, and W. Kautek, "Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 154, pp. 555–560, Feb. 2000.
- [103] B. Chimier *et al.*, "Damage and ablation thresholds of fused-silica in femtosecond regime," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 9, Sep. 2011.
- [104] T. J. Y. Derrien, T. Sarnet, D. Zeitoun, and T. Itina, "Application of a two-temperature model for the investigation of the periodic structure formation on Si surface in femtosecond laser interaction," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 610–615, Oct. 2011.
- [105] S. Küper and M. Stuke, "Femtosecond uv excimer laser ablation," *Appl. Phys. B Photophysics Laser Chem.*, vol. 44, no. 4, pp. 199–204, Jan. 1987.
- [106] R. Suriano *et al.*, "Femtosecond laser ablation of polymeric substrates for the fabrication of microfluidic channels," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 14, pp. 6243–6250, May 2011.
- [107] C. De Marco *et al.*, "Femtosecond laser fabrication and characterization of microchannels and waveguides in methacrylate-based polymers," *Microsyst. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 183–190, Feb. 2012.

- [108] M. K. Ghantasala, J. P. Hayes, E. C. Harvey, and D. K. Sood, "Patterning, electroplating and removal of SU-8 moulds by excimer laser micromachining," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 11, no. 2, pp. 133–139, Feb. 2001.
- [109] S. Y. Chou, "Nanoimprint lithography," in *Nanofabrication handbook*, CRC Press Boca Raton, FL, pp. 187–206, 2012.
- [110] L. J. Guo, "Nanoimprint lithography: Methods and material requirements," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 495–513, Jan. 2007.
- [111] S. W. Ahn, K. D. Lee, D. H. Kim, and S. S. Lee, "Polymeric wavelength filter based on a Bragg grating using nanoimprint technique," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 17, no. 10, pp. 2122–2124, Nov. 2005.
- [112] K. Novotný, *Optická komunikační technika*, 3. vyd., Praha, ČVUT, 2007.
- [113] D. Mareš, „Optické difrakční mřížky pro informatiku“, Diplomová práce, ČVUT Praha, 2012.
- [114] A. Yariv, "Coupled-Mode theory for guided-wave optics," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 9, no. 9, pp. 919–933, Oct. 1973.
- [115] D. L. Zhang, Y. Zhang, Y. M. Cui, C. H. Chen, and E. Y. B. Pun, "Long period grating in/on planar and channel waveguides: A theory description," *Opt. Laser Technol.*, vol. 39, no. 6, pp. 1204–1213, 2007.
- [116] A. Bar-Cohen, B. Han, and K. Joon Kim, "Thermo-Optic Effects in Polymer Bragg Gratings," in *Micro- and Opto-Electronic Materials and Structures: Physics, Mechanics, Design, Reliability, Packaging*, pp. A65–A110, 2007.
- [117] M. Rosenberger, S. Hessler, S. Belle, B. Schmauss, and R. Hellmann, "Humidity-Induced effects on polymer planar bragg gratings," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 26, no. 16, pp. 1669–1671, 2014.
- [118] R. Scarmozzino, A. Gopinath, R. Pregla, and S. Helfert, "Numerical Techniques for Modeling Guided-Wave Photonic Devices," *J. Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 6, no.1, pp. 150-162, 2000.
- [119] R. Scarmozzino and R.M. Osgood, Jr., "Comparison of finite-difference and Fourier-transform solutions of the parabolic wave equation with emphasis on integrated-optics applications", *J. Opt. Soc. Amer. A*, vol. 8, no.5, pp. 724-731, 1991.
- [120] A. Ivanova, R. Stoffer, and M. Hammer, "A variational mode solver for optical waveguides based on quasi-analytical vectorial slab mode expansion," Jul. 2013.
- [121] O. Barkman, „Nové opticky aktivní struktury realizované na vlnovodu s gradientním profilem indexu lomu“, Disertační práce, ČVUT Praha, 2018.
- [122] F. Lahodný, „Nová skla pro kanálkové optické vlnovody“, Disertační práce, ČVUT Praha, 2012.
- [123] T. Izawa, and H. Nakagome, "Silver Ion-Exchange Glass Waveguides" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 21, pp. 584-586, 1972.
- [124] C. Bin Kim, D. W. Janes, S. X. Zhou, A. R. Dulaney, and C. J. Ellison, "Bidirectional Control of Flow in Thin Polymer Films by Photochemically Manipulating Surface Tension," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 13, pp. 4538–4545, Jul. 2015.
- [125] A. Y. Malkin, "Surface instabilities," *Colloid J.*, vol. 70, no. 6, pp. 673–689, 2008.
- [126] H. Yang *et al.*, "Preparation of patterned ultrathin polymer films," *Langmuir*, vol. 30, no. 31, pp. 9436–9441, Aug. 2014.
- [127] O. Lyutakov, J. Tuma, V. Prajzler, I. Huttel, V. Hnatowicz, and V. Švorčík, "Preparation of rib channel waveguides on polymer in electric field," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 4, pp. 1452–1457, 2010.
- [128] E. Schäffer, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, and U. Steiner, "Electrically induced structure formation and pattern transfer," *Nature*, vol. 403, no. 6772, pp. 874–877, 2000.
- [129] J. Muller, H. M. J. M. Wedershoven, and A. A. Darhuber, "Monitoring Photochemical Reactions Using Marangoni Flows," *Langmuir*, vol. 33, no. 15, pp. 3647–3658, Apr. 2017.
- [130] M. A. Hines, "The Chemical Physics of Solid Surfaces, Volume 11, Surface Dynamics Edited by D. P. Woodruff (University of Warwick). Elsevier: Amsterdam. 2003. xvi + 378 pp. ISBN 0-444-51437-6.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 28, pp. 8858–8858, Jul. 2004.
- [131] P. Colinet, J. C. Legros a M. G. Velarde, *Nonlinear Dynamics of Surface-Tension-Driven Instabilities*, WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, 2001.
- [132] M. Bestehorn, A. Pototsky, and U. Thiele, "3D large scale Marangoni convection in liquid films," *Eur. Phys. J. B*, vol. 33, no. 4, pp. 457–467, 2003.
- [133] J. Tůma, „Příprava a charakterizace prostorově tvarovaných periodických struktur“, Disertační práce, VŠCHT Praha, 2017.
- [134] K. M. Smith, "Porphyrins and metalloporphyrins: a new edition based upon the original volume by J.E. Falk," *Porphyrins and metalloporphyrins*. pp. 590, 1975.

