

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Kluczyk pt.
„Efekty plazmonowe w układach nanocząstek metalicznych”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Kluczyk została przygotowana pod opieką dra hab. inż. Witolda Jacaka oraz prof. dra hab. inż. Lucjana Jacaka na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. Badania o charakterze analitycznym oraz numerycznym koncentrują się na opisie i modelowaniu optycznej odpowiedzi metalicznych nanocząstek, tj. zlokalizowanych rezonansach plazmonowo-polarytonowych. W rozprawie Autorka przedstawia trzy tezy, które obejmują:

- i. podstawowe badania funkcji dielektrycznej nanocząstki wychodzące poza opis objętościowy i uwzględniające efekty nielokalne czy tarcie Lorentza ;
- ii. oddziaływanie bliskopolowe pomiędzy zlokalizowanymi powierzchniowymi plazmonami-polarytonami a stanami elektronowymi w sąsiednim półprzewodniku, które dzięki modyfikacji obecności metalicznych nanocząstek dopuszcza skośne przejścia międzypasmowe;
- iii. wzmocnienie absorpcji światła w półprzewodniku powodowane silnym sprzężeniem pomiędzy plazmonami a tym półprzewodnikiem.

Badania Pani Kluczyk stanowią część obecnie rozwijanej tematyki obejmującej plazmonikę i nanofotonikę. Pomimo tego, iż ten nurt rozwijany jest na świecie od wielu lat, ciągle jest w nim miejsce na ciekawe i oryginalne badania podstawowe – takie jak Autorki niniejszej rozprawy, które jednocześnie są bardzo przydatne w tłumaczeniu obserwacji eksperymentalnych oraz, co jest obecnie istotne, w przewidywaniu funkcjonalności urządzeń wykorzystujących zjawisko zlokalizowanego rezonansu plazmonowo-polarytonowego.

Mgr inż. Katarzyna Kluczyk przedstawiła rozprawę o charakterze monografii, która stanowi podsumowanie własnych publikacji. Rozprawa opiera się na 8. oryginalnych, wieloautorskich pracach opublikowanych w latach 2016-2019 w czasopismach z Listy Filadelfijskiej o współczynnikach oddziaływania z zakresu 0,469-3,504. Prace te były cytowane (z pominięciem autocytowań) do chwili przygotowania niniejszej recenzji 13 razy.

Przedstawiona rozprawa podzielona jest na pięć rozdziałów oraz jeden dodatek. Trzy rozdziały są krótkie i obejmują Cel badań i tezy pracy (rozdział 1.), Wprowadzenie (rozdział 2.), oraz Podsumowanie (rozdział 5.). Zasadnicza część pracy skupiona jest w dwóch rozdziałach. W pierwszym z nich Autorka zamieściła opis swobodnych nanocząstek metalicznych (rozdział 3.), a w drugim opis baterii słonecznych wzmacnianych plazmonami (rozdział 4.). Konstrukcja rozdziału 3., niestety, powoduje pewien problem w ocenie osiągnięcia Pani Kluczyk, gdyż zawiera zarówno materiał podręcznikowy oraz opublikowany w pracach innych autorów (w szczególności samodzielne prace promotora pomocniczego nad modelem tłumienia Lorentza), jak i elementy oryginalne, a rozgraniczenie nie jest, przynajmniej dla mnie,

wystarczająco wyraźne. Problem ten, na szczęście, nie występuje w rozdziale czwartym. Najprostszym rozwiązaniem powyżej opisanej trudności byłoby zamieszczenie w rozprawie opisu własnej kontrybucji do publikacji, które stanowią podstawę przygotowanej rozprawy.

Rozprawa rozpoczyna się ogólnym omówieniem jej celu, jakim jest opracowanie efektywnego sposobu modelowania odpowiedzi optycznej złożonych układów nanocząstek metalicznych przy uwzględnieniu zjawisk mikroskopowych, które, w zależności od stosowanego przybliżenia, bywają pomijane. Następnie przedstawione są tezy pracy oraz lista publikacji Autorki.

Drugi, trzystronicowy rozdział zawiera krótki historyczny wstęp jak i w czterech punktach podsumowuje zastosowania nanocząstek metalicznych: powierzchniowo wzmocnioną spektroskopię Ramana, optykę sub-dyfrakcyjną, fotowoltaikę, oraz biologię i medycynę.

