

## Autoreferat

### 1. Imię i nazwisko

Tomasz Jan Antosiewicz

### 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne

a) dyplom magisterski z wyróżnieniem – Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, 14.06.2005, *Propagacja fali elektromagnetycznej w układzie nanodrutów zanurzonych w dielektryku*.

b) stopień doktora nauk fizycznych z wyróżnieniem – Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, 14.12.2009, *Wpływ nanostruktury sondy metalizowanej na rozdzielczość optycznego mikroskopu skaningowego bliskiego pola*.

### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

a) Uniwersytet Warszawski, Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego, 08.02.2010-31.12.2010, adiunkt naukowy

b) Chalmers University of Technology, Department of Applied Physics, 01.01.2011-30.06.2013, staż podoktorski, w tym 6 miesięcy urlopu rodzicielskiego

c) Uniwersytet Warszawski, Centrum Nowych Technologii, od 01.07.2013, adiunkt naukowy

### 4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

#### a) tytuł osiągnięcia naukowego:

#### **Absorpcja światła w nanostrukturach plazmonicznych**

#### b) cykl publikacji powiązanych tematycznie:

1. Carl Wadell\*, **Tomasz J. Antosiewicz\***, Christoph Langhammer (\* równy wkład w pracę), Optical absorption engineering in stacked plasmonic Au-SiO<sub>2</sub>-Pd nanoantennas, *Nano Lett.* 12, 4784-4790 (2012).
2. **Tomasz J. Antosiewicz**, S. Peter Apell, Carl Wadell, Christoph Langhammer, Absorption enhancement in lossy transition metal elements of plasmonic nanosandwiches, *J. Phys. Chem C* 116, 20522-20529 (2012).
3. **Tomasz J. Antosiewicz**, S. Peter Apell, Optical enhancement of plasmonic activity of catalytic metal nanoparticles, *RSC Adv.* 5, 6378-6384 (2015).
4. **Tomasz J. Antosiewicz**, Carl Wadell, Christoph Langhammer, Plasmon-assisted indirect light absorption engineering in small transition metal catalyst nanoparticles, *Adv. Opt. Mater.* 3, 1591-1599 (2015).

5. **Tomasz J. Antosiewicz**, S. Peter Apell, Timur Shegai, Plasmon-exciton interactions in a core-shell geometry: From enhanced absorption to strong coupling, *ACS Photonics* 1, 454-463 (2014).
6. **Tomasz J. Antosiewicz**, S. Peter Apell, Michael Zäch, Igor Zorić, Christoph Langhammer, Oscillatory optical response of an amorphous two-dimensional array of gold nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 109, 247401 (2012).
7. **Tomasz J. Antosiewicz**, S. Peter Apell, Plasmonic glasses: Optical properties of amorphous metal-dielectric composites, *Opt. Express*, 22, 2031-2042 (2014).
8. **Tomasz J. Antosiewicz**, Tomasz Tarkowski, Localized surface plasmon decay pathways in disordered two-dimensional nanoparticle arrays, *ACS Photonics* 2, 1732-1738 (2015).

*c) omówienie celu i wyników osiągnięcia naukowego:*

Głównym celem naukowym przedstawionego cyklu publikacji były badania nad absorpcją światła w metalowych nanostrukturach, które umożliwiają wzbudzenie zlokalizowanych powierzchniowych rezonansów plazmonicznych, oraz w amorficznych macierzach (nieregularnych zbiorach w jednym, dwóch, oraz trzech wymiarach) takich nanostruktur. Motywacją do podjęcia tej tematyki były:

- 1) chęć uzupełnienia wiedzy o własności absorpcyjne nanostruktur plazmonicznych,
- 2) wykazanie, iż absorpcja nie jest jedynie „pasożytniczą” własnością, a raczej niewykorzystanym aspektem optycznych własności metalowych nanocząstek, a także
- 3) zmierzenie się z ogólnym pytaniem o sposób maksymalizacji absorpcji przy założeniu pewnej skończonej ilości materiału.

Z uwagi na złożoność problemu badania skupiały się na dwóch aspektach powyższych problemów. Pierwszym aspektem były studia nad własnościami pojedynczych nanostruktur o pewnej wewnętrznej strukturze, która determinuje własności absorpcyjne. Drugą częścią, będącą naturalną kontynuacją badań nad pojedynczymi nanostrukturami, było zwrócenie się ku macierzom składającym się z plazmonicznych nanocząstek i określenie jak na ich własności optyczne, w tym na własności absorpcyjne, wpływa wzajemne oddziaływanie.

Cykl rozpoczyna praca 1, w której wprowadzony zostaje układ dwóch rezonatorów plazmonicznych służących do wzmocnienia absorpcji światła. Założony mechanizm polega na wykorzystaniu jednego z rezonatorów jako anteny optycznej zbierającej światło padające (np. słoneczne) i kierujące je do drugiego z rezonatorów w celu absorpcji. Publikacja 2 przedstawia w ogólniejszym ujęciu sprzężenie pomiędzy rezonatorem zbudowanym z dobrego metalu plazmonicznego (szlachetnego) a rezonatorem z metalu przejściowego o dużych stratach i wpływ tego sprzężenia na własności absorpcyjne. Praca 3 koncentruje się na wpływie własności materiałowych metali przejściowych na osiągalne wzmocnienia absorpcji i podejmuje temat maksymalizacji wzmocnienia w ujęciu zasad sumacyjnych (ang. *sum rules*) dla ekstynkcji. W pracy 4 podsumowane zostają wnioski z poprzednich prac i w oparciu o nie zostaje zaproponowana struktura maksymalizująca wzmocnienie absorpcji osiąganego przy użyciu katalitycznych nanocząstek oświetlonych światłem słonecznym. Praca 5 koncentruje się na absorpcji w układach plazmon-ekscyton i jej znaczeniu w określaniu własności danego układu. W pracach 6-8 stopniowo rozwijany jest model opisujący optyczne własności amorficznych macierzy nanocząstek. Pierwsza z tych prac, praca 6, przedstawia model efektywnej polaryzowalności nanocząstek ułożonych w amorficznej, dwuwymiarowej macierzy. W pracy 7 ów model zostaje rozszerzony o amorficzne macierze jedno- i trójwymiarowe i prezentowane są pierwsze analizy dotyczące wpływu oddziaływania w takich

macierzach na przekroje czynne na rozpraszanie i absorpcję. Końcowa praca 8 skupia się na wyznaczeniu wpływu amorficzności ułożenia nanocząstek plazmonicznych w macierzach na stosunek absorpcji i rozpraszania.