- [135] T. Köllner, K. Schwarzenberger, K. Eckert, and T. Boeck, "Multiscale structures in solutal Marangoni convection: Three-dimensional simulations and supporting experiments," *Phys. Fluids*, vol. 25, no. 9, pp. 092109, Sep. 2013.
- [136] V. Prajzler, M. Neruda, and M. Květoň, "Flexible Multimode Optical Elastomer Waveguides," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* accepted for publication 2019.
- [137] J. G. Gordon and S. Ernst, "Surface plasmons as a probe of the electrochemical interface," *Surf. Sci.*, vol. 101, no. 1–3, pp. 499–506, Dec. 1980.
- [138] C. Nylander, B. Liedberg, and T. Lind, "Gas detection by means of surface plasmon resonance," *Sensors and Actuators*, vol. 3, pp. 79–88, Jan. 1982.
- [139] G. Kaur, A. Paliwal, M. Tomar, and V. Gupta, "Detection of Neisseria meningitidis using surface plasmon resonance based DNA biosensor," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 78, pp. 106–110, Nov. 2016.
- [140] B. A. Prabowo *et al.*, "Rapid screening of Mycobacterium tuberculosis complex (MTBC) in clinical samples by a modular portable biosensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 254, pp. 742–748, Jan. 2018.
- [141] H. Jang, C. H. Kwak, G. Kim, S. M. Kim, Y. S. Huh, and T. J. Jeon, "Identification of genetically modified DNA found in Roundup Ready soybean using gold nanoparticles," *Microchim. Acta*, vol. 183, no. 9, pp. 2649–2654, Jul. 2016.
- [142] H. Salehabadi, K. Khajeh, B. Dabirmanesh, M. Biglar, and M. Amanlou, "Evaluation of angiotensin converting enzyme inhibitors by SPR biosensor and theoretical studies," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 120, pp. 117–123, 2019.
- [143] L. He *et al.*, "Label-free femtomolar cancer biomarker detection in human serum using graphene-coated surface plasmon resonance chips," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 89, pp. 606–611, 2017.
- [144] A. Paliwal, A. Sharma, M. Tomar, and V. Gupta, "Surface plasmon resonance study on the optical sensing properties of tin oxide (SnO₂) films to NH₃ gas," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 16, pp. 164502, Apr. 2016.
- [145] S. Herminjard *et al.*, "Surface Plasmon Resonance sensor showing enhanced sensitivity for CO₂ detection in the mid-infrared range," *Opt. Express*, vol. 17, no. 1, pp. 293, Feb. 2009.
- [146] J. Zhou *et al.*, "Surface plasmon resonance (SPR) biosensors for food allergen detection in food matrices," *Biosens. Bioelectron.*, pp. 111449, 2019.
- [147] R. Liu, Z. Li, Z. Huang, K. Li, and Y. Lv, "Biosensors for explosives: State of art and future trends," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 118, pp. 123–137, 2019.
- [148] A. D. Boardman, *Electromagnetic Surface Modes*, New York: WileyInterscience, 1982.
- [149] S. Maier and H. Atwater, "Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, Jul. 2005.
- [150] M. Kahl, E. Voges, S. Kostrewa, C. Viets, and W. Hill, "Periodically structured metallic substrates for SERS," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 51, no. 1–3, pp. 285–291, Aug. 1998.
- [151] L. Rodríguez-Lorenzo, R. A. Álvarez-Puebla, F. J. G. De Abajo, and L. M. Liz-Marzán, "Surface enhanced Raman scattering using star-shaped gold colloidal nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 16, pp. 7336–7340, Dec. 2010.
- [152] W. Fritzsche and T. A. Taton, "Metal nanoparticles as labels for heterogeneous, chip-based DNA detection," *Nanotechnology*, vol. 14, no. 12, pp. R63–73, Dec. 2003.
- [153] Aslan, P. Holley, L. Davies, J. R. Lakowicz, and C. D. Geddes, "Angular-ratiometric plasmon-resonance based light scattering for bioaffinity sensing," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 34, pp. 12115–12121, Sep. 2005.
- [154] C.F. Bohren and D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, New York: Wiley. xiv, 1983
- [155] J. Homola, "Present and future of surface plasmon resonance biosensors," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 377, no. 3, pp. 528–539, Nov. 2003.
- [156] J. Homola, *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, Springer series on chemical sensors and biosensors, vol. 4. Berlin; New York: Springer 2006.
- [157] K. S. Lee and M. A. El-Sayed, "Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 39, pp. 19220–19225, Nov. 2006.
- [158] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, Dec. 2003.
- [159] S. Zeng, D. Baillargeat, H.-P. Ho, and K.-T. Yong, "Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 10, pp. 3426–3452, 2014.

- [160] A. V. Kabashin *et al.*, “Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 11, pp. 867–871, Oct. 2009.
- [161] W.-C. Law, K.-T. Yong, A. Baev, R. Hu, and P. N. Prasad, “Nanoparticle enhanced surface plasmon resonance biosensing: Application of gold nanorods,” *Opt. Express*, vol. 17, no. 21, pp. 19041–19046, 2009.
- [162] W. Cai, R. Sainidou, J. Xu, A. Polman, and F. J. G. De Abajo, “Efficient generation of propagating plasmons by electron beams,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. 1176–1181, Mar. 2009.
- [163] R. W. Wood, “On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum,” *Proc. Phys. Soc. London*, vol. 18, no. 1, pp. 269–275, 1902.
- [164] U. Fano, “The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld’s Waves),” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 31, no. 3, pp. 213–222, Jan. 1941.
- [165] D. Pines and D. Bohm, “A collective description of electron interactions: II. Collective vs individual particle aspects of the interactions,” *Phys. Rev.*, vol. 85, no. 2, pp. 338–353, Jan. 1952.
- [166] R. H. Ritchie, “Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films,” *Phys. Rev.*, vol. 106, no. 5, pp. 874–881, Jun. 1957.
- [167] A. Otto, “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, Aug. 1968.
- [168] E. Kretschmann and H. Raether, “Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light,” *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, vol. 23, no. 12, pp. 2135–2136, Dec. 1968.
- [169] H. Raether, “Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings,” in *Springer Tracts in Mod. Phys.*, vol. 111, 1988.
- [170] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, “Surface plasmon resonance sensors: review,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 54, no. 1, pp. 3–15, Jan. 1999.
- [171] A. Ciesielski, L. Skowronski, M. Trzcinski, and T. Szoplik, “Controlling the optical parameters of self-assembled silver films with wetting layers and annealing,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 421, no. Sens. Actuators B Chem. 109 2005, pp. 349–356, 2017.
- [172] D. I. Yakubovsky, A. V. Arsenin, Y. V. Stebunov, D. Y. Fedyanin, and V. S. Volkov, “Optical constants and structural properties of thin gold films,” *Opt. Express*, vol. 25, no. 21, p. 25574, 2017.
- [173] S. Lal, S. Link, and N. J. Halas, “Nano-optics from sensing to waveguiding,” *Nat. Photonics*, vol. 1, no. 11, pp. 641–648, Nov. 2007.
- [174] M. Rycenga *et al.*, “Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 6, pp. 3669–3712, Jun. 2011.
- [175] M. Perner *et al.*, “Optically induced damping of the surface plasmon resonance in gold colloids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 11, pp. 2192–2195, Mar. 1997.
- [176] H. Wang, F. Tam, N. K. Grady, and N. J. Halas, “Cu nanoshells: Effects of interband transitions on the nanoparticle plasmon resonance,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 39, pp. 18218–18222, Oct. 2005.
- [177] S. R. Alharbi and A. F. Qasrawi, “Design of the ZnS/Ge/GaSe pn interfaces as plasmonic, photovoltaic and microwave band stop filters,” *Results Phys.*, vol. 7, pp. 4427–4433, Jan. 2017.
- [178] A. Lalis, G. Tessier, J. Plain, and G. Baffou, “Plasmonic efficiencies of nanoparticles made of metal nitrides (TiN, ZrN) compared with gold,” *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 38647, Dec. 2016.
- [179] Y. Zhao, N. Hoivik, M. N. Akram, and K. Wang, “Study of plasmonics induced optical absorption enhancement of Au embedded in titanium dioxide nanohole arrays,” *Opt. Mater. Express*, vol. 7, no. 8, pp. 2871, 2017.
- [180] J. L. Elechiguerra, L. Larios-Lopez, C. Liu, D. Garcia-Gutierrez, A. Camacho-Bragado, and M. J. Yacaman, “Corrosion at the nanoscale: The case of silver nanowires and nanoparticles,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 24, pp. 6042–6052, Nov. 2005.
- [181] W. Cao and H. E. Elsayed-Ali, “Stability of Ag nanoparticles fabricated by electron beam lithography,” *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 26, pp. 2263–2266, 2009.
- [182] E. Wijaya *et al.*, “Surface plasmon resonance-based biosensors: From the development of different SPR structures to novel surface functionalization strategies,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 15, no. 5, pp. 208–224, Oct. 2011.
- [183] M. Xiao, A. Zayats, and J. Siqueiros, “Scattering of surface-plasmon polaritons by dipoles near a surface: Optical near-field localization,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 55, no. 3, pp. 1824–1837, Jan. 1997.
- [184] E. C. Le Ru and P. G. Etchegoin, “Quantifying SERS enhancements,” *MRS Bull.*, vol. 38, no. 8, pp. 631–640, 2013.
- [185] O. Janssen, H. Urbach, and J. Rivas, *On the enhanced scattering by metallic nanoparticles*, 2007.

