

Streszczenie
rozprawy doktorskiej mgr Ephraim T. Mathew
pt: *Plasmonic properties of anisotropic, ultra-thin Au films and its resulting dichroic Raman effect towards the development of surface enhanced Raman spectroscopy*

Struktury metaliczne posiadające cechy wymiarowe lub periodyczne w zakresie od około 5 nm do 1000 nm wykazują unikalne właściwości optyczne, wynikające ze wzbudzenia plazmonów–polarytonów na granicy metal–dielektryk w określonych warunkach rezonansowych. Tak wzbudzone plazmony o charakterze polarytonowym prowadzą do silnego wzmocnienia elektromagnetycznych pól bliskiego zasięgu padających na powierzchnie metaliczne, co czyni tego typu struktury szczególnie przydatnymi w zastosowaniach powierzchniowo wzmocnionych technik spektroskopowych. Zjawisko to można jednoznacznie uznać za efekt oddziaływania światła z materią w nanoskali.

Niniejsza praca koncentruje się na badaniu właściwości plazmonicznych ultracienkich warstw metalicznych złota (Au) osadzonych na pofałdowanych dielektrycznych szablonach Al_2O_3 , ze szczególnym uwzględnieniem ich zastosowania jako podłoża do powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana oraz analizy procesów wzmocnienia rozpraszania ramanowskiego. Anizotropowe podłoża plazmoniczne wytwarzano poprzez osadzanie ultracienkich warstw Au na powierzchniowo zrekonstruowanych, pofałdowanych szablonach Al_2O_3 metodą odparowania wiązką elektronów, prowadzonego w warunkach ultrawysokiej próżni ($\text{UHV} \sim 10^{-10}$ mbar). Anizotropia strukturalna w płaszczyźnie osadzonych warstw metalicznych, indukowana przez pofałdowaną powierzchnię Al_2O_3 , została scharakteryzowana za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM).

Wynikające z tej anizotropii efekty plazmoniczne badano poprzez optymalizację parametrów światła wzbudzającego, takich jak polaryzacja oraz długość fali, zarówno w pomiarach stanu ustalonego, jak i w przejściowej spektroskopii absorpcyjnej (TAS). Wyniki eksperymentalne wykazały, że osadzone ultracienkie warstwy Au o grubości t poniżej progu perkolacji tworzą uporządkowane dwuwymiarowe układy nanocząstek metalicznych, nukleujące na pofałdowanych szablonach z okresem $P \cong d$, gdzie d oznacza średnicę nukleujących nanocząstek. W takich strukturach zaobserwowano wzbudzenie zlokalizowanych powierzchniowych modów plazmonów–polarytonów, które na skutek silnego sprzężenia pomiędzy nanocząstkami ulegają hybrydyzacji w kolektywne mody plazmoniczne, przy odległościach międzycząsteczkowych $S \leq r$, gdzie r jest promieniem nanocząstki.

Powyższe obserwacje zostały potwierdzone poprzez porównanie wyników eksperymentalnych z symulacjami pola elektromagnetycznego oraz analizą rozkładów pól bliskiego zasięgu. Ponadto, pomiary przejściowej spektroskopii absorpcyjnej z kontrolowaną polaryzacją porównano z pomiarami stanu ustalonego. Uzyskane wyniki ujawniły dynamikę relaksacji generowanych nieradiacyjnych nośników ładunku oraz indukowane przez gorące nośniki modulacje przenikalności elektrycznej w nieperkolowanych ultracienkich warstwach Au.

Dla porównania, w przypadku połączonych, perkolowanych warstw Au, wykazujących metaliczny charakter opisany modelem Drude'a, wzbudzane były propagujące hybrydowe mody powierzchniowe plazmon–polaryton. Precyzyjnie zoptymalizowane procesy wygrzewania przed i po osadzeniu umożliwiły poprawę perkolacji ultracienkich warstw Au o grubości około 10 nm, co sprzyjało wzbudzaniu hybrydowych modów plazmon–polaryton w

zakresie bliskiej podczerwieni. Obserwacje eksperymentalne zostały dodatkowo potwierdzone poprzez symulowane widma spektroskopii odbiciowej oraz przestrzenne rozkłady pól elektromagnetycznych bliskiego zasięgu.

W wyniku silnego wzmocnienia elektromagnetycznych pól bliskiego zasięgu na powierzchniach badanych struktur plazmonicznych zaobserwowano silny sygnał ramanowski.

Przygotowane, anizotropowe próbki zostały poddane testom jako podłoża do detekcji SERS w pomiarach ramanowskich z kontrolowaną polaryzacją oraz różną długością długością fali światła

wzbudzającego. Zaobserwowano wzmocnioną, dichroiczną odpowiedź SERS dla cząsteczek tiofenolu na wytworzonych anizotropowych ultracienkich warstwach Au. Efekty dichroizmu SERS umożliwiły bezpośrednie porównanie intensywności oraz anizotropii różnych modów drgań ramanowskich badanego materiału, dostarczając informacji o anizotropii wzmocnienia SERS w tym materiale.

W szczególności:

1. Uzyskano, przeanalizowano i zinterpretowano dichroizm pasm drgań ramanowskich badanego materiału o różnych przesunięciach Stokesa, co umożliwiło weryfikację elektromagnetycznego mechanizmu wzmocnienia SERS.
2. Uzyskano, przeanalizowano i zinterpretowano dichroizm modów drgań ramanowskich charakteryzujących się różnymi składowymi tensora polaryzowalności, co pozwoliło na analizę reguł wyboru powierzchniowego w SERS oraz względnych wzmocnień intensywności poszczególnych pasm.

Praca obejmuje również analizę bezwzględnych współczynników wzmocnienia SERS, wynikających zarówno ze zlokalizowanych, jak i zdelokalizowanych modów plazmon-polaryton w ultracienkich warstwach Au. Uzyskane wyniki dostarczają podstaw do projektowania plazmonicznych podłoży SERS opartych na ultracienkich nanostrukturach metalicznych. Wytworzone anizotropowe próbki plazmoniczne charakteryzują się silnym wzmocnieniem sygnału SERS, rozproszoną siecią obszarów silnej lokalizacji pola oraz szerokim zakresem przesunięć Stokesa, spełniając kluczowe wymagania dla wydajnych i stabilnych, wielkoobszarowych sensorów SERS.