

Recenzja rozprawy doktorskiej

## Efekty plazmonowe w układach nanocząstek

mgr. inż. Katarzyny Kluczyk

Rozprawa poświęcona jest właściwościom optycznym układu nanocząstek metalicznych nałożonych na półprzewodnik. Tezy pracy precyzują zawartość pracy. Można je w sposób skrócony napisać:

- w funkcji dielektrycznej modelowanego układu należy uwzględnić: tarcie Lorentza, dyspersję przestrzenną funkcji dielektrycznej materiału, sprzężenie pomiędzy elementami układu;

- najważniejszym zjawiskiem zwiększającym wydajność fotoelektryczną układu nanocząstek na powierzchni półprzewodnika jest sprzężeniem plazmonów wywoływanych w nanocząstek z elektronami półprzewodnika prowadzące do zwiększenia absorpcji światła.

Po rozdziale określającym cel i tezy badanych zagadnień rozdział 2 zawiera wprowadzenie literaturowe dotyczące zastosowania nanocząstek metalicznych. Następujący rozdział 3 „Swobodne nanocząstki metaliczne” zawiera przegląd wiedzy na temat rozpraszania płaskiej fali elektromagnetycznej na kuli, teorię Mie, następnie analizę położenia i kształtu rezonansów plazmonowych. Ta część pracy uzupełniona jest literaturowym opisem mikroskopowego wzbudzenia elektronów prowadzącym do interpretacji plazmonów jako kolektywnego ruchu elektronów.

Następujący rozdział „Modelowanie Numeryczne” stanowi pierwszą część właściwej pracy - sprawdzenie programu COMSOL przy pomocy którego modelowano rozpraszanie fal elektromagnetycznych.

Wyniki symulacji numerycznych wykazały zgodność obliczeń dokonanych przy pomocy programu COMSOL o z obliczeniami dokonanymi z użyciem teorii Mie.

Mając sprawdzone narzędzie numeryczne Autorka używa je celem modelowania widm ekstynkcji nanocząstek sferycznych złota i srebra dla różnych (nieabsorbujących światła) otoczeń, oraz widm ekstynkcji nanocząstek wydłużonych i powłokowych. Następnie zbadany został wpływ różnego rodzaju tłumienia na widma ekstynkcji. Porównano szerokości widm otrzymując zgodność szerokości połówkowych (FWHM) otrzymanych przez obliczenia numeryczne z literaturowymi danymi doświadczalnymi (rys.3.16). W sumie zaprezentowano całą gamę zmienności widm ekstynkcji światła na nanocząstkach metalicznych. To czego było mi brak to:

- określenia szerokości połówkowej widma. Wobec złożoności widm określenie, z którego wyznaczano tłumienia, nie jest sprecyzowane;  
-przedstawienia oddzielnie widm absorpcji i rozpraszania światła nie tylko widma ekstynkcji. Tylko dla cząstek bardzo małych widmo ekstynkcji definiuje widmo absorpcji, gdyż rozpraszanie może być zaniedbane. Ciekawym dla mnie byłoby modelowanie przede wszystkim widm rozpraszania, gdyż rozpraszanie może mieć istotny wpływ na wartość natężenia pól w materiale zewnętrznym dla nanocząstek. Interesujące by były również własności pól bliskich.

**Druga część pracy** poświęcona jest modelowaniu numerycznemu absorpcji energii prowadzącej do powstawania fotoprądu przez układ nanocząstki – materiał fotowoltaiczny.

W rozdziale (4) po interesującym przeglądzie stanu badań ogniw fotowoltaicznych i wpływu wzajemnego ułożenia nanocząstek i warstwy aktywnej na wydajność baterii słonecznych, nazwane wydajnością wzmocnienia plazmonowego, przytoczono mechanizmy zwiększania wydajności baterii z nanocząstkami metalicznymi:

1. silne rozpraszanie padającego światła na nanocząstkach wydłużające drogę światła wewnątrz warstwy fotowoltaicznej;
2. bliskopolowe oddziaływanie wzbudzeń plazmonowych ze stanami elektronowymi i dziurowymi w półprzewodniku;
3. wytwarzanie wysokoenergetycznych elektronów i dziur, które mogą pokonać barierę Schottkiego i bezpośrednio przepłynąć do półprzewodnika.

W następnych podrozdziałach dyskutowane jest wzmocnienie absorpcji układu nanocząstki – materiał fotowoltaiczny jako miara wydajności baterii słonecznych. Czy ze względu na zawsze istniejące straty w przekazywaniu energii (np. absorpcja ohmowa w nanocząstkach) nie lepszą miarą wydajności jednak byłoby dobrze zdefiniowane wzmocnienie fotoprądu?

Po podrozdziałach wstępnych następujący rozdział „Sprężenie wzbudzeń plazmonowych w nanocząstce metalicznej z podłożem półprzewodnikowym” zawiera opis oddziaływania plazmony - wzbudzenia stanów elektronowych półprzewodnika. Model ten opisany został w 3 opublikowanych pracach, w tym ostatnia z udziałem Doktorantki. Uzasadnia on na gruncie rozważań mikroskopowych wzrost absorpcji światła w układzie nanocząstka – półprzewodnik.

Wzbudzenie plazmonowe opisane zostało poprzez dipol elektryczny oddziałujący z elektronami półprzewodnika.

