

AUTOREFERAT

PROJEKTOWANIE, SYMULACJA I WYTWARZANIE METAMATERIAŁÓW OPTYCZNYCH

DR INŻ. JAKUB HABERKO

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. ST. STASZICA W KRAKOWIE

WYDZIAŁ FIZYKI I INFORMATYKI STOSOWANEJ

KRAKÓW, 30.11.2017

Chciałbym podziękować Profesorowi Wojciechowi Łużnemu za wiele wskazówek oraz życzliwość i wsparcie, których doświadczam od czasu studiów. Bez Niego niniejsza praca nie powstałaby.

Serdecznie dziękuję Profesorowi Andrzejowi Bernasikowi za wiele lat intensywnej i bardzo owocnej współpracy.

Dziękuję mojej Żonie Justynie za cierpliwość i zachętę do pracy.

1. Dane personalne

Imię i nazwisko

Jakub Haberko

Miejsce zatrudnienia

Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

al. A. Mickiewicza 30

30-059 Kraków

Telefon

(+48 12) 617 41 58

E-mail

haberko@fis.agh.edu.pl

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

14.06.2004 – magister inżynier fizyki technicznej

Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie

Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej

Praca magisterska pt. "Badania cienkowarstwowych kompozytów polimerowych"

Promotor: prof. dr hab. inż. Wojciech Łużny

15.12.2008 – doktor nauk fizycznych w dyscyplinie fizyka

Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Praca doktorska pt. "Separacja faz w cienkich warstwach kompozytów polianiliny"

Promotor: prof. dr hab. inż. Wojciech Łużny

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

01.12.2006 - 13.02.2009: asystent na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

od 14.02.2009: adiunkt na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

15.11.2010 - 01.11.2012: asystent naukowo-dydaktyczny (*assistant-docteur*) w Departamencie Fizyki Wydziału Nauk Uniwersytetu we Fryburgu, Szwajcaria. W tym czasie przebywałem na urlopie naukowym na macierzystej uczelni (AGH).

4. **Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)**

Osiągnięciem naukowym wynikającym z Ustawy jest cykl publikacji powiązanych tematycznie.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Projektowanie, symulacja i wytwarzanie metamateriałów optycznych

4.2. Autorzy, tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa

[O1] **Jakub Haberko**, Frank Scheffold, *Fabrication of mesoscale polymeric templates for three-dimensional disordered photonic materials*, Optics Express 21 (1), 1057–1065 (2013).

IF(2013) = 3,525

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu wszystkich doświadczeń i obliczeń numerycznych, napisaniu wstępnej wersji całego artykułu, współpracy w interpretacji wyników i współpracy w przygotowaniu ostatecznej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 80 %.

[O2] **Jakub Haberko**, Nicolas Muller, Frank Scheffold, *Direct laser writing of three-dimensional network structures as templates for disordered photonic materials*, Physical Review A 88 (4) 043822-1–043822-9 (2013).

IF(2013) = 2,991

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu wszystkich doświadczeń i obliczeń numerycznych, napisaniu wstępnej wersji całego artykułu, współpracy w interpretacji wyników i współpracy w przygotowaniu ostatecznej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

[O3] Nicolas Muller, **Jakub Haberko**, Catherine Marichy, Frank Scheffold, *Silicon hyperuniform disordered photonic materials with a pronounced gap in the shortwave infrared*, Advanced Optical Materials 2 (2), 115–119 (2014).

IF(2014) = 4,062

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu większości eksperymentów DLW, współpracy przy powstaniu pierwszej wersji układu do infiltracji metodą CVD oraz współpracy przy pisaniu ostatecznej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 30 %.

- [O4] Nicolas Muller, **Jakub Haberk**o, Catherine Marichy, Frank Scheffold, *Photonic hyperuniform networks obtained by silicon double inversion of polymer templates*, Optica 4 (3), 361–366 (2017).

IF(2016) = 7,727*

*W chwili przygotowania niniejszego zestawienia *impact factor* za rok 2017 nie jest jeszcze dostępny, dlatego podaję wartość za rok 2016.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaprogramowaniu aparatury DLW, wykonaniu znaczącej części eksperymentów DLW, zaprojektowaniu i wykonaniu symulacji FDTD oraz, wraz z innymi autorami, analizie danych i pisaniu ostatecznej wersji artykułu;

Mój udział procentowy szacuję na 20 %.

- [O5] Luis S. Froufe-Pérez, Michael Engel, Pablo F. Damasceno, Nicolas Muller, **Jakub Haberk**o, Sharon C. Glotzer, Frank Scheffold, *Role of Short-Range Order and Hyperuniformity in the Formation of Band Gaps in Disordered Photonic Materials*, Physical Review Letters 117, 053902-1–053902-5 (2016).

IF(2016)=8,462

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dostarczeniu komplementarnych obliczeń w trzech wymiarach, które były konieczne do wykonania analizy danych. Ponadto współpracowałem z innymi autorami w analizie danych do artykułu.

Mój udział procentowy szacuję na 10 %.

- [O6] Maciej Kowalczyk, **Jakub Haberk**o, Piotr Wasylczyk, *Microstructured gradient-index antireflective coating fabricated on a fiber tip with direct laser writing*, Optics Express 22 (10), 12545–12550 (2014).

IF(2014) = 3,488

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wyznaczeniu profilu efektywnego współczynnika załamania i opisanu obliczeń w tekście publikacji, współpracy z innymi współautorami nad manuskrytem.

Mój udział procentowy szacuję na 40 %.

- [O7] Łukasz Zinkiewicz, **Jakub Haberk**o, Piotr Wasylczyk, *Highly asymmetric near infrared light transmission in an all-dielectric grating-on-mirror photonic structure*, Optics Express 23 (4), 4206–4211 (2015).

IF(2015) = 3,148

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na symulacji propagacji światła przez strukturę i analizie wyników symulacji. Przygotowałem również część skryptów potrzebnych do zaprogramowania aparatury DLW. Ponadto opisałem symulacje w tekście publikacji i współpracowałem z pozostałymi współautorami nad ostateczną wersją mauskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 45 %.

- [O8] Łukasz Zinkiewicz, Michał Nawrot, **Jakub Haberko**, Piotr Wasylczyk, *Polarization-independent asymmetric light transmission in all-dielectric photonic structures*, Optical Materials 73, 484–488 (2017).

IF(2016) = 2,238*

*W chwili przygotowania niniejszego zestawienia *impact factor* za rok 2017 nie jest jeszcze dostępny, dlatego podaję wartość za rok 2016.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu symulacji propagacji światła przez metamateriał, analizie wyników symulacji i ich opisie w tekście. Ponadto wraz z pozostałymi współautorami pracowałem nad ostateczną wersją manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 45 %.

- [O9] **Jakub Haberko**, Piotr Wasylczyk, *Reflecting metallic metasurfaces designed with stochastic optimization as waveplates for manipulating light polarization*, Optics Communications 410 (2018) 740–743

IF(2016) = 1,588*

*W chwili przygotowania niniejszego zestawienia *impact factor* za rok 2018 ani 2017 nie jest dostępny, dlatego podaję wartość za rok 2016.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu wszystkich symulacji komputerowych i obliczeń, przygotowaniu wykresów, napisaniu rozdziałów 2–4 manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90 %.

4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

4.3.1. Wstęp

Terminem *metamateriał optyczny* [Cai] określa się sztucznie wytworzone materiały o nietypowych lub bardzo trudnych do uzyskania w zwykłych materiałach właściwościach optycznych. Ich cechą charakterystyczną jest to, iż zbudowane są z elementów o rozmiarach mniejszych niż zakres długości światła, dla którego materiał ma być funkcjonalny. Te elementy składowe – czasem nazywane metaatomami – mogą, ale nie muszą być rozłożone periodycznie w metamateriale. Z punktu widzenia padającej fali elektromagnetycznej metamateriał zachowuje się jak ośrodek jednorodny.

W niniejszym Autoreferacie, który stanowi krótkie podsumowanie moich kilkuletnich badań w tej dziedzinie, rozpoczętych po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych, opiszę wyniki prac eksperymentalnych oraz symulacji komputerowych, które doprowadziły do powstania kilku działających metamateriałów, spełniających założenia przyświecające ich powstaniu.