### Wprowadzenie

Silne oddziaływanie światła z metalowymi nanostrukturami jest możliwe dzięki obecności swobodnych elektronów w przewodnikach. W przypadku nanocząstek o wymiarach  $d$  dużo mniejszych od długości fali można przyjąć następujący jakościowy opis: pod wpływem zewnętrznego oświetlenia elektrony w paśmie przewodnictwa zaczynają przemieszczać się synchronicznie (w fazie). Powoduje to wzbudzenie indukowanego ładunku na przeciwległych, wyznaczonych przez kierunek polaryzacji światła, krawędziach nanocząstki i pojawienie się siły przywracającej stan równowagi. Pozwala to na zaistnienie rezonansu, którego częstotliwość wyznaczona jest przez rozmiar danego układu, a także jego geometrię oraz własności materiałowe rezonatora oraz otoczenia. Rezonans ten zwany jest zlokalizowanym powierzchniowym rezonansem plazmonicznym. Skutkiem pojawienia się rezonansu jest wzmocnienie pola wewnątrz nanocząstki i przy jej powierzchni. Owe wzmocnienie jest głównym czynnikiem odpowiedzialnym za własności optyczne nanocząstek plazmonicznych i, między innymi, powoduje kilkukrotne zwiększenie przekroju czynnego na ekstynkcję w porównaniu do przekroju geometrycznego. W przypadku nanocząstek o wymiarach dużo mniejszych od długości oświetlających je fal można (z dobrym przybliżeniem) przyjąć, iż pole generowane przez rezonator ma charakter dipolowy, którego składowe pola bliskiego są odpowiedzialne za wspomniane powyżej wzmocnienie. Ścisłe rzecz ujmując należy zaznaczyć, iż nawet w przypadku nanorezonatora sferycznego jego geometria powoduje odstępstwo pola bliskiego od pola idealnego dipola. Ponadto, odstępstwa od kształtu sferycznego mają wpływ na lokalne wzmocnienie pola wynikające np. z małego promienia krzywizny bądź małych wnek pomiędzy bliskimi ściankami. W miarę zwiększania rozmiaru cząstki istotniejszą rolę zaczynają odgrywać coraz wyższe mody, których wzbudzenie umożliwia retardacja.

Z matematycznego punktu widzenia łatwo wykazać istnienie rezonansu dipolowego dla sfery postępując się przybliżeniem kwazi-statycznym [Maier, 2007]. W tym przypadku składowa  $i$  polaryzowalności  $\alpha_i$  elipsoidalnej cząstki z półosiami o długościach  $a$ ,  $b$ , oraz  $c$  (dla sfery oczywiście półosie są równe) opisana jest wzorem

$$\alpha_i = \frac{4}{3} \pi abc \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon - \epsilon_m)}, \quad (1)$$

gdzie  $\epsilon_m$  jest przenikalnością dielektryczną otoczenia,  $\epsilon$  jest zespoloną przenikalnością rezonatora, a  $L_i$  jest czynnikiem geometrycznym modyfikującym depolaryzację o własności  $\sum L_i = 1$ . Dla sfer wszystkie trzy wartości  $L_i$  są równe  $1/3$  i równanie (1) upraszcza się do relacji Clausiusa-Mossotti [Bohren, 2004; Moroz, 2009]. W tym przypadku polaryzowalność osiąga rezonansowe wzmocnienie dla najmniejszej wartości mianownika wynoszącego  $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ , co dla małej lub wolnozmiennnej części urojonej przenikalności metalu zachodzi, gdy  $Re[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m$ . Zależność, zwana warunkiem Fröhlicha, wyznacza częstotliwość dipolowego rezonansu plazmonowego dla metalowych nanocząstek (o sferycznym kształcie) i w przypadku przenikalności opisanej modelem Drudego częstotliwość rezonansowa takiej sfery w próżni (powietrzu) zachodzi dla  $\omega_p/\sqrt{3}$ , gdzie  $\omega_p$  jest częstością plazmową. Mimo iż przenikalność prawdziwych metali często odbiega znacząco od zależności Drudego w szerokich zakresach spektralnych, to warunek

Fröhlicha stanowi cenną wskazówkę, w jakim przedziale częstości należy się spodziewać obecności zlokalizowanego rezonansu plazmonowego. Dla metali takich jak złoto czy srebro, rezonans ten (określony przez  $\omega_p/\sqrt{3}$ ) wypada zasadniczo w świetle widzialnym, jednakże wiele metali cechuje duża częstość plazmowa i dla np. Al, Ga, czy Tl zlokalizowany rezonans plazmonowy obserwuje się dla energii rzędu 7.5 eV [McMahon, 2013].

Wychodząc poza przybliżenie kwazi-statyczne dla cząstek o rozmiarach porównywalnych z długościami fali konieczne staje się uwzględnienie dynamicznej depolaryzacji proporcjonalnej do  $k^2$  (gdzie  $k$  jest liczbą falową) i poprawki radiacyjnej zależnej od  $k^3$  [Moroz, 2009]. Poprawki te do polaryzowalności  $\alpha$  (dla dowolnego z kierunków wyznaczonych przez osie elipsoidy) zdefiniowanej w równaniu (1) noszą nazwę przybliżenia długofalowego (ang. – *modified long wavelength approximation*)

$$\alpha_{MW} = \frac{\alpha}{1 - \frac{k^2}{a}\alpha - i\frac{2k^3}{3}\alpha} \quad (2)$$

i wyjaśniają przesunięcie rezonansu w dłuższe fale. W przypadku jeszcze większych cząstek konieczne staje się stosowanie teorii Mie, która poprawnie przewiduje także pojawienie się plazmonicznych rezonansów wyższych rzędów [Bohren, 2004].