W opisie zawarte zostały efekty retardacyjne umożliwiające opis oddziaływania dipola (plazmonu dipolowego) z elektronami półprzewodnika znajdującymi się w pewnej odległości od dipola (środka nanocząstki).

Założenie (str. 92) że „w stanie równowagowym energia padającej fali elektromagnetycznej, w wyniku oddziaływania bliskopolowego ze wzbudzeniami plazmonowymi jest w całości przekazywana do półprzewodnika” wydaje się założeniem zbyt mocnym, w szczególności gdy nanocząstki rozłożone są na zewnątrz warstwy półprzewodnika.

Na koniec tego rozdziału porównano widmo wzmocnienia fotoprądu dla fotodiody krzemowej wyznaczone na podstawie prezentowanego modelu teoretycznego z literaturowymi wynikami doświadczalnymi, uzyskując niezłą zgodność obu widm poprzez dobór jednego parametru opisującego dodatkowe tłumienie wzbudzeń plazmonowych.

Wynik rozważań prowadzi do stwierdzenia, że przekaz energii plazmon- elektrony półprzewodnika prowadzi do dodatkowego mechanizmu tłumiącego oscylacje plazmonowe i zwiększającego absorpcję światła. Mechanizm ten pośrednio zwiększa fotoprąd, co jest podstawą dalszego modelowania opisanego w doktoracie.

Najpierw opisany został sposób modelowania części urojonej funkcji dielektrycznej (półprzewodnika) poprzez absorpcję w warstwie aktywnej.

Podstawową wielkością do dalszych rozważań jest wartość pola elektrycznego modyfikowanego przez nanocząstki w objętości półprzewodnika, co wydaje się trudne do dokładnego policzenia.

Następnie opisany został **Model numeryczny** umożliwiający modelowanie absorpcji układu nanocząstek na podłożu półprzewodnikowy.

Na początku rozdziału napisano, że „oddziaływanie między nanocząstkami metalicznymi w dimerach jest zanedbywalne gdy odległość między powierzchniami cząstek przekracza wartość ich średnicy”. Wydaje się to zbyt ogólnym stwierdzeniem, a więc nieprawdziwym, a może nawet niepotrzebnym w tym miejscu pracy.

Opis modelowania rozpoczyna opis układu pojedynczych (odległych od siebie lub o zanedbywalnym oddziaływaniu wzajemnym) nanocząstek na powierzchni półprzewodnika i układ nanocząstek ułożonych periodycznie.

Modelowanie przeprowadzono w dwu etapach:

Wyznaczono rozkład natężenia fali płaskiej padającej na półprzewodnik bez nanocząstek. Potem zbadano jak pola są zmieniane przez nanocząstki.

Dyskusję wyników zaczyna „opis wpływu tłumienia drgań plazmonowych na absorpcję w półprzewodniku”. Sformułowanie to jest niezręczne, gdyż to absorpcja (energii wzbudzenia plazmonowego) przez półprzewodnik tłumi drgania plazmonowe. Również zdanie:

„Tłumienie oscylacji plazmonowych „powinno mieć istotny wpływ na efekt wzmocnienia absorpcji w podłożu półprzewodnikowym” wydaje się sugerować odwrócenie roli przyczyny i skutku.

Policzono modyfikację wydajności (efficiency) absorpcji i wydajności rozpraszania w funkcji długości fali dla różnych wartości współczynnika tłumienia plazmonów, będącego miarą wartość sprzężenia plazmon- półprzewodnik i jednocześnie zwiększającego tłumienie. Takie sparametryzowanie problemu umożliwiło dyskusję najlepszych warunków dla wzmocnienia absorpcji układu również w funkcji wielkości (promienia) nanocząstek i ich odległości. Umożliwiło również przeprowadzenie analizy wpływu diskutowanych czynników na wzmocnienie fotoprądu, w tym wpływ parametru  $\beta$  opisującego oddziaływanie plazmon- półprzewodnik.

W następnych podrozdziałach przedyskutowano szczegółowo wyniki modelowania zawierające wpływ promienia nanocząstki na wzmocnienie absorpcji oraz wpływ periodycznego rozłożenia nanocząstek na wzmocnienie absorpcji. Wyniki, bardzo starannie zilustrowane, pokazują zasadniczy wpływ wielkości nanocząstek na opisywane zjawiska. Prace zakończono rozdziałem o wpływie efektów nielokalnych i dwoma podsumowaniami – lokalnym i globalnym.

## Podsumowanie

*Recenzowana praca jest w częściach wstępnych literaturowym przeglądem wiedzy. Zawiera 159 pozycji literaturowych. W zasadniczych częściach będących opisem prac własnych stanowi poważną pracę naukową zawierającą opis i modelowanie numeryczne oddziaływania światła z układem nanocząstki metaliczne - półprzewodnik. Przeprowadzono*

*analizę wpływu wielu ważnych zjawisk i parametrów, ilustrując ich wpływ licznymi wykresami. Praca przez jest dzięki wykresom i zawartym wiadomościom literaturowym dobra do czytania co ułatwia zrozumienie zawartych zaawansowanych zagadnień i rozważań tak teoretycznych jak i numerycznych.*

*Uważam, że praca spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.*

*Janusz Kubiś*