4.3.2. Nieperiodyczne sieci dielektryczne z przerwą fotoniczną

4.3.2.1. Przerwa fotoniczna – od kryształów do układów izotropowych

Kryształy fotoniczne to materiały, w których względna przenikalność elektryczna zmienia się periodycznie. W przypadku półprzewodników taka periodyczność (tutaj jest to periodyczność potencjału, w którym poruszają się elektrony), prowadzi do pojawienia się przerwy energetycznej, czyli przedziału energii zabronionych dla elektronu. Yablonovitch i John [Yabl, John] udowodnili, że podobny efekt może wystąpić dla fali elektromagnetycznej w dielektrykach o periodycznie zmiennej przenikalności elektrycznej – przy odpowiednio dobranej strukturze oraz wystarczająco wysokim kontraście współczynnika załamania, światło należące do zabronionego zakresu nie może przechodzić przez materiał - jest od niego odbijane. Okazuje się jednak, że ścisła periodyczność w dwóch lub trzech wymiarach nie jest warunkiem koniecznym dla wystąpienia przerwy fotonicznej. Kwazikryształy, a więc układy uporządkowane, ale nieposiadające dyskretnej symetrii translacyjnej, również wykazują istnienie przerwy fotonicznej [Flor1].

Zarówno kryształy jak i kwazikryształy charakteryzują się anizotropią. Przejawia się ona się różnym położeniem przerwy fotonicznej na skali energii i różną jej szerokością w zależności od kierunku padania fali elektromagnetycznej. Gdyby materiał nie posiadał porządku dalekiego zasięgu, to można by spodziewać się, że przerwa fotoniczna miałaby w nim charakter izotropowy. Zastosowanie takiego materiału potencjalnie jest bardzo szerokie, począwszy od powłok barwnych niezawierających barwników i niewykazujących zjawiska opalescencji, poprzez wyświetlacze, aż po falowody optyczne i idealnie izotropowe optyczne wnęki rezonansowe. Zmierzając tropem wiodącym ku strukturom o coraz mniejszym stopniu uporządkowania można zadać pytanie czy w ogóle porządek dalekiego zasięgu jest konieczny, aby omawiane zjawisko wystąpiło. Florescu et al. [Flor2] zasugerowali, że do powstania przerwy fotonicznej wystarczy, że zostaną spełnione trzy warunki: układ powinien być superjednorodny (*hyperuniform*), posiadać jednorodną lokalną topologię oraz wykazywać porządek bliskiego zasięgu.

Autorzy wspomnianej pracy określają układ terminem superjednorodny (*hyperuniform*), jeśli jego czynnik strukturalny dąży do zera dla małych wektorów falowych:

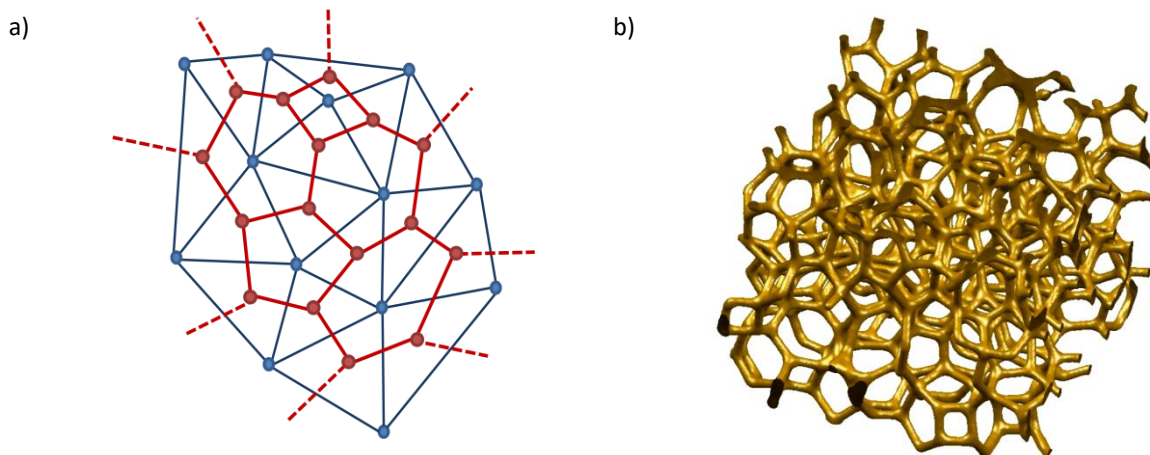
$$S(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 0 \quad (1)$$

Warunek ten jest równoważny stwierdzeniu, że fluktuacje gęstości o długim wektorze falowym zanikają. Jeszcze inaczej można to wyrazić następująco: wariancja liczby punktów $\langle N_R^2 \rangle - \langle N_R \rangle^2$ w sferycznym oknie o promieniu R rośnie w takim układzie wolniej niż rozmiar okna $\sim R^d$, gdzie d jest wymiarem przestrzeni. Wszystkie kryształy oraz kwazikryształy są superjednorodne. Istnieją jednak również układy punktów bez porządku dalekiego zasięgu, które wykazujące tę własność. Przykładem może być zbiór środków geometrycznych przypadkowego gęstego upakowania sztywnych kul (*random close packing, RCP*). Autorzy podają przepis na przejście od dwuwymiarowego układu punktów do sieci posiadającej izotropową przerwę fotoniczną. Pierwszym krokiem jest dokonanie triangulacji Delone na superjednorodnym układzie punktów (Rys. 1a, niebieskie punkty), której wynikiem jest zbiór trójkątów (Rys. 1a, niebieskie odcinki). Następnie należy wyznaczyć geometryczne środki trójkątów (Rys. 1a, czerwone punkty), umieścić w nich dielektryczne walce (oś walca prostopadła do płaszczyzny rysunku) i połączyć sąsiednie punkty dielektrycznymi ścianami (ich przecięcia z płaszczyzną rysunku zaznaczone są czerwonymi odcinkami na Rys. 1a). Taka procedura prowadzi do powstania jednorodnej lokalnej

topologii, gdyż siłą rzeczy z każdego walca wychodzą dokładnie trzy ściany. Obliczenia numeryczne wskazują, że taka struktura może posiadać izotropową przerwę foniczną dla padających na nią z boku fal o polaryzacji TE i TM, jeśli współczynnik załamania dielektryka jest wystarczająco wysoki oraz parametry geometryczne struktury, takie jak średnica walców i grubość ścian, są odpowiednio dobrane. Dalsze rozważania teoretyczne [Liew] doprowadziły do rozszerzenia omawianego pomysłu na sieci trójwymiarowe. Procedura jest tutaj podobna, z tym że triangulacja prowadzi do zbioru czworościanów, których środki następnie łączy się dielektrycznymi beleczkami o skończonej grubości. Również w tym przypadku lokalna topologia jest zachowana – w każdym punkcie węzłowym spotykają się dokładnie cztery beleczki.

W chwili publikacji artykułu [O1], wchodzącego w skład osiągnięcia naukowego prezentowanego w niniejszym Autoreferacie, umiano uzyskać przerwę foniczną tylko w dwuwymiarowych strukturach wytworzonych zgodnie z opisanym wyżej protokołem i tylko dla jednej polaryzacji światła. Przerwa ta przypadała na zakres mikrofal (~20 GHz). Możliwość uzyskania struktur trójwymiarowych działających w zakresie podczerwieni jest wielce interesująca z uwagi na potencjalne zastosowania w optyce i telekomunikacji. Można wyobrazić sobie wykorzystanie takich struktur w roli izotropowych filtrów odbijających pewien wybrany zakres długości fal, czy też do prowadzenia światła po żądanej ścieżce w większych strukturach trójwymiarowych.

Celem artykułu [O1] który napisałem na podstawie moich badań było wykazanie, że możliwe jest wytworzenie omawianej trójwymiarowej struktury o wymiarach charakterystycznych w zakresie pojedynczych mikrometrów.

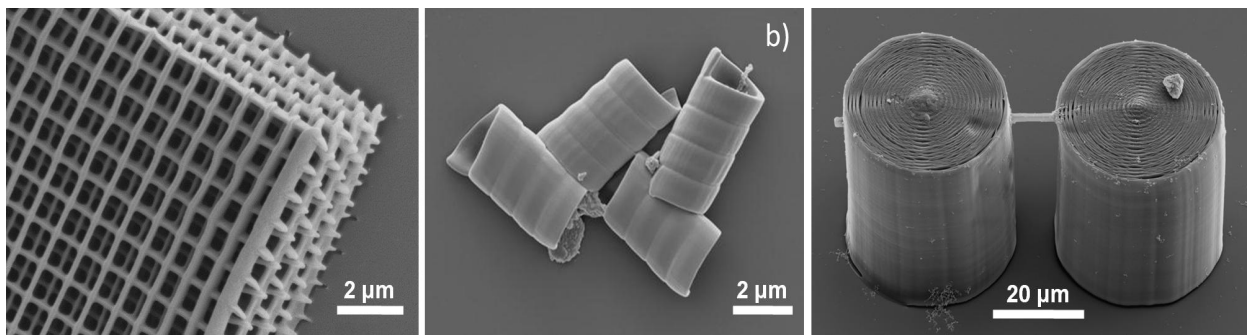


Rys. 1: a) Od superjednorodnego układu punktów w 2D do sieci z przerwą foniczną. ● – wyjściowe punkty, — — triangulacja Delone, ● – dielektryczne walce, — — dielektryczne ściany. b) Wygenerowany komputerowo obraz trójwymiarowej sieci utworzonej na podstawie superjednorodnego układu punktów.