Zlokalizowany plazmon powierzchniowy ulega tłumieniu przez dwa mechanizmy. Są nimi absorpcja oraz promieniowanie. Stosując rozważany powyżej formalizm kwazi-statyczny przekroje czynne na absorpcję i rozpraszanie danej nanocząstki są proporcjonalne do jej polaryzowalności w różnych potęgach [Bohren, 2004] odpowiednio

$$C_{abs} = k \operatorname{Im}[\alpha], \quad (3)$$

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2. \quad (4)$$

Uwzględniając liniową proporcjonalność  $\alpha$  i objętości  $V$  nanocząstki, jej absorpcja zmienia się jak  $C_{abs} \propto V$ , natomiast rozpraszanie  $C_{sca} \propto V^2$ . Oznacza to, iż podstawowe optyczne własności cząstek są związane z ich rozmiarem i pośrednio zależą od wyboru zakresu spektralnego, w którym ma zachodzić rezonans plazmoniczny, i, co zaznaczono wcześniej, od metalu. Konsekwencją tego jest niejako „przypisanie” głównego mechanizmu tłumienia plazmonu do zakresów spektralnych rezonansów. I tak dla fal czerwonych i dłuższych typowo dominuje rozpraszanie, natomiast w przypadku fal niebieskich i krótszych na ogół absorpcja jest większa. Należy jednak zaznaczyć, iż jest to uproszczenie, gdyż kształt rezonatora, a także inne czynniki mają wpływ na położenie rezonansu i będą przesuwają spektralny obszar, w którym następuje przejście od głównie absorbującej do rozpraszającej cząstki.

Wzbudzenie zlokalizowanego plazmonu powierzchniowego jest związane z pojawieniem się w otoczeniu cząstki silnie wzmocnionego pola elektrycznego, którego amplituda może przekraczać amplitudę fali padającej o ponad trzy rzędy wielkości. Dokładna wartość wzmocnienia zależy od konkretnej geometrii, rozmiaru, i materiałów, jednak bez względu na źródło, zwiększone pole elektryczne będzie skutkowało zwiększoną wydajnością procesów, których przebieg zależy od wartości tego pola. Typowymi procesami są np. wzmocnienie fluorescencji i stałych szybkości emisji spontanicznej, powierzchniowo-wzmocnione rozpraszanie Ramana [Li, 2015], a także wzmocnienie absorpcji światła w półprzewodnikach jak i nieliniowe procesy (konwersja częstości, modulacja sygnałów optycznych, solitony) [Kauranen, 2012].

Wydajne sprzęganie plazmonów z powyższymi procesami wymaga, aby przekrycie materiału aktywnego i wzmocnionego pola było jak największe. W przypadku pojedynczych molekuł, których

fluorescencja bądź sygnał Ramanowski są wzmacniane, kluczowe jest umieszczenie ich w tzw. ogniskach (ang. – *hot-spots*), gdzie lokalna gęstość stanów jest dużo większa niż w swobodnej przestrzeni. Z kolei dla materiałów rozciągniętych, otaczających rezonatory plazmoneczne, ważne staje się maksymalne wykorzystanie przestrzeni wypełnionej modem plazmonu powierzchniowego. Bez względu na to, które z powyższych rozwiązań jest stosowane, wspólnym mianownikiem jest maksymalizacja energii plazmonu skierowanej na zewnątrz nanocząstki, a więc rozpraszania, które zależy od polaryzowalności  $\alpha$ . Jakakolwiek absorpcja zachodząca równocześnie w metalu jest efektem pasożytniczym i zmniejsza całkowitą wydajność procesów. Jest to potencjalnie tak silny efekt, iż w niektórych półprzewodnikach wykorzystywanych w ogniwach słonecznych nie jest możliwe osiągnięcie efektywnego wzmocnienia fotoprądu przy pomocy zlokalizowanych plazmonów [Spinelli, 2012]. Z podobnych przyczyn falowody plazmoneczne nie są szeroko stosowane, gdyż, mimo iż umożliwiają podfalowe prowadzenie sygnałów (przekrój modu rzędu  $\lambda^2/50$ ), wykazują się znacznymi stratami i niewielkimi odległościami propagacji (40  $\mu\text{m}$  dla długości telekomunikacyjnych) [Fedyanin, 2016].

Jednakże absorpcja w nanocząstkach plazmonecznych nie musi być koniecznym efektem pasożytniczym. W ostatnich latach udowodniono istnienie zastosowań, w których jej istnienie jest nie- lub małoistotne z punktu widzenia stosowalności. Taka sytuacja zachodzi np. w czujnikach opartych na nanocząstkach plazmonecznych, których maksimum rezonansu ulega przesunięciu ku czerwieni, gdy zwiększa się współczynnik załamania ośrodka (lokalnie bądź globalnie). W tych zastosowaniach istotne jest tylko otrzymanie mierzalnego sygnału, co jest możliwe nawet w sytuacji, gdy przekrój czynny na rozpraszanie jest porównywalny z absorpcją. Naturalnym wykorzystaniem absorpcji plazmonów w metalach wydają się być cienkie absorbery, których wewnętrzna nanostruktura umożliwia wydajne wzbudzenie rezonansów. Łącząc takie rezonatory z substratami (w postaci metalicznych luster) oraz odpowiednimi warstwami pomiędzy cząstkami a substratem oraz przykrywającymi możliwe jest otrzymanie absorpcji bliskiej jedności [Liu, 2010; Hagglund, 2016]. W najprostszym przypadku energia plazmonu (światła) jest absorbowana, zamieniana na ciepło i tracona. Jednakże, nim wydzielone zostanie ciepło, absorpcja plazmonu w metalowej nanocząstce prowadzi do wygenerowania tzw. gorących elektronów (ang. *hot electrons*), które nie są w stanie równowagi termodynamicznej z siecią krystaliczną [Wellstood, 1994]. Nim powrócą do stanu równowagi i ich energia zostanie zamieniona na ciepło, te energetyczne nośniki mogą być zamiast tego potencjalnie wykorzystane do wykonania jakiejś pracy, np. wytworzenia prądu bądź przeprowadzenia reakcji katalizy [Mukherjee, 2013]. Jednakże, bez względu na sposób ich wykorzystania, istotne jest zapewnienie dużej wydajności ich generacji, a zatem maksymalizacji absorpcji, która jest tematem przedstawianego osiągnięcia naukowego.