W trzecim rozdziale Autorka opisuje własności swobodnych nanocząstek metalicznych rozpoczynając narrację od omówienia teorii Mie. Następnie przechodzi do mikroskopowego opisu wzbudzeń plazmonowych przedstawiając kolejno przybliżenie faz chaotycznych, tłumienie drgań plazmonowych, oraz efekty nielokalne. W tej części rozprawy zaczyna się opis modelu wzbudzeń plazmonicznych rozwijanego przez Autorkę. Niestety, z uwagi na brak wyszczególnienia przez mgr Kluczyk własnego wkładu w powstały model oraz istotny wkład dra hab. Witolda Jacaka, promotora pomocniczego, w powstanie tego modelu (wcześniejsze samodzielne prace promotora), trudno właściwie ocenić jej osiągnięcia na tym polu. Niemniej sam model jest bardzo ciekawy i poprawnie łączy różne efekty mikroskopowe zachodzące w nanocząstkach, a mające istotny wpływ na ich optyczne własności. Ważnym osiągnięciem jest wyprowadzenie współczynnika tłumienia Lorentza związanego z promieniowaniem, które dominuje dla dużych cząstek, a także uwzględnienie rozpraszania elektronów na granicy nanocząstki. Sam opis modelu jest przyzwoicie zredagowany, jednak pojawiają się nieścisłości, np. nie bardzo rozumiem, co kryje się pod stwierdzeniem „(...) *ruch indywidualny, jako losowy ruch poszczególnych cząstek i towarzyszących im elektronów, powodujących ekranowanie ich ładunku (...)*”. Jakie „poszczególne cząstki” wykonują ten ruch wewnątrz(?) nanocząstek metalicznych? Ponadto, drobną niedogodnością jest zamienne stosowanie wyrazu „rozpraszanie” w kontekście rozpraszania elektronów bądź fotonów (fali padającej na nanocząstkę) – ta niejasność pojawia się przy omawianiu wykorzystania programu COMSOL do modelowania własności nanocząstki metalicznej. Ostatnią częścią trzeciego rozdziału jest przedstawienie wyników numerycznych, w których Autorka porównuje modele rozpraszania oraz pokazuje optyczne własności różnego rodzaju nanocząstek.

Wyniki przedstawione w rozdziale 3.4 są istotnym, bez wątplenia autorskim elementem rozprawy, jednak ich ocena sprawia pewne trudności. Niniejszy rozdział rozpoczyna się przedstawieniem obliczeń ekstynkcji dla cząstek (rysunki 3.4-3.14), których funkcji dielektryczna wzięta jest z „najważniejszej pracy plazmonicznej,” tj. artykułu, w którym Johnson i Christy opublikowali dane materiałowe dla metali szlachetnych. Wyniki są poprawne (co było weryfikowane w niektórych przypadkach dwoma metodami) i zasadniczo pokazują zależności rezonansu plazmonowego od wielu czynników (promień, typ metalu, kształt, obecność i współczynnik załamania powłoki dielektrycznej, kąt padania światła, hybrydyzacja modów plazmonowych). Jednakże trudno nazwać te wyniki nowatorskimi, gdyż badane struktury i przedstawiane zależności spektralnego kształtu rezonansu są zasadniczo znane –

szczególnie, iż obliczenia wydają się być oparte nie o oryginalny model materiałowy, a o dostępne w literaturze dane. Wydaje się, że ta część pracy spełnia funkcję weryfikacyjną metody obliczeniowej, ale (o ile tak jest w rzeczywistości) nie jest to dla mnie oczywiste. Niniejszy rozdział zawiera także oryginalne wyniki pokazujące wpływ różnych mechanizmów tłumienia na optyczne własności nanocząstek. Podsumowując rozdział 3., wysoko oceniam opracowany model tłumienia, niestety pewne niedociągnięcia stylistyczne utrudniają prawidłowy odbiór i ocenę, które elementy przedstawione w niniejszym rozdziale są oryginalnymi wynikami Pani Kluczyk.