4.3.2.2. Druk trójwymiarowy na potrzeby metamateriałów optycznych – dwufotonowa nanolitografia laserowa

Istnieje obecnie kilka wariantów metody druku trójwymiarowego. Większość z nich bazuje na dodawaniu materiału warstwa po warstwie. Na razie nie można w ten sposób uzyskać rozdzielczości submikronowej. Możliwość taką daje natomiast technika dwufotonowej nanolitografii laserowej (*two-photon laser nanolithography* lub *direct laser writing, DLW*). W technice tej polimerowy fotorezyst w postaci płynu lub żelu oświetla się impulsami podczerwonego lasera femtosekundowego, którego światło ogniskuje się przez obiektyw o wysokiej aperturze numerycznej. W ognisku lasera moc w

impulsie jest na tyle duża, że następuje absorpcja dwufotonowa, a to prowadzi do lokalnej fotopolimeryzacji. Jednocześnie unika się tutaj fotopolimeryzacji wzdłuż promienia lasera (poza ogniskiem), gdyż tam prawdopodobieństwo absorpcji dwufotonowej jest zbyt niskie, co daje dużą rozdzielczość wytwarzanych struktur. Próbkę z fotorezystem spoczywa na stoliku, którego położenie ustawia się z nanometryczną precyzją przy pomocy elementów piezoelektrycznych. Można w ten sposób wytworzyć prawie dowolną trójwymiarową ścieżkę spolimeryzowanego materiału wewnątrz próbki. Następnie próbkę płucze się w rozpuszczalniku organicznym, który usuwa resztki niespolimeryzowanego fotorezystu, pozostawiając mechanicznie stabilną strukturę polimerową. W metodzie tej rozdzielczość w kierunku wiązki laserowej wynosi poniżej $1\ \mu\text{m}$, a w kierunku do niego prostopadłym ok. $0,3\ \mu\text{m}$. Ta asymetria związana jest z odpowiedzią obiektywu na punktowe źródło światła (*point-spread function*). Innymi słowy kształt "pióra" (czyli woksela litograficznego), którym pisze się linie w fotorezycie to elipsoida wydłużona w kierunku osi wiązki. Taki właśnie kształt mają powierzchnie stałego natężenia światła wokół ogniska obiektywu. Zwiększając moc lasera można powiększyć objętość woksela: powstaną wtedy grubsze linie. Nie ma to jednak wpływu na proporcje elipsoidy. W moich badaniach wykorzystywałem aparaturę DLW Photonic Professional firmy Nanoscribe, używałem trzech różnych fotorezystów. W charakterze badań wstępnych nad nieuporządkowanymi sieciami, o których mowa w tej sekcji Autoreferatu, zajmowałem się wytwarzaniem innych mikrostruktur, np. kryształów fotonicznych typu "stos drewna" (*woodpile structure*, Rys. 2a), cząstek koloidalnych o skomplikowanych kształtach (Rys. 2b) i polimerowych mikrodrutów (Rys. 2c).



Rys. 2: Mikrofotografie SEM polimerowych struktur wytworzonych przez autora niniejszego opracowania metodą dwufotonowej nanolitografii laserowej. a) Kryształ fotoniczny typu "stos drewna" (*woodpile structure*). b) Helikoidalne cząstki koloidalne. c) Mikrodrut polimerowy, po zwęgleniu wykorzystywany do pomiarów przewodnictwa elektrycznego.

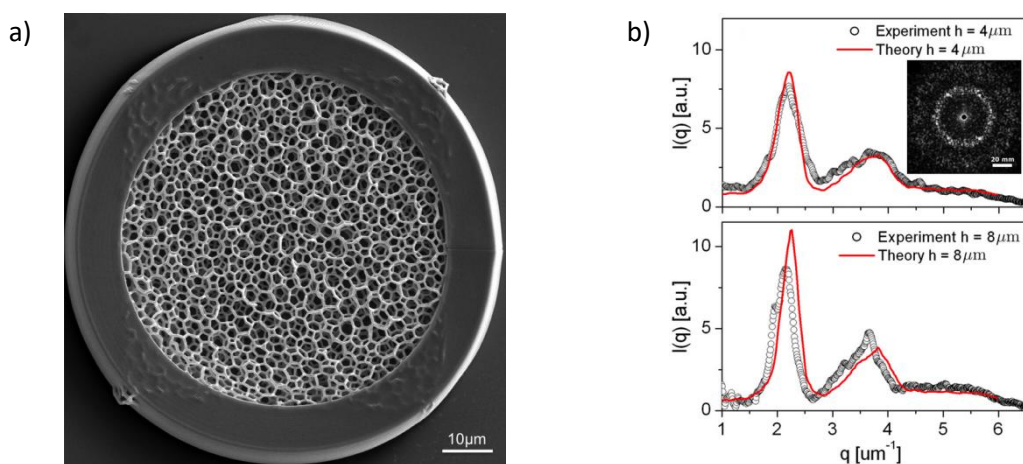
4.3.2.3. Wytwarzanie i charakterystyka polimerowych sieci superjednorodnych

Drukowanie nieuporządkowanych sieci trójwymiarowych jest zadaniem trudniejszym od wytwarzania układów periodycznych, z uwagi na właściwości mechaniczne nieutwardzonego fotorezystu polimerowego. W przypadku struktury stosu drewna, fotorezyst polimeryzuje się linia po linii, przy czym każda kolejna linia już w momencie powstawania jest połączona z podłożem, bądź z wcześniej wytworzoną linią, co nadaje takiemu układowi stabilność mechaniczną. Dla sieci podobnej do tej z Rys. 1b taka procedura jest niemożliwa. Jeśli nowopowstająca beleczka nie zostanie w ciągu kilku sekund połączona z innym elementem struktury, wtedy fluktuacje występujące w płynnym fotorezycie na skutek niejednorodnego rozkładu temperatury i ruchów stolika z próbką mogą doprowadzić do przemieszczenia tej beleczki i w efekcie zniekształceń geometrycznych powstającej struktury. Ponadto w tak precyzyjnej strukturze należy unikać nagłych przesunięć skanera piezoelektrycznego na duże odległości. Z powodu pełzania i histerezy skanera (znanych choćby z mikroskopii AFM) takie ruchy

prowadzą do nieprecyzyjnego pozycjonowania skanera, co dla geometrii próbki może mieć katastrofalne skutki. Aby uniknąć wymienionych efektów opracowałem procedurę tworzenia sieci, w której jest ona dzielona na sześciennie obszary. Sąsiadujące ze sobą obszary wypełnia się kolejno beleczkami, poczynając od tych najbliższej podłoża. W efekcie uzyskujemy stabilną sieć polimerową. Kolejna trudność polega na odpowiednim dobraniu mocy lasera, tak, aby z jednej strony każda beleczka miała wymiary geometryczne wystarczające do utrzymania mechanicznej stabilności całej sieci, a z drugiej by nie doprowadzić do prześwietlenia całej struktury.

W efekcie tych badań wytworzyłem polimerowe sieci o pożądanej geometrii. Mikrofotografie ze skaningowego mikroskopu elektronowego pokazują wysoką jakość uzyskanych struktur (Rys. 3a). Dla poprawy stabilności mechanicznej sieć została otoczona ścianą o grubości 10 μm .

Jak wspomniałem wyżej, dla uzyskania przerwy fotonicznej konieczny jest duży współczynnik załamania materiału dielektrycznego. Jak większość polimerów, wykorzystany tutaj fotorezyst nie posiada takiej właściwości - jego współczynnik załamania wynosi zaledwie $n = 1.52$. Z tego względu nie jest możliwa ocena jakości metamateriału metodami spektrometrycznymi. Aby zbadać uśrednioną geometrię uzyskanej struktury wykonałem więc pomiary własnoręcznie skonstruowanym dyfraktometrem światła widzialnego. W urządzeniu tym światło lasera He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) jest ogniskowane na badanej sieci, następnie obraz dyfrakcyjny pada na ekran, na którym jest rejestrowany kamerą cyfrową.