#### Literatura.

[Bohren, 2004] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, 2004.

[Fedyanin, 2016] D.Y. Fedyanin, D.I. Yakubovsky, R.V. Kirtaev, V.S. Volkov, Ultralow-loss CMOS copper plasmonic waveguides, *Nano Lett.* **16**, 362-366 (2016).

[Hagglund, 2016] C. Hagglund, G. Zeltzer, R. Ruiz, A. Wangperawong, K.E. Roelofs, S.F. Bent, Strong coupling of plasmon and nanocavity modes for dual-band near-perfect absorbers and ultrathin photovoltaics, *ACS Photonics* **3**, 456-463 (2016).

- [Kauranen, 2012] M. Kauranen, A.V. Zayats, Nonlinear plasmonics, *Nature Photon.* **6**, 737-748 (2012).
- [Li, 2015] M. Li, S.K. Cushing, N. Wu, Plasmon-enhanced optical sensors: a review, *Analyst* **140**, 386-406 (2015).
- [Liu, 2010] N.Liu, M. Mesch, T. Weiss, M. Hentschel, H. Giessen, Infrared perfect absorber and its application as plasmonic sensor, *Nano Lett.* **10**, 2342-2348 (2010).
- [Maier, 2007] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, 2007.
- [McMahon, 2013] J.M. McMahon, G.C. Schatz, S.K. Gray, Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals: Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, and Bi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5415-5423 (2013).
- [Moroz, 2009] A. Moroz, Depolarization field of spherical particles, *J. Opt. Soc. Am. B* **26**, 517-527 (2009).
- [Mukherjee, 2013] S. Mukherjee, F. Libisch, N. Large, O. Neumann, L.V. Brown, J. Cheng, J.B. Lassiter, E.A. Carter, P. Nordlander, N.J. Halas, Hot electrons do the impossible: Plasmon-induced dissociation of H<sub>2</sub> on Au, *Nano Lett.* **13**, 240-247 (2013).
- [Spinelli, 2012] P. Spinelli, A. Polman, Prospects of near-field plasmonic absorption enhance
- [Wellstood, 1994] F.C. Wellstood, C. Urbina, J. Clarke, Hot-electron effects in metals, *Phys. Rev. B* **49**, 5942-5955 (1994).

#### *Własności absorpcyjne nanostruktur plazmonicznych*

Prace 1 i 2 stanowią odpowiednio eksperymentalne i teoretyczne wprowadzenie do rozważanej tematyki wzmocnienia absorpcji w złożonych nanostrukturach plazmonicznych. Najprostszymi złożonymi strukturami plazmonicznymi są składające się z dwóch niezależnych rezonatorów pozostających w bliskim sąsiedztwie. W przypadku struktur (np. nanodysków, nanodrutów) z metali szlachetnych (Ag, Au) o relatywnie niewielkich stratach i zbliżonych spektralnie rezonansach oddziaływanie elektromagnetyczne pomiędzy elementami prowadzi do hybrydyzacji modów [Prodan, 2003]. Skupiając uwagę na podstawowych rezonansach dipolowych każdej ze struktur, obserwowane są wówczas dwa nowe mody o nowych częstościach. Mod o wyższej częstości cechuje oscylacja dipoli w każdym z rezonatorów w fazie, natomiast mod o niższej częstości w przeciwfazie (jakościowo podobne do rezonansu kwadrupolowego). Badania tego typu oddziaływania wewnątrz nanostruktur podejmowane były już wcześniej [Lagarkov, 1996] i skupiały się na takich własnościach jak ujemne wartości przenikalności magnetycznej [Shalaev, 2005] czy wzmocnienie pola magnetycznego [Pakizeh, 2008].

W publikacji 1 zaprezentowano eksperymentalne nanostruktury „kanapkowe” oparte na parach nanodysków rozdzielonych warstwą dielektryka o zmiennej grubości, przy czym dolny i zarazem większy dysk zrobiony był z metalu szlachetnego – tutaj złota – a górny z innego metalu przejściowego o większych stratach – palladu. Zmierzone przekroje czynne na rozpraszanie i absorpcję są ilościowo zgodne z wielkościami obliczonymi w eksperymentach numerycznych. Pozwala to na odniesienie wniosków otrzymanych z analizy numerycznej do własności struktur eksperymentalnych. W obliczeniach zaobserwowano, iż absorpcja światła w palladzie w nanostrukturze przekracza w szerokim zakresie spektralnym absorpcję w identycznym, pojedynczym dysku z palladu, a uśredniona wartość wzmocnienia wynosi około dwóch. Analiza modów pokazała, iż indukowany jest jedynie rezonans dipolowy złota, a w rezonansie przesunięcie fazowe pomiędzy rezonatorami zależy od wzajemnej odległości i zmienia się od zerowego (dla stykających się dysków) do prawie  $2\pi/3$  (dla 30 nm SiO<sub>2</sub>), co świadczy o tym, iż dysk Pd jest głównie polaryzowany przez indukowane pole dysku ze złota, a nie przez falę padającą.