- [186] Y. Lu, Y. Chen, J. Xu, T. Wang, and J.-T. Lü, “Decay channels of gap plasmons in STM tunnel junctions,” *Opt. Express*, vol. 26, no. 23, pp. 30444, 2018.
- [187] C. Hubert *et al.*, “Role of surface plasmon in second harmonic generation from gold nanorods,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 18, pp. 181105, 2007.
- [188] P. Bazylewski, S. Ezugwu, and G. Fanchini, “A Review of Three-Dimensional Scanning Near-Field Optical Microscopy (3D-SNOM) and Its Applications in Nanoscale Light Management,” *Appl. Sci.*, vol. 7, no. 10, pp. 973, 2017.
- [189] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen,” *Ann. Phys.*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, Sep. 1908.
- [190] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A new type of secondary radiation,” *Nature*, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, 1928.
- [191] R. C. C. Leite and S. P. S. Porto, “Enhancement of Raman cross section in CdS due to resonant absorption,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 17, no. 1, pp. 10–12, Jul. 1966.
- [192] P. M. Epperson, J. V. Sweedler, R. B. Bilhom, G. R. Sims, and M. B. Denton, “Applications of Charge Transfer Devices in Spectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 60, no. 5, pp. 327 A–335 A, Mar. 1988.
- [193] J. E. Pemberton, R. L. Sobocinski, and G. R. Sims, “Effect of charge traps on Raman spectroscopy using a Thomson-CSF charge coupled device detector,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 44, no. 2, pp. 328–330, Feb. 1990.
- [194] H. G. M. Edwards, “Modern Raman spectroscopy—a practical approach,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 36, no. 8, pp. 835–835, Aug. 2005.
- [195] R. Petry, M. Schmitt, and J. Popp, “Raman spectroscopy - A prospective tool in the life sciences,” *ChemPhysChem*, vol. 4, no. 1, pp. 14–30, Jan. 2003.
- [196] BWtek.com. (2019). Theory of Raman Scattering. [online] Available at: <http://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering/> [Accessed 01 Aug. 2019].
- [197] N. Tarcea *et al.*, “Raman spectroscopy - A powerful tool for in situ planetary science,” *Space Sci. Rev.*, vol. 135, no. 1–4, pp. 281–292, 2008.
- [198] A. Opletalová, „Analytické využití nanočástic ušlechtilých kovů“, Disertační práce, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 2017.
- [199] K. Yee, “Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media,” *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307, 1966.
- [200] C. L. Haynes, A. D. McFarland, and R. P. Van Duyne, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 77, no. 17, pp. 338 A–346 A, Sep. 2005.
- [201] X. Wang *et al.*, “Tip-enhanced Raman spectroscopy for surfaces and interfaces,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 13, pp. 4020–4041, 2017.
- [202] A. Otto, “Surface-enhanced Raman scattering: ‘Classical’ and ‘Chemical’ origins,” M. Cardona and G. Güntherodt, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 289–418, 1984.
- [203] J. R. Lombardi, R. L. Birke, T. Lu, and J. Xu, “Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg-Teller contributions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 84, no. 8, pp. 4174–4180, Apr. 1986.
- [204] J. R. Lombardi and R. L. Birke, “A unified approach to surface-enhanced raman spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 14, pp. 5605–5617, Apr. 2008.
- [205] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, “Rigorous coupled-wave analysis of metallic surface-relief gratings,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 3, no. 11, p. 1780, 1986.
- [206] C.-H. Lin, K. M. Leung, and T. Tamir, “Modal transmission-line theory of three-dimensional periodic structures with arbitrary lattice configurations,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 19, no. 10, p. 2005, 2002.
- [207] J. Zhao, L. Jensen, J. Sung, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, “Interaction of plasmon and molecular resonances for rhodamine 6G adsorbed on silver nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 24, pp. 7647–7656, Jun. 2007.
- [208] Y. Kalachyova, O. Lyutakov, P. Slepicka, R. Elashnikov, and V. Svorcik, “Preparation of periodic surface structures on doped poly(methyl metacrylate) films by irradiation with KrF excimer laser,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 591, 2014.
- [209] Y. Kalachyova, “Preparation of patterned substrates for plasmonic applications,” Dissertation thesis, ICT Prague, Prague, 2018.
- [210] N. Teiggell Benítez *et al.*, “Highly Sensitive Waveguide Bragg Grating Temperature Sensor Using Hybrid Polymers,” *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 28, no. 10, pp. 1150–1153, 2016.
- [211] P. Drude, “Zur Elektronentheorie der Metalle,” *Ann. Phys.*, vol. 306, no. 3, pp. 566–613, Jan. 1900.

