

Jussi Kelavuori

**METALLISTEN NANOPARTIKKELIHILOJEN  
OPTISTEN VASTEIDEN  
LÄMPÖTILASÄÄDETTÄVYYS**

Kandidaatintyö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Tarkastajat: TkT. Mikko Huttunen  
Toukokuu 2021

# TIIVISTELMÄ

Jussi Kelavuori: Metallisten nanopartikkelihilojen optisten vasteiden lämpötilasäädettävyys  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Tekniikka ja luonnontieteet TkK  
Toukokuu 2021

---

Metamateriaalit ovat keinotekoisia aineita, joiden ominaisuudet riippuvat paitsi käytetystä materiaalista myös aineen nanoskaalan rakenteesta. Yksi metamateriaalien tyyppi on metalliset nanopartikkelihilat. Tähän metamateriaaliin liittyy kaksi tärkeää resonanssitilaa: paikallinen pintaplasmoniresonanssi (engl. Localised Surface Plasmon Resonance, LSPR) ja pintahilaresonanssi (engl. Surface Lattice Resonance, SLR). LSPR on yksittäisissä nanopartikkeleissa syntyvä resonanssi elektronien liikkeen ja tulevan valon välillä. SLR on nanopartikkelihiloihin syntyvä resonanssitila, jossa nanopartikkelit kytkeytyvät toisiinsa sirottaessaan valoa toisiin nanopartikkeleihin.

Työn tavoitteena on selvittää lämpötilan muutosten vaikutuksen suuruutta LSPR:ään ja SLR:ään. Molempien resonanssien yleistä teoriaa käsitellään erikseen työn kirjallisuustutkimuksessa. Laskennallisessa osassa ratkaistaan molempien resonanssien lämpötilariippuvuutta numeerisesti kirjallisuustutkimusosassa esiintyvien mallien pohjalta. Näiden lisäksi suoritetaan kokeellinen osa SLR:n lämpötilariippuvuuden todentamiseksi. Työssä osoitetaan, että molempien resonanssien tapauksessa sekä niiden voimakkuus että niiden hyvyysluku  $Q$  pienenevät lämpötilan kasvaessa. Myös resonanssien keskitaajuudet muuttuvat lämpötilan funktiona. Tarkemmin sanoen LSPR punasiirtyy ja SLR sinisiirtyy lämpötilan kasvaessa.

Numeeriset tulokset lämpötilariippuvuudelle tuottavat suuremman lämpötilariippuvuuden SLR:n tapauksessa kuin LSPR:n tapauksessa. Tämän takia työssä tutkitaan SLR:n lämpötilariippuvuutta myös kokeellisesti. Kokeelliset tulokset vahvistavat kvalitatiivisesti teoreettisten mallien ennustukset hyvyysluvun, resonanssin voimakkuuden ja keskitaajuuden osalta. Hyvyysluvun osalta kokeelliset tulokset antoivat kuitenkin huomattavasti teoreettista mallia suuremman lämpötilariippuvuuden. Yksi syy eroissa kokeiden ja teoreettisen mallin välillä voi johtua käytetyn teoreettisen mallin puutteista mallintaa aineen heterogeenisyyttä.

Todetut lämpötilariippuvuudet tuovat tavan hienosäätää metallisten nanopartikkelihilojen optista vastetta niiden valmistuksen jälkeen. Lämpötilariippuvuus saattaa myös mahdollistaa saturoituvien absorbaattoreiden valmistuksen metallisista nanopartikkelihiloista.

Avainsanat: optiikka, metamateriaalit, nanopartikkelit, LSA, SLR, lämpötila

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

## SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto . . . . .	1
2.	Metallisten nanopartikkelien optinen vaste. . . . .	2
2.1	Metallien optiset ominaisuudet . . . . .	2
2.2	Yksittäisiin nanopartikkeleihin liittyvät resonanssit . . . . .	5
2.3	Yksittäisten nanopartikkelien optisten ominaisuuksien lämpötilariippuvuus . . . . .	7
3.	Nanopartikkelihilojen kollektiiviset optiset vasteet . . . . .	10
3.1	Hilojen kollektiiviset resonanssit . . . . .	10
3.2	Hilasummamenetelmä. . . . .	11
3.3	Hilavasteen lämpötilariippuvuus . . . . .	15
4.	Menetelmät . . . . .	18
4.1	Mittausjärjestely . . . . .	18
4.2	Tulokset ja pohdinta. . . . .	19
5.	Yhteenveto . . . . .	22
	Lähteet . . . . .	24
	Liite A: Staattinen polarisoitavuus . . . . .	27

## KUVALUETTELO

- 2.1 Suhteellisen permittiivisyyden reaali- ja imaginääriosat kullalle. Viivalla Druden mallin mukainen permittiivisyys parametreilla  $\hbar\omega_p = 9,0$  eV ja  $\hbar\gamma = 0,07$  eV [8]. Punaisella Johnsonin ja Christyn saamat kokeelliset tulokset [9]. Huomaa kuinka permittiivisyys vaihtaa merkkiä plasmataajuudella  $\hbar\omega_p = 9,0$  eV analyttisessä mallissa . . . . . 4
- 2.2 Muuttuva sähkökenttä liikuttaa johtavuuselektronien pilveä. Resonanssiti-la syntyy kun elektronien luonnollinen värähtelytilan taajuus vastaa sähkökentän taajuutta. Kuva on mukailtu Fullerin ja Köperin artikkelista [11]. . . . 6
- 2.3 a) Kultaisten nanopartikkelien polarisoitavuuden imaginääriosa LSPR:n ympäristössä. Resonanssin (b) keskiaallonpituus  $\lambda_0$  ja (c) hyvyysluku  $Q$  lämpötilan funktiona. . . . . 9
- 3.1 Skemaattinen kuva SLR:n synnystä. Kuvassa syntyy toisen kertaluokan kytkentä x-suuntaiselle jaksollisuudelle. Huomaa kuinka tuleva kenttä  $E_0$  on polarisoitu y-suunnassa. Kytkentää voi tapahtua myös diagonaalisesti nanopartikkelien välillä, mutta se on x-suuntaista kytkentää heikompaa. Suunnassa y kytkentää ei voi tapahtua kuvan mukaisella y-suuntaisella polarisaatiolla. . . . . 11
- 3.2 a) Esimerkki SLR:n ja LSPR:n erosta transmissiospektrissä. Vasemalla LSPR-piikki ja oikealla SLR-piikki. b) Yhtälössä (3.8) esiintyvät muuttujat esitettyinä aallonpituuden funktiona. Yksikkö y-akselilla on mielivaltainen (a.u., arbitrary unit). Huomaa kuinka ii) -merkinnällä merkitty SLR-piikki ja i) -merkinnällä merkitty LSPR-piikki molemmat sijoittuvat kohtiin jossa  $\text{Re}[1/\alpha_i] = \text{Re}[S_i]$ . . . . . 13
- 3.3 a) LSA-metodilla lasketut SLR-transmissiot eri lämpötiloilla. Piikkien epäsymmetrinen Fano-resonanssiluonne on selkeästi nähtävillä. Lisäksi nähdään äärellisestä hilakoosta johtuva resonanssien aaltoilua. b) SLR-piikin keskitaajuudet lämpötilan funktiona. c) SLR-piikin hyvyysluvat lämpötilan funktiona. Eriteltyinä hilasumman ja polarisoitavuuden lämpötilariippuvuuksien vaikutukset kuvissa b) ja c). . . . . 16

- 4.1 Kaaviokuva mittausjärjestelyistä. Komponentit: HS, harmaasuodatin; S, hukkasäteen sijoituspaikka; P, peili; LP, lineaarinen polarisaattori; L, linssi (L1,  $f = 19$  mm; L2,  $f = 75$  mm; L3,  $f = 4,6$  mm); KP, kääntöpeili; KL, kuituliitin. Superjatkumona toimi Fianium -laser (aallonpituusalue, 300–2700 nm; huipputeho  $< 50$  W; pulssienergia  $< 10$   $\mu$ J; pulssileveys  $< 3$  ps) ja optinen spektrianalysointilaite (OSA) oli Anritsun tuottama malli. . . . . 18
- 4.2 a) kokeelliset tulokset SLR-näytteen lineaarisesta spektristä eri lämpötiloissa. b) Piikin keskitajuus koko mittaussarjasta lämpötilan funktiona. c) Piikin hyvyysluku koko mittaussarjasta lämpötilan funktiona . . . . . 20

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

$\alpha$	polarisoitavuus
$\alpha^*$	efektiivinen polarisoitavuus nanopartikkelihilassa
$e$	alkeisvaraus
<b>E</b>	sähkökenttä
$\mathbf{E}_0$	sähkökentän amplitudi
$\underline{\varepsilon}$	kompleksinen permittiivisyys
$\varepsilon_0$	tyhjiön permittiivisyys
$\underline{\varepsilon}_r$	suhteellinen permittiivisyys
$\underline{\varepsilon}_{r,m}$	nanopartikkelin permittiivisyys
$\varepsilon_{r,y}$	nanopartikkelia ympäröivän materiaalin permittiivisyys
$f$	linssin polttoväli
$\gamma$	relaksoitumisvakio
$\gamma_{e-e}$	elektroni–elektroni-siroamisvakio
$\gamma_{e-f}$	elektroni–fononi-siroamisvakio
$\hbar$	reduoitu Planckin vakio
$i$	imaginääriyksikkö
$\text{Im}[\ ]$	imaginääriosan palauttava operaattori
$i$	kartesiseen koordinaattiin viittava indeksi
$j$	indeksi
$k$	aaltoluku
$k$	indeksi
$\chi$	suskeptibiliteetti
$\lambda$	aallonpituus
$\lambda_0$	resonanssin keskiaallonpituus
$m$	elektronin massa
$N$	nanopartikkelien lukumäärä
$n_0$	vapaiden elektronien lukumäärätiheys

$n_{\text{sub}}$	nanopartikkeleita ympäröivän aineen taitekerroin
$n$	taitekerroin
$\omega$	kulmataajuus
$\omega_p$	plasmataajuus
$\mathbf{p}$	dipolimomentti
$P$	hilan jaksollisuus
$Q$	hyvyysluku
$r$	etäisyys
$\text{Re}[\ ]$	reaaliosan palauttava operaattori
$S$	hilasumma
$t$	aika
$T$	lämpötila
DDA	diskreetti dipoli approksimaatio (engl. Discrete Dipole Approximation)
FDTD	(engl. Finite-Difference Time-Domain)
LSA	hilasumma-metodi (engl. Lattice Sum Approach)
LSPR	paikallinen pintaplasmoniresonanssi (engl. Localised Surface Plasmon Resonance)
MLWA	muokattu pitkän aallonpituuden approksimaatio (engl. Modified Long-Wavelength Approximation)
SLR	pintahilaresonanssi (engl. Surface Lattice Resonance)
SPP	pintaplasmonipolaritoni (engl. Surface Plasmon Polariton)

# 1. JOHDANTO

Uudet nanomateriaalien valmistusteknologiat ovat viime vuosina mahdollistaneet uudenlaisien materiaalien valmistamisen. Näillä aineilla voi olla täysin uudenlaisia ominaisuuksia, joita ei löydy luonnollisista materiaaleista. Aineita kutsutaan metamateriaaleiksi, ja niiden ominaisuudet syntyvät materiaalien rakenteesta eivätkä kemiallisen aineen ominaisuuksista. Metamateriaalit voidaan jaotella useaan alaluokkaan joko käyttötarkoituksen tai ominaisuuksien perusteella. [1]

Yksi metamateriaalien alalaji on metalliset nanopartikkelihilat. Näissä metamateriaaleissa havaitaan suurta optista epälineaarisuutta ja kapeita absorptiopiikkejä [2]. Näihin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa muun muassa nanopartikkelien muodolla, niiden etäisyyksillä toisistaan sekä partikkelien ja ympäristön materiaaleilla. Näitä valmistusparametreja voi olla kuitenkin mahdotonta muokata metamateriaalin valmistuksen jälkeen.

Yksi lupaava tapa muokata metallisten nanopartikkelihilojen optista vastetta valmistuksen jälkeen on metamateriaalin lämpötilan kontrolloiminen. Tässä työssä osoitetaan kuinka metallisissa nanopartikkelihiloissa syntyvien absorptiopiikkien aallonpituutta, leveyttä sekä syvyyttä voidaan muokata metamateriaalin lämpötilan muutoksilla.

Lämpötilakontrolli voi johtaa uudenlaisiin sovelluksiin metallisilla nanopartikkelihiloilla. Absorptiopiikin leveyden kontrolloiminen voi johtaa parempaan kytkentään pulssitetun lasersäteen ja nanopartikkelihilan välillä. Tällöin suurempi osa laserin energiasta voidaan ohjata hilarakenteeseen, ja esimerkiksi epälineaariset ilmiöt voivat voimistua. Absorptiopiikin siirtymistä ja syvyyden muutosta voidaan mahdollisesti käyttää tuottamaan uudenlaisia saturoituvia absorbaattoreita laserointisovelluksiin. Lisäksi työssä esitellyt tulokset ovat mielenkiintoisia perustutkimuksen kannalta.