W pracy 2 przedstawione jest szczegółowe porównanie powyżej wspomnianego sprzężenia pomiędzy dwoma nanorezonatorami o kształcie dysków ze złota z rezonatorem ze złota i palladu, których własności optyczne badane w funkcji takich parametrów jak rozmiar rezonatorów i ich wzajemna odległość. W przeciwieństwie do klasycznej struktury Au-Au, w badanym układzie Au-Pd nie obserwuje się wzbronionego krzyżowania (ang. *avoided crossing*) modów w mierzonych wielkościach (przekroje czynne na rozpraszanie i absorpcję). Przeciwnie, obserwuje się jedynie jeden rezonans, którego własności określone są przez dysk Au bądź Pd, zależnie od ich wzajemnych rozmiarów i tego, który z nich ma dominujący wpływ na własności optyczne. Dla pośrednich rozmiarów, gdy promienie dysków są podobne (tutaj około 70 nm), rozpraszanie układu wykazuje minimum, natomiast absorpcja maksimum, przy czym jej dominująca część zachodzi w dysku z Pd. W porównaniu do sytuacji referencyjnej, w której dysk Pd jest samotny, absorpcja w Pd w sprzężonym układzie wykazuje wzmocnienie osiągające lokalnie dziesięciokrotność wartości referencyjnej. Obliczając całkowite wzmocnienie absorpcji światła słonecznego w palladzie w funkcji wzajemnej odległości dysków największe wartości otrzymywane są dla małych odległości oraz małych dysków Pd. W tym przypadku całkowite wzmocnienia dochodzą do jednego rzędu wielkości. Tak duże wzmocnienie jest możliwe dzięki sprzężeniu dodatkowej energii z fali padającej na złoty dysk do dysku z palladu. Opis ten jest uzupełniony przepisaniem równań przybliżenia dipolowego niniejszego układu w konwencji sprzężonych oscylatorów harmonicznym, co jawnie pokazuje wspomniany transfer energii.

Publikacja 3 rozszerza badania nad wzmocnieniem absorpcji o metale przejściowe różniące się między sobą właściwościami materiałowymi określonymi przez przenikalność elektryczną, aby określić zakres możliwych wzmocnień absorpcji oraz zależność pomiędzy przenikalnością a wzmocnieniem. Stosując to kryterium wyboru materiałów wybrano ruten, rod, platynę, oraz wanad, natomiast za dobry rezonator sprzęgający energię fali padającej to badanych materiałów było srebro, metal o najmniejszych stratach w częstościach optycznych. Wyniki obliczeń wskazują na fakt, iż dla wybranych materiałów decydującą rolę pełni urojona część przenikalności dielektrycznej  $\text{Im}(\epsilon)$  w zakresie częstości rezonansu srebrnej anteny, która kieruje światło do absorbera. Z badanych materiałów Ru posiada największą wartość  $\text{Im}(\epsilon)$  i oferuje największe wzmocnienie wynoszące w przybliżeniu jeden rząd wielkości, choć dokładna wartość zależy od rozmiaru anteny optycznej. Rh, Pt, i V oferują kolejno malejące wielkości wzmocnienia, co jest zgodne z ich wzajemnymi relacjami pomiędzy  $\text{Im}(\epsilon)$ . Ponadto, we wszystkich przypadkach największe wzmocnienie otrzymywane jest dla małych absorberów położonych bardzo blisko anteny optycznej. Jest to sytuacja, w której mała ilość materiału (niewykazująca istotnego rezonansu plazmonicznego) jest polaryzowana przez silne pole bliskie anteny. Odmienna sytuacja zachodzi dla niezerowej odległości pomiędzy dyskami – w tej sytuacji optymalny rozmiar absorbera zależy od rozmiaru anteny srebrnej i kluczowe jest uzyskanie optymalnego sprzężenia pomiędzy plazmonami oby dysków. Z uwagi na fakt, iż przenikalności elektryczne metali można w przybliżeniu opisać sumą funkcji Lorentza i Drudego, zbadano także zależność pomiędzy parametrami prostego metalu Drudego i Drudego-Lorentza. Głównym czynnikiem okazuje się być część Drudego, a człon Lorentzowski staje się istotny jedynie w przypadku spektralnej koincydencji z rezonansem anteny optycznej.

Badania przedstawione w pracy 4 budują na jednym z wniosków otrzymanych w poprzednich pracach, że największe wzmocnienia są obserwowane dla małych absorberów. Mając na uwadze późniejsze wykorzystanie zbadanej struktury jako „plazmonicznego reaktora katalitycznego” rozsądne było użycie nanocząstek palladu o rozmiarach zbliżonych do realistycznych. Rozmiary nanocząstek



skwantyfikowano na podstawie części eksperymentalnej przedstawionej w niniejszej pracy. Z uwagi na nieuchronną dyspersję rozmiarów wybrano „średnią” nanocząstkę w celu zmniejszenia wymagań obliczeniowych. Rozważana w tej pracy cząstka Pd była kształtu nanodysku o grubości 3 nm i średnicy 4 nm. Badany układ miał geometrię planarną, w której antena optyczna ze srebra umieszczona była na substracie szklanym i odseparowana od otoczenia cienką warstwą izolatora dielektrycznego. W pracy stwierdzono, iż wzmocnienie absorpcji rośnie ze wzrostem współczynnika załamania izolatora, co wynika z „wyciągnięcia” pola elektrycznego z substratu i w efekcie prowadzi do zwiększenia lokalnej gęstości stanów powyżej anteny (tam, gdzie umieszczane będą absorbery). Istotnym fragmentem pracy było także zbadanie stochastycznych własności absorpcyjnych, kiedy antena optyczna otoczona jest przez więcej niż jedna nanocząstkę Pd, aż do całkowitego pokrycia anteny Ag. Zasadniczo, całkowite wzmocnienie absorpcji rośnie (wolniej niż liniowo) z ilością nanocząstek Pd, co jest spodziewane z uwagi na silne pochłanianie światła. Jednakże, początkowo wzmocnienie na jedną nanocząstkę rośnie o około 10%, co a priori nie jest spodziewanym efektem. Efekt ten wynika z dwóch czynników: dodatkowa ilość materiału o współczynniku załamania większym od jedności zwiększa lokalnie gęstość stanów (analogicznie do izolatora) oraz przesuną rezonans plazmonowy anteny optycznej tak, aby lepiej pokrywał się z maksimum światła słonecznego, które jest używane do wyznaczenia współczynników wzmocnienia absorpcji. Obliczone teoretycznie wzmocnienie absorpcji zostało zweryfikowane eksperymentalnie i w zależności od rozmiaru anteny optycznej średnie wzmocnienie absorpcji w nanocząstkach Pd może wynosić do 30. Prace nad przełożeniem wzmocnienia absorpcji w Pd w niniejszym układzie na zwiększoną wydajność katalizy nie są zakończone, jednak niedawna praca innej grupy pokazuje, że zademonstrowana koncepcja jest słuszna [Zhang, 2016].

