



Uniwersytet Warszawski

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 7, 02-093 Warszawa
tel.: (022) 55 46 827, fax.: (022) 55 46 882
e-mail: sekretariat@igf.fuw.edu.pl
www.igf.fuw.edu.pl

Prof. dr hab. Tomasz Szoplik
tszoplik@mimuw.edu.pl
Tel: 0 22 55 46 822

Warszawa, 4 maja 2013

Recenzja
pracy doktorskiej
"Imaging and manifestation of plasmons on gold spherical nanoantennas
in near and far field regions "
mgra Mykoly Shopy

Rozprawa doktorska p. Mikołaja Szopy jest poświęcona obrazowaniu i wykrywaniu przejawów obecności plazmonów na złotych, sferycznych nanoantenach w polu bliskim i polu dalekim.

Prace wykonał w Pracowni Spektroskopii Laserowej IF PAN pod opieką prof. Krystyny Kolwas. Zespół prof. Kolwas prowadzi badania w dziedzinie plazmonów od niemal dwudziestu lat. Jest to grupa badawcza o najdłuższym w tej dziedzinie doświadczeniu w Polsce. Pan Szopa jest członkiem tego zespołu od 5 lat. W tym czasie był współautorem 2 publikacji [Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer (2009) i Opto-Electronics Review (2010)] i kolejnej w przygotowaniu przeznaczonej do JQSRT. Był też współautorem 7 komunikatów konferencyjnych w kraju (2) i za granicą (5).

Omawiając motywację, która kazała mu wybrać akurat taki temat rozprawy, p. Szopa wymienia następujące czynniki:

1. Wzbudzenie plazmonów powierzchniowych na metalowych nanokulkach jest o tyle łatwiejsze od wzbudzenia ich na płaskich powierzchniach granicznych metal-dielektryk, że nie wymaga dla sprzęgania fotonu z plazmonem dodatkowych sposobów na dopasowanie pędów czy wektorów faliowych.
2. Znajomość pola bliskiego plazmonów w otoczeniu nanocząstek pozwala wykorzystywać zależność rezonansowej częstotliwości od rozmiaru kulki.
3. Możliwość wykorzystania w fotowoltaice lokalnego wzmocnienia pola elektrycznego, które zwiększa generację par elektron-dziura gdy wzbudzona nanocząstka znajduje się w otoczeniu półprzewodnika.
4. Chęć poznania rozkładów pola w otoczeniu sferycznych nanocząstek, na których multipolarne rezonanse cechują odpowiednie częstotliwości.

W odniesieniu do powyższego punktu (1) p. Szopa pisze na str. 8 „...ta część rozprawy pozwala wizualizować fale gęstości ładunków zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych, których nie można obserwować (in real life) w doświadczeniu...” Pan Szopa bowiem ogranicza się w swojej rozprawie tylko do teoretycznej wizualizacji fal gęstości ładunków zlokalizowanych plazmonów bez wnioskowania o tych

falach z pomiarów stowarzyszonego z nimi pola zanikającego. W rozprawie Autor nie używa słowa „polaryton”, natomiast pisze o głębokości penetracji plazmonu powierzchniowego w otaczający ośrodek dielektryczny.

Pierwszy rozdział rozprawy przedstawia użycie równań Maxwella do opisu pola elektromagnetycznego plazmonów powierzchniowych. Rozdział jest bardzo dobry i świadczy o dużej znajomości elektrodynamiki. Rozdział 1. Autor zamyka stwierdzeniem, że bezźródłowość (divergent free) pola elektrycznego E wykluczająca istnienie fal gęstości ładunku powierzchniowego była zwykle ignorowana w pracach o plazmonice. On zaś zamierza plazmonowe fale gęstości ładunku zamierza wziąć pod uwagę.