Seznam publikační činnosti vztahující se k tématu

Publikace v impaktovaných časopisech:

- [p1] D. Mares, and V. Jerabek, “Polymer waveguide Bragg gratings made by laser patterning technique,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 48, no. 2, 2016. (IF = 1,574)
- [p2] Y. Kalachyova, D. Mares, O. Lyutakov, O., M. Kostejn, L. Lapcak, and V. Svorcik, “Surface Plasmon Polaritons on Silver Gratings for Optimal SERS Response,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 17, 2015. (IF = 4,309 , poč. citací: 11)
- [p3] Y. Kalachyova, D. Mares, V. Jerabek, K. Zaruba, P. Ulbrich, L. Lapcak, V. Svorcik, V. and O. Lyutakov, “The Effect of Silver Grating and Nanoparticles Grafting for LSP-SPP Coupling and SERS Response Intensification,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 19, pp. 10569-10577, 2016. (IF = 4,309 , poč. citací: 16)
- [p4] Y. Kalachyova, D. Mares, V. Jerabek, P. Ulbrich, L. Lapcak, V. Svorcik and O. Lyutakov, “Ultrasensitive and reproducible SERS platform of coupled Ag grating with multibranching Au nanoparticles,” *Physical Chemistry Chemical Physics C*, vol. 19, no. 22, pp. 14761-14769, 2017. (IF = 4,309, poč. citací: 11)
- [p5] R. Elashnikov, D. Mares, L. Podzimek, V. Svorcik and O. Lyutakov, “Sandwiched gold/PNIPAm/gold microstructures for smart plasmonics application: towards the high detection limit and Raman quantitative measurements,” *The Analyst*, vol. 142, no. 16, 2974-2981, 2017. (IF = 4,019 , poč. citací: 3)
- [p6] R. Elashnikov, A. Trelin, J. Otta, P. Fitl, P., D. Mares, V. Jerabek, V. Svorcik and O. Lyutakov, “Laser patterning of transparent polymers assisted by plasmon excitation,” *Soft Matter*, vol. 14, no. 23, pp. 4860-4865, 2018. (IF = 3,399)
- [p7] Y. Kalachyova, D. Mares, V. Jerabek, R. Elashnikov, V. Svorcik and O. Lyutakov, “Longtime stability of silver-based SERS substrate in the environment and (bio)environment with variable temperature and humidity,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 285, pp. 566-572, 2019. (IF = 2,739)
- [p8] O. Guselnikova, S. R. A. Marque, E. V. Tretyakov, D. Mares, V. Jerabek, G. Audran, J.-P. Joly, M. Trusova, V. Svorcik, O. Lyutakov and P. Postnikov, “Unprecedented plasmon-induced nitroxide-mediated polymerization (PI-NMP): A method for preparation of functional surfaces,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 20, pp. 12414-12419, 2019. (IF = 10,733)

Publikace v recenzovaných časopisech:

- [p9] D. Mares, and V. Jerabek, V: Prajzler, “Waveguide Bragg Grating Filters Made from Optical Polymers,” *ElectroScope* [online], no. V, 2013.

Publikace excerpované ve WOS:

- [p10] D. Mares, J. Smejcky, V. Jerabek, Y. Kalachyova and O. Lyutakov, “Design and optimization of the silver nanograting structure utilizing surface plasmon-polariton for increase of SERS sensor response,” in *Photonics, Devices, and Systems VII. Photonics Prague 2017*, Prague, 2017-08-28/2017-08-30. Bellingham: SPIE, Proceedings of SPIE., no.10603, 2017.

Ostatní publikace:

- [p11] D. Mares, and V. Jerabek, V: Prajzler, “Design and Technology of Planar Waveguide Bragg Grating,” in *25th Conference and Exhibition on Optical Communications 2013*, Prague, 2013.
- [p12] D. Mares, and V. Jerabek, V: Prajzler, “Waveguide periodic structures from optical polymers usable as filter or sensor of temperature,” in *Proceedings - Electronic Devices and Systems -*

EDS '13, Electronic Devices and Systems, Brno, 2013-06-26/2013-06-27, VUT v Brně, FEKT, 2013. s. 31-37.

- [p13] **D. Mares**, “Design and Simulation of Polymer-based Waveguide Periodic Structures,” in *POSTER 2014 - 18th International Student Conference on Electrical Engineering*, 18th International Student Conference on Electrical Engineering, 2014-05-15, Prague: Czech Technical University, 2014.
- [p14] **D. Mares**, and V. Jerabek, V., “Design, simulation and optimization of silver nano-grating for optimal SERS response,” in *27th Conference and Exhibition on Optical Communications 2015*, Prague, 2015-10-20/2015-10-21., pp. 30-33, 2015.
- [p15] O. Gusebnikova, Y. Kalachyova, **D. Mares**, V. Postnikov, V. Svorcik, O. Lyutakov, “SERS sensor based on functionalized gold grating as a platform for the signal improvement on a portable Raman spectrometer,” in *29th Conference and Exhibition on OPTICAL COMMUNICATIONS 2018*, Prague, 2018-10-25/2018-10-26, 2018.

Seznam publikační činnosti nevztahující se k tématu

Publikace v impaktovaných časopisech:

- [p16] V. Jerabek, K. Busek, V. Prajzler, **D. Mares**, and R. Svoboda, “The design of polymer planar optical triplexer with MMI filter and directional coupler,” *Radioengineering*, vol. 22, no. 4, pp. 1307–1316, 2013. (IF = 0,967, poč. citací: 1)
- [p17] M. Písařík, P. Peterka, J. Aubrecht, J. Cajzl, A. Benda, **D. Mareš**, F. Todorov, O. Podrazký, P. Honzátko and I. Kašík, “Thulium-doped fibre broadband source for spectral region near 2 micrometers,” *Opto-electronics Rev.*, vol. 24, no. 4, pp. 223–231, 2016. (IF = 1,438, poč. citací: 3)
- [p18] E. Buixaderas, P. Bérešová, P. Ondrejko, P. Vaněk, M. Savinov, P. Bednyakov, J. Dec, **D. Mareš**, M. Ševčík and M. Landa, “Acoustic phonons in unfilled tetragonal tungsten-bronze crystals,” *Phase Transitions*, vol. 91, no. 9–10, pp. 976–983, 2018. (IF = 1,026 , poč. citací: 2)

Publikace excerptované ve WOS:

- [p19] V. Jerabek, J. Armas, D. Mares, and V. Prajzler, “Microoptical and Microwave Design and Construction of a Micromodules for WDM Receiver,” in *23RD CONFERENCE AND EXHIBITION ON OPTICAL COMMUNICATIONS 2011 (OK 2011)*, 2011, pp. 9–13.
- [p20] A. Julio, V. Jerabek, K. Busek, D. Mares, and V. Prajzler, “MICROOPTICAL COLLIMATION SYSTEM FOR WDM RECEIVER WITH A BRAGG VOLUME GRATING,” in *ELECTRONIC DEVICES AND SYSTEMS: IMAPS CS INTERNATIONAL CONFERENCE 2011*, 2011, pp. 45–50.
- [p21] V. Jeřábek, J. Armas, D. Mareš, and V. Prajzler, “WDM hybrid microoptical transceiver with Bragg volume grating,” in *Photonics, Devices, and Systems V*, 2011, vol. 8306, p. 83060T.
- [p22] B. Bakala, V. Jerabek, D. Mares, and V. Prajzler, “Micro-optical insertion system for WDM transceiver,” in *Photonics, Devices, and Systems VI*, 2015, vol. 9450, p. 94500W.
- [p23] D. Mareš, V. Jeřábek, and V. Prajzler, “Bi-directional triplexer with butterfly MMI coupler using SU-8 polymer waveguides,” in *Photonics, Devices, and Systems VI*, 2015, vol. 9450, p. 94500V.