Problem rozwiązany w niniejszej pracy (publikacji 4) jest istotny także z punktu widzenia zastosowań, gdyż nanocząstki metali, mniejsze od 10 nm, stosowane typowo w katalizie nie są w stanie wykorzystać wzmocnienia plazmonowego przy oświetleniu słonecznym. Wynika to z faktu, iż ich rezonans plazmoniczny wypada w dalekim ultrafiolecie, a więc poza spektrum słonecznym. Zastosowanie sprzężenia pomiędzy anteną optyczną a absorberem umożliwia przesunięcie rezonansu absorbera do np. maksimum światła słonecznego, które może być wykorzystane jak „ekologiczne” źródło poprawiające wydajność procesów katalitycznych w takich układach dzięki np. obniżeniu temperatury potrzebnej do aktywacji reakcji [Christopher, 2011]. Zaproponowany mechanizm w ogólności może także być wykorzystany w celu dopasowania rezonansu optycznej anteny do energii aktywacji danej reakcji, która nie jest dopasowana do rezonansu plazmonowego danej nanocząstki katalizatora.

Publikacja 5 ukazuje sprzężenie elektromagnetyczne w kontekście układów plazmoniczno-ekscytonowych, w których rezonans nanocząstki metalicznej oddziałuje z linią absorpcyjną innego materiału. Takie oddziaływanie może prowadzić do słabego sprzężenia, jak i silnego bądź rezonansów Fano. Identyfikacja typu jak i siły oddziaływania w pojedynczych nanostrukturach plazmonicznych z częstościami optycznych jest utrudniona, gdyż wymaga stosowania mikroskopii ciemnego pola i jedynym dostępnym pomiarem jest pomiar rozpraszania. Typowo w plazmonice stosowane kryteria identyfikacji silnego sprzężenia to rozdzielenie się rezonansu plazmonowego na dwa z minimum rozpraszania w okolicy absorpcyjnej linii ekscytonowej oraz obserwacja wzbronionego krzyżowania. Jednakże, jak pokazane jest w niniejszej pracy, obserwacja powyższych efektów w samym spektrum rozpraszania nie jest definitywna i może również świadczyć o słabym sprzężeniu i wzmocnianiu absorpcji w materiale ekscytonowym.



Zatem, poprawny pomiar tego typu nanostruktur i obserwowanych w nich zjawisk musi także zawierać informacje o absorpcji w układzie.

Publikacje 6-8 przedstawiają pomiary, opis i modelowanie sprzężenia w amorficznych macierzach nanorezonatorów i prowadzą do wyznaczenia wpływu geometrii macierzy na absorpcję i rozpraszanie światła. Amorficzne dwuwymiarowe macierze stanowią ciekawą alternatywę do układów periodycznych, gdyż ich wytworzenie nie wymaga stosowania wyrafinowanych technik litograficznych, a topografia jest determinowana stochastycznie przez np. oddziaływania elektrostatyczne [Fredriksson, 2007], co prowadzi do istnienia minimalnej odległości pomiędzy nanocząstkami oraz braku korelacji pomiędzy odległymi rezonatorami. Może wydawać się, iż brak periodyczności i losowe ułożenie oznaczają, iż w średnim ujęciu własności macierzy są determinowane jedynie przez własności pojedynczego rezonatora, a uśrednione oddziaływanie pomiędzy rezonatorami jest pomijalne. Jednak, jak pokazały pomiary, własności optycznych cząstek plazmonicznych podlegają periodycznym oscylacjom w funkcji minimalnej odległości pomiędzy rezonatorami (alternatywnie w funkcji średniej minimalnej odległości bądź gęstości). Takie oscylacje są widoczne zarówno w położeniu maksimum, jak i szerokości połówkowej jak i amplitudzie (praca 6). Model własności takich macierzy przedstawiony w publikacji 6 opiera się na koncepcji efektywnej polaryzowalności  $\alpha^*$

$$\alpha^* = \frac{1}{\alpha^{-1} - S}, \quad (5)$$

w której człon oddziaływania pomiędzy elementami macierzy  $S$  modyfikuje naturalną polaryzowalność pojedynczej nanocząstki. Model oddziaływania opiera się na tym, iż w rezultacie uśredniania różnych realizacji otoczenia „centralnej” nanocząstki, otrzymuje się jedną nanocząstkę otoczoną przez i oddziaływającą z „ciągłą warstwą dipoli (nanocząstek)” o pewnym rozkładzie gęstości. Tak określony człon oddziaływania wyraża się jako

$$S = \pi\sigma \int_{l_{cc}}^{+\infty} e^{ikr} \left( k^2 + \frac{1-ikr}{r^2} \right) G(r, C) dr, \quad (6)$$

gdzie  $\sigma$  jest gęstością powierzchniową nanocząstek o średnicy  $D$  zależną od minimalnej odległości  $l_{cc}$  pomiędzy nimi i opisaną bezwymiarową liczbą  $C = l_{cc}D$ ,  $k$  jest liczbą falową,  $G(r, C)$  jest funkcją korelacji par, a człony wykładnicze i w nawiasie pochodzą od funkcji Greena dla promieniowania dipolowego. Funkcja  $G$  opisuje prawdopodobieństwo znalezienia innej cząstki w odległości  $r$  od centralnej i dla małych  $r$  cechuje się pewną strukturą określającą minimalną separację pomiędzy rezonatorami, a dla dużych odległości jest równa jedności (losowe ułożenie). Wyrażenie  $S$  dla uproszczonej funkcji korelacji par  $G = \Theta(r - l_{cc})$ , gdzie  $\Theta$  jest funkcją Heaviside'a, zawierającej jednak najistotniejszy element – minimalną odległość pomiędzy nanocząstkami, przyjmuje prostą analityczną postać