Rozdział drugi jest poświęcony dyspersji plazmonowych modów powierzchniowych na płaskich i sferycznych granicach między metalem i dielektrykiem. Autor przypomina, że na płaskiej granicy metalu i dielektryka plazmony istnieją dzięki różnym znakom przenikalności dielektrycznej ośrodków i że wzbudzić je może oświetlenie falą o polaryzacji TM. W dalszej części Autor przedstawia opis plazmonów na sferycznych powierzchniach granicznych opracowany wcześniej w zespole prof. Kolwas. Wzory na częstotliwości rezonansowe plazmonu zależne od średnicy cząstki wprowadzono w pracy z udziałem p. Szopy [50]. Zadaniem p. Szopy było ich wykorzystanie do dalszych symulacji. Rozdział drugi, podobnie jak pierwszy, napisany jest bardzo kompetentnie, z wielką dbałością o dokładność wyprowadzanych wzorów i pełną ich interpretację.

Właściwości optyczne nanocząstek z metali szlachetnych zależą od ich średnic. Autor koncentruje swoją uwagę na nanokulkach złota o promieniu R od 10 do 100 nm (Rys. 7). W tym całym zakresie średnic straty modów dipolowych i kwadrupolowych są niemal stałe i niewielkie. Natomiast straty modu haksapolowego poczynając od $R = 30$ nm szybko rosną wraz z promieniem i osiągają wartość największą dla $R=100$ nm. W przybliżeniu kwazistatycznym, które mówi że średnica nanocząstki jest znacznie mniejsza od długości fali, częstotliwość rezonansu plazmonowego nie zależy od promienia nanokulki. Z rys. 7 wynika, że przybliżenie kwazistatyczne załamuje się w połowie rozpatrywanego przedziału promieni. Autor podkreśla, że nanokulki o dużym tłumieniu radiacyjnym są dzięki rozpraszaniu wydajnymi antenami rozpraszającymi światło.

Krótki rozdział trzeci stanowi wprowadzenie do opisu rozpraszania światła na sferycznych cząstkach metalowych o średnicach mniejszych od długości fali. Autor zakłada polaryzację liniową oświetlenia z płaskim frontem falowym. Ze względu na kształt cząstek rachunki są przeprowadzane we współrzędnych sferycznych. Dla przejrzystości rozprawy większość rachunków przeniesiono do Dodatku A1, gdzie przedstawiono wzory na poszczególne składowe pola elektrycznego i magnetycznego padającego, rozproszonego i wewnętrznego, które decyduje o wzbudzanych modach powierzchniowych.

W rozdziale 3.2 pojawiają się stwierdzenia, które antycypują wyniki późniejszych symulacji. Na str. 24 za wcześnie twierdzić, że położenie maksimum w widmie rozproszenia Mie nie odpowiada położeniu rezonansów plazmonów powierzchniowych. Nie robię z tego zarzutu, ponieważ przejście od 3. do 4. rozdziału jest płynne i granica podziału służy raczej uporządkowaniu niż oddzieleniu tematyki.

Rozdział 4. zawiera wyniki modelowania numerycznego powierzchniowych fal plazmonowych na sferycznych nanocząstkach złota. W symulacjach przeprowadzonych w środowisku Matlab Autor wykorzystuje wzory wyprowadzone w Dodatku A1. Pan Szopa rozpatruje dwa zjawiska zachodzące w czasie oddziaływania światła z nanocząstkami metalu. Po pierwsze, rozpraszanie i absorpcje światła zgodnie z teorią Mie. Po drugie, wzbudzanie plazmonów powierzchniowych na cząsteczkach, zgodnie z wcześniej wprowadzonym modelem Lorentza-Drudego-Sommerfelda (rozdział 2.3), który uwzględnia elektronowe przejścia międzypasmowe. Nota bene, określenie model Lorentza-Drudego-Sommerfelda jest używane w plazmonice rzadko, zwykle mówi się o modelu Lorentza-Drudego.