Seznam výzkumných grantů spjatých s tématem

- [g1] TI3/797 TIP (2012-2013), člen řešitelského týmu, název: Výzkum a vývoj technologie polymerních optických vlnově selektivních prvků pro informatiku a sensoriku.
- [g2] SGS13/080/OHK3/1T/13, řešitel, název: Vývoj planárních vlnovodných periodických struktur z optických polymer.
- [g3] SGS14/145/OHK3/2T/13, další řešitel, název: Výzkum optoelektronických a optických integrovaných struktur pro informatiku a sensoriku.
- [g4] TA04021007 (2014-2017), další řešitel, název: Aktivní a kompatibilní sensorové prvky pro řádové zlepšení citlivosti standardních Ramanových fotometrů převážně určené pro oblast životního prostředí.
- [g5] SGS16/162/OHK3/2T/13, řešitel, název: Inovativní optické a optoelektronické struktury pro sensoriku a informatiku.
- [g6] SGS18/139/OHK3/2T/13, řešitel, název: Sensorové struktury SERS a aktivní optické struktury ze vzácných zemin.

Seznam aplikačních výstupů spjatých s tématem

- [v1] RIV/60461373:22310/13:43896530 - Teplotní senzor s vlnovodní polymerovou Braggovskou mřížkou (2013), ověřená technologie
- [v2] RIV/60461373:22310/15:43899381 - SERS-prvek pro zesílení Ramanovské odezvy na 532 nm (2015), prototyp
- [v3] RIV/60461373:22310/15:43899382 - SERS-prvek pro zesílení Ramanovské odezvy na 785 nm (2015), prototyp
- [v4] RIV/60461373:22310/16:43902585 - Hierarchický organizovaný SERS-aktivní prvek, prototyp (2016)
- [v5] RIV/60461373:22310/16:43902588 - SERS-aktivní prvek s porézní dielektrickou vrstvou (2016), prototyp
- [v6] RIV/60461373:22310/17:43914018 - Ověřená technologie výroby hierarchických sensorových prvků (2017)
- [v7] RIV/68407700:21230/13:00212767 - Optická výkonová rozbočnice 1x2 Y realizovaná iontovou výměnou (2013)

Seznam obrázků

Obr. 1	Predikce globálního vývoje požadovaného datového toku za měsíc [3].....	1 -
Obr. 2	Evoluce hustoty integrace komponentů PIC na jednom čipu [8]	2 -
Obr. 3	Rozdělení současného vědeckovýzkumného zaměření grantu Evropské unie Horizon H2020 souvisejících s fotonikou [13]	4 -
Obr. 4	A) Spektrální transparence použitých polymerů, B) Změřené spektrální závislosti indexu lomu použitých polymerů a SiO ₂ pomocí tmavé vidové spektroskopie	18 -
Obr. 5	Chemická struktura řetězce polymeru: A) SU-8, B) PMMA	19 -
Obr. 6	Příklady realizace mřížek v/na planárním vlnovodu pro IOC [24]	21 -
Obr. 7	Blokové schéma optického sensorového systému s (PW)BG	23 -
Obr. 8	Využití optických sensorů pro měření fyzikálních veličin [75]	24 -
Obr. 9	Využívané optické principy pro detekci veličin [75]	25 -
Obr. 10	Dvou-krokový postup vytvoření a) polymerního optického vlnovodu a b) mřížkové struktury přímo ve vlnovodu [83]	26 -
Obr. 11	Laserová litografie a) vytvoření interferenčního obrazce, b) intenzita podél rozhraní fotorezistu a výsledná mřížková struktura [86], a c) složitější interferenční obrazce pomocí více paprskového laserového systému [87]	27 -
Obr. 12	Princip vzniku mřížkové struktury pomocí fázové masky [92]	28 -
Obr. 13	Sestava pro EBL; generované elektrony jsou urychlovány a zaměřeny na vzorek [97]	29 -
Obr. 14	Princip nanosekundové ablace (vpravo) a její destruktivní projevy na povrchu, vlevo femtosekundové ablace [101]	30 -
Obr. 15	Základní principy NIL; a) tepelná, kdy je raznice silou obtisknuta do rezistu kontaktním zahřátím, b) UV tváření, kdy je motiv vtlačěn do kapalné fáze rezistu a následně vytvrzen UV zářením [109]	31 -
Obr. 16	Řez strukturou 2D planárního vlnovodu	32 -
Obr. 17	Základní příklady optických planárních vlnovodů; a) hřebenový vlnovod, b) žebrový vlnovod, c) kanálkový vlnovod, d) difúzní kanálkový vlnovod, e) zanořený difúzní kanálkový vlnovod	32 -
Obr. 18	Šíření světelného paprsku (vidu) v planárním vlnovodu s popisem změny jeho fáze	35 -
Obr. 19	Lom dopadajícího paprsku pod úhlem α na rozhraní dvou materiálů o indexech lomu n_1 a n_2 ..	37 -
Obr. 20	Vektorové zobrazení vedené elektromagnetické vlny v 2D vlnovodu a) TE b) TM vid	38 -
Obr. 21	Schématické znázornění profilu indexu lomu nezanořeného 2D kanálkového vlnovodu	40 -
Obr. 22	Základní princip funkce reflexní BG	42 -
Obr. 23	Příklady možných provedení vlnovodných mřížek [24]	43 -
Obr. 24	Fázový podmínka a načítání jednotlivých příspěvků konstruktivní interferencí u reflexní WBG [113]	45 -
Obr. 25	Prostorová modulace tloušťky WBG funkcí sinus [24]	48 -
Obr. 26	Vliv maximální 100% vlhkosti na průběh indexu lomu PMMA [117]	51 -
Obr. 27	Navržené struktury PWBG: a) polymerní monostruktura s hřebenovým vlnovodem a optickou mřížkou v SU-8, b) hybridní struktura s difúzním kanálkovým vlnovodem ve skle a polymerní PMMA mřížkou	52 -