$$S^\Theta = \pi\sigma \frac{e^{ikl_{cc}}}{l_{cc}} (1 + ikl_{cc}). \quad (7)$$

Człon  $S$  modyfikuje polaryzowalność pojedynczej nanocząstki i w efekcie zmienia położenie rezonansu (przez część rzeczywistą  $S$ ) jak i szerokość połówkową i amplitudę (część urojona  $S$ ). Z uwagi na obecność członu wykładniczego w częściach rzeczywistej i urojonej  $S$  pojawiają się funkcje trygonometryczne zależne od  $l_{cc}$ , a więc od minimalnej odległości pomiędzy rezonatorami. Uwzględniając pełną postać funkcji korelacji par  $G$  otrzymuje się model zgodny z pomiarami i w efekcie poprawnie przewidujący własności optyczne amorficznych macierzy, tj. oscylacje położenia rezonansu (do 20% wartości położenia spektralnego rezonansu) jak i szerokości połówkowej i amplitudy (do 40% wartości).

W publikacji 7 przedstawiony powyżej analityczny model został rozszerzony tak, iż umożliwia opis własności amorficznych macierzy także w jednym i trzech wymiarach oraz uwzględnia dowolny kierunek propagacji i polaryzacji światła. Istotnym elementem tej pracy jest jakościowy opis własności optycznych jednowymiarowych macierzy i poznanie jak ich własności składają się na własności macierzy wyższego wymiaru. Okazuje się, że w zależności od polaryzacji i kierunku oświetlenia, a więc dodatkowego przesunięcia fazowego wzbudzanych rezonatorów, oscylacje mogą zmieniać amplitudę oraz okres. Natomiast samo istnienie tych oscylacji można jakościowo interpretować jako „lokalne rezonatory typu Fabry-Perot,” w których dopasowanie polega na zgraniu długości fali rezonansu pojedynczych nanocząstek oraz minimalnej odległości pomiędzy nimi.

Jak zaznaczono we wprowadzeniu, polaryzowalność nanocząstki określa jej wydajność rozpraszania i absorpcji, przy czym te wartości zależą w innych potęgach od  $\alpha$ . Praca 8 stanowi końcowy efekt badań amorficznych macierzy przedstawiając jak oddziaływanie pomiędzy rezonatorami w amorficznych macierzach wpływa na stosunek  $R_{s/a}$  przekrojów czynnych na rozpraszanie,  $C_{sca} \propto |\alpha|^2$ , i absorpcję,  $C_{abs} \propto Im(\alpha)$ . Podstawiając te wyrażenia jak i równanie na efektywną polaryzowalność amorficznej macierzy (równanie 5) do zależności na  $R_{s/a}$  otrzymuje się

$$\frac{1}{R_{s/a}} \propto \frac{Im(\alpha)}{|\alpha|^2} + Im(S). \quad (8)$$

Stosunek rozpraszania do absorpcji ma prostą postać, w której pierwszy człon opisuje ów stosunek dla pojedynczej nanocząstki, a drugi człon opisuje jak oddziaływanie elektromagnetyczne w amorficznej macierzy modyfikuje własności nanocząstek. Podstawiając uproszczoną zależność na  $S$  (równanie 7) do równania 8 otrzymuje się

$$\frac{1}{R_{s/a}} \propto \frac{Im(\alpha)}{|\alpha|^2} + \frac{\pi\sigma}{l_{cc}} (kl_{cc} \cos kl_{cc} + \sin kl_{cc}). \quad (9)$$

Powyższe wyrażenie, a w szczególności modyfikacja stosunku przekrojów na rozpraszanie i absorpcję, zależy od wartości  $kl_{cc} \propto l_{cc}/\lambda_0$  (tutaj  $k = 2\pi/\lambda_0$ , gdzie  $\lambda_0$  jest długością fali rezonansu pojedynczej nanocząstki), a więc w przybliżeniu od ilorazu minimalnej odległości i długości fali rezonansu plazmonowego (warunku na quasi-rezonans Fabry-Perot). Powyższe przewidywania w pełni pokrywają się z obliczeniami dla amorficznych macierzy składających się z nanocząstek o różnych rozmiarach, a więc różnych położeniach rezonansu. Efektem takiej ogólności wyrażenia na stosunek przekrojów czynnych na rozpraszanie i absorpcję jest to, iż zakres modyfikacji jest ściśle określony i taki sam dla dowolnej nanocząstki. Jedyne, co można modyfikować to wybór, w którym miejscu zależności  $R_{s/a}$  się operuje. Wyboru tego można dokonać wybierając częstość rezonansową ( $\lambda_0$ ) określając rozmiar nanocząstki.

Z obliczeń (numerycznych i analitycznych) przedstawionych w pracy 8 wynika, iż dla małych wielkości  $l_{cc}/\lambda_0$  stosunek  $R_{s/a}$  silnie rośnie. Lokalne minimum zachodzi dla  $l_{cc}/\lambda_0 \approx 0,75$  i w jednostkach znormalizowanego stosunku rozpraszania do absorpcji (normalizacja względem pojedynczej nanocząstki o tym samym rozmiarze) wynosi około 0,5. Wyniki te są kluczowe z punktu widzenia maksymalizacji pożądanej własności optycznej. Np. dążąc do maksymalizacji rozpraszania należy unikać macierzy o gęstościach, dla których minimalna odległość wynosi 0,75 długości fali rezonansu, gdyż wtedy będzie maksymalizowana absorpcja. W przypadku maksymalizacji absorpcji, sytuacja jest odwrotna.