W symulacjach w Rozdziale 4. Autor pomija zjawisko rozpraszania plazmonów na nierównościach powierzchni. Jest to decyzja trudna, ale słuszna, bo jest bardzo niewiele informacji na temat dielektrycznej przenikalności nanocząstek z metali szlachetnych. Natomiast w wielu ośrodkach prowadzi się badania nad sposobami uzyskania bardzo gładkich warstw metali szlachetnych. Gdy grubość tych warstw przekracza kilkukrotnie grubość naskórkową, to mierzona część rzeczywista i urojona przenikalności odpowiada przenikalności materiału objętościowego. Obecnie, ogólnie przyjęte wartości tablicowe (Johnson i Christy oraz Palik) pochodzą sprzed wielu lat, mierzono wtedy odbicie od warstw dosyć szorstkich i zachodzi podejrzenie, że wartości przenikalności są zaniżone.

Autor szacuje gęstość elektronów walencyjnych w nanometrze sześciennym i dla modów dipolowych w cząstce o $R=10$ nm znajduje przekrój czynny na absorpcję z ostrym maksimum dla energii 2,65 eV co odpowiada $\lambda=468$ nm. Absorpcja dla zbliżonej długości fali ($\lambda=486$ nm) dominuje również gdy cząstka ma średnicę $2R=200$ nm, dodatkowo zaś pojawia się szerokopasmowe rozpraszanie modów di-, kwadru- i heksapolowych.

W rozdziale 4.1 Autor szacuje ilość elektronów w nanokulce złota i ich rozkład w warstwie zewnętrznej (wzór 85). Te oszacowania stanowią punkt wyjścia do dalszych rachunków zarówno analitycznych jak i numerycznych prowadzących do znalezienia powierzchniowych fal plazmonowych oraz rozkładu pól elektrycznego i magnetycznego wokół powierzchni. Z rozważań wynika wniosek, że teoria rozpraszania Mie nie obejmuje występowania powierzchniowych fal plazmonowo-polaritytonowych (równania 89 i 90). Ilustracja tego wniosku, który stoi w sprzeczności z dość powszechnymi przekonaniem przedstawianymi w publikacjach [np. 47 i 48] czy też w książce Kreibiga i Vollmera *Optical properties of metal clusters* (Springer, 1995), jest oryginalnym wkładem p. Szopy

W dalszej części rozdziału czwartego p. Szopa znajduje rozkład gazu elektronów swobodnych na powierzchni nanokulek Au i oblicza rozkład plazmonów (rozdział 4.4). W rozdziale 4.4.2 znajduje długość fali plazmonowej na powierzchni nanokulki. Nie jestem pewny znaczenia i praktycznej wartości tych obliczeń. Również, przedstawiony w rozdziale 4.4.3 efekt opóźnienia wynikający z oświetlenia fragmentów nanokulki z różnymi fazami jest może ciekawy teoretycznie, ale nie będzie chyba odgrywał żadnej roli zastosowaniach plazmoniki.

Rozdział 5. jest poświęcony strukturze składowej elektrycznej pól plazmonowo-polaritytonowych wokół dipoli, kwadrupoli i heksapoli generowanych na sferycznych nanocząstkach złota. Ten rozdział jest głównym składnikiem rozprawy. Łączy się z potencjalnymi zastosowaniami sferycznych nanocząstek metalu do wzmacniania padającego pola elektromagnetycznego w ogniwach słonecznych, w wzmocnionym powierzchniowo rozpraszaniu Ramana (SERS) oraz w skanującej mikroskopii optycznej pola bliskiego (SNOM).

Cały ciąg rysunków (17-29) przedstawia wyniki symulacji wykonanych przy użyciu rozwijanych przez Autora kodów. Rysunki przedstawiają składową rzeczywistą poszczególnych składowych amplitudy zespolonej pola elektromagnetycznego. Na rys. 17-22 składowe pól elektrycznych nie są znormalizowane, więc dostajemy tylko ogólne pojęcie o kształcie rozkładów przestrzennych i obserwacja ewolucji pól jest utrudniona. Moją uwagę zwróciło zdanie „This simulation prove that SP radiation is spatially unequally distributed, what should be taken into account when optimizing SP near-field enhancement techniques.” Symulacje zrobione dla idealnie sferycznych nanocząstek nie mają niestety bezpośredniego przełożenia na rzeczywiste struktury plazmoniczne.