Rys. 3: a) Mikrofotografia SEM trójwymiarowej polimerowej sieci wytworzonej na bazie superjednorodnego układu punktów. b) Wyniki pomiarów rozpraszania światła widzialnego – obraz dyfrakcyjny (wstawka) i jego średnia radialna dla sieci o wysokości $h = 4 \mu\text{m}$ (górze) i $h = 8 \mu\text{m}$ (dół) oraz porównanie z krzywymi teoretycznymi.

Pierwsze pomiary nie przyniosły interesujących rezultatów z uwagi na wielokrotne rozpraszanie światła na granicy polimer–powietrze. Konieczne okazało się umieszczenie próbki w mieszaninie rozpuszczalników organicznych o współczynniku załamania dopasowanym do polimeru (toluen/chlorobenzen, $n = 1,517$). Obraz dyfrakcyjny (Rys. 3b, wstawka) posiada symetrię obrotową, co wskazuje na izotropową naturę badanej sieci. Ponadto widoczne są plamki (*speckle pattern*), charakterystyczne dla układów nieuporządkowanych. Najważniejszą cechą obrazu dyfrakcyjnego jest pierścień wysokiego natężenia rozproszonego światła, który odpowiada uporządkowaniu bliskiego zasięgu w układzie. Wartość wektora rozpraszania odpowiadającą położeniu pierścienia (jak również każdego innego punktu na ekranie) można obliczyć z zależności:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (2)$$

$$\tan(\theta) = u/z \quad (3)$$

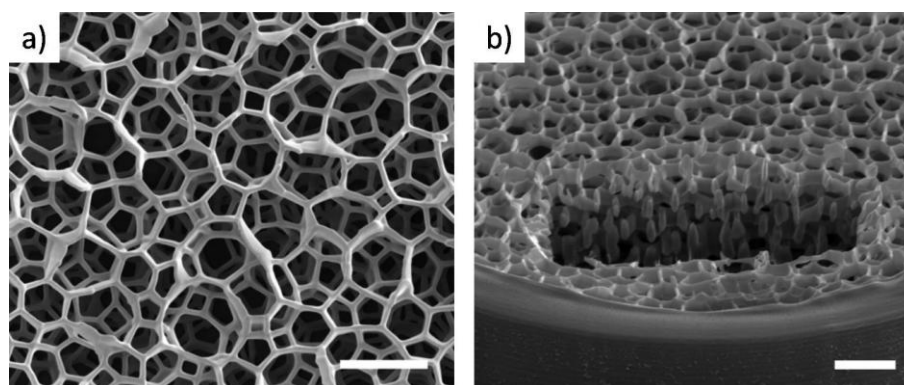
gdzie λ – długość fali światła, ϑ – kąt rozpraszania, u - odległość pierścienia od środka ekranu, z – odległość próbka–ekran. Jak widać po radialnym uśrednieniu obrazu dyfrakcyjnego (Rys. 3b) maksimum to przypada na $q = 2,1 \mu\text{m}^{-1}$, co odpowiada odległości $a = 2\pi/q \approx 3,0 \mu\text{m}$ w przestrzeni rzeczywistej i jest w przybliżeniu równe średnicy kul w wyjściowym superjednorodnym układzie punktów (bazującym na RCP).

Natężenie rozproszonego światła w funkcji wektora falowego q można obliczyć numerycznie. W tym celu wykonałem komputerowy model badanej struktury, w którym węzłom dyskretnej sieci, znajdującym się wewnątrz fotorezystu, przypisuję wartość "1", natomiast węzły znajdujące się poza fotorezystem (w powietrzu) otrzymują wartość "0". W przybliżeniu jednokrotnego rozpraszania natężenie rozproszonego światła jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy transformaty Fouriera badanej struktury:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \int f(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (4)$$

gdzie $f(r)$ to wyżej wspomniana binarna reprezentacja badanej struktury. Umożliwia to obliczenie spodziewanego natężenia rozpraszania dla danego wektora falowego. Porównanie doświadczalnego i obliczonego natężenia przedstawiłem na rys. 3b. Zgodność jest bardzo dobra w przypadku niskich sieci ($h = 4 \mu\text{m}$) i dobra dla sieci wyższych ($h = 8 \mu\text{m}$). Fakt, iż zmierzone maksima są nieco niższe niż dane numeryczne można tłumaczyć niewielkim przyczynkiem wielokrotnego rozpraszania oraz niedoskonałościami sieci. Te ostatnie mogą powstawać na każdym etapie wytwarzania struktur. Tym niemniej opierając się na wynikach eksperymentów dyfrakcyjnych i pomiarach SEM można stwierdzić, że udało mi się stworzyć dobrej jakości trójwymiarowe sieci o pożądanej geometrii.

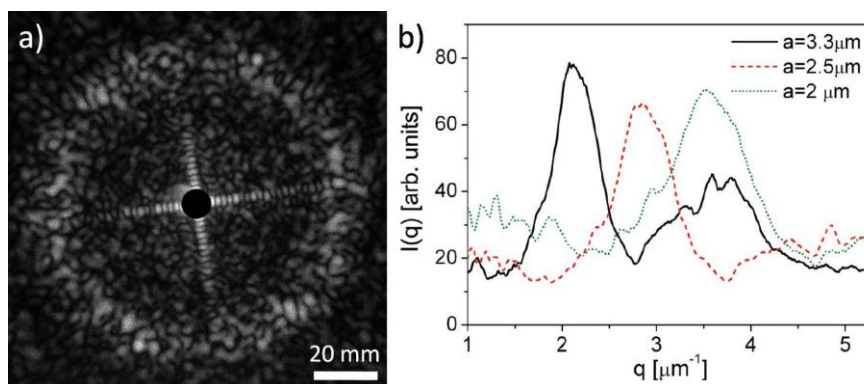
Artykuł [O2] przyniósł znaczący postęp w tworzeniu i badaniu trójwymiarowych sieci superjednorodnych. Mikrofotografie SEM pokazują wysoką jakość uzyskanych próbek (Rys. 4a). Z kolei mikrofotografie po trawieniu jonowym zogniskowaną wiązką jonów (Rys. 4b) dowodzą, że nie tylko na powierzchni, ale również wewnątrz próbki, sieci zachowują zaprojektowaną geometrię i cała struktura nie jest prześwietlona. Wyraźnie widoczne jest wydłużenie dielektrycznych beleczek w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki (wzdłuż wiązki lasera), a którym była mowa wcześniej.



Rys. 4: a) Mikrofotografia SEM trójwymiarowej polimerowej sieci superjednorodnej b) Mikrofotografia SEM po trawieniu zogniskowaną wiązką jonów (*focused ion beam*, FIB). Wysokość struktury: $16 \mu\text{m}$. Długość podziałki: $5 \mu\text{m}$.

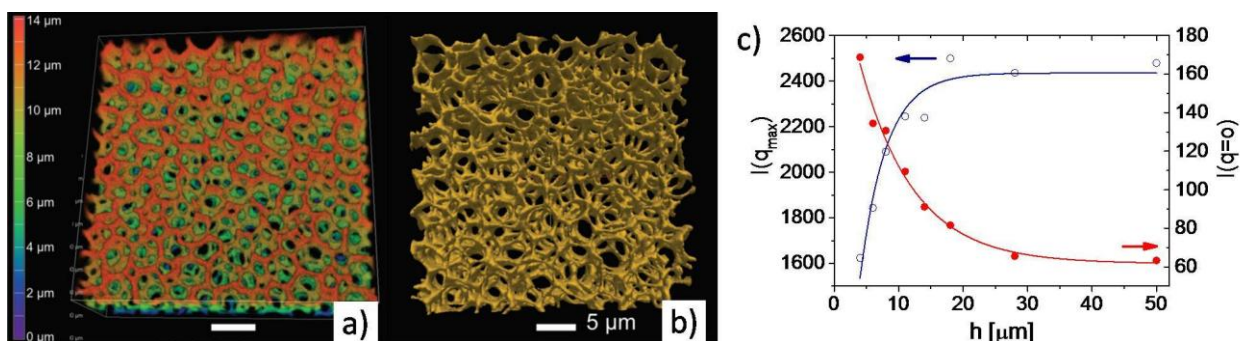
Co istotne, udało się zredukować rozmiary charakterystyczne struktur o czynnik 5/3 w porównaniu do tych prezentowanych w publikacji [O1], bez utraty jakości. Rys. 5a pokazuje obraz dyfrakcyjny struktury o zredukowanych rozmiarach ($a = 2 \mu\text{m}$, ta sama odległość próbka–ekran, co na Rys.3b). Nadal widoczny jest izotropowy pierścień wysokiego natężenia, ale jego odległość od środka ekranu jest większa niż na Rys. 3b, co odpowiada mniejszym odległościom w przestrzeni prostej. Położenie maksimum średniej radialnej rozproszonego natężenia wyraźnie przesuwa się w kierunku dłuższych wektorów falowych wraz ze zmniejszaniem charakterystycznych rozmiarów struktury (Rys. 5b).