Luvussa 2 käsitellään yksittäisten nanopartikkelien yleistä optista teoriaa, sekä lämpötilan vaikutusta yksittäisissä nanopartikkeleissa tapahtuviin ilmiöihin. Luvussa 3 tutustutaan ilmiöihin, jotka syntyvät nanopartikkelien järjestäytyessä säännöllisiin hilarakenteisiin, ja siihen kuinka lämpötilan muutos vaikuttaa näihin ilmiöihin. Kokeellinen järjestely, tulokset ja tulosten analysointi esitellään luvussa 4.



## 2. METALLISTEN NANOPARTIKKELIEN OPTINEN VASTE

Jokaiselle materiaalille voidaan määrittellä tietynlaiset optiset ominaisuudet eli tavat joilla ne vuorovaikuttavat sähkömagneettisen säteilyn kanssa. Melko erikoisen materiaali-ryhmän muodostavat metalliset nanopartikkelit. Ne ovat nimensä mukaisesti metallista tehtyjä partikkeleita, joiden kokoluokka on nanometreistä satoihin nanometreihin [3, s. 393]. Nanopartikkelit ovat olleet viime aikoina intensiivisen tutkimuksen kohteena. Tutkimus kohdistuu muun muassa biomolekyylien tunnistukseen [4] ja partikkelien suureen optiseen epälineaarisuuteen [5].

### 2.1 Metallien optiset ominaisuudet

Valo, tai laajemmin sähkömagneettinen säteily, on etenevä häiriö sähkömagneettisessa kentässä. Sen matemaattinen muoto voidaan ennustaa yhtenä Maxwellin yhtälöiden ratkaisuna [6]. Varauksettomassa ympäristössä ja ajassa liikkuva kosinimuotoinen aalto merkitään usein niin sanottua exponenttiesitystä käyttäen

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(kz - \omega t + \phi)}, \quad (2.1)$$

jossa  $\mathbf{E}(z, t)$  on ajassa  $t$  ja paikassa  $z$  muuttuva sähkökenttä,  $\mathbf{E}_0$  tämän kentän amplitudi,  $k$  aallon aaltoluku,  $\omega$  kulmataajuus,  $\phi$  vaihe, sekä  $i$  imaginääriyksikkö. Yhtälö (2.1) olettaa automaattisesti kompleksikonjugaatin summaamisen, jotta fysikaalinen kosinimuoto toteutuisi. Sähkömagneettiseen aaltoon liittyy myös samanmuotoinen magneettisen kentän häiriö. Sen vuorovaikutus materian kanssa on useimmiten huomattavasti sähkökenttää heikompaa, joten se jätetään tässä työssä huomiotta.

Erilaiset aineet reagoivat muuttuvaan sähkökenttään eri tavoin. Reagointia kvantifioidaan aineelle ominaisella suureella permittiivisyys  $\underline{\epsilon}(\omega)$ . Alleviivauksella korostetaan tässä työssä suureen kompleksista luonnetta. Usein on kätevää puhua suhteellisesta permittiivisyydestä  $\underline{\epsilon}_r(\omega) = \underline{\epsilon}(\omega)/\epsilon_0$ , jossa  $\epsilon_0 = 8,854\,187\,8 \times 10^{12}$  F/m on tyhjiön permittiivisyys. Kompleksinen permittiivisyys sisältää tietoa sekä aallon vaihenopeudesta, että sen vai-

nemisestä seuraavanlaisesti:

$$\underline{\varepsilon}_r = \text{Re}[\underline{\varepsilon}_r] + i \times \text{Im}[\underline{\varepsilon}_r] = \underline{n}^2 = (n + i\kappa)^2, \quad (2.2)$$

jossa  $\text{Re}[\ ]$  palauttaa argumentin reaali-osan ja  $\text{Im}[\ ]$  imaginaariosan,  $\underline{n}^2$  on kompleksinen taitekerroin,  $n$  on sen reaali-osa ja  $\kappa$  materiaalin vaimenemiskerroin. Sijoittamalla  $\underline{n}$  yhtälöön (2.1) yhteyden

$$k = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad (2.3)$$

kautta, huomataan vaimenemiskertoimen  $\kappa$  vaikutus etenevään tasoaaltoon:

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(2\pi(n+i\kappa)z/\lambda_0 - \omega t + \phi)} = e^{-2\pi\kappa z/\lambda_0} \mathbf{E}_0 e^{i(kz - \omega t + \phi)}. \quad (2.4)$$

Aineen mikroskooppiset ominaisuudet voidaan liittää permittiivisyyteen aineen susceptibiliteetin  $\chi$  kautta. Susceptibiliteetti mittaa polarisaation  $\mathbf{P}$ , eli aineeseen indusoituvien dipolimomenttien suhdetta sisääntulevaan kenttään seuraavanlaisesti:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}. \quad (2.5)$$

Permittiivisyyden yhteys susceptibiliteettiin on

$$\underline{\varepsilon}_r = 1 + \chi, \quad (2.6)$$

ja ideaalisille metalleille polarisaatio voidaan kirjoittaa [7, s. 11]

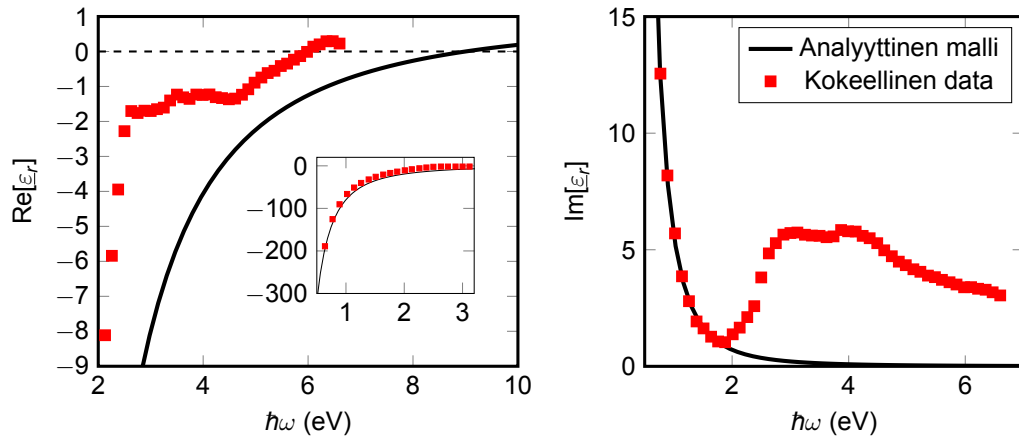
$$\mathbf{P} = n_0 e \mathbf{x}(t), \quad (2.7)$$

jossa  $n_0$  on vapaiden elektronien lukumäärätiheys,  $e$  elektronin varaus ja  $\mathbf{x}(t)$  sisääntulevan kentän aiheuttama vapaiden elektronien keskimääräinen poikkeuma tasapainoasemistaan.

Johdetaan seuraavaksi tarkemmin metallien optisia ominaisuuksia Druden mallin avulla mukaillen S. Maierin kirjaa [7, s. 11, 12]. Yhtälön (2.1) mukainen muuttuva sähkökenttä aiheuttaa Coulombin voiman elektroneihin. Tämän lisäksi elektronit kokevat niiden nopeuteen verrannollisen vaimenemisvoiman. Soveltamalla Newtonin dynamiikan peruslakia näihin aiemmin mainittuihin voimiin, saadaan seuraavanlainen differentiaaliyhtälö elektronien poikkeumalle:

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} = -e\mathbf{E}(t), \quad (2.8)$$

jossa  $m$  on elektronin massa,  $\gamma = 1/\tau$  on elektronien relaksoitumisvakio ja  $\tau$  on keski-



**Kuva 2.1.** Suhteellisen permittiivisyyden reaali- ja imaginääriosat kullalle. Viivalla Druden mallin mukainen permittiivisyys parametreilla  $\hbar\omega_p = 9,0$  eV ja  $\hbar\gamma = 0,07$  eV [8]. Punaisella Johnsonin ja Christyn saamat kokeelliset tulokset [9]. Huomaa kuinka permittiivisyys vaihtaa merkkiä plasmataajuudella  $\hbar\omega_p = 9,0$  eV analyttisessä mallissa

määräinen relaksoitumisaika. Differentiaaliyhtälön ratkaisuna saadaan

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad (2.9)$$

Yhtälöiden (2.9), (2.7), (2.5) ja (2.6) avulla saadaan metallien kompleksiseksi permittiivisyydeksi

$$\underline{\varepsilon}_r = 1 - \frac{n_0 e^2}{\varepsilon_0 m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.10)$$

Yhtälö merkitään usein käyttämällä plasmataajuutta  $\omega_p = \sqrt{n_0 e^2 / \varepsilon_0 m}$ . Druden mallin permittiivisyyden reaalin ja imaginaarinen osat ovat täten yhtälön (2.2) mukaisesti

$$\text{Re}[\underline{\varepsilon}_r(\omega)] = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (2.11)$$

$$\text{Im}[\underline{\varepsilon}_r(\omega)] = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3 + \gamma^2 \omega}. \quad (2.12)$$

Elektronien relaksoitumisvakion  $\gamma$  suuruus on kertaluokkia plasmataajuutta  $\omega_p$  pienempi. Yhtälöstä (2.11) voidaan täten huomata, että permittiivisyyden reaali-osa on negatiivinen noin plasmataajuutta  $\omega_p$  matalammilla taajuuksilla. Yhtälön (2.2) mukaisesti negatiivinen permittiivisyys johtaa suureen vaimenemiskertoimeen aineessa. Toisin sanoen valon intensiteetti heikkenee metalleissa nopeasti plasmataajuutta pienemmillä taajuuksilla. Reaali- ja imaginääriosat on esitelty erikseen kuvassa 2.1.

Plasmataajuudet ovat metalleille energioiltaan  $\hbar\omega_p \sim 5 - 15$  eV suuruusluokkaa, jossa  $\hbar$  on redusoitu Planckin vakio [10]. Nämä taajuudet vastaavat ultraviolettisäteilyn taajuusalueita. Tästä johtuu metallien läpinäkyväisyys optisilla aallonpituuksilla. Mikros-

kooppinen selitys tälle löytyy metallien vapaista elektroneista. Elektronit liikkuvat tulevan sähkökentän mukaisesti ja muodostavat sisääntulevaa kenttää kumoavan kentän. Elektronit eivät kuitenkaan liiku välittömästi metallin sisällä. Mikäli valon taajuus on korkeampi kuin taajuus, jota elektronien liike voi seurata, on metalli läpinäkyvä. Tämä kynnystaajuus on plasmataajuus. Sen nimi tulee metallien vapaiden elektronien ja plasmaolomuodon samankaltaisuudesta. Yleisesti plasmoniikka tutkii metallien vapaiden elektronien aiheuttamia ominaisuuksia.

Aiemmin johdettu Druden malli ei ota huomioon atomeihin liittyneiden elektronien vaikutusta permittiivisyyteen. Kullasta saadut kokeelliset arvot vastaavat pienillä taajuuksilla Druden mallia kohtalaisesti, mutta korkeilla taajuuksilla malli pätee huonosti juuri atomeihin liittyneiden elektronien vaikutusten takia [9]. Druden mallia on vertailtu kokeellisiin tuloksiin kuvassa 2.1.

## 2.2 Yksittäisiin nanopartikkeleihin liittyvät resonanssit

Kappaleessa 2.1 johdettu Druden mallin olettaa metallin jatkuvan äärettömästi jokaiseen suuntaan. Metallin ja dielektrisen aineen rajapinnoilla tämä tarkastelu ei ole riittävä, ja esimerkiksi plasmataajuuden arvo vähenee  $\omega_p/\sqrt{2}$  [10]. Tämän lisäksi rajapinnoilla voi syntyä pintaplasmonipolaritoneja (engl. Surface Plasmon Polariton, SPP). Ne syntyvät, kun metalleissa etenevä varaustiheyden muutos kytkeytyy dielektrisessä aineessa etenevään muuttuvaan sähkökenttään [7, s. 21].

Pienillä metallisilla partikkeleilla elektronien dynamiikka muuttuu jälleen ja plasmataajuus saavuttaa arvon  $\omega_p/\sqrt{3}$  [10]. Lisäksi nanopartikkeleissa nähdään uusi ilmiö, paikallinen pintaplasmoni resonanssi (engl. Localised Surface Plasmon Resonance, LSPR). LSPR vastaa faasipinnalla etenevää SPP:tä, mutta nanopartikkelin pienen koon vuoksi se ei voi edetä, vaan pysyy partikkelin pinnalla. Elektronien liikettä on esitetty skemaattisesti kuvassa 2.2.