Obr. 28 A) 2D struktura hřebenového vlnovodu SU-8 navrženého v rámci disertační práce, B) závislost efektivního indexu lomu na tloušťce h_f 1D SU-8 vlnovodu a vznik příslušných vidů.....	- 54 -
Obr. 29 Rozložení intenzity elektrického pole E_y a magnetického pole H_y v 1D hřebenovém vlnovodu pro vedené vidy TE a TM pro vlnovodnou vrstvu SU-8 o $h_f = 2 \mu\text{m}$	- 55 -
Obr. 30 Rozložení intenzity elektrického pole E_y a magnetického pole H_y ve 2D řezu jádra SU-8 vlnovodu pro první čtyři a vybrané následující vidy $\text{TE}_{0,3}$ a $\text{TE}_{1,0}$	- 55 -
Obr. 31 A) 3D model navržené monostruktury PWBG, B) simulace rozložení normované intenzity elektrického pole E dominantního vidu v hřebenovém vlnovodu s monostrukturální PWBG ($n_f = 1,583$, $n_{eff} = 1,543$).....	- 56 -
Obr. 32 Řez 3D návrhu monostrukturální PWBG s vyznačenými klíčovými topologickými parametry	- 57 -
Obr. 33 A) Závislost difrakční účinnosti η na délce mřížky L pro monostrukturu PWBG, kde parametrem je vazební koeficient κ , B) závislost difrakční účinnost η na délce mřížky L pro monostrukturální-PBWG, kde parametrem je poměr h_g/T	- 57 -
Obr. 34 Nezanořený difuzní kanálkový vlnovod s tenkou vrstvou PMMA	- 58 -
Obr. 35 A) 3D model navržené hybridní PWBG struktury; skládající se ze skelného substrátu (šedě), difuzního kanálku (černě) a vrchní PMMA mřížková vrstva (žlutě), B) závislost indexu lomu na prostorových souřadnicích v navrženém difuzním vlnovodu a krycí PMMA vrstvy hybridní PWBG struktury, barva dle stupnice značí hodnotu indexu lomu, červená barva reprezentuje nejvyšší hodnotu indexu lomu, tzn. difuzního kanálku, na němž je umístěna krycí vrstva PMMA (blankytná barva)	- 59 -
Obr. 36 Simulace pro odladění velikosti indexu lomu n_c plášťové vrstvy kanálkovém vlnovodu ($n_f=1,525$) s krycí vrstvou PMMA o indexu lomu A) $n_c = 1,46$, B) $n_c = 1,485$ optimální případ, C) $n_c = 1,5$, D) $n_c = 1,55$, E) $n_c = 1,58$ v programu BeamPROP	- 60 -
Obr. 37 Rozložení intenzity el. pole E_y v řezu A-A hybridní PWBG	- 60 -
Obr. 38 Řez 3D návrhu hybridní struktury s PWBG; A) pohled na strukturu v osách xy , B) řez A-A s vyznačenými topologickými parametry	- 61 -
Obr. 39 Rozložení amplitudy intenzity elektrického pole E vedeného dominantního vidu TE_{00} v optimalizované struktuře PWBG s difuzním kanálkem a PMMA mřížkou v krycí vrstvě o optimalizované tloušťce T_{opt}	- 62 -
Obr. 40 Závislost difrakční účinnosti η na délce mřížky L pro maximální a minimální poměr h_g/T hybridní PBWG jako parametr [p1].....	- 63 -
Obr. 41 Zjednodušené schéma procesu termální iontové výměny prvního stupně [121]	- 66 -
Obr. 42 Princip laserového profilování PMMA vrstvy s dopantem redistribucí hmoty: A) připravený povrch PMMA s barvivem, B) vznik povrchové distorze po provedení laserového skenování na nepohybujícím se vzorku, C) postupný vznik mřížkové struktury krok za krokem laserovým skenováním a současného kolmého pohybu na směr skenování konfokálního mikroskopu [p1]	- 68 -
Obr. 43 A) Závislost periody připravené mřížky Λ na rychlosti posuvu vzorku v pro dva typy dopantu B) Závislost promodulace h_g/T na tloušťce vrstvy T pro dva typy PMMA lišící se ve své molekulové hmotnosti (M_w) [39]..... Chyba! Záložka není definována.	
Obr. 44 Absorpční spektrum porfyriu pro objemovou a povrchovou dotaci polymerů [39]	- 70 -
Obr. 45 AFM snímky mřížek vytvořených metodou DLW v A) PMMA, B) SU-8	- 71 -

- Obr. 46 AFM snímek prvních padesáti period hybridní PWBG homogenní struktury - 72 -
- Obr. 47 Postup výroby hybridní PWBG struktury: a) nařezání a leštění substrátu skla, b) fotolitografie, c) iontová výměna, d) nanosení polymerní vrstvy metodou rotačního lití, e) nařezání jednotlivých čipů a leštění jejich čel, f) vytvoření periodických struktur konfokálním mikroskopem, g) navázání čipu na vláknové jednořadové vlnovody [p1] - 72 -
- Obr. 48 Vyrobena struktura hybridní PWBG s detailem optické mřížky (vlevo): pod periodickou strukturou lze pozorovat difuzní kanálový vlnovod kanálový světlejší barvy, vpravo čip navázaný pomocí lepených v-drážek moduly se SM vlákny - 73 -
- Obr. 49 Postup výroby monostrukturní PWBG: a) nanosení polymerní vrstvy SU-8 metodou rotačního lití na substrát Si/SiO₂, b) napaření vrstvy porfyriu, c) vytvoření periodické mřížky v polymeru SU 8 laserem konfokálního mikroskopu, d) vytvoření hřebenových vlnovodů fotolitografií, e) případné nařezání jednotlivých čipů, f) úprava čel vlnovodů pro pozdější navázání volným prostorem mikroskopovými objektivy [p1] - 73 -
- Obr. 50 SEM snímek fazety realizovaného polymerního SU-8 vlnovodu před (vlevo) a po leptání iontovým svazkem (vpravo) - 74 -
- Obr. 51 Měřicí systém Metricon Prism Coupler A) princip jednohranolové vidové spektroskopie (vrstva, vlnovod), B) ukázka z výstupu měření vzorku s odečtením kritického úhlu - 75 -
- Obr. 52 Výstupní vidové pole ($\lambda = 1550\text{nm}$) hybridní PWBG struktury s vyznačeným rozhraním mezi vrstvami [121] - 76 -
- Obr. 53 Měřicí sestava pro měření transmisní spektrální charakteristiky: A) hybridní PWBG s optickými vlákny, B) monostrukturní PWBG pomocí vazební optiky - 77 -
- Obr. 54. Transmisní spektrální charakteristiky: A) hybridní PWBG ($\lambda_B = 1170 \text{ nm}$), B) monostruktury PWBG ($\lambda_B = 1430 \text{ nm}$), C) detail monostruktury PWBG s viditelnými póly jednotlivých vidů - 78 -
- Obr. 55 Kontrolní snímek změny teploty prototypu hybridní PWBG pomocí IR kamery (zahřátý vzorek je znázorněn červenou barvou) - 81 -
- Obr. 56. A) Spektrální průběh PWBG při teplotní charakterizaci, B) detail spektrální změny polohy Braggova útlumového pólu v závislosti na teplotě, C) změřená a teoretická změna polohy útlumového pólu Braggovy vlnové délky vyrobeného hybridního PWBG senzoru v závislosti na teplotě - 82 -
- Obr. 57 A) detail spektrální změny polohy Braggova útlumového pólu v závislosti na relativní vlhkosti RH vzduchu, B) změřená a teoretická změna polohy útlumového pólu Braggovy vlnové délky vyrobeného hybridního PWBG senzoru v závislosti na relativní vlhkosti RH - 83 -
- Obr. 58 Metody navýšení citlivosti SPR senzorů: a) zvýšení intenzity elektrického pole vazbou LSPR excitovaného na povrchu nanočástic s SPP vlnou excitovanou na tenké homogenní vrstvě, b) vrstvení nanočástic vedoucí k poruchám detekčního povrchu, c) přenos náboje z povrchu nanočástic na metalickou homogenní vrstvu zvětšující tak evanescentní pole vedoucí ke zvýšení SPR odezvy, d) zvýšení absorpce vlivem patrové interakce mezi analytem a povrchem nanočástic, e) sekundární zesílení signálu pomocí funkcionalizovaných nanopovrchů [159] ... - 89 -
- Obr. 59 Vznik SPP na rozhraní dielektrikum/kov, hloubky vniku SPP do jednotlivých prostředí je vyznačeno jako L_M a L_D , délka šíření SPP L_P - 90 -
- Obr. 60 Vazba světelného záření do povrchové plazmonu pomocí A) optického hranolu v Kretschmannově konfiguraci, AA) optického hranolu Ottově konfiguraci, B) vlnovodnou vazbou, C) vazební mřížkou [21] - 91 -