## Literatura

- [Christopher, 2011] P. Christopher, H. Xin, S. Linic, Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures, *Nature Chem.* **3**, 467-472 (2011).
- [Fredriksson, 2007] H. Fredriksson, Y. Alaverdyan, A. Dmitriev, C. Langhammer, D.S. Sutherland, M. Zach, B. Kasemo, Hole-mask colloidal lithography, *Adv. Mater.* **19**, 4297-4302 (2007).
- [Lagarkov, 1996] A.N. Lagarkov, A.K. Sarychev, Electromagnetic properties of composites containing elongated conduction inclusions, *Phys. Rev. B* **53**, 6318-6336 (1996).
- [Pakizeh, 2008] T. Pakizeh, A. Dmitriev, M.S. Abrishamian, N. Granpayeh, M. Kall, Structural asymmetry and induced optical magnetism in plasmonic nanosendwiches, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 659-667 (2008).
- [Prodan, 2003] E. Prodan, C. Radloff, N.J. Halas, P. Nordlander, A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures, *Science* **302**, 419-422 (2003).
- [Shalaev, 2005] V.M. Shalaev, W. Cai, U.K. Chettiar, H.K. Yuan, A.K. Sarychev, V.P. Drachev, A.V. Kildishev, Negative index of refraction in optical metamaterials, *Opt. Lett.* **30**, 3356-3358 (2005).
- [Zhang, 2016] C. Zhang, H. Zhao, L. Zhou, A.E. Schlather, L. Dong, M.J. McClain, D.F. Swearer, P. Nordlander, N.J. Halas, Al-Pd nanodisk heterodimers as antenna-reactor photocatalysts, *Nano Lett.* **16**, 6677-6682 (2016).

##### 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

###### *Osiągnięcia przed otrzymaniem stopnia doktora*

Pierwszym tematem prac badawczych wnioskodawcy były metamateriały, tj. materiały o własnościach optycznych niespotykanych w naturze. Rozważana była struktura z komórek elementarnych zbudowanych z równoległych par nanodrutów wykazujące rezonanse elektryczne i magnetyczne i w rezultacie wykazująca jeden ujemny element diagonalny tensora współczynnik załamania. Prace nad tym zagadnieniem były prowadzone analitycznie i numerycznie, a na dalszym etapie także eksperymentalnie.

Głównym tematem badań w tym okresie były nanostrukturyzowane sondy aperturowe do mikroskopii optycznej bliskiego pola. Sondy takie są kształtu ściętego stożka (rdzeń), którego ścianki pokryte są nieprzepuszczalną warstwą metalu (pokrycie sondy) i posiadają aperturę o średnicy poniżej 100 nm. Są one używane do lokalnego oświetlenia próbek i dzięki nim możliwe jest obrazowanie z rozdzielczością podfaliową. Poprawa rozdzielczości tej metody polega przede wszystkim na zmniejszeniu średnicy  $d$  apertury, jednak wiąże się to z pogorszeniem wydajności transmisji światła, która jest zależy jak  $d^4$ . Do zwiększenia transmisji w sondach aperturowych stosowano plazmony powierzchniowe, które cechują się większym wektorem falowym niż fale o tej częstotliwości w przestrzeni swobodnej. Jednak ze względu na zależność dyspersyjną wzbudzenie plazmonów w klasycznych sondach nie jest możliwe. W pracach zaproponowane zostało wprowadzenie reliefu na granicy rdzeń-metalowe pokrycie. Badania pokazały, iż możliwe jest 10-krotne wzmocnienie transmisji przez takie karbowane sondy, co pozwalało na około dwukrotną poprawę rozdzielczości. Dalsze prace, prowadzone także po otrzymaniu stopnia doktora, zaowocowały opracowaniem uproszczonych sond o wewnętrznej strukturze cechujących się jeszcze większą wydajnością. Uczestniczyłem także w pracach nad realizacją karbowanych sond tego typu. Powiązanymi tematami z sondami bliskiego pola było opracowanie pierwszego modelu, opisującego ich

promieniowanie zgodnie z pomiarami doświadczalnymi a także rozszerzenie badań o sondy bezaperturowe, w których zaostrowany czubek stanowi źródło silnie skoncentrowanego pola elektrycznego.

Powyższe prace były wykonywane pod opieką promotora pracy doktorskiej, prof. Tomasza Szoplika.

#### *Osiągnięcia po otrzymaniu stopnia doktora*

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowane były prace nad wykorzystywaniem sond z wewnętrzną nanostrukturą do nowatorskiej generacji pól elektromagnetycznych w podfalowych ogniskach. Motywacją była chęć wytworzenia lokalnych ognisk pola magnetycznego do pomiarów optycznych nanostruktur charakteryzujących się aktywnością magnetyczną. W tym celu zaproponowana została sonda z azymutalnymi korbami, które umożliwiały wzbudzenie azymutalnie spolaryzowanych plazmonów, które umożliwiały generację silnej wiązki podłużnego pola magnetycznego na osi sondy.

Drugą główną tematyką (obok pracy nad wpływem sprzężenia wewnątrz nanostruktur plazmonicznych na absorpcję światła) była i nadal są plazmoniczne czujniki. Motywacją tej tematyki jest poznanie jakościowych i ilościowych zależności odpowiedzi czujnika plazmonicznego na różne zaburzenia, których pomiar jest jego zadaniem. Specyficzne rozważane projekty obejmują stochastyczną analizę detekcji molekuł na powierzchni czujnika i wpływ lokalnej niejednorodności pola plazmonu powierzchniowego na jakość detekcji (pomiar ilości przyłączonych molekuł, pomiar koncentracji molekuł w badanym roztworze, dokładność wyznaczenia stałych szybkości reakcji, itp.) oraz modelowanie detekcji zmian strukturalnych nanocząstek metalicznych.

W ostatnich trzech latach przed złożeniem niniejszego wniosku do zainteresowań wnioskodawcy dołączyło badanie efektów nielokalnych w nanocząstkach o rozmiarach pojedynczych nanometrów zbudowanych z przewodników oraz półprzewodników. Równocześnie prowadzone były prace nad silnym sprzężeniem plazmon-ekscyton i kwantyfikacji warunków, w jakich takie zjawiska zachodzą. Prace te były ściśle połączone z pracami doświadczalnymi współpracowników. Wnioskodawca uczestniczył także w opisie podstawowych własności różnego rodzaju nanostruktur do manipulacji polem elektromagnetycznym.

Tomasz Szoplika