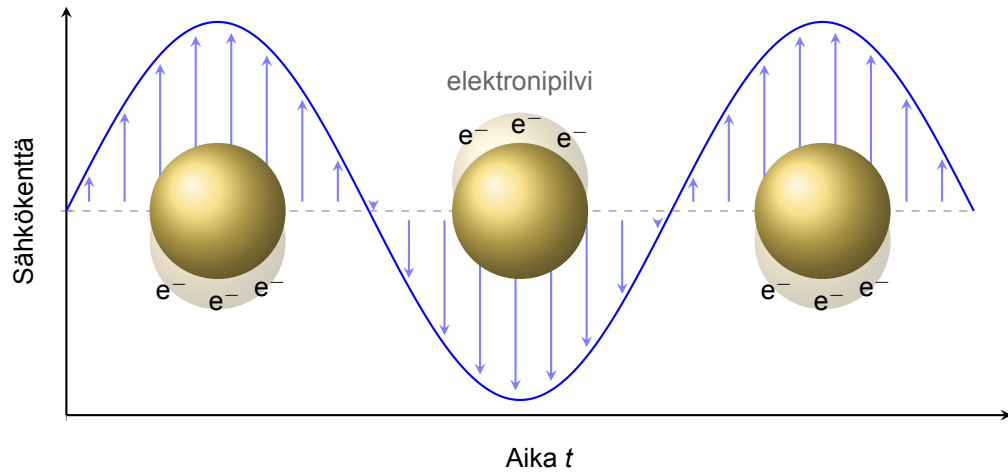
LSPR liittyy vahvasti nanopartikkelin dipoliluonnetta mittaavaan suureeseen polarisoitavuus  $\alpha$ . Polarisoitavuus mittaa nanopartikkeliin indusoituvan dipolimomentin voimakkuutta seuraavan yhtälön mukaisesti

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \underline{\varepsilon}_r \alpha \mathbf{E}_0, \quad (2.13)$$

jossa  $\mathbf{p}$  on indusoituva dipolimomentti. Pallomaiselle metallin nanopartikkelille voidaan kirjoittaa (katso Liite A)

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\underline{\varepsilon}_{r,m} - \varepsilon_{r,y}}{\underline{\varepsilon}_{r,m} + 2\varepsilon_{r,y}}, \quad (2.14)$$

jossa  $a$  on pallon säde,  $\underline{\varepsilon}_{r,m}$  metallin suhteellinen permittiivisyys ja  $\varepsilon_{r,y}$  nanopartikkelia ympäröivän materiaalin suhteellinen permittiivisyys. Yleensä ympäröivä aine on dielektri-



**Kuva 2.2.** Muuttuva sähkökenttä liikuttaa johtavuuselektronien pilveä. Resonanssitiila syntyy kun elektronien luonnollinen värähtelytilan taajuus vastaa sähkökentän taajuutta. Kuva on mukailtu Fullerin ja Köperin artikkelista [11].

nen, joten sen permittiivisyys on reaalin ja positiivinen. Polarisoitavuus saavuttaa maksiminsa kun nimittäjä  $\underline{\varepsilon}_{r,m} + 2\varepsilon_{r,y}$  saavuttaa miniminsä. Tämä tapahtuu kun  $\text{Re}[\underline{\varepsilon}_{r,m}] = -2\varepsilon_{r,y}$ . Tällä taajuudella nanopartikkeliin muodostuva dipolimomentti on vahvimillaan ja nanopartikkeli sirottaa ja absorboi valoa tehokkaasti. Tämä prosessi on aiemmin mainitun LSPR-ilmiön taustalla.

Resonanssitaajuudella partikkelin sisäiset kentät nousevat suuriksi (kts. (A.6)). Näitä suuria kenttien arvoja voidaan hyödyntää voimistamaan valon ja aineen vuorovaikutusta. Erityisen paljon voimistuvat aineen epälineaariset optiset vasteet, sillä ne riippuvat paikalliskentän arvon korkeammista potensseista [5]. Esimerkiksi toisen kertaluokan epälineaariset prosessit riippuvat paikalliskentän toisesta potenssista. Täten jos kentän arvo 10-kertaistuu, nähdään 100-kertainen voimistuminen toisen kertaluokan epälineaarisissa prosesseissa.

Yhtälön (2.14) mukainen polarisoitavuus pätee vain pallomaisille partikkeleille. Monimutkaisempien nanopartikkelimuotojen polarisoitavuuden ratkaiseminen on usein paljon vaikeampaa. Ratkaisu saattaa olla myös mahdotonta kirjoittaa yksinkertaisen yhtälön muotoon. Yksi muotoryhmä, jolle polarisoitavuus voidaan kuitenkin analyyttisesti ratkaista, on ellipsoidit. Ellipsoideilla polarisoitavuus saa muodon [7, katso 12]

$$\alpha_i = V \frac{\underline{\varepsilon}_{r,m} - \varepsilon_{r,y}}{\varepsilon_{r,y} + L_i (\underline{\varepsilon}_{r,m} - \varepsilon_{r,y})}, \quad (2.15)$$

jossa indeksi  $i$  viittaa karteesisen koordinaattiin,  $V = \frac{4}{3}\pi a_1 a_2 a_3$  on ellipsoidin tilavuus,  $a_i$  ovat ellipsoidin semiakseleiden pituudet ja  $L_i$  ovat geometriset kertoimet, jotka ellipsoi-

deille voidaan kirjoittaa muotoon [7, s. 72]

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(a_i^2 + x) \sqrt{(x + a_1^2)(x + a_2^2)(x + a_3^2)}}. \quad (2.16)$$

Nanopartikkelin epäsymmetrisyys siis johtaa erilaisiin polarisoitavuuksiin riippuen siitä, minkä akselin suunnassa tulevan valon kenttä oskilloi. Resonanssiehdon  $\text{Re}[\varepsilon_{r,y} + L_i(\underline{\varepsilon}_{r,m} - \varepsilon_{r,y})] \approx 0$  voidaan havaita toteutuvan pienimmillä taajuuksilla pienimmän semiakselin suunnassa.

Yhtälöiden (2.14) ja (2.15) polarisoitavuudet olettavat tulevan sähkökentän olevan vakio koko nanopartikkelissa jokaisella ajanhetkellä. Tällä sähköstaattisella approksimaatiolla lasketut polarisoitavuudet ovat verrattain tarkkoja nanopartikkelien koon ollessa alle prosentin tulevan valon aallonpituudesta [13]. Näkyvän valon aallonpituuksilla approksimaatio on siis tarkka kun nanopartikkelien koko on noin 5 nm tai pienempi. Suuremman kokoisilla partikkeleilla polarisoitavuutta arvioi paremmin niin sanottu muokattu pitkän aallonpituuden approksimaatio (engl. Modified Long-Wavelength Approximation, MLWA). Teknisesti ottaen MLWA on edelleen sähköstaattinen malli, jota on kuitenkin korjattu sähködynaamisilla perturbatiivisilla muokkauksilla. MLWA-korjaus voidaan kirjoittaa [2]

$$\alpha_{i,MLWA} = \frac{\alpha_i}{1 - \frac{2}{3}i k^3 \alpha_i - \frac{k^2}{a_i} \alpha_i}. \quad (2.17)$$

MLWA-korjattua polarisoitavuutta voidaan pitää verrattain tarkkana, kun nanopartikkelin koko on korkeintaan 10 %:a tulevan valon aallonpituudesta [13]. Näkyvän valon tapauksessa MLWA-korjaus antaa siis tarkkoja tuloksia partikkelien ollessa kooltaan noin 50 nm tai pienempiä. Iso osa plasmoniikan tutkimuksesta keskittyy tämän kokoiisiin nanopartikkeleihin, joten mallia voidaan pitää varsin hyödyllisenä.

Nanopartikkelin polarisoitavuuden avulla voidaan laskea, kuinka paljon nanopartikkeli sirottaa ja absorboi valoa. Valon siroamisen vuorovaikutuspinta-ala riippuu polarisoitavuudesta  $\sigma_{\text{sir}} \propto |\alpha|^2$  ja absorptio  $\sigma_{\text{abs}} \propto \text{Im}[\alpha]$ . Koska polarisoitavuuden arvot ovat pienille yksittäisille nanopartikkeleille  $\alpha \ll 1$ , dominoi absorptio siroamista, ja nanopartikkelien suora havainnointi voi olla vaikeaa. [7, s. 70]

### 2.3 Yksittäisten nanopartikkelien optisten ominaisuuksien lämpötilariippuvuus

Metallin optiset ominaisuudet muuttuvat riippuen vallitsevasta lämpötilasta. Vallitsevat ilmiöt, jotka muuttavat metallin permittiivisyyttä lämpötilan funktiona ovat plasmataajuuden muutos, elektronien siroaminen toisiistaan ja elektronien siroaminen atomihilan fononeista. [14]

Plasmataajuus  $\omega_p = \sqrt{n_0 e^2 / \varepsilon_0 m}$  muuttuu lämpötilan funktiona koska lämpölaajenemisen seurauksena elektronien lukumäärätiheys  $n_0 \propto 1/V$  muuttuu. Lämpölaajeneminen muuttaa kappaleen tilavuutta  $V = V_0(1 + 3\beta\Delta T)$ , jossa  $V_0$  on tilavuus vertailulämpötilassa  $T_0$ ,  $\beta$  on lineaarinen lämpölaajenemiskerroin, ja  $\Delta T = T - T_0$  on lämpötilan muutos vertailulämpötilasta. Näin ollen plasmataajuudeksi lämpötilan funktiona saadaan [14]

$$\omega_p(T) = \frac{\omega_p(T_0)}{\sqrt{1 + 3\beta\Delta T}}. \quad (2.18)$$

Aiemmin mainitut siroamisilmiöt vaikuttavat elektronien relaksoitumisvakioon  $\gamma$ . Ne voidaan kirjoittaa [14]

$$\gamma_{e-e}(T) = A [(k_B T)^2 + (\hbar\omega)^2], \quad (2.19)$$

$$\gamma_{e-f}(T) = \gamma_0 \left[ \frac{2}{5} + \frac{4T^5}{\theta_D^5} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx \right], \quad (2.20)$$

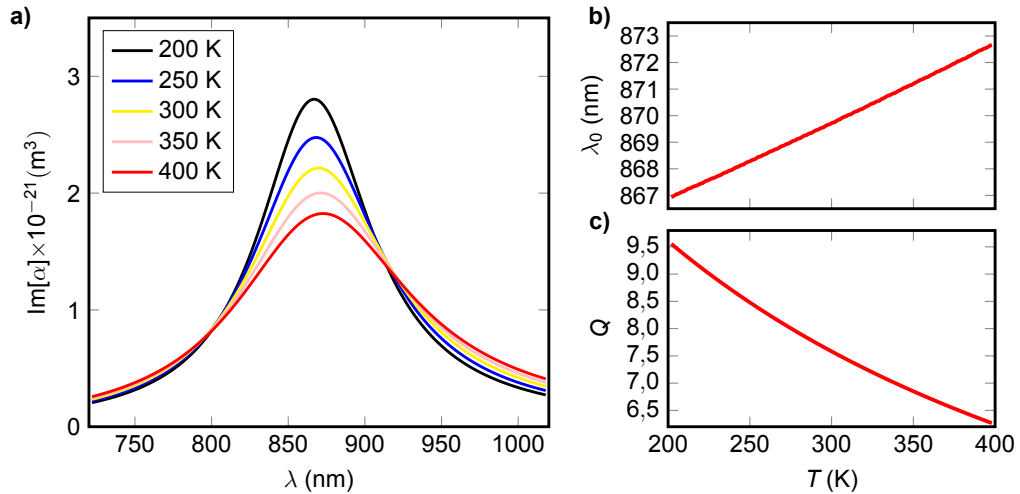
joissa  $\gamma_{e-e}$  ja  $\gamma_{e-ph}$  ovat elektroni–elektroni-siroamisesta aiheutuva relaksoitumisvakio ja elektroni–fononi-siroamisesta aiheutuva relaksoitumisvakio,  $A$  on vakio joka riippuu materiaalin johtavuuselektronivyyden ominaisuuksista [14],  $k_B$  on Boltzmannin vakio,  $\gamma_0$  on lämpötilariippumaton relaksoitumisvakio,  $\theta_D$  on Debyen lämpötila (lisätietoa Debyen mallista lähteessä [15, s. 112–114]) ja  $x$  on integroimismuuttuja.