Obr. 61	TM vid šířený podél rozhraní kov/dielektrikum ve směru osy y	92 -
Obr. 62	Profil H_y složky magnetického pole SPP na rozhraní kov/dielektrikum, hloubky vniku SPP do jednotlivých prostředí je vyznačeno jako L_M a L_D	93 -
Obr. 63	Disperzní závislost objemového a povrchového plazmonu.....	95 -
Obr. 64	A) Princip excitace SPP pomocí optické vazební mřížky, B) vyvolaná změna v disperzních křivkách SPP.....	96 -
Obr. 65	Princip lokalizované povrchové plazmonové rezonance (LSPR): elektrony a mřížková struktura metalické nanokoule jako excitovaný harmonický oscilátor [158].....	97 -
Obr. 66	Porovnání závislosti normalizované průřezové extinkce C_{ext} kulových nanočástic Ag a Au průměru 10–100 nm na vlnové délce λ dopadajícího záření, vypočítané pomocí elektrostatické aproximace z Mieho teorie (bez normalizace by extinkce rostla s kvadrátem průměru nanočástice).....	99 -
Obr. 67	Porovnání závislosti normalizované průřezové extinkce C_{ext} kulových nanočástic Ag a Au průměru 10 nm na vlnové délce λ dopadajícího záření pro různé okolního prostředí definované indexem lomu 1–1,6 vypočítané pomocí elektrostatické aproximace z Mieho teorie.....	99 -
Obr. 68	Yeeho buňka a diskretizační schéma FDTD [199].....	101 -
Obr. 69	Závislost činitele jakosti Q na vlnové délce pro SPR na rozhraní kov/vzduch – vyšší Q vyjadřuje nižší tlumení a tím intenzivnější plazmonovou rezonanci, mřížkovaná část označuje oblast zájmu plazmonových aplikací [174].....	104 -
Obr. 70	Schematické znázornění Rayleighova a Ramanova rozptylu; kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence [196].....	106 -
Obr. 71	Ramanův rozptyl v TiO_2 za přítomnosti Rayleighova rozptylu (zeleně), Stokesova rozptylu (červeně) a anti-Stokesova rozptylu (modře) [197].....	107 -
Obr. 72	Schematické znázornění vzniku zesílení M_{Loc} ze zjednodušeného modelu, kterého využívá povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) po využití nanočástic [184].....	111 -
Obr. 73	A) Princip excitace SPP dopadajícím zářením, jenž následně vede k zesílení Ramanova rozptylu analytu deponovanému na struktuře (světlé oblasti na detailu ukazují místa s nejvyšší intenzitou elektrického pole tzn. vznik SPP), B) model navržené struktury SERS senzoru pro uniformní vybuzení SPP, v řezu A-A jsou vyznačeny optimalizované parametry [p2].....	114 -
Obr. 74	Konvergenční studie absorpčního spektra periodické struktury, excitace plazmonu je reprezentována náhlým zvýšením absorpce, kde parametrem je počet harmonických funkcí [p10].....	116 -
Obr. 75	A) Typický průběh simulované spektrální absorpce, transmise a reflexe periodické struktury optimalizované pro vybuzení SPP na vlnové délce $\lambda_{exc} = 532$ nm, B) rozložení amplitudy intenzity elektrického pole E_x pro SPP periodické struktury [p2].....	116 -
Obr. 76	Optimalizace mřížkové periody Λ a tloušťky Ag vrstvy T_{Ag} pro excitační vlnové délky $\lambda_{exc} = 470$ nm, 532 nm, 785 nm, maximalizací parametru absorpce (červené oblasti), které značí nejintenzivnější excitaci SPP [p2].....	117 -
Obr. 77	Závislost absorpce SPP na tloušťce Ag vrstvy T_{Ag} s při promodulování mřížky $h_g = 30$ –50 nm Λ pro excitační vlnové délky $\lambda_{exc} = 470$ nm, 532 nm, 785 nm [p2].....	118 -
Obr. 78	A) Postup vytváření mřížek v PMMA interferencí záření KrF laseru ve vrstvě polymeru, B) AFM snímky zhotovených mřížek na a) nedokonalém, b) upraveném substrátu [208].....	119 -
Obr. 79	A) Porovnání vypočítané a měřené transmise mřížky optimalizované pro SPP excitaci při $\lambda_{exc} = 532$ nm ($\Lambda = 248$ nm, $T_{Ag} = 25$ nm, $h_g = 50$ nm) B) porovnání vypočítaných a změřených	