Rozdział 4. zawiera, w moim przekonaniu, najwartościowsze wyniki niniejszej rozprawy. Pani Kluczyk w tym rozdziale omawia mechanizmy wzmacniania absorpcji światła w ogniach fotowoltaicznych przy pomocy nanocząstek plazmonicznych. W tym temacie powstało już wiele prac, eksperymentalnych jak i teoretyczno-numerycznych, których konkluzje częstokroć stoją w sprzeczności ze sobą. Głównym celem dodawania do ogni słonecznych nanocząstek wykazujących się rezonansem plazmonicznym jest zwiększenie absorpcji dzięki bardzo dużemu przekrojowi czynnemu tych inkluzji (powierzchniowych bądź objętościowych) na oddziaływanie ze światłem. Niestety, z uwagi na niezaniechaną urojoną część przenikalności dielektrycznej metali, nanocząstki te wykazują się pasożytniczą absorpcją. Ta absorpcja sprawia, że zyski związane z wzmocnionym polem bliskim plazmonów (bądź też innych efektów) mogą zostać zniweczone. Efekt ten jest szczególnie widoczny w prostych obliczeniach za pomocą metod klasycznych, które np. nie są w stanie wyjaśnić niektórych prac eksperymentalnych, w których zauważono kilkunastoprocentowe oraz większe wzmocnienia fotoprądów dzięki zastosowaniu nanocząstek plazmonicznych.

Praca Pani Kluczyk wychodzi poza takie uproszczone modele/obliczenia. W Jej rozprawie przedstawiony jest model oddziaływania bliskopolowego plazmonu z półprzewodnikiem, w którym uwzględnia się wpływ zwiększonego pola oraz obecności nanocząstki na prawdopodobieństwo absorpcji fotonu w półprzewodniku. Istotnym efektem, który jest uwzględniony w Jej modelu, jest dopuszczenie przejść skośnych dzięki relaksacji zasady zachowania pędu dzięki zniesieniu symetrii translacyjnej w pobliżu nanocząstki. Oparty o złotą zasadę Fermiego model, którego wyprowadzenie przedstawione jest w tym rozdziale, pozwala na obliczenie tego zwiększonego prawdopodobieństwa absorpcji fotonu, które jest niezależne od wzmocnienia bliskiego pola elektrycznego. Wynikiem tych obliczeń jest modyfikacja współczynnika absorpcji, tj. urojonej części przenikalności dielektrycznej półprzewodnika.

Po wyprowadzeniu modelu Pani Kluczyk wykorzystuje te przewidywania do przeprowadzenia obliczeń numerycznych, w których bada wzmocnienie absorpcji światła w półprzewodniku dzięki zastosowaniu nanocząstek plazmonicznych. Obliczenia te przeprowadza dla różnych parametrów układu i jednoznacznie pokazuje, że uwzględnienie oddziaływań bliskopolowych pomiędzy plazmonem a półprzewodnikiem prowadzi do istotnego wzmocnienia absorpcji. Wyniki te są zgodne z pracami eksperymentalnymi, a w sprzeczności z obliczeniami klasycznymi, w których wzmocnienia takiego się nie obserwuje – na ogół jest bardzo małe lub wręcz pokazuje zmniejszenie wartości fotoprądu. Zatem wyniki otrzymane przez Panią Kluczyk są bardzo wartościowe, gdyż nie tylko wyjaśniają obserwacje innych badaczy, ale przede wszystkim umożliwią badania aplikacyjne nad wykorzystaniem

plazmonów w układach fotowoltaicznych oraz poprawne modelowanie numeryczne takich zjawisk.

Pomimo niewątpliwych osiągnięć przedstawionych w swojej rozprawie, Pani Kluczyk nie uniknęła pewnych usterek podczas prac redakcyjnych. Poniżej przedstawiam zbiór zagadnień, które nie były, w moim odczuciu, dostatecznie przedyskutowane w rozprawie bądź zawierały nieścisłości wymagające wyjaśnienia, oraz pytań, o których chętnie podyskutowałbym z Autorką tej interesującej rozprawy:

- 1) Kiedy jeszcze, poza granicą nanocząstki, konieczne jest uwzględnienie rozpraszania elektronów? Czy istnieją jakieś zależności mówiące o tym kiedy dominuje jaki typ rozpraszania (izotropowego, dyfuzyjnego, elastycznego)? Jak wpływ zjawiska typu *spill-out* na rezonanse plazmoneczne i czy zawsze jest to jakościowo taki sam efekt?
- 2) Porównanie obliczeń z wynikami eksperymentalnymi zamieszczonymi na rysunku 3.6. W przypadku porównania z cząstkami złota zgodność jest niemal „idealna”, natomiast w przypadku srebra obserwuje się istotne odchylenie dochodzące do 50 nm (przy przewidzianej wartości rezonansu rzędu 450 nm). Wytłumaczenie tej rozbieżności przywołuje w przypadku srebra warstwy zapobiegające agregacji nanocząstek, gdzie te warstwy powodują przesunięcie rezonansu ku czerwieni. Niestety, jest w tym opisie nieścisłość, gdyż błędnie sugeruje, że w przypadku nanocząstek ze złota warstw zapobiegających agregacji się nie stosuje. W rzeczywistości także cząstki złota są pokryte takimi warstwami, w tym w referencji [89], z której wzięto część pomiarów, ale w tych konkretnych przypadkach mogły być one dużo cieńsze niż w przypadku srebra. Ponadto, dla nanocząstek ze srebra rozrzut zmierzonych położenia rezonansu jest bardzo duży, co sugeruje także inne źródła powodujące przesunięcie rezonansu poza warstwę zapobiegającą agregacji.
- 3) Brakuje trochę dyskusji w jakich przypadkach uwzględnienie tarcia Lorentza jest konieczne. Np., rozwiązując równania teorii Mie dla materiału Drudego rozpraszanie jest uwzględniane i jest „częściowo niezależne od tłumienia typu bulk”, gdyż nawet przy zerowaniu stałej tłumienia rozpraszanie ma wyraźny rezonans i niezerową szerokość połówkową.
- 4) Uwzględnienie tarcia Lorentza pozwala na poprawne przewidywania szerokości połówkowej rezonansu plazmonowego (amplitudy rezonansu), gdyż uwzględnia straty przez promieniowanie nanocząstki. Człon Lorentzowski jest np. dodawany do tłumienia bulk+Kreibig (równanie 3.87) bądź też jest zapisany na stronie 56. Mam w związku z takim podejściem następujące pytanie. Efektywna stała tłumienia (np. zwiększona o człon Lorentzowski) podstawiana jest do modelu Drudego, gdzie bezpośrednio wyznacza część urojonej przenikalności dielektrycznej i w konsekwencji człon Lorentzowski wpływa też na wartość absorpcji. Czy w takim podejściu absorpcja w nanocząstce nie jest przeszacowana?
- 5) Ruch elektronów i towarzyszące im wypromieniowanie energii jest uwzględniane w metodach numerycznych (uwzględniających retardację) poprzez wprowadzenie prądów, które „oddziałują” z polem elektrycznym wypromieniowując energię. Jak się ma taki formalizm numeryczny do uwzględnienia tarcia Lorentza w sposób bezpośredni w stałej tłumienia w modelu Drudego?