Druden mallin (2.10) relaksoitumisvakio saadaan summaamalla kaksi siroamisvakioita yhteen  $\gamma(T) = \gamma_{e-e} + \gamma_{e-f}$ . Druden mallia voidaan vielä muokata vastaamaan paremmin kokeellista dataa esittelemällä suurien taajuuksien permittiivisyyden  $\varepsilon_{r,\infty}$ , joka vastaa permittiivisyyden arvoa kun  $\omega \rightarrow \infty$ . Suurilla taajuuksilla sähkömagneettisen säteilyn eteneminen on usein häviötöntä, minkä takia  $\varepsilon_{r,\infty}$  on reaalinen positiivinen luku. Lämpötilariippuvaksi Druden mallin permittiivisyydeksi saadaan

$$\varepsilon_r(\omega, T) = \varepsilon_{r,\infty} - \frac{\omega_p^2(T)}{\omega^2 + i\omega(\gamma_{e-ph}(T) + \gamma_{e-e}(T))}. \quad (2.21)$$

Sijoittamalla edellinen permittiivisyyden lauseke nanopartikkelin polarisoitavuuden lausekkeeseen (2.14) metallin permittiivisyydeksi saadaan lämpötilariippuvan polarisoitavuuden lauseke pallomaisille nanopartikkeleille. Polarisoitavuuden arvoja kultan nanopartikkeleille on esitelty eri lämpötiloilla kuvassa 2.3. Ympäristön permittiivisyytenä käytettiin Malitsonin kvartsilasilille saamia kokeellisia arvoja [16]. Suurien taajuuksien permittiivisyyden arvona käytettiin  $\varepsilon_{r,\infty} = 11,5$ , jolla Druden malli vastaa paremmin Johnsonin ja Christyn kokeellista dataa [9, 14]. Kullalle muut vakiot ovat  $\theta_D = 165$  K [15, s. 116],  $\hbar\omega_p(T_0) = 9,0$  eV [8],  $\beta = 14,2 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>,  $\hbar\gamma_0 = 0,07$  eV ja  $A = 4,81 \times 10^{13}$  (eV)<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> [14]. Vertailulämpötilana käytettiin  $T_0 = 0$  °C.

Kuvasta 2.3 huomataan, että LSPR:stä syntyvä absorptio kasvaa, ja toisaalta resonans-



**Kuva 2.3.** a) Kultaisten nanopartikkelien polarisoituvuuden imaginääriosa LSPR:n ympäristössä. Resonanssin (b) keskiaallonpituus  $\lambda_0$  ja (c) hyvyysluku  $Q$  lämpötilan funktiona.

sipiikki kapenee alemmissa lämpötiloissa. Kapea resonanssiipiikki tarkoittaa, että resonanssin niin sanottu hyvyysluku  $Q$  on suuri. Hyvyysluku määritellään seuraavasti [17]

$$Q = \frac{\omega_r}{\Delta\omega}, \quad (2.22)$$

jossa  $\Delta\omega$  on piikin puoliarvoveveys ja  $\omega_r$  on resonanssitaajuus. Hyvyysluku mittaa systeemin kykyä ylläpitää siihen varastoitunutta energiaa, ja se onkin kääntäen verrannollinen systeemistä yhden syklin aikana prosentuaalisesti häviävään energiaan [17].

LSPR:n tapauksessa energia on sitoutunut elektronien liikkeeseen. Mitä kauemmin elektronit värähtelevät systeemissä, sitä suurempi hyvyysluku on kyseessä. Lopulta elektronien kollektiivinen liike lakkaa kun niiden energia siirtyy joko toisille elektroneille elektroni–elektroni-sironnassa, tai atomihilalle elektroni–fononi-sironnassa. Molemmat kyseisistä sironnoista kasvavat lämpötilan funktiona yhtälöiden (2.19) ja (2.20) mukaisesti. Hyvyysluvun lasku lämpötilan funktiona LSPR:ssä on esitetty kuvassa 2.3c.

Lämpötilan nousu myös punasiirtää resonanssitaajuutta pienissä määrin. LSPR:n punasiirtymä lämpötilan funktiona on piirretty kuvassa 2.3b. Sekä punasiirtymään että hyvyyslukuun vaikuttaa vahvasti myös ympäristön permittiivisyyden  $\varepsilon_{r,y}$  lämpötilariippuvuus. Kuvassa 2.3 ympäristön permittiivisyys on kuitenkin oletettu olevan lämpötilasta riippumaton.



### 3. NANOPARTIKKELIHILOJEN KOLLEKTIIVISET OPTISET VASTEET

Kappaleessa 2 tutustuimme yksittäisten nanopartikkelien käyttäytymiseen valossa. Pienen koonsa vuoksi näitä nanopartikkeleita tulee olla paljon makroskooppisten vasteiden huomaamiseksi. Järjestettäessä nanopartikkelit vielä säännöllisen välimatkan päähän toisistaan hilioihin, nähdään niin sanottu Rayleigh'n anomalia [18]. Tässä luvussa esitellään Rayleigh'n anomalian metallisten nanopartikkelien tapauksessa alaluvussa 3.1, tutustutaan sen laskennalliseen mallinnukseen alaluvussa 3.2, sekä arvioidaan sen muutosta lämpötilan funktiona alaluvussa 3.3.

#### 3.1 Hilojen kollektiiviset resonanssit

Kun nanopartikkelit järjestää säännöllisen välimatkan päähän toisistaan, voivat ne sirottaa valoa toisiinsa ja kytkeytyä siten yhteen. Tätä ilmiötä kutsutaan Rayleigh'n anomaliaksi [18]. Anomalia aiheuttaa todella terävän absorptiopiikin, jonka aallonpituus riippuu nanopartikkelien etäisyyksistä toisistaan. Mikäli sirottajat ovat metallisia, puhutaan pintahilaresonanssista (engl. Surface Lattice Resonance, SLR).

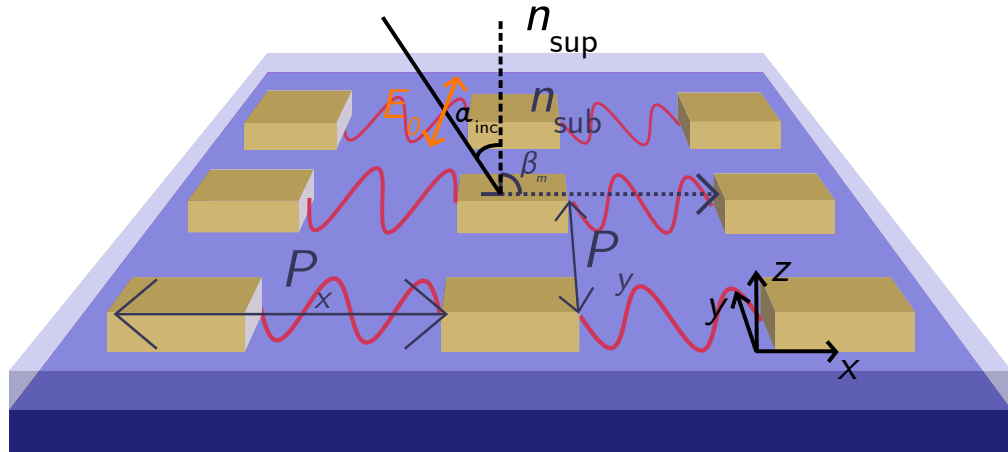
Ehto resonanssin syntymiselle voidaan kirjoittaa [19]

$$n_{\text{sub}} \sin(\beta_m) = n_{\text{sup}} \sin(\alpha_{\text{inc}}) \pm \frac{m\lambda_0}{P}, \quad (3.1)$$

jossa  $n_{\text{sub}}$  on nanopartikkeleita ympäröivän materiaalin taitekerroin,  $\beta_m$  sirontakulma,  $n_{\text{sup}}$  tuloaineen taitekerroin,  $\alpha_{\text{inc}}$  valon tulokulma,  $m$  on kokonaisluku joka merkitsee kytkennän kertaluokkaa,  $\lambda_0$  on valon aallonpituus ja  $P$  on hilan jaksollisuus. SLR:n synty on esitelty skemaattisesti kuvassa 3.1. Yleensä tuloaineena toimii ilma ja materiaaliin tullaan kohtisuorasti, jolloin  $n_{\text{sup}} = 1$  ja  $\alpha_{\text{inc}} = 0^\circ$ . Jos kyseessä on 2D-metamateriaali ovat nanopartikkelit samassa tasossa ja sirontakulmaksi saadaan  $\beta_m = 90^\circ$ . Tällöin resonanssi-aallonpituuden ehdoksi saadaan

$$\lambda_0 = \frac{n_{\text{sub}} P}{m} \quad (3.2)$$

SLR nähdään siis usealla eri taajuudella, jotka ovat ensimmäisen kertaluokan  $m = 1$  kytkennän moninkertoja. Huomioitava on myös se, että dipolisirottajien sirottamissuun-



**Kuva 3.1.** Skemaattinen kuva SLR:n synnystä. Kuvassa syntyy toisen kertaluokan kytkentä  $x$ -suuntaiselle jaksollisuudelle. Huomaa kuinka tuleva kenttä  $E_0$  on polarisoitu  $y$ -suunnassa. Kytkentää voi tapahtua myös diagonaalisesti nanopartikkelien välillä, mutta se on  $x$ -suuntaista kytkentää heikompaa. Suunnassa  $y$  kytkentää ei voi tapahtua kuvan mukaisella  $y$ -suuntaisella polarisaatiolla.

ta riippuu tulevan valon polarisaatiosta. Näin ollen SLR ei voi syntyä jaksolliseen hilaan, joka on yhdensuuntainen tulevan valon polarisaation kanssa. Kytkennän polarisaatioriippuvuus johtaa siihen, että sama 2D-hila voi ylläpitää vielä useampia hilaresonanssitajuuksia [2].

SLR:n hyvyysluku  $Q$  (katso yhtälö (2.22)) on huomattavasti LSPR:n hyvyyslukua suurempi. Tämä johtuu energian säilöntäpaikasta resonanssissa. LSPR:n energia on sidottu täysin vapaiden elektronien liikkeeseen materiaalissa, jossa on usein suuria Ohmisia häviöitä. SLR:n energia sen sijaan on suurilta osin sidottu nanopartikkelien välillä oleviin sähkökenttiin, joissa ei luonnollisesti ole merkittäviä häviöitä.

### 3.2 Hilasummamenetelmä

Tutustutaan seuraavaksi diskreettiin dipoli approksimaatioon (engl. Discrete Dipole Approximation, DDA). DDA on analyttinen malli, jota käytetään SLR:n tarkemmassa tarkastelussa. Se olettaa nanopartikkelien olevan pistemäisiä dipolisirottajia, joihin tasoaalto indusoi dipolimomentit. Näistä syntyvät siroamiskentät vaikuttavat hilan muihin dipolimomentteihin vahvistaen tai heikentäen niitä. Lopulliset sisäisesti yhteensopivat dipolimomentit voidaan laskea numeerisin menetelmin. [20, 21]

Johdetaan DDA seuraavaksi yleisessä tapauksessa. Yhtälön (2.1) mukainen tasoaalto valaisee  $j$ :dennettä nanopartikkelia. Sama aalto valaisee myös muita hilan nanopartikkeleita, jolloin sähkökenttä  $j$ :nnen nanopartikkelin kohdalla on

$$\mathbf{E}_j = \mathbf{E}_{\text{tulo},j} - \sum_{k \neq j} \mathbf{A}_{jk} \mathbf{p}_k, \quad (3.3)$$

jossa  $\mathbf{E}_{\text{tulo},j}$  on yhtälön (2.1) mukainen tuleva tasoaalto,  $\mathbf{A}_{jk}$  on matriisi joka kuvaa vuorovaikutusta  $j$ :n ja  $k$ :n nanopartikkelin välillä ja  $\mathbf{p}_k$  on  $k$ :n nanopartikkelin dipolimomentti. Homogeenisessä ympäristössä  $\mathbf{A}_{jk}$  voidaan kirjoittaa [22]

$$\mathbf{A}_{jk} = \frac{e^{ikr_{jk}}}{r_{jk}} \left[ k^2 (\hat{\mathbf{r}}_{jk} \hat{\mathbf{r}}_{jk} - \mathbf{I}) - \frac{1 - ikr_{jk}}{r_{jk}^2} (3\hat{\mathbf{r}}_{jk} \hat{\mathbf{r}}_{jk} - \mathbf{I}) \right], \quad j \neq k, \quad (3.4)$$

jossa  $r_{jk}$  on etäisyys  $j$ :n ja  $k$ :n nanopartikkelin välillä,  $\hat{\mathbf{r}}_{jk}$  on yksikkövektori, joka osoittaa nanopartikkelista  $j$  nanopartikkeliin  $k$  ja  $\mathbf{I}$  on identiteettimatriisi.  $\mathbf{E}_j$  voidaan myös kirjoittaa dipolimomentin ja matriisin avulla mukailien yhtälöä (2.13), jolloin  $\mathbf{A}_{jj}$  on

$$\mathbf{A}_{jj} = \begin{pmatrix} 1/\alpha_{j,x} & 0 & 0 \\ 0 & 1/\alpha_{j,y} & 0 \\ 0 & 0 & 1/\alpha_{j,z} \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

jossa  $\alpha_{j,i}$  on  $j$ :n nanopartikkelin polarisoitavuus suunnassa  $i$ . Yhtälö (3.3) saadaan muotoon

$$\mathbf{E}_{\text{tulo},j} = \mathbf{A}_{jj} \mathbf{p}_j + \sum_{k \neq j} \mathbf{A}_{jk} \mathbf{p}_k = \sum_{k=1}^N \mathbf{A}_{jk} \mathbf{p}_k, \quad (3.6)$$

jossa  $N$  on nanopartikkeleiden kokonaismäärä. Kirjoittamalla lauseke (3.6) jokaiselle  $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ , saadaan  $N$  lineaarista vektoryhtälöä. Jakamalla vielä vektorisuureet komponentteihin saadaan  $3N$  lineaarista skalaariyhtälöä, joissa on yhteensä  $3N$  tuntematonta dipolimomenttikomponenttia. Komponentit ovat täten ratkaistavissa numeerisin menetelmin. [20, 21]