Z kolei numeryczna analiza rozpraszania światła podobna do opisanej powyżej pokazuje (Rys. 6c), że maksimum piku dyfrakcyjnego rośnie wraz z wysokością struktury i stabilizuje się dopiero dla wysokości ok. $20 \mu\text{m}$. Jest to informacja istotna z punktu widzenia występowania przerwy fotonicznej w sieciach o wyższym współczynniku załamania. W związku z tym że przerwa fotoniczna jest ściśle związana z rozpraszaniem światła można się spodziewać, iż pełną przerwę fotoniczną będzie można zaobserwować dopiero dla stosunkowo wysokich struktur. Z kolei natężenie rozproszone dla niskich wektorów falowych ($I(q=0)$, Rys. 6c) maleje ze wzrostem wysokości struktury. Wydaje się jednak, że zmierza ono do pewnej niewielkiej stałej wartości, a nie do zera. Ten efekt najprawdopodobniej jest związany ze skończonymi rozmiarami sieci wykorzystanej do obliczeń numerycznych.



Rys. 5: a) Dyfrakcja światła widzialnego na strukturze o rozmiarze charakterystycznym $a = 2 \mu\text{m}$. b) Miniaturyzacja sieci superjednorodnych. Radialnie uśrednione natężenia światła rozproszonego dla sieci o malejącym rozmiarze charakterystycznym.

W ramach artykułu [O2] przeprowadziłem także badania metodą skaningowej laserowej mikroskopii konfokalnej (Rys. 6a-b). Polimerowy fotorezyst wykazywał wystarczającą autofluorescencję, aby nie było konieczne stosowanie dodatkowego znacznika fluorescencyjnego. Trójwymiarowe rekonstrukcje badanych sieci dowodzą ich wysokiej jakości.



Rys. 6: a-b) Rekonstrukcje sieci superjednorodnych z pomiarów skaningowej laserowej mikroskopii konfokalnej. c) Ewolucja maksimum pierścienia dyfrakcyjnego ($I(q_{\text{max}})$, niebieski) i natężenia rozproszonego dla krótkich wektorów falowych ($I(q=0)$, czerwony) w funkcji wysokości sieci, h .

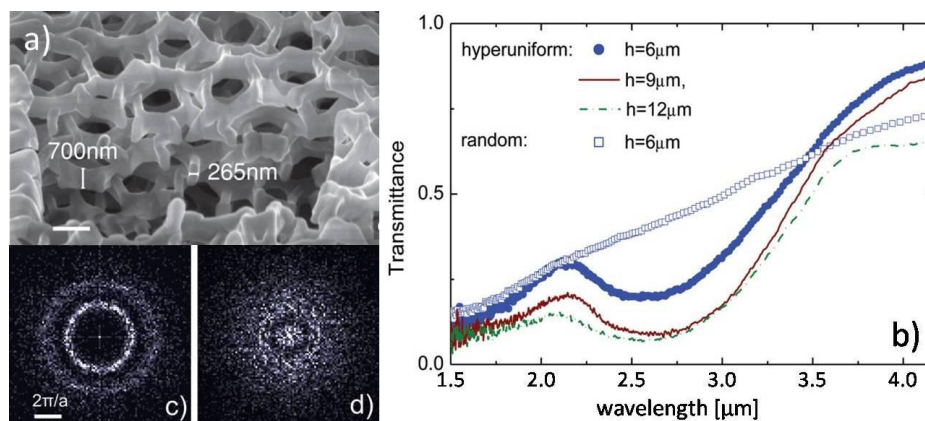
Metoda trójwymiarowej nanolitografii laserowej posiada pewne wady, które wpływają niekorzystnie na geometrię wytwarzanych nią mikrostruktur. Pierwsza z nich wiąże się z kształtem woksela litograficznego, o którym była mowa wcześniej. W związku z jego asymetrią linie równoległe do podłoża mają przekrój mocno wydłużonej elipsy, podczas gdy te prostopadłe do podłoża (pionowe, równoległe do wiązki lasera) są w przekroju koliste. Tak więc kształt poszczególnych dielektrycznych beleczek zależy od kąta, jaki tworzą one z podłożem. Drugi problem związany jest z procesem schnięcia struktur po płukaniu w rozpuszczalniku. Polimer schnąc kurczy się w sposób nierównomierny – fragmenty struktury przyczepione do podłoża pozostają na miejscu, podczas gdy miejsca położone wyżej ulegają znaczącemu skurczowi. Prowadzi to do zniekształcenia całej struktury. W pracy [O2], korzystając z obliczeń numerycznych opisanych powyżej, pokazałem, że wpływ tych niedoskonałości na rozpraszanie światła jest stosunkowo niewielki. W przypadku skurczu prowadzi to do przesunięcia maksimum dyfrakcyjnego o ok. 3,9% w kierunku wyższych wartości, co jest zgodne ze średnim skurczem struktury oszacowanym na podstawie pomiarów SEM na ok. 4%. Z kolei, aby zanalizować wpływ wydłużenia woksela litograficznego, obliczyłem $I(q)$ dla dwóch komputerowo wygenerowanych struktur: odpowiadającej wydłużonemu wokselowi (elipsoida o współczynniku aspektu 2,9, zgodnie z kształtem woksela w aparaturze DLW) oraz wokselowi sferycznemu. Stwierdziłem, że wydłużenie woksela prowadzi do niewielkiego obniżenia maksimum piku dyfrakcyjnego (o ok. 7%), poza tym kształt obrazu dyfrakcyjnego nie ulega zmianie. Na tej podstawie uznałem, że niedoskonałości procesu nanolitograficznego nie powinny uniemożliwić obserwacji pełnej przerwy fotonicznej w sieciach o wyższym współczynniku załamania i przystąpiłem do dalszych prac, mających na celu ich wytworzenie.

4.3.2.4. Sieci superjednorodne z przerwą fotoniczną

Kolejnym krokiem w kierunku wytworzenia izotropowego trójwymiarowego metamateriału z przerwą fotoniczną stało się zwiększenie współczynnika załamania dielektrycznych beleczek. Jak sugerują numeryczne obliczenia [Liew], otwarcie pełnej przerwy fotonicznej w trzech wymiarach wymaga współczynnika załamania o wartości $n > 3$, podczas gdy polimerowe fotorezysty, wykorzystywane w nanolitografii posiadają $n = 1,52$. Ponadto współczynnik wypełnienia struktury φ , czyli udział przestrzeni zajęty przez dielektryk, powinien wynosić ok. 0,15 – 0,4, co wskazuje ograniczenia na minimalną i maksymalną średnicę przekroju beleczek. Oba te warunki można spełnić pokrywając polimerowy szkielet dielektrykiem o wysokim współczynniku załamania, co udało się osiągnąć w pracy [O3]. Najpierw, bazując na superjednorodnym układzie punktów o rozmiarze charakterystycznym $a = 2 \mu\text{m}$, wytworzyliśmy na drodze laserowej nanolitografii sieć polimerową o współczynniku wypełnienia $\varphi = 0,15$. Następnie metodą nanoszenia warstwy atomowej (*Atomic Layer Deposition*, ALD) sieć wypełniono dwutlenkiem tytanu, który utworzył na każdej beleczce warstwę o grubości 8 nm. W kolejnym kroku w temperaturze 480°C wypalono sieć kompozytowa w celu pozbycia się materiału organicznego. Uzyskaliśmy w ten sposób sieć z prawie czystego TiO_2 , w której średnia grubość beleczek (średnia geometryczna, $\langle D \rangle = \sqrt{a \cdot b}$, gdzie a i b to dwukrotności długiej i krótkiej półosi woksela litograficznego) wyniosła 220 nm. Odpowiada to współczynnikowi wypełnienia zaledwie $\varphi = 0,04$. Zdziwiająca jest to, że sieć o tak niskiej gęstości wykazuje jednak wystarczającą stabilność mechaniczną, aby przetrwać dalsze etapy przetwarzania. W kolejnym kroku próbka została poddana infiltracji amorficznym krzemem w wysokotemperaturowym (480°C) procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej (*Chemical Vapor Deposition*, CVD). W efekcie uzyskaliśmy kompozytową replikę wyjściowej sieci polimerowej, zbudowaną z krzemu i dwutlenku tytanu. Zawartość tego ostatniego związku można oszacować na ok. 25% całej objętości dielektryka. Na podstawie wykonanych przeze mnie obliczeń numerycznych oraz pomiarów SEM i FIB-SEM (Rys. 7a) szacujemy współczynnik wypełnienia końcowej

struktury na $\varphi \approx 0,15$ przy średniej średnicy beleczki $\langle D \rangle = 418$ nm. Z kolei średni współczynnik załamania beleczek szacujemy na $n = 3,3$.