W badaniach SERS zwykle nie używa się sferycznych kulek lecz ustrukturyzowane płaszczyzny lub zespoły nanosłupków. Oba te podłoża nie bywają w pełni powtarzalne i przez to wyniki SERS są trudno interpretowalne. Autor zwraca uwagę na różne zanikanie składowych pola elektrycznego wraz z odległością od nanocząstki: składowa radialna maleje z kwadratem odległości, a składowe kątowe φ i

θ maleją z odległością liniowo. Zatem daleko od cząstki pole elektryczne nie ma składowej radialnej tylko azymutalną.

W podrozdziale 5.2.1 Autor ilustruje wzmocnienie podającego pola przez nanocząstki złota dzięki generacji sześciu kolejnych modów poczynając od dipolowego. Policzone współczynniki wzmocnienia dipolowego pola rozproszonego względem pola padającego zmieniają się wraz ze średnicą cząstek od wartości 20 dla średnicy 20 nm do wartości 5 dla średnicy 200 nm (rys. 24). Jest to ważny wniosek o znaczeniu praktycznym. Istotne jest porównanie wyników przedstawionych na rys. 24 i rys. 7. Gdy średnica cząstki maleje od 200 nm, przez 160 nm do 20 nm, częstość rezonansowa modu dipolowego wzrasta od wartości 1,8 eV (co odpowiada $\lambda=1240$ nm) przez 2,4 eV ($\lambda=517$ nm) do wartości 2,6 eV ($\lambda=477$ nm). Zatem wykorzystanie małych nanocząstek w fotowoltaice jest możliwe, bo ich rezonanse leżą w zakresie częstości docierającego do Ziemi światła słonecznego.

W powyższym rozdziale Autor nie zajmuje się zależnością przekroju czynnego na rozpraszanie od średnicy i kształtu nanocząstek. Znaną pracę [H. Tamaru, H. Kuwata, H.T. Miyazaki, K. Miyano, Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs, Appl. Phys. Lett. 80, 1826 (2002) oraz H.A. Atwater, A. Polman, Plasmonics for improved photovoltaic devices, Nature Materials 9, 205 (2010)] wskazują, że małe sferyczne nanokulki z metali szlachetnych nie są optymalne w zastosowaniach fotowoltaicznych.

Rozdział 5.2.2 jest poświęcony zastosowaniom zjawiska penetracji otoczenia złotej sferycznej nanocząstki przez falę plazmonową, którą osobiście wolę nazywać polarytonową. Te nowatorskie rozważania p. Szopy mają charakter czysto teoretyczny, nie znam żadnych prac doświadczalnych wspierających przyjęty model, co oczywiście nie podważa jego słuszności. Z popularnym wykorzystaniem pola zanikającego mamy do czynienia w tzw odwróconym mikroskopie SNOM, gdy fala prześwietla próbkę, a sonda aperturowa zbiera pole zanikające albo sonda bezaperturowa rozprasza je w fale biegnące, którą ostatecznie rejestruje fotopowielacz. Gdyby udało się kontrolować odległość sonda SNOM-nanocząstka inaczej niż za pomocą siły ścinającej (shear force) to można by zweryfikować wzór 126 p. Szopy. Uważam, że taka metoda może się wkrótce pojawić.

Rozdział 6. jest poświęcony symulowanemu obrazowaniu złotych nanokulek w polu bliskim i polu dalekim. Brak mi tutaj odniesienia do pracy doktorskiej „Plasmons in metal nanostructures” Carstena Soennichsena z roku 2001 wykonanej na Ludwig-Maximilians-University w Monachium.

Nie mam kwalifikacji żeby oceniać poprawność angielszczyzny użytej do spisania rozprawy. Muszę jednak przyznać, że prace czyta się łatwo i jest absolutnie wolna od rażących usterek.

Z całą pewnością przedłożona mi do recenzji rozprawa może być podstawą uzyskania stopnia doktora nauk fizycznych w świetle wymagań formalnych stawianych przez odpowiednie ustawy. Proszę więc o dopuszczenie mgra Mykoły Shopy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.