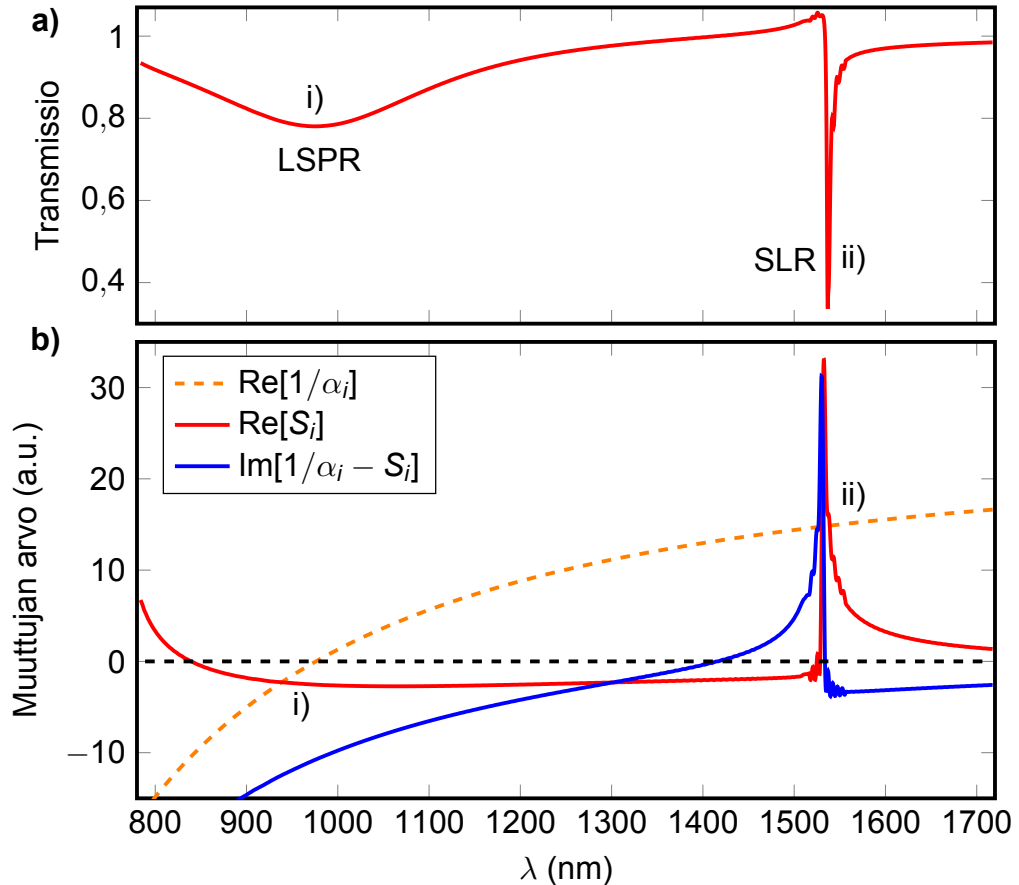
Dipolimomenttien voidaan todeta olevan samat jokaiselle nanopartikkelille, mikäli nanopartikkelit itsessään ovat identtisiä, ja ne kokevat täysin samanlaiset ympäristöt keskenään. Käytännössä nanopartikkelien ympäristöjen voidaan olettaa olevan lähes identtiset tarkasteltaessa suurta hilaa kaukana sen reunoilta. Jos dipolimomentit oletetaan samoiksi jokaiselle nanopartikkelille, voidaan muiden nanopartikkelien vaikutus  $j$ :n nanopartikkeliin ilmoittaa yhden vakion (hilasumma  $S$ ) avulla. Metodiamenettelyksi (engl. Lattice Sum Approach, LSA). Yhtälö (3.6) voidaan tällöin yhden karteesisen koordinaatin osalta kirjoittaa [20]

$$E_{\text{tulo},i} = (1/\alpha_i - S_i) p_i, \quad (3.7)$$

jossa  $i$  viittaa karteesiseen koordinaattiin. Yhtälöstä voidaan erottaa nanopartikkelin efektiivinen polarisoitavuus

$$\alpha_i^* = \frac{1}{1/\alpha_i - S_i}. \quad (3.8)$$

Efektiivinen polarisoitavuus eroaa polarisoitavuudesta  $\alpha$  siinä, että se huomioi hilan vai-



**Kuva 3.2.** a) Esimerkki SLR:n ja LSPR:n erosta transmissiospektrissä. Vasemalla LSPR-piikki ja oikealla SLR-piikki. b) Yhtälössä (3.8) esiintyvät muuttujat esitettyinä aallonpituuden funktiona. Yksikkö y-akselilla on mielivaltainen (a.u., arbitrary unit). Huomaa kuinka ii) -merkinnällä merkitty SLR-piikki ja i) -merkinnällä merkitty LSPR-piikki molemmat sijoittuvat kohtiin jossa  $\text{Re}[1/\alpha_i] = \text{Re}[S_i]$ .

kutuksen hilasummatermin  $S_i$  kautta. SLR syntyy taajuuksilla joilla yhtälön (3.8) nimittäjä saa miniminsä, eli likimäärin silloin kun  $\text{Re}[1/\alpha_i] = \text{Re}[S_i]$ .

Hilasumma yhdelle karteesiselle koordinaatille voidaan ratkaista yhtälöistä (3.3) ja (3.4), ja on [20]

$$S_i = \sum_{j=1}^N \frac{e^{ikr_j}}{r_j} \left[ \kappa^2 \sin^2 \varphi_{i,j} + \frac{(1 - ikr_j)(3 \cos^2 \varphi_{i,j} - 1)}{r_j^2} \right], \quad (3.9)$$

jossa  $N$  on tarkasteltavien nanopartikkelien lukumäärä,  $r_j$  on etäisyys  $j$ :nnen ja tarkasteltavan nanopartikkelin välillä,  $\varphi_{i,j}$  on kulma  $\mathbf{p}_i$ :n ja  $\mathbf{r}_j$ :n välillä.

Hilasumman arvoja on piirretty kuvassa 3.2b hilalle, jonka jaksollisuudet ovat  $P_x = 500$  nm ja  $P_y = 1060$  nm. Ympäristön taitekertoimena käytettiin arvoa  $n_{\text{sub}} = 1,445$ , jolloin hilasumman maksimi (ja SLR:n aallonpituus kuvassa 3.2a) vastaa likimäärin yhtälön (3.2) antamaa arviota SLR:n aallonpituudesta y-suuntaiselle jaksollisuudelle. Hilasumma on laskettu Huttusen ja Reshefin Matlab-koodilla, jota on alunperin käytetty julkaisuihin [20, 23]. Hilasummassa voidaan havaita pientä aaltoilua SLR-piikin kohdalla sekä imaginaari että

reaaliosissa. Tämä johtuu laskuissa käytetyistä äärellisistä hilan suuruuksista ( $300 \times 600$  nanopartikkelia kuvassa 3.2). Aaltoilu heijastuu myös transmissiospektriin. Aaltoilu on suurempaa ja paremmin näkyvillä kuvassa 3.3a, jonka spektrit ovat lasketut pienemmän kokoisilla hiloilla ( $50 \times 300$  partikkelia).

Efektiiivisen polarisoitavuuden  $\alpha_i^*$  vaikutusta aineen absorptioon voidaan arvioida ekstinktion vuorovaikutuspinta-alalla  $\sigma'_{\text{ext}}$ , joka voidaan kirjoittaa [21, katso 24]

$$\sigma'_{\text{ext}} = 4\pi kN \text{Im}[\alpha^*]. \quad (3.10)$$

Kuvassa 3.2 esitelty transmissiospektri on laskettu yhtälön (3.10) avulla.

Kuvasta 3.2 huomataan kuinka sekä LSPR:ään että SLR:ään liittyvät absorptiopiikit osuvat kohtiin, joissa yhtälön (3.8) nimittäjän reaaliosa vaihtaa merkkiä, eli kun  $\text{Re}[1/\alpha_i] = \text{Re}[S_i]$ . Yhtälön (3.10) mukaisesti absorptiopiikin syvyys riippuu efektiiivisen polarisoitavuuden imaginääriosan suuruudesta. Koska efektiiivisen polarisoitavuuden arvo on resonanssitilassa kääntäen verrannollinen termin  $\text{Im}[1/\alpha_i - S_i]$  arvoon, on piikki on sitä syvempi mitä pienempi tämän imaginääritermin itseisarvo on piikin kohdalla. Yhteys voidaan myös havaita kuvasta 3.2; LSPR:n kohdalla imaginääritermi on itseisarvoltaan moninkertaisesti suurempi kuin SLR:n kohdalla. Imaginääriosan vaikutus piikkiin aiheuttaa myös sen, ettei SLR:n kohdalla huomata kahta erillistä piikkiä, vaikka termit  $\text{Re}[1/\alpha_i]$  ja  $\text{Re}[S_i]$  leikkaavat toisensa kahdesti SLR:n läheisyydessä kuvassa 3.2b. Toisen leikkauskohdan kohdalla imaginääritermin suuruus on kuitenkin huomattavan suuri, joten minkäänlaista piikkiä ei huomata sen kohdalla.

Piikin kapeutta voidaan arvioida kuvan 3.2b avulla vertaamalla reaali-termien  $\text{Re}[1/\alpha_i]$  ja  $\text{Re}[S_i]$  muutosta risteyskohtien läheisyydessä. Absorptiota tapahtuu aallonpituuksilla, joissa näiden termien arvot ovat lähes samat. Täten absorptiopiikki jää kapeaksi, mikäli termit muuttuvat toisiinsa nähden nopeasti leikkauskohdan läheisyydessä. Ero voidaan jälleen huomata vertaamalla LSPR- ja SLR-piikkejä ja termien muutosnopeutta piikkien kohdalla; LSPR:n kohdalla ainoastaan termi  $\text{Re}[1/\alpha_i]$  muuttuu hitaasti, ja absorptiopiikki jää leveäksi. SLR:n kohdalla hilasummatermi  $\text{Re}[S_i]$  muuttuu nopeasti ja vastakkaiseen suuntaan kuin termi  $\text{Re}[1/\alpha_i]$ , ja absorptiopiikistä tulee todella kapea. SLR piikin voidaan myös huomata olevan epäsymmetrinen, ja häviävän loivemmin piikin oikealla puolella. Tämäkin on suora seuraus hilasummatermien  $\text{Re}[S_i]$  muodosta, joka muuttuu selkeästi loivemmin risteyskohtaa suuremmilla aallonpituuksilla.

Tarkemmin tarkasteltuna LSA-mallista voidaan ennustaa mielenkiintoisia asioita liittyen LSPR:ään. Resonanssitilan ominaisuudet riippuvat sekä polarisoitavuuden  $\alpha_i$  arvosta, että kollektiivisesta vasteesta syntyvän hilasumman  $S_i$  arvosta. Täten esimerkiksi LSPR:n paikkaa voidaan muuttaa pelkästään vaikuttamalla hilasumman käyttäytymiseen. Käytännön tasolla tämä voisi tarkoittaa esimerkiksi hilan jaksollisuuden tai nanopartikkelien luku-

määrän muuttamista. Tarkalleen ottaen LSPR on yksittäisessä partikkelissa eristyksissä tapahtuva resonanssitila. Täten on erikoista, että LSPR:n sijaintiin ja viivanleveyteen voidaan vaikuttaa suhteellisen kaukana ympäristössä tapahtuvien muutosten avulla. LSPR:n muutos hilan vaikutuksesta on kuitenkin havaittu myös kokeellisesti, esimerkiksi Auguién ja Barnesin tekemissä kokeissa [25].

LSPR:n ja SLR:n absorptiopiikkien erot ovat huomattavat. SLR-piikki on usein jopa sata kertaa LSPR-piikkiä kapeampi ja moninkertaisesti vahvempi. Lisäksi sen syntyprosessi on herkkä pienille muutoksille. Siksi on luonnollista olettaa SLR:n muuttuvan lämpötilan funktiona todella herkästi. SLR:n lämpötilariippuvuutta tarkastellaan seuraavaksi luvussa 3.3.