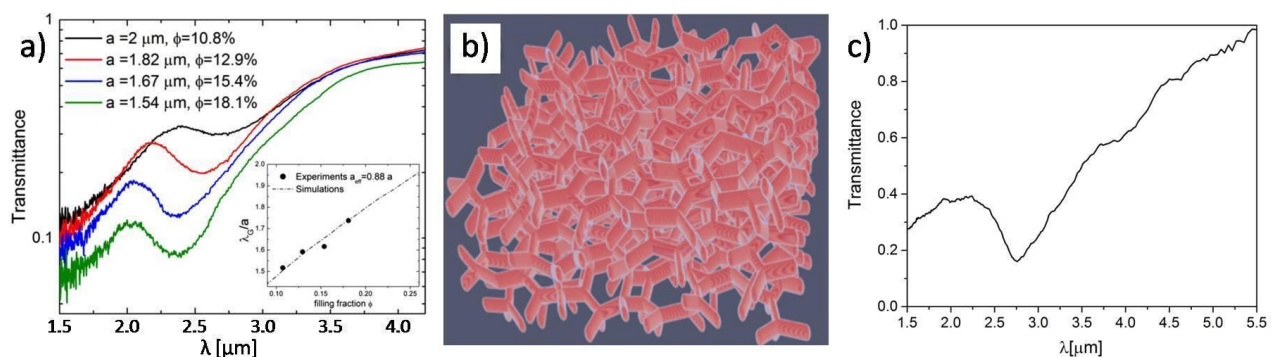
Aby ocenić właściwości optyczne sieci trójwymiarowych, wykonaliśmy pomiary spektrometryczne za pomocą spektrometru fourierowskiego w zakresie podczerwieni (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) połączonego z mikroskopem. W urządzeniu tym światło pada na próbkę poprzez soczewkę Cassegraina, przy czym z uwagi na budowę instrumentu kąty padania zawierają się między 10° a 30° od normalnej. Taka sama soczewka pełni rolę obiektywu. Tak więc w eksperymencie mierzymy pewien rozkład wektorów falowych. Nie ma to jednak znaczącego wpływu na mierzoną charakterystykę spektralną sieci z uwagi na jej izotropowość. Zmierzona transmitancja wykazuje wyraźne szerokie minimum o środku w $\lambda \approx 2,6 \mu\text{m}$ (Rys. 7b). Głębokość minimum wzrasta wraz ze wzrostem wysokości sieci z $6 \mu\text{m}$ do $9 \mu\text{m}$, natomiast dalsze zwiększenie tej wysokości prowadzi do obniżenia transmisji powyżej i poniżej minimum, co prawdopodobnie jest spowodowane akumulowaniem defektów w dużych strukturach w wieloetapowym procesie ich wytwarzania. Aby zyskać pewność, że zaobserwowane minimum jest skutkiem szczególnej geometrii sieci, a nie np. efektem absorpcji, wykonaliśmy szereg testów. Po pierwsze cały proces tworzenia sieci został powtórzony, począwszy od polimerowego wzorca, ale tym razem wyjściowy układ punktów nie miał superjednorodnych właściwości i był przypadkowy (jednak o tej samej gęstości liczbowej, tj. liczbie punktów na μm^3 , co układ superjednorodny). Porównanie wyliczonych przez mnie natężeń rozproszonego promieniowania $I(q)$ dla sieci superjednorodnej i przypadkowej przedstawiają odpowiednio Rys. 7c i 7d (przekrój przez $I(q)$ dla $q_z = 0$). Jak widać funkcje te są zupełnie różne, układ superjednorodny charakteryzuje pierścień wysokiego natężenia, który stanowi efekt porządku bliskiego zasięgu i izotropowości, zaś sieć przypadkowa jest pozbawiona takiego pierścienia. Po infiltracji TiO_2 i krzemem okazało się, że sieć przypadkowa nie posiada przerwy fotonicznej (Rys. 7b, puste kwadraty). W kolejnym doświadczeniu testowaliśmy wydłużanie procesu CVD, co skutkowało grubszą warstwą krzemu, większym współczynnikiem wypełnienia i w efekcie wyższym efektywnym współczynnikiem załamania całej sieci. Zgodnie z przewidywaniami prowadziło to do przesunięcia minimum w kierunku dłuższych fal (wyniki w pracy [O3]). Wskazuje to, że jego źródłem jest przerwa fotoniczna.



Rys. 7: a) Mikrofotografia FIB-SEM superjednorodnej sieci o wysokim współczynniku załamania światła (TiO_2/Si). b) Pomiary FTIR transmisji przez sieci superjedrodne o różnej wysokości oraz sieć powstałą na bazie przypadkowego układu punktów. Przekrój przez funkcję rozpraszania $I(q)$ dla $q_z = 0$ sieci c) superjednorodnej i d) przypadkowej.

Przedstawiony powyżej i opisany w publikacji [O3] sposób wytworzenia nieorganicznej repliki polimerowej sieci superjednorodnej ma pewną wadę – pod względem składu materiał, z którego zbudowane są beleczki sieci nie jest jednorodny, co wpływa między innymi na obniżenie jego

współczynnika załamania. Kolejna praca z przedstawionego tutaj cyklu **(0)** miała na celu wytworzenie czysto krzemowej repliki w nieco innym procesie. Dalsza stopniowa optymalizacja umożliwiła kolejną miniaturyzację, udało się wytworzyć polimerowe sieci o odległości charakterystycznej $a = 1,54 \mu\text{m}$, co stanowi 23-procentową poprawę w stosunku do poprzednio prezentowanych wyników. Opisany tutaj proces podwójnej inwersji zaproponowali Tétreault et al. [Tetr]. W przypadku naszych struktur najpierw całkowicie wypełnia się polimerową sieć tlenkiem cynku metodą ALD. Nadmiar ZnO powstający na powierzchni próbki trawi się następnie jonami argonu, po czym polimer ulega degradacji w temperaturze 500°C . W wyniku tego powstaje struktura odwrotna – powietrzna sieć w matrycy ZnO. Dalej strukturę wypełnia się amorficznym krzemem w wysokotemperaturowym (480°C) procesie CVD, a tlenek cynku rozpuszcza się rozcieńczonym (10%) kwasem solnym. Konieczne są jeszcze dwa procesy: należy po pierwsze wygrzać próbkę w temperaturze 600°C , co powoduje przejście amorficznego krzemu do postaci polikrystalicznej, a po drugie usunąć nadmiar krzemu z powierzchni próbki metodą trawienia plazmą Ar-SF₆. Pomiary metodą spektroskopii FTIR (Rys. 8a) wykazują wyraźnie minimum transmisji, które wynika z przerwy fotonicznej w układzie. Zmniejszenie rozmiarów charakterystycznych sieci (rozmiar charakterystyczny a odpowiada, jak wcześniej, średnicy kuli w układzie RCP, którego środki są stanowią podstawę przy generacji sieci) daje dwa efekty. Po pierwsze położenie przerwy fotonicznej powinno przesuwać się w kierunku krótszych fal. Po drugie zmniejszenie rozmiarów charakterystycznych przy jednoczesnym utrzymaniu stałej grubości beleczek prowadzi do powstania bardziej wypełnionej dielektrykiem sieci, o wyższym współczynniku φ . To z kolei oznacza przesunięcie przerwy fotonicznej w kierunku dłuższych fal z uwagi na wzrost efektywnego współczynnika załamania całej sieci. Okazuje się, że pierwszy efekt ma większe znaczenie i, jak widać na Rys. 8a, obserwujemy wypadkowe przesunięcie ku falom krótszym.



Rys. 8: a) Pomiary FTIR transmisji przez sieci superjednorodne o różnych odległościach charakterystycznych i różnym współczynniku wypełnienia. b) Komputerowy model sieci superjednorodnej, uwzględniający geometrię woksela litograficznego, wykorzystywany w symulacjach FDTD jej interakcji z padającą falą. c) Symulacja FDTD transmisji światła przez sieć superjednorodną. Parametry sieci: wsp. załamania 3,1; wysokość $h = 5,5 \mu\text{m}$; wsp. wypełnienia $\varphi = 0,13$.