- vlnových pozic píku absorpce SPP pro periody mřížky $\Lambda = 248\text{--}380$ nm a konstantní $h_g = 50$ nm [p2]..... - 121 -
- Obr. 80 Měřená spektra Ramanova rozptylu R6G analytu pro mřížky s různými periodami, promodulováním $h_g = 50$ nm, pokrytá vrstvou Ag o tloušťce $T_{Ag} = 25$ nm a excitovaná $\lambda_{exc} = 532$ nm. Optimální perioda je $\Lambda = 260$ nm, která účinně vybudí SPP a zesílí Ramanův rozptyl [p2] - 122 -
- Obr. 81 Analýza výsledků měření SERS intenzity charakteristického spektrálního píku R6G analytu 608 cm^{-1} a statistické variability SU-8/Ag mřížek v čase: A) dopad vlhkosti a teploty okolního prostředí B) dopad biochemického působení; C) rozbor opakovatelnosti SERS intenzity pro senzory vystavené teplotě, vlhkosti a biochemickému působení v čase [p7]..... - 125 -
- Obr. 82 A) Princip současného SERS zesílení na dvou excitačních vlnových délkách na jednom senzoru, hvězdy značí místa vzniku LSP a SPP B) Návrh hierarchického SERS senzoru 1–5 kombinující Ag mřížku a jeden druh Au nebo Ag nanočástic [p3]..... - 131 -
- Obr. 83 Měřená A) normalizovaná spektrální absorpce různých typů nanočástic v roztoku vody, B) spektrální absorpce Ag mřížky, Au nanokuliček a Ag mřížky s naroubovanými Au nanokuličkami, kde dochází k pouze částečnému překrytí C) spektrální absorpce Ag mřížky, Au nanohvězdiček a Ag mřížky s naroubovanými Au nanohvězdičkami, kde dochází k překrytí a vzájemné silné vazbě (rezonanci) SPP a LSP [p3], [p4] - 132 -
- Obr. 84 Vznik LSP na kulových Au nanočásticích lokalizovaných na rovinném substrátu křemičitého skla s SU-8 vrstvou a normované rozložení elektrické intenzity E_x pro A) $\lambda_{exc} = 400$ nm, B) $\lambda_{exc} = 510$ nm, C) $\lambda_{exc} = 532$ nm - 134 -
- Obr. 85 Rozložení normované intenzity elektrického pole E_x pro LSP v poli Au, Ag nanočástic roubovaných na Ag mřížce pro $\lambda_{exc} = 532$ nm [p3] - 135 -
- Obr. 86 Rozložení normované intenzity elektrického pole E_x na Au nanočásticích roubovaných na Ag mřížce za: a) vzniku převážně LSP pro $\lambda_{exc} = 532$ nm, b) vzniku pouze SPP $\lambda_{exc} = 785$ nm [p3] - 135 -
- Obr. 87 Rozložení normované intenzity elektrického pole E_x pro $\lambda_{exc} = 785$ nm: a) LSP v poli Au nanohvězdiček na dielektrickém substrátu, b) LSP v poli Au nanohvězdiček, vázané vrstvou BFDT na homogenní vrstvě Ag, c) LSP+SPP v poli Au nanohvězdiček na Ag mřížce [p4] - 136 -
- Obr. 88 TEM snímky připravených: A) Au nanokuliček, B) Au nanotyčinek, C) Au nanokuliček, D) Ag nanopyramid, E) Au nanohvězdiček [p3], [p4] - 137 -
- Obr. 89 Ramanovy spektra SERS senzoru s analytem R6G na Ag mřížce optimalizované na $\lambda_{exc} = 785$ nm a různými nanočásticemi při: A) $\lambda_{exc} = 470$ nm, B) $\lambda_{exc} = 532$ nm, C) $\lambda_{exc} = 785$ nm, D) $\lambda_{exc} = 785$ nm pro Au nanohvězdy [p3], [p4]..... - 138 -

Seznam tabulek

Tab. 1 Nejčastěji používané materiály a technologie pro integrovanou fotoniku [27], [28] CVD – chemická depozice z plynné fáze, FHD – plamenná hydrolyza, ECR elektronová cyklotronová rezonance, MBE – epitaxe z molekulárních svazků, LPE epitaxe z kapalné fáze, MOCVD – metalloorganická chemická depozice z plynné fáze, AWG – fázová optická mřížka, WDM – vlnový multiplex, DWDM – vlnový multiplex s hustým dělením, EO – elektro-optické, TO – termo-optické.....	14 -
Tab. 2 Vybrané polymerové materiály pro integrované optické struktury s indexy lomu a měrným útlumem pro vlnovou délku $\lambda = 650$ nm [28].....	16 -
Tab. 3 Termo-optický koeficient dn/dT a koeficient lineární tepelné roztažnosti α' pro využívané optické materiály [28], [29], [30].....	17 -
Tab. 4 Typické hodnoty sensitivity s teplotou T , tlakem p a mechanickým napětím σ na křemenných FBG [79], [80].....	25 -
Tab. 5 Rozměry jednovidového hřebenového vlnovodu s jádrem z polymeru SU-8.....	54 -
Tab. 6 Vidí šířící se navrženým 2D hřebenovým SU-8 vlnovodem o rozměrech jádra 2×10 μm	55 -
Tab. 7 Vypočítané hodnoty periody mřížky Λ dominantního vidu pro difrakční řády $q = 1-5$ monostruktury PWBG.....	56 -
Tab. 8 Vypočtené hodnoty vazební a difrakční účinnosti v závislosti na topologických parametrech pro monostruktury PWBG.....	57 -
Tab. 9 Výchozí parametry pro návrh difuzního kanálového vlnovodu s hybridní PWBG.....	58 -
Tab. 10 Vypočítané hodnoty periody mřížky Λ pro difrakční řády $q = 1-5$ hybridní PWBG.....	62 -
Tab. 11 Vypočítané a precizované hodnoty vazební vazebního koeficientu κ a difrakční účinnosti η pro hybridní PWBG struktury.....	63 -
Tab. 12 Shrnutí navržených a změřených parametrů PWBG.....	78 -
Tab. 13 Poloha Braggových útlumových pólů pro prvních šest vidů mono-PWBG.....	80 -
Tab. 14 Vypočítané parametry SPP pro rozhraní Ag vrstvy tl. 20 nm, Au tl. 25 nm a dielektrika vzduchu a vody na $\lambda = 470$ nm, 532 nm a 785 nm; hodnoty permitivity převzaty z Ag [171], Au [172].....	94 -
Tab. 15 Porovnání metalických materiálů vhodných pro plazmoniku [174].....	103 -
Tab. 16 Vypočítané hodnoty konstanty šíření, hloubky vniku do dielektrika a periody Ag mřížky pro vybuzení SPP při excitační vlnové délce λ_{exc} pro okolní vzduchu, vody a R6G; aproximovaná střední hodnota ϵ_D R6G převzata z [207].....	115 -
Tab. 17 Vypočítané a simulací optimalizované parametry mřížky Λ a T_{Ag} pro efektivní vybuzení SPP	118 -
Tab. 18 Změřený faktor EF vyrobených struktur různých mřížkových period a tloušťek metalické Ag vrstvy [p2].....	123 -
Tab. 19 Porovnání vypočítané a změřené hodnoty EF SERS senzorů $\lambda_{exc} = 532$ nm [p3], [p4].....	140 -