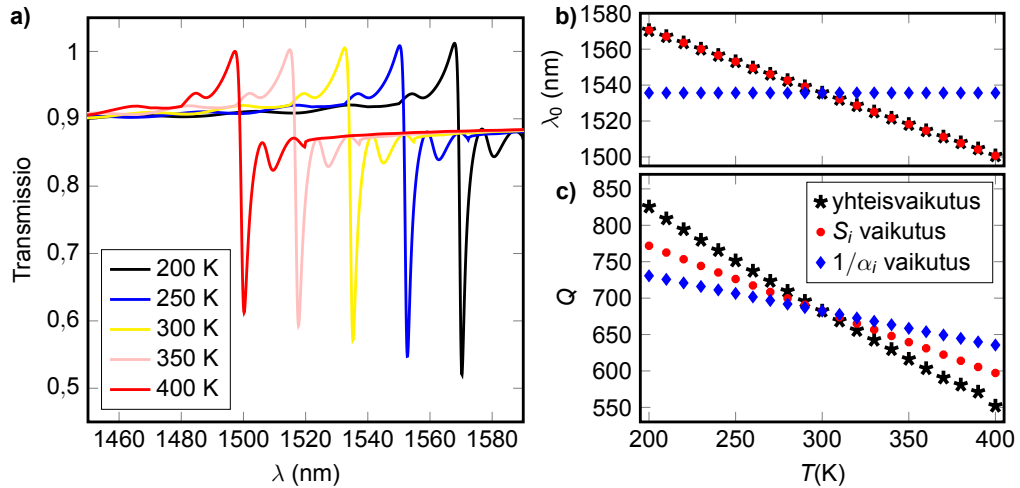
### 3.3 Hilavasteen lämpötilariippuvuus

Tässä luvussa tarkastellaan lämpötilariippuvaisia prosesseja, jotka vaikuttavat SLR:ään. Yhtälön (3.8) mukaisesti SLR:n lämpötilariippuvuus voidaan jakaa kahteen efektiin: polarisoitavuuden lämpötilariippuvuuteen ja hilasumman lämpötilariippuvuuteen. Näiden efektiön vaikutukset SLR:n keskitaajuuteen ja hyvyyslukuun on piirretty kuvassa 3.3b ja 3.3c sekä yhdessä että erikseen.

Polarisoitavuuden  $\alpha$  lämpötilariippuvuus esiteltiin tarkasti luvussa 2.3. Polarisoitavuudesta aiheutuvan LSPR:n todettiin levenevän, madaltuvan ja punasiirtyvän siirryttäessä korkeampiin lämpötiloihin. Polarisoitavuuden vaikutukset SLR:ään ovat resonanssin syvyyteen ja leveyteen verrattaessa kvalitatiivisesti samat, eli piikki levenee ja madaltuu korkeammilla lämpötiloilla. Vastoin kuin LSPR:n tapauksessa resonanssin keskikohta kuitenkin sinisiirtyy marginaalisesti lämpötilan funktiona.

Hilasumman  $S$  arvoon lämpötila vaikuttaa epäsuorasti aaltoluvun  $k$  kautta. Aaltoluku riippuu yhtälön (2.3) mukaisesti ympäristön taitekertoimesta. Mikäli nanopartikkeleita ympäröivän materiaalin taitekerroin riippuu lämpötilasta, myös hilasumman (3.9) arvosta tulee lämpötilariippuvainen. Taitekertoimen lämpötilariippuvuuden vaikutus SLR:ään voidaan nähdä suoraan myös yhtälöstä (3.2). Toisin sanoen taitekertoimen lämpötilariippuvuudella on suurin vaikutus SLR:n aallonpituuteen.

Epäsuorasti myös SLR:n syvyys ja hyvyysluku muuttuvat ympäristön taitekertoimen funktiona. Fysikaalisesti tämä johtuu SLR:n Fano-resonanssisesta luonteesta; LSPR interferoi SLR:n kanssa ja SLR muodostaa epäsymmetrisen viivamuodon [26]. Interferenssi on sitä vahvempaa mitä lähempänä LSPR ja SLR ovat aallonpituusspektrissä. Näin ollen SLR:n hyvyysluku (ja syvyys) on sitä pienempi mitä lähempänä se on LSPR:ää. Ilmiötä voidaan ajatella myös yhtälön (3.8) ja kuvan 3.2 kautta.  $1/\alpha_i$  -termi leikkaa hilasummatermin  $S_i$  sitä "matalammalla" mitä pienemmillä aallonpituuksilla hilasummapiikki sijaitsee. Kuten kuvasta 3.2b huomataan, hilasummapiikki muuuttuu loivemmin näillä pienemmillä



**Kuva 3.3.** a) LSA-metodilla lasketut SLR-transmissiot eri lämpötiloilla. Piikkien epäsymmetrinen Fano-resonanssiluonne on selkeästi nähtävillä. Lisäksi nähdään äärrellisestä hilakoosta johtuva resonanssien aaltoilua. b) SLR-piikin keskitaajuudet lämpötilan funktiona. c) SLR-piikin hyvyysluvut lämpötilan funktiona. Eriteltynä hilasumman ja polarisoitavuuden lämpötilariippuvuuksien vaikutukset kuvissa b) ja c).

arvoilla. Tämä vastaavasti johtaa leveämpään piikkiin ja pienempään hyvyyslukuun.

Tarkastellaan seuraavaksi miten kahdessa edellisessä kappaleessa käsitellyt ilmiöt näkyvät käytännössä SLR:ssä. Mikäli ympäröivän aineen taitekertoimen lämpötilakerroin on negatiivinen (eli  $dn_{\text{sub}}/dT < 0$ ), sinisiirtyy SLR:n aallonpituus pienemmille aallonpituuksille lämpötilan kasvaessa. Siirtyminen johtaa suurempaan interferenssiin LSPR:n ja SLR:n välillä ja SLR:n hyvyysluku laskee. Mikäli ympäröivän aineen taitekertoimen lämpötilakerroin on positiivinen, ovat vaikutukset päinvastaiset.

Kuvassa 3.3 on esitelty termien lämpötilariippuvuuksien vaikutusta SLR-piikkiin. Kuvassa 3.3a on esimerkkispektrejä, joissa sekä polarisoitavuuden että hilasumman vaikutukset ovat huomioitu. Kuvissa 3.3b ja 3.3c on eritelty termien vaikutusta aallonpituuteen ja hyvyyslukuun. Keskiaallonpituudet ja hyvyysluvut on arvioitu sovittamalla Lorentzin jakaumat pienimmän neliösumman menetelmällä saatuihin transmissiospektreihin. Laskut suoritettiin hilan jaksollisuuden arvoilla  $P_x = 500$  nm ja  $P_y = 1060$  nm, ympäröivän aineen taitekertoimella  $n_{\text{sub}} = 1,445$  ja taitekertoimen lämpötilakerroimella  $dn_{\text{sub}}/dT = -0,00033 \text{ K}^{-1}$ , joka vastaa Olympuksen mikroskooppiöljyn arvoa [27]. Polarisoitavuus laskettiin ellipsoidisille nanopartikkeleille (2.15). Metallin permittiivisyytenä käytettiin luvussa 2.3 esiteltyä mallia kullalle, ja geometrisenä kertoimena käytettiin  $L = 0,2$ . Lopuksi polarisoitavuus MLWA-korjattiin yhtälön (2.17) mukaisesti.

SLR:n lämpötilariippuvuus huomataan olevan voimakkaampaa kuin LSPR:n tapauksessa. Käytännöllisesti katsoen vaikutukset ovat kuitenkin edelleen heikkoja etenkin hyvyysluvun tapauksessa. Vaadittavat lämpötilaerot on vaikea toteuttaa, ja saattaisivat jo vahin-

goittaa näytettä. Resonanssin aallonpituuden muutokset sen sijaan ovat lupaavan suuria, ja mahdollisesti havaittavia jo pienillä lämpötilan muutoksilla. Luvussa 4 esitellään SLR:n lämpötilariippuvuudesta suoritettut kokeelliset tulokset.



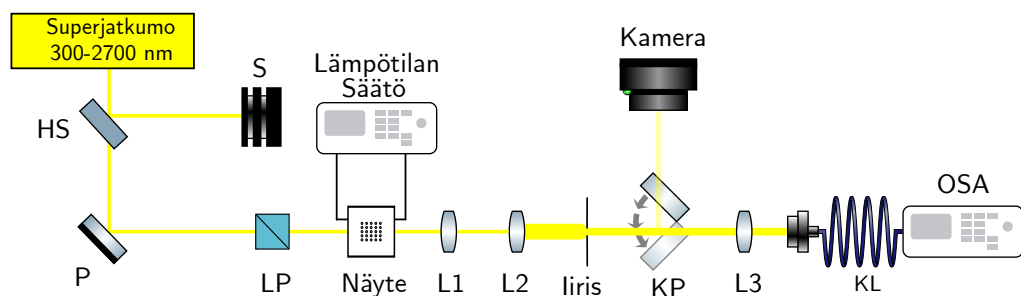
## 4. MENETELMÄT

Kappaleessa 4 esitellään SLR:n lämpötilariippuvuuden todentamiseksi suoritettu lineaarisen absorptiospektrin mittaussarja. Saatuja tuloksia verrataan luvussa 3.3 ennustettuihin tuloksiin, ja niiden eroja analysoidaan.

### 4.1 Mittausjärjestely

Mittaukset tehtiin  $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$  -kokoisesta alumiinisesta nanopartikkelihilanäytteestä, jonka hilan jaksollisuudet olivat  $P_x = 727\ \text{nm}$  ja  $P_y = 400\ \text{nm}$ . Nanopartikkelit olivat  $30\ \text{nm}$  paksuja, ja muodoltaan V:n mallisia, jonka haarat olivat  $140\ \text{nm}$  pitkiä ja  $70\ \text{nm}$  leveitä. Nanopartikkelit oli kasvatettu lasipinnalle. Lasin päälle oli laitettu Olympus-mikroskoopiöljykerros, jotta nanopartikkelien ympäristö olisi mahdollisimman homogeeninen. Ensimmäisissä kokeissa mittausdatan laatua häiritsivät Fabryn–Perot'n interferometri -tyyppiset piikit transmissiopektrissä. Fabryn–Perot'n piikit syntyvät, kun aineen rajapinnat heijastavat valoa, ja muodostavat kaviteetin. Piikeistä päästiin eroon laittamalla heijastamaton lasipinnoite öljykerroksen päälle.

Kokeellinen järjestely on esitelty kuvassa 4.1. Valonlähteenä käytettiin Fianium superjatkumolaseria. Superjatkumon tehoa säädeltiin heijastavalla harmaasuotimella, jottei näyte lämpenisi liiallisesta valon absorptiosta. Näytteen lämpötilaa säädeltiin vakiomallisel-



**Kuva 4.1.** Kaaviokuva mittausjärjestelystä. Komponentit: HS, harmaasuodatin; S, hukkasäteiden sijoituspaikka; P, peili; LP, lineaarinen polarisaattori; L, linssi ( $L1$ ,  $f = 19\ \text{mm}$ ;  $L2$ ,  $f = 75\ \text{mm}$ ;  $L3$ ,  $f = 4,6\ \text{mm}$ ); KP, kääntöpeili; KL, kuituliitin. Superjatkumona toimii Fianium -laser (aallonpituusalue,  $300\text{--}2700\ \text{nm}$ ; huipputeho  $< 50\ \text{W}$ ; pulssienergia  $< 10\ \mu\text{J}$ ; pulssileveys  $< 3\ \text{ps}$ ) ja optinen spektrianalysoitsija (OSA) oli Anritsun tuottama malli.

la lämpösähköistä ilmiötä hyödyntävällä laitteella, eli Peltier-elementillä. Jäähdyttämisen/lämmittämisen tehoa säädeltiin erillisellä säädettävällä jännitelähteellä ja näytteen lämpötilaa mitattiin Flir E85 lämpökameralla. Valo polarisoitiin lineaarisella polarisaattorilla ennen näytettä. Valon kerääminen ainoastaan näytteen alueelta varmistettiin iiriksellä sekä kääntöpeili–kamera-yhdistelmällä. Lopulta valo kerättiin optisen kuidun kautta optiseen spektrianalysaattoriin (OSA, optical spectrum analyser).

Mittaus suoritettiin *y*-polarisoidulla valolla aallonpituuskaistalla 1075–1125 nm. Transmissiospektrin saamiseksi suoritettiin ensin vertailumittaus näytteen ohi pelkästä lasi–öljy–lasi-yhdistelmästä. Toinen mittaus tehtiin suoraan näytteestä. Transmissiospektri saatiin vertailemalla näytteestä mitattua spektriä vertailuspektriin. Lämpötilakontrollo suoritettiin hakemalla Peltier-elementille oikea ajojännite, jonka avulla näytettä saatiin viilenettyä/lämmitettyä halutulla lämpötilavälillä kohtalaisen tarkasti. Mittaukset aloitettiin, kun lämpökameralla pystyttiin varmistumaan näytelasin lämpötilan asettumisesta halutulle tasolle. Mittaussarja tehtiin lämpötilavälillä 11–39 °C kahden asteen välein.