W przypadku skomplikowanych struktur, o których mowa w niniejszym Autoreferacie, dobrą metodą analizy interakcji światła z badaną strukturą są obliczenia numeryczne. Jedną z częściej stosowanych technik jest metoda *Finite Difference Time Domain* (FDTD). Polega ona na rozwiązywaniu równań Maxwella w dziedzinie czasu na dyskretnej sieci w czasie i przestrzeni. Każdemu węzłowi owej sieci przypisuje się odpowiednią wartość przenikalności elektrycznej i podatności magnetycznej, a równania Maxwella dyskretyzuje się. Np. fragment prawa indukcji Faradaya (równanie na z-ową składową natężenia pola magnetycznego):

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = -\mu \frac{\partial H_z}{\partial t} \quad (5)$$

w formie dyskretnej przyjmuje postać:

$$\frac{E_y^n(i+1, j, k) - E_y^n(i, j, k)}{\Delta x} - \frac{E_x^n(i, j+1, k) - E_x^n(i, j, k)}{\Delta y} = -\mu \frac{H_z^{n+1/2}(i, j, k) - H_z^{n-1/2}(i, j, k)}{\Delta t} \quad (6)$$

gdzie i, j, k to indeksy węzłów odpowiadające kierunkom x, y i z , n numeruje chwile czasowe, Δx i Δy to odległości między punktami węzłowymi, a Δt – krok czasowy. Umożliwia to m.in. obserwację propagacji fali elektromagnetycznej przez analizowany obszar, a także obliczenie współczynników transmisji i odbicia, czy też analizę polaryzacji fali po przejściu przez obszar symulacyjny. Przykładowo: aby wyznaczyć transmisję światła przez pewien obiekt wytwarza się źródło światła, zwykle jest to pakiet falowy pokrywający pewien zakres częstotliwości Δf . Następnie korzystając z równań Maxwella w dyskretnej postaci obserwuje się propagację światła i wyznacza wektor Poyntinga \vec{S} na monitorze za obiektem. Całka z \vec{S} po powierzchni monitora jest równa mocy przechodzącej przez obiekt i po podzieleniu przez moc fali padającej (wyznaczoną analogicznie, ale dla pustego pudła symulacyjnego) daje współczynnik transmisji. Obliczenia prowadzone są w dziedzinie czasu, jednak w trakcie ich trwania akumuluje się transformatę Fouriera względem czasu pól \vec{E} i \vec{H} , np. dla pola elektrycznego:

$$\tilde{E}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_n e^{i\omega n \Delta t} E(n \Delta t) \Delta t \quad (7)$$

Umożliwia to policzenie wektora Poyntinga $\vec{S}(\omega) = \vec{E}(\omega) \times \vec{H}(\omega)$ w funkcji częstotliwości i co z tym związane wyznaczenie transmisji w pożądanym zakresie częstotliwości w trakcie pojedynczego uruchomienia symulacji.

W pracy **0** skorzystałem z oprogramowania MEEP [Osk], które stanowi zaawansowaną implementację metody FDTD. Wprowadziłem periodyczne warunków brzegowe, dodatkowo na brzegach pudła symulacyjnego w kierunku propagacji fali umieściłem materiał absorbujący falę (*perfectly matched layers*, PML) w celu wygaszenia promieniowania, które przeszło przez badaną strukturę. W komputerowym modelu sieci uwzględniłem wydłużenie wokselu litograficznego, aby symulowana struktura (Rys. 8b) jak najlepiej odzwierciedlała fizyczną sieć krzemową. Rozdzielczość przestrzenna i czas symulacji zostały w trakcie rygorystycznych testów tak dobrane, aby zapewnić zbieżność obliczeń przy możliwie najmniejszym użyciu zasobów. Z powodu złożoności obliczeniowej i dużego zapotrzebowania na pamięć oraz spodziewanego długiego czasu symulacji skorzystałem z równoległej implementacji MEEP, a obliczenia prowadziłem na superkomputerze (TeraACMIN, ACPMIN, AGH). Położenie przerwy fotonicznej w symulacjach zgadza się z eksperymentem dla nieco mniejszej długości charakterystycznej $a_{eff} = 0,88a$ (Rys. 8a, wstawka). To przesunięcie można wytłumaczyć skurczem sieci rzeczywistej, który mógł nastąpić na każdym etapie jej wytwarzania, począwszy od schnięcia matrycy polimerowej po kolejne etapy podwójnej inwersji. Kształt symulowanej krzywej transmisji (Rys. 8c, tutaj dla nieco mniejszego współczynnika załamania $n = 3,1$ niż spodziewana wartość dla krzemu $n = 3,4$) dla fal długich i w obszarze przerwy jest bardzo podobny do eksperymentalnej krzywej transmisji. Fakt, że zmierzona szerokość przerwy jest większa od symulowanej, oraz że krzywa eksperymentalna jest gładka od symulowanej, można wytłumaczyć niedoskonałościami krzemowej sieci powstałymi np. na skutek jej nierównomiernego skurczu, które prowadzą do rozmycia obszaru przerwy fotonicznej. Ponadto pewną rolę może tu odgrywać chropowatość powierzchni krzemu, która w symulacjach nie była brana pod uwagę. W zakresie krótkich fal (poniżej przerwy) zgodność między symulacjami a eksperymentem jest gorsza. To z kolei można złożyć na karb wspomnianej chropowatości

oraz faktu, że w eksperymencie mierzymy tylko światło wpadające w wąski stożek obiektywu mikroskopu, podczas gdy w symulacjach bierzemy pod uwagę całkowitą transmisję.

W tym miejscu chciałbym wspomnieć, że bardziej szczegółowe analizy transportu światła przez sieci superjednorodne były przedmiotem moich dalszych dociekań. Artykuł zawierający nowe wyniki jest już w znacznej części przygotowany (J. Haberko, L. S. Froufe-Pérez, F. Scheffold, *Renormalization of diffuse wave transport in three dimensional hyperuniform disordered photonic materials near the band edge*).

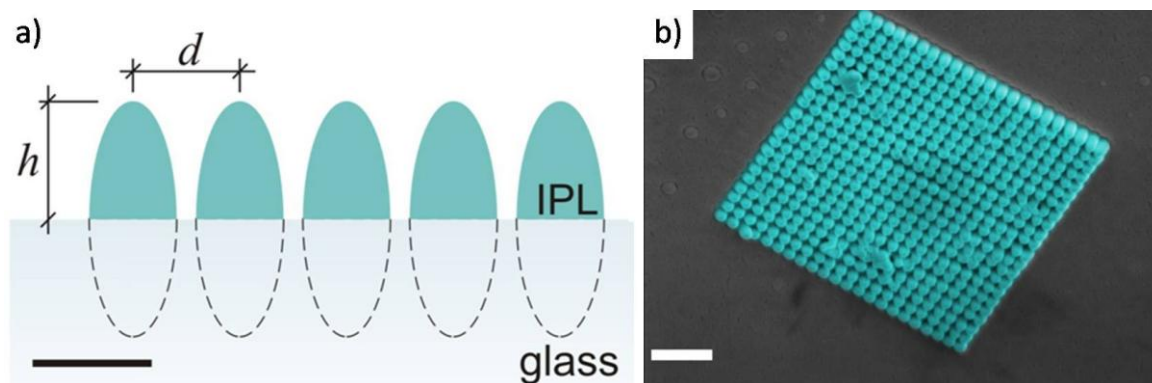
4.3.2.5. Superjednorodność w dwóch wymiarach