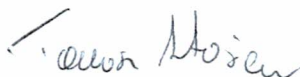
- 6) Omawiając optyczne własności wydłużonych nanocząstek trochę niefortunne jest wzięcie złota jako materiału plazmonego. Z uwagi na przejścia międzypasmowe poniżej około 650 nm pojawia się dodatkowe, bardzo silne tłumienie, które wpływa na zachowanie rezonansu plazmonego pod wpływem zmiany kształtu. Tak więc część obserwacji zależności z Rys. 3.9 nie jest zawsze prawdziwa. Dlaczego i jak typowo przesuwają się częstości rezonansowe nanocząstek przy zmianie kształtu?
- 7) Parametr β stosowany w modelu bliskopolowym jest, zgodnie z definicją na stronie 91., proporcjonalny do $1/a^2$, gdzie a to promień nanocząstki. Natomiast w późniejszych obliczeniach dla jest on brany arbitralnie zarówno dla cząstek o stałym rozmiarze (wtedy zmienne jest właśnie β) jak i zmiennym (wtedy β jest stałe, a zmienia się a). Matematycznie jest to dopuszczalne, oczywiście, ale brakuje fizycznej interpretacji tej dowolności.
- 8) Zgodnie ze wzorem 4.16 część urojona przenikalności dielektrycznej zmienia się proporcjonalnie do pewnych czynników określonych kolejnymi równaniami (wpływ oddziaływania bliskopolowego na półprzewodnik). W równaniach i opisie na stronach 93-95 nie jest jawnie napisane czy ta modyfikacja zależy czy nie od odległości od nanocząstki, tj. czy modyfikacja współczynnika absorpcji zależy od odległości od nanocząstki.
- 9) Interesuje mnie sposób rozwiązywania numerycznego równań oddziaływania światła z nanocząstką na półprzewodniku. Czy wszystkie równania rozwiązane są w sposób samouzgodniony? Część wielkości jest stała, tak jak np. moment dipolowy nanocząstki, który zależy tylko od ilości elektronów. Natomiast zmianom ulegają różne inne wielkości. Np. przenikalność półprzewodnika – jawnie część urojona. Zmiana części urojonej powoduje przesunięcie rezonansu plazmonu – czy jest to uwzględnione? Czy zmieniana część urojona przenikalności dielektrycznej zachowuje równania Kramersa-Kroninga?
- 10) Na Rys. 4.7 przedstawiono przekrój czynny na rozpraszanie i absorpcję nanocząstki złota umieszczonej na podłożu krzemowym. Dlaczego wraz ze wzrostem promienia nanocząstki rezonans ulega przesunięciu ku falom krótszym?
 - a. Analogiczna sytuacja ma miejsce na Rys. 4.12, gdy cząstki są umieszczone na siatce periodycznej, choć w przypadku rozpraszania w pewnym zakresie rozmiarów przesunięcie rezonansu jest niemonotoniczne (i może wynikać z periodyczności siatki).
- 11) Na Rys. 4.10C przedstawiono bardzo silne wzmocnienia absorpcji światła w krystalicznym(?) krzemie. Im dłuższa długość fali, tym mniejsza jest jego „naturalna” absorpcja i tym większe wzmocnienie. Jak wiarygodne jest oszacowanie wzmocnienia absorpcji w zakresie bardzo małych części urojonych przenikalności, gdyż dla tak małych wartości ϵ'' nawet niewielkie zmiany mogą powodować bardzo duże wzmocnienia?
- 12) Teza trzecia pracy odwołuje się do silnego sprzężenia pomiędzy plazmonem i półprzewodnikiem. Dla mnie silne sprzężenie typowo oznacza zjawiska zachodzące w kontekście oddziaływania dwóch rezonansów, które poprzez to oddziaływanie (silne) hybrydują tworząc nowe, ortogonalne mody. Czy stosując terminologię

silnego sprzężenia Autorka rozprawy ma to zjawisko na myśli, czy może coś innego?

W trakcie recenzji pracy zauważyłem także inne drobne usterki, które nie mają wpływu na merytoryczny odbiór pracy i jej wysoką ocenę, ale czasami utrudniają lekturę:

- 1) Niestety zastosowanie polskiego separatora ułamka dziesiętnego w niniejszej pracy spowodowało problem z formatowaniem liczb dziesiętnych, tj. czasami nie wiadomo, czy chodzi o dwie liczby oddzielone przecinkiem, czy jedną liczbę w zapisie dziesiętnym.
- 2) Podpisy pod niektórymi rysunkami są ubogie i brakuje im choćby krótkiego omówienia najważniejszych zagadnień, które ilustrują. Jest to szczególnie dokuczliwe wtedy, gdy rysunki omawiane w tekście znajdują się kilka stron dalej, niż dotyczący ich fragment tekstu.
- 3) Pomimo obszernego spisu symboli pojedyncze zmienne/stałe uniknęły definicji bądź zostały użyte dwukrotnie do oznaczenia różnych parametrów.

Podsumowując, przedstawione w rozprawie doktorskiej osiągnięcia Pani mgr inż. Katarzyny Kluczyk są bardzo ciekawe, oryginalne i jednocześnie wartościowe nie tylko jako badania podstawowe, ale mają także istotny potencjał aplikacyjny. Za najwartościowsze uważam wyniki dotyczące wpływu nanocząstek plazmonicznych na wydajność absorpcyjną ogniw słonecznych. Pragnę wyrazić uznanie dla dorobku naukowego Pani Kluczyk oraz przekonanie, że zrecenzowana rozprawa bez wątpienia jest podstawą uzyskania stopnia naukowego doktora. Niniejszym wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Kluczyk.



Tomasz Antosiewicz

Podpis jest prawidłowy
Dokument podpisany przez Tomasz
Antosiewicz, U
Data: 2019.06.17 09:25:57 CEST