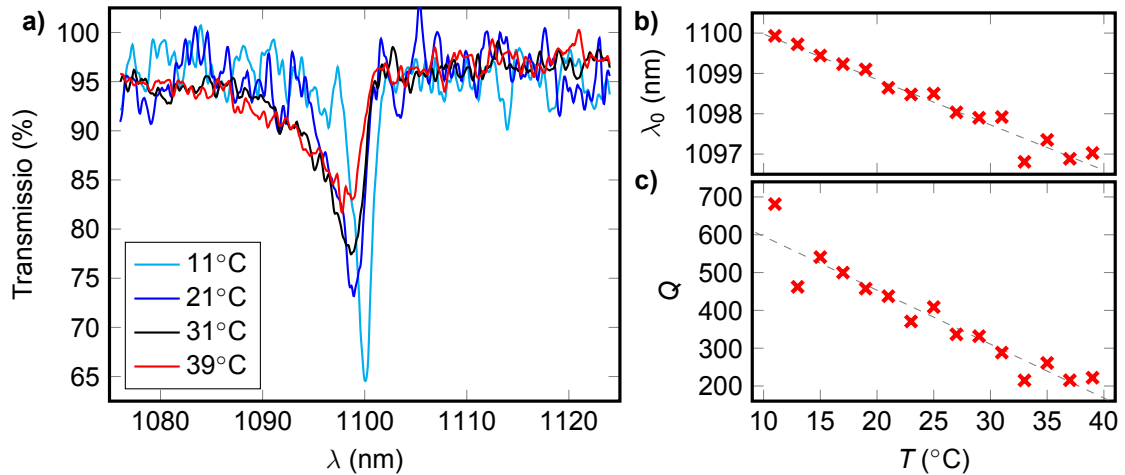
## 4.2 Tulokset ja pohdinta

SLR-näytteestä saadut spektrit eri lämpötiloilla on esitelty kuvassa 4.2a. Spektreistä huomataan selkeästi kuinka absorptiopiikki levenee ja madaltuu lämpimämissä olosuhteissa. Tämän lisäksi lämpimät olosuhteet näyttäisivät sinisiirtävän piikkiä. Kaikki nämä kolme havaintoa vastaavat kvalitatiivisesti luvussa 3.3 ennustettuja tuloksia.

Kuvissa 4.2b ja 4.2c esitellään koko mittaussarjan absorptiopiikkien keskiaallonpituudet ja hyvyysluvut. Suureet on saatu sovittamalla mittausdatoihin Lorentzin jakaumat pienimmän neliösumman menetelmällä. Keskiaallonpituuden muutos lämpötilan funktiona näyttäisi vastaavan suuruusluokallisesti LSA-mallilla ennustettua muutosta (vertaa kuva 3.3). Hyvyysluvun muutos on sen sijaan huomattavasti vahvempaa kuin LSA-mallin ennustus.

Tuloksia voidaan verrata analyttiseen malliin sovittamalla dataan suoria pienimmän neliösumman menetelmällä. Kuvan 4.2b dataan sovitettun suoran kulmakertoimeksi saadaan  $-0,113 \text{ nm/K}$ . Absorptiopiikin keskikohta sinisiirtyy siis keskimäärin  $0,113 \text{ nm}$  jokaista lämmitettyä astetta kohden. LSA-mallista saatuun dataan (kuva 3.3b) sovitettun suoran kulmakertoimeksi saadaan vastaavasti  $-0,349 \text{ nm/K}$ . Jotta arvoja voisi verrata tulee ne suhteuttaa hilan jaksollisuuteen. Jos LSA-laskut olisi tehty näytteen jaksollisuudella, olisi kulmakertoimeksi saatu  $-0,349 \text{ nm/K} \times 727 \text{ nm}/1060 \text{ nm} = -0,239 \text{ nm/K}$ . Kulmakerroin on edelleen yli tuplasti suurempi kuin mittauksissa saatu tulos.

Ero LSA-mallin ja mittausten välillä keskiaallonpituuden muutoksessa voi johtua kahdesta syystä. LSA-malli olettaa nanopartikkelien olevan pistemäisiä, jolloin koko jakson oletetaan koostuvan öljystä. Oikeissa näytteissä nanopartikkelien koko on samaa kertaluokkaa jaksollisuuden  $P$  kanssa, jolloin vapaata matkaa öljyssä on vähemmän. Tällöin öljyn läm-



**Kuva 4.2.** a) kokeelliset tulokset SLR-näytteen lineaarisesta spektristä eri lämpötiloissa. b) Piikin keskitäajuus koko mittaussarjasta lämpötilan funktiona. c) Piikin hyvyysluku koko mittaussarjasta lämpötilan funktiona

pötilariippuvuus vaikuttaa vähemmän keskiaallonpituuteen. Toinen mahdollinen syy on, ettei Olympuksen teknisestä taulukosta [27] saatu lämpötilakerroin ole tarkka, vaan oikea kerroin on ilmoitettua pienempi.

Kuvan 4.2c dataan sovitetun suoran kulmakertoimeksi saadaan  $14,3 \text{ K}^{-1}$ . Tämä tarkoittaa että keskimäärin absorptiopiikin hyvyysluku pieneni 14,3 yksikköä jokaista lämmitettyä astetta kohden. LSA-mallilla laskettuun dataan hyvyysluvusta (kuva 3.3c) sovitettun suoran kulmakertoimeksi saadaan  $-1,35 \text{ K}^{-1}$ . Mittauksissa hyvyysluvun muutos on siis ollut yli kymmenkertainen verrattuna analyttiseen malliin.

Suurimmat syyt eroon hyvyysluvun lämpötilariippuvuudesta mittausten ja LSA-mallin välillä löytyvät luultavasti ilmiöistä, joita LSA-malli ei ota huomioon. Tärkein näistä ilmiöistä on ympäristön heterogeenisuus. LSA-malli olettaa ympäristön taitekertoimen olevan homogeeninen. Näytteen tapauksessa nanopartikkelit kuitenkin sijaitsevat lasi-öljy-rajapinnan välittömässä läheisyydessä. Tämä heterogeenisuus haittaa SLR-kytkentää ja alentaa hyvyyslukua. Mikäli heterogeenisuus kasvaa lämpötilan funktiona, laskee hyvyyslukukin lämpötilan funktiona. Toisin sanoen mikäli öljyllä ja lasilla on eri taitekertoimen lämpötilakertoimet, voi lämpötilan vaihtelu aiheuttaa suuriakin hyvyysluvun muutoksia. Toinen LSA-mallissa huomiotta jätetty ilmiö on polarisoitavuuden (2.15) ympäristön muutoksista aiheutuva lämpötilariippuvuus. Kontribuutio jätettiin huomiotta, koska ympäristöllä on huomattavasti isompi vaikutus kollektiivisen vasteen efektiiviseen polarisoitavuuteen  $\alpha^*$  kuin normaaliin polarisoitavuuteen  $\alpha$ .

Ympäristön heterogeenisyyden huomioon ottaminen LSA-mallissa on vaikeaa. Se vaatisi vuorovaikutusmatriisin  $\mathbf{A}$  (katso (3.4)) uudelleenratkaisemisen yleisemmällä tasolla. Heterogeenisuus voidaan ottaa huomioon myös käyttämällä muita laskennallisia malleja. Yksi näistä on niin sanottu FDTD-menetelmä (engl. Finite-Difference Time-Domain), jolla

ratkotaan differentiaalimuodossa olevia Maxwellin yhtälöitä aikatasossa. Seuraava askel SLR:n lämpötilariippuvuuden mallintamisessa voisi ollakin FDTD:n käyttöönotto. Lisätietoa FDTD-menetelmästä lähteessä [28].

Toinen mahdollinen tapa parantaa mallia olisi ottaa käyttöön niin kutsuttu kahden lämpötilan malli. Siinä vapaille elektroneille ja atomiihilalle lasketaan erilliset lämpötilat, jotka vaikuttavat materiaalin ominaisuuksiin eri tavoin. Malli saattaisi antaa tarkempia tuloksia erityisesti käytettäessä korkeatehoisia pulssitettuja lasereita. Tässä työssä mallista ei kuitenkaan olisi ollut apua käytetyn valolähteen heikon tehon takia. Lisätietoa kahden lämpötilan mallista lähteessä [29].

Kokeelliset tulokset varmistavat lämpötilalla olevan suuri vaikutus SLR:n ominaisuuksiin. Täten ulkoisen lämpötilan säätösystemin käyttö voi olla tarpeellista työskennellessä metallisten nanopartikkelihilojen kanssa. Tulokset myös viittaavat luvussa 1 mainittujen soveltamiskohteiden voivan olevan mahdollisia; hyvyysluvun muokattavuus voi mahdollistaa lyhyiden pulssitettujen lasereiden paremman kytkennän SLR:ään, ja toisaalta absorptio- $\pi$ ikiin madaltuminen ja sen paikan siirtyminen voi johtaa saturoituihin absorbaattoreihin. Ennen saturoituvan absorbaattorin toteuttamista tulisi kuitenkin tehdä laajempia tutkimuksia SLR:n ominaisuuksien muuttumisesta tapauksessa, jossa lämpö siirtyy hilaan absorption kautta. Tällöin aiemmassa kappaleessa mainittu kahden lämpötilan malli tulisi myös ajankohtaiseksi.

## 5. YHTEENVETO

Metallisten materiaalien optiset ominaisuudet riippuvat niiden lämpötilasta. Lämpötilan merkitystä voi vahvistaa esimerkiksi valmistamalla metallisia nanopartikkeleita ja järjestämällä näitä jaksollisiin hiloihin. Tämä aineen nanomittakaavan rakenteen muuttaminen tuottaa uusia ilmiöitä, jotka vaikuttavat aineen optisiin ominaisuuksiin. Nämä ilmiöt voivat olla herkkiä lämpötilan muutoksille, jolloin lämpötilasta saadaan tehokas keino optisten ominaisuuksien säätelylle. Tässä työssä metallisissa nanopartikkeleissa esiintyvän LSPR:n ja metallisissa nanopartikkelihiloissa esiintyvän SLR:n muutoksia lämpötilan funktiona tutkittiin teoreettisesti analyyttisten mallien avulla. Lisäksi mallin ennustamia lämpötilariippuvuuksia tutkittiin kokeellisesti SLR:n tapauksessa.

LSPR on metallisissa nanopartikkeleissa syntyvä resonanssi-ilmiö, jossa ulkoinen sähkökenttä kytkeytyy nanopartikkelin sisällä olevien vapaiden elektronien luonnolliseen värähtelyyn. Vapaiden elektroneiden sirontaprosessien takia resonanssitala muuttuu lämpötilan funktiona. Työssä laskettiin LSPR:n muuttumista lämpötilan funktiona mallintamalla metallin permittiivisyyden lämpötilariippuvuutta ja soveltamalla sitä polarisoitavuuden lausekkeisiin.

SLR on puolestaan metallisissa nanopartikkelihiloissa syntyvä resonanssi-ilmiö. Se syntyy kun nanopartikkelit sirottavat ulkoista sähkökenttää toisiinsa, mikä kytkee nanopartikkelit optisesti toisiinsa. Tähän resonanssiin vaikuttaa vahvasti nanopartikkelien optinen etäisyys toisistaan, nanopartikkelien määrä sekä nanopartikkelien LSPR:n ominaisuudet. Lämpötilalla voi muuttaa nanopartikkelien välistä optista etäisyyttä sekä LSPR:n ominaisuuksia. Tämän takia SLR on voimakkaasti lämpötilariippuvainen. Työssä mallinnettiin SLR:n lämpötilariippuvuutta soveltamalla LSA-malliin aiemmin johdettua LSPR:n lämpötilariippuvuutta sekä ympäristön taitekertoimen lämpötilariippuvuutta.

SLR:n lämpötilariippuvuutta tutkittiin työssä myös kokeellisesti. Nämä kokeelliset tulokset ylittivät hyvyysluvun osalta analyyttisestä mallista saadut ennusteet, mutta olivat muuten kvalitatiivisesti samankaltaiset. Syinä tähän on LSA-mallin puutteet tiettyjen ilmiöiden mallintamisessa. Kokeelliset tulokset kuitenkin viittaavat vahvaan lämpötilariippuvuuteen, joten tietyt käyttökohteet lämpötilariippuvuudelle voivat olla mahdollisia.

Työssä osoitettiin onnistuneesti metallisten nanopartikkelihilojen riippuvuus lämpötilasta. Työstä on tekeillä myös tieteellinen julkaisu [30], jonka tarkoituksena on havainnollistaa

kuinka lämpötilaa säätämällä SLR:ien ominaisuuksia voidaan muuttaa. Julkaisu saattaa mahdollistaa jatkotutkimuksia muun muassa saturoituvien absorbaattorien parissa.

## LÄHTEET

- [1] Singh, G., Rajni ja Marwaha, A. A Review of Metamaterials and its Applications A Review of Metamaterials and its Applications. *International Journal of Engineering Trends and Technology* June 2018 (2015). DOI: 10.14445/22315381/IJETT-V19P254.
- [2] Huttunen, M. J., Reshef, O., Stolt, T., Dolgaleva, K., Boyd, R. W. ja Kauranen, M. Efficient nonlinear metasurfaces using multiresonant high-Q plasmonic arrays. *Optics InfoBase Conference Papers Part F143-7* (2019), s. 30–35. ISSN: 0740-3224. DOI: 10.1364/josab.36.000e30.
- [3] Dewangan, R., Sharma, A. K., Kumar, N., Maiti, S. K., Singh, H., Gangwar, A. K., Shrivastava, S., Sonal ja Kumar, A. In-vitro biocompatibility determination of bladder acellular matrix graft. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs* 25.4 (2012), s. 161–171. ISSN: 09711198.
- [4] Unser, S., Bruzas, I., He, J. ja Sagle, L. Localized surface plasmon resonance biosensing: Current challenges and approaches. *Sensors (Switzerland)* 15.7 (2015), s. 15684–15716. ISSN: 14248220. DOI: 10.3390/s150715684.
- [5] Zhang, Y. X. ja Wang, Y. H. Nonlinear optical properties of metal nanoparticles: A review. *RSC Advances* 7.71 (2017), s. 45129–45144. ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/c7ra07551k.
- [6] Maxwell, J. C. A dynamical theory of the electromagnetic field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 155 (1865), s. 459–513.
- [7] Maier, S. a. *Fundamentals and Applications Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Vol. 677. 1. 2004, s. 10. ISBN: 9780387331508. arXiv: 0405528 [cond-mat]. URL: <http://elib.tu-darmstadt.de/tocs/95069577.pdf>.
- [8] Berciaud, S., Cognet, L., Tamarat, P. ja Lounis, B. Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles. *Nano Letters* 5.3 (2005), s. 515–518. ISSN: 15306984. DOI: 10.1021/nl1050062t.
- [9] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constant of the Nobel Metals. *Physical Review B* 6.12 (1972), s. 4370–4379.
- [10] Mochán, W. Plasmons. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. Toim. F. Bassani, G. L. Liedl ja P. Wyder. Oxford: Elsevier, 2005, s. 310–317. ISBN: 978-0-12-369401-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00661-6>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0123694019006616>.

- [11] Fuller, M. A. ja Köper, I. Biomedical applications of polyelectrolyte coated spherical gold nanoparticles. *Nano Convergence* 6.1 (2019). ISSN: 21965404. DOI: 10.1186/s40580-019-0183-4. URL: <https://doi.org/10.1186/s40580-019-0183-4>.
- [12] Bohren, C. ja Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Toim. C. Bohren ja D. R. Huffman. Wiley Science Paperback Series, 1998.
- [13] Jensen, T., Kelly, L., Lazarides, A. ja Schatz, G. C. Electrodynamics of Noble Metal Nanoparticles and Nanoparticle Clusters. *Journal of Cluster Science* 10.2 (1999), s. 295–317. ISSN: 10407278. DOI: 10.1023/A:1021977613319.
- [14] Bouillard, J. S. G., Dickson, W., O'Connor, D. P., Wurtz, G. A. ja Zayats, A. V. Low-temperature plasmonics of metallic nanostructures. *Nano Letters* 12.3 (2012), s. 1561–1565. ISSN: 15306984. DOI: 10.1021/nl204420s.
- [15] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. Wiley, 2005. ISBN: 9780471415-268,047141526X,0471680575.
- [16] Malitson, I. H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica\*,. *J. Opt. Soc. Am.* 55.10 (lokakuu 1965), s. 1205–1209. DOI: 10.1364/JOSA.55.001205. URL: <http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josa-55-10-1205>.
- [17] Green, E. I. *The story of Q*. 1955.
- [18] P.R.S., L. R. O. III. Note on the remarkable case of diffraction spectra described by Prof. Wood. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 14.79 (1907), s. 60–65. DOI: 10.1080/14786440709463661. eprint: <https://doi.org/10.1080/14786440709463661>. URL: <https://doi.org/10.1080/14786440709463661>.
- [19] Darweesh, A. A., Bauman, S. J., Debu, D. T. ja Herzog, J. B. The role of Rayleigh-Wood anomalies and surface plasmons in optical enhancement for nano-gratings. *Nanomaterials* 8.10 (2018), s. 1–9. ISSN: 20794991. DOI: 10.3390/nano8100809.
- [20] Huttunen, M. J., Dolgaleva, K., Törmä, P. ja Boyd, R. W. Ultra-strong polarization dependence of surface lattice resonances with out-of-plane plasmon oscillations. *Optics Express* 24.25 (2016), s. 28279. ISSN: 1094-4087. DOI: 10.1364/oe.24.028279.
- [21] Huttunen, M. J., Rasekh, P., Boyd, R. W. ja Dolgaleva, K. Using surface lattice resonances to engineer nonlinear optical processes in metal nanoparticle arrays. *Physical Review A* 97.5 (2018), s. 1–8. ISSN: 24699934. DOI: 10.1103/PhysRevA.97.053817. arXiv: 1802.10383.
- [22] Draine, B. T. ja Flatau, P. J. Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations. *Journal of the Optical Society of America A* 11.4 (1994), s. 1491. ISSN: 1084-7529. DOI: 10.1364/josaa.11.001491.
- [23] Reshef, O., Saad-Bin-Alam, M., Huttunen, M. J., Carlow, G., Sullivan, B. T., Ménard, J. M., Dolgaleva, K. ja Boyd, R. W. Multiresonant High- Q Plasmonic Metasurfaces.



- Nano Letters* 19.9 (2019), s. 6429–6434. ISSN: 15306992. DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b02638. arXiv: 1907.00458.
- [24] B. T. Draine. the Discrete-Dipole Approximation and Its Application To Interstellar Graphite Grains. *The Astrophysical Journal* 1.2 (1988), s. 848–872.
- [25] Auguié, B. ja Barnes, W. L. Collective resonances in gold nanoparticle arrays. *Physical Review Letters* 101.14 (2008), s. 1–4. ISSN: 00319007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.143902.
- [26] Francescato, Y., Giannini, V. ja Maier, S. A. Plasmonic systems unveiled by fano resonances. *ACS Nano* 6.2 (2012), s. 1830–1838. ISSN: 19360851. DOI: 10.1021/nn2050533.
- [27] Abramowitz, M. ja Davidson, M. W. *Microscope Optical Components Immersion Media*. <https://www.olympus-lifescience.com/en/microscope-resource/primer/anatomy/immersion/>. Luettu: 5.4.2021.
- [28] Taflove, A. *Application of the FDTD Method to Sinusoidal Steady-State EM Problems*. 1980.
- [29] Jiang, L. ja Tsai, H. L. Improved two-temperature model and its application in ultrashort laser heating of metal films. *Journal of Heat Transfer* 127.10 (2005), s. 1167–1173. ISSN: 00221481. DOI: 10.1115/1.2035113.
- [30] Kelavuori, J., Stolt, T., Vanyukov, V., Rekola, H., Reuna, J., Hakala, T. K. ja Huttunen, M. J. Thermal Control of Plasmonic Surface Lattice Resonances (2021). Manuscript in preparation.
- [31] Jackson, J. D. *Classical electrodynamics*. 3rd ed. New York, NY: Wiley, 1999. ISBN: 9780471309321. URL: <http://cdsweb.cern.ch/record/490457>.

## LIITE A: STAATTINEN POLARISOITAVUUS

Liitteessä A johdetaan polarisoitavuus  $\alpha$  pallomaisille metallisille nanopartikkeleille. Johto mukailee Maierin kirjaa [7, s. 66-68].

Kun nanopartikkelin koko on huomattavasti valon aallonpituutta pienempi, voidaan yhtälön (2.1) mukainen sähkökenttä olettaa vakioksi koko kappaleessa millä tahansa ajanhetkellä. Sähköiselle potentiaalille

$$\mathcal{V} = \int_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} \quad (\text{A.1})$$

voidaan täten kirjoittaa Laplacen differentiaaliyhtälö  $\nabla^2 \mathcal{V} = 0$  jonka ratkaisuna saadaan [7, katso 31]

$$\mathcal{V}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta), \quad (\text{A.2})$$

jossa  $P_l(\cos(\theta))$  ovat  $l$ :n asteen legendren polynomit,  $r$  on etäisyys nanopartikkelin keskeltä, ja  $\theta$  on kulma tarkasteltavan pisteen ja sähkökentän suunnan välillä nanopartikkelin keskeltä. Koska potentiaali ei voi olla ääretön pisteessä  $r = 0$ , jaetaan potentiaalifunktio partikkelin sisäiseen ja ulkoiseen potentiaaliin.

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\text{sisä}}(r, \theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \\ \mathcal{V}_{\text{ulko}}(r, \theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta). \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Vakiot  $A_l$ ,  $B_l$  ja  $C_l$  saadaan reunaehdoista. Rajalla  $r \rightarrow \infty$  saadaan potentiaalın määritelmästä (A.1) yhteys  $\mathcal{V}_{\text{ulko}} \rightarrow -E_0 r \cos \theta$ , mistä saadaan vakio  $B_1 = -E_0$  ja vakiot  $B_l = 0$ , kun  $l \neq 1$ .

Nanopartikkelin ja ympäristön rajalla  $r = a$  saadaan tangentialisen kentän jatkuvuusehdoksi

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \mathcal{V}_{\text{sisä}}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \mathcal{V}_{\text{ulko}}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} \quad (\text{A.4})$$

ja kentän normaalikomponenttien jatkuvuusehdoksi

$$-\varepsilon_0 \varepsilon_{r,m} \frac{\partial \mathcal{V}_{\text{sisä}}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\varepsilon_0 \varepsilon_{r,y} \frac{\partial \mathcal{V}_{\text{ulko}}}{\partial r} \Big|_{r=a}, \quad (\text{A.5})$$

jossa  $\underline{\varepsilon}_{r,y}$  on metallia ympäröivän dielektrisen aineen suhteellinen permittiivisyys ja  $\underline{\varepsilon}_{r,m}$  metallin suhteellinen permittiivisyys. Jatkuvuusehdoista saadaan  $A_1 = 3\underline{\varepsilon}_{r,y}/(\underline{\varepsilon}_{r,m} + 2\underline{\varepsilon}_{r,y})E_0$ ,  $C_1 = (\underline{\varepsilon}_{r,m} - \underline{\varepsilon}_{r,y})/(\underline{\varepsilon}_{r,m} + 2\underline{\varepsilon}_{r,y})E_0a^3$  ja  $A_l = C_l = 0$ , kun  $l \neq 1$  [7, katso 31]. Potentiaalifunktioiksi tulee

$$\mathcal{V}_{\text{sis}} = -\frac{3\underline{\varepsilon}_{r,y}}{\underline{\varepsilon}_{r,m} + 2\underline{\varepsilon}_{r,y}}E_0r \cos \theta \quad (\text{A.6})$$

$$\mathcal{V}_{\text{ulko}} = -E_0r \cos \theta + \frac{\underline{\varepsilon}_{r,m} - \underline{\varepsilon}_{r,y}}{\underline{\varepsilon}_{r,m} + 2\underline{\varepsilon}_{r,y}}E_0a^3 \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (\text{A.7})$$

Huomataan että  $\mathcal{V}_{\text{ulko}}$  koostuu normaalin sisääntulevan kentän komponentista ja dipolisirottajan muotoisesta kentästä.

Esitellään sisääntulevan kentän indusoima nanopartikkelin dipolimomentti  $\mathbf{p} = \varepsilon_0\underline{\varepsilon}_{r,m}\alpha\mathbf{E}_0$ , jossa  $\alpha$  on nanopartikkelin polarisoitavuus. Potentiaalifunktio saadaan nanopartikkelin dipolisirottajaluonnetta korostavaan muotoon

$$\mathcal{V}_{\text{ulko}} = -E_0r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0\underline{\varepsilon}_{r,y}r^3}, \quad (\text{A.8})$$

jossa

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\underline{\varepsilon}_{r,y}a^3 \frac{\underline{\varepsilon}_{r,m} - \underline{\varepsilon}_{r,y}}{\underline{\varepsilon}_{r,m} + 2\underline{\varepsilon}_{r,y}}\mathbf{E}_0. \quad (\text{A.9})$$

Polarisoitavuudeksi saadaan täten

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\underline{\varepsilon}_{r,m} - \underline{\varepsilon}_{r,y}}{\underline{\varepsilon}_{r,m} + 2\underline{\varepsilon}_{r,y}}. \quad (\text{A.10})$$

Saatua polarisoitavuutta hyödynnetään luvussa 2.2.