W pracy [O5] rozważaliśmy dwuwymiarowe układy superjednorodne dwóch rodzajów: i) uzyskane na zasadzie symulacji Monte Carlo gęstego przypadkowego upakowania sztywnych okręgów (*hard discs*, HD) oraz ii) poprzez symulacje dynamiki molekularnej z odpowiednio dobranym potencjałem. W tym drugim przypadku uzyskaliśmy układy wykazujące tzw. *stealthy hyperuniformity* (SHU, "niewykrywalne" układy superjednorodne). Właściwość ta polega na zerowaniu się czynnika strukturalnego $S(q)$ dla wektorów falowych krótszych od pewnej wartości granicznej q_0 , a nie tylko w granicy $q \rightarrow 0$, jak w przypadku "zwykłej" superjednorodności. Oba typy układów są ze sobą powiązane: o ile w przypadku SHU poniżej q_0 zeruje się czynnik strukturalny, o tyle w układach HD zerowaniu poniżej pewnej wartości granicznej podlega funkcja korelacji par $g(r)$, gdyż okręgi z definicji nie mogą na siebie zachodzić. Okazuje się, że mimo różnic oba układy punktów wykazują bardzo podobne właściwości, jeśli chodzi o przerwę fotoniczną, a w szczególności jej szerokość. Dodatkowym powodem zainteresowania układami superjednorodnymi bez porządku dalekiego zasięgu, oprócz izotropowych właściwości, jest potencjalna nieczułość ich właściwości optycznych na niedokładności, które wynikają z procesu wytwarzania. Aby zweryfikować tę hipotezę wprowadzaliśmy do symulowanych sieci defekty, polegające na przerywaniu losowo wybranych połączeń. Niestety, już ok. 2,5-procentowy udział defektów powoduje prawie dwukrotny spadek szerokości przerwy, zarówno w przypadku sieci otrzymanych z HD, jak i SHU. Mój udział w powstaniu tego artykułu polegał na tym, że dostarczyłem komplementarnych symulacji sieci trójwymiarowych, dzięki którym możliwa była analiza wyników, jak również na analizie danych będących podstawą tego artykułu. Swoją rolę w powstaniu tego artykułu oceniam na 10%. Wkłady wszystkich siedmiu współautorów, oszacowane przez profesora Franka Scheffolda, który zainicjował badania opisane w tym artykule i sprawował pieczę nad całością, wynoszą odpowiednio (kolejność autorów jak w p. 4.2) 30/20/10/10/10/10/10%. Własny udział w powstaniu tego artykułu na tle innych współautorów oceniam jako znaczący i jest on nieodłączną częścią prezentowanego tutaj osiągnięcia.

4.3.3. Struktury antyodbiciowe na końcu światłowodu

Gdy światło pada na ostrą granicę dwóch ośrodków, gwałtowna zmiana współczynnika załamania prowadzi do odbicia części fali. Współczynnik odbicia można obliczyć ze wzorów Fresnela i przykładowo dla światła niespolaryzowanego na granicy powietrze–szkło wynosi ok. 4%. W zastosowaniach naukowych i w optyce, której używamy na co dzień odbicia zwykle są niepożądane i próbujemy się ich pozbyć pokrywając powierzchnie elementów optycznych strukturami antyodbiciowymi. Dość wspomnieć warstwy antyrefleksyjne na soczewkach okularów, obiektywów mikroskopowych czy aparatów fotograficznych. Zwykle warstwy takie działają na zasadzie pokryć ćwierćfalowych, które prowadzą do destruktywnej interferencji fal o pożądanej długości. Taka warstwa działa idealnie tylko dla jednej długości fali. Aby uzyskać podobny efekt w pewnym obszarze częstotliwości (np. obejmującym

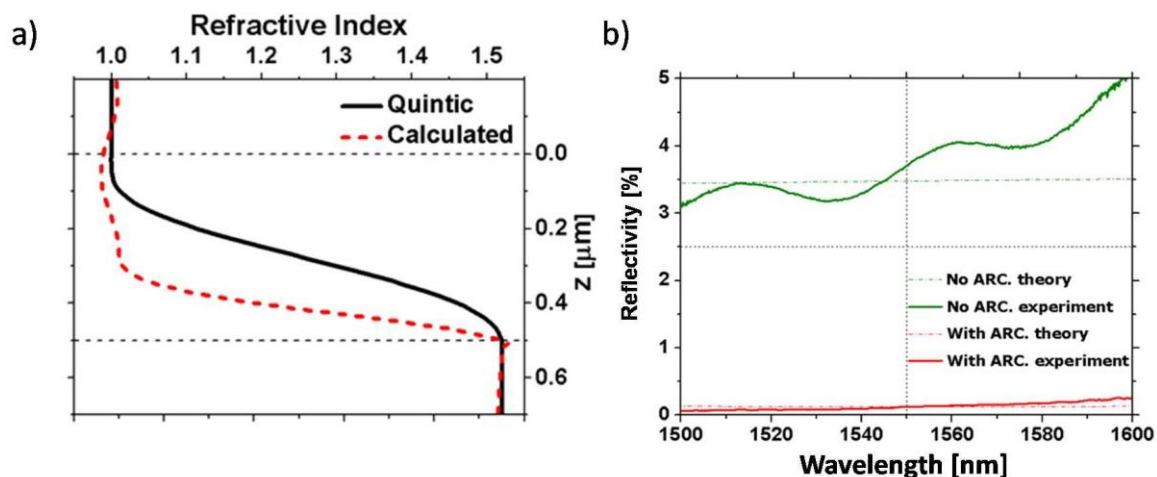
cały zakres widzialny) trzeba stosować kosztowne pokrycia wielowarstwowe. Alternatywnym podejściem jest modyfikacja profilu współczynnika załamania, jego rozmycie w stosunku do funkcji skokowej. Optymalną redukcję odbicia uzyskuje się dla profilu w postaci wielomianu piątego stopnia [Sou]. Tu z kolei pojawia się inny problem – liczba materiałów o różnych współczynnikach załamania jest ograniczona, w szczególności jeśli chodzi o n bliskie jedności.



Rys. 9: a) Schemat struktury antyodbiciowej na końcówce światłowodu. IPL – polimerowy fotorezyst b) Sztucznie pokolorowana mikrofotografia SEM struktury antyodbiciowej na czole światłowodu.

Zmianę efektywnego współczynnika załamania można także uzyskać modyfikując współczynnik wypełnienia dielektryka, a więc w ten sposób, że tworzy się na granicy ośrodków niewielkie struktury o rozmiarach charakterystycznych mniejszych od długości fali. Celem badań przedstawionych w publikacji [O6] było zredukowanie odbicia fali podczerwonej w pewnym zakresie długości scentrowanym na $\lambda = 1550$ nm (fala wykorzystywana w telekomunikacji) od końcówki światłowodu poprzez wytworzenie na niej macierzy małych elementów dielektrycznych czy też polimerowych wypustek (Rys. 9a) o zmiennym profilu. Tutaj wykorzystaliśmy technikę nanolitografii DLW, którą nanosiliśmy warstwę na końcówkę światłowodu. Odległość między wypustkami powinna być podfalowa, aby uniknąć dyfrakcji i w naszym przypadku wynosi ok. 370 nm. Jak wspominałem wyżej wksel litograficzny w tej metodzie ma kształt wydłużonej elipsoidy i taki też jest kształt polimerowych wypustek w warstwie antyrefleksyjnej. Są one umieszczone na sieci kwadratowej (Rys. 9b, pokolorowana mikrofotografia SEM). Dysponujemy dwoma parametrami optymalizacyjnymi: odległością najbliższych sąsiadów (d na Rys. 9a) i wysokością wypustki h . Pierwszą z tych wielkości można zmieniać odpowiednio programując stolik przesuwający próbkę. Z kolei zogniskowanie lasera pod powierzchnią szklanego podłoża spowoduje, że tylko część woksela zostanie spolimeryzowana, więc regulując położenie ogniska można zmieniać wysokość wypustek h .

Metoda FDTD umożliwiła mi tutaj obliczenie profilu efektywnego współczynnika załamania warstwy. W tym celu w pudle symulacyjnym umieściłem, oprócz modelu warstwy, źródło światła i monitorowałem fazę fali w funkcji odległości od szklanego podłoża (czyli od czoła światłowodu). To pozwoliło wyliczyć drogę optyczną, która po zróżniczkowaniu względem położenia daje poszukiwany profil współczynnika załamania. Wyniki symulacji dla zestawu optymalnych parametrów d , h przedstawia Rys. 9b (czerwona krzywa). Zafalowania wokół $n = 1$ są artefaktem obliczeniowym. Widać, że współczynnik załamania gładko zmienia się od wartości 1 (powietrze) do 1,5 (szkło). Krzywa ta nie jest dana wielomianem piątego stopnia, jednak mimo tego właściwości antyodbiciowe badanej warstwy są bardzo dobre. Pomiary wskazują, że dla $\lambda = 1550$ nm współczynnik odbicia spada do 0,12% i pozostaje poniżej 0,28% w zakresie 1500–1600 nm. Interesujące, że dzieje się tak pomimo defektów struktury widocznych na mikrofotografii z Rys. 9b.



Rys. 10: a) Profil efektywnego współczynnika załamania struktury antyodbiwczą w funkcji odległości od szklanego podłoża. Czarny - wielomian 5. stopnia, czerwony – wynik symulacji FDTD. b) Zmierzony i przewidywany współczynnik odbicia od czoła światłowodu bez (zielony) i z (czerwony) warstwą antyrefleksyjną.

4.3.4. Struktury typu "siatka na lustrze", wykazujące asymetryczną transmisję

4.3.4.1. Układy o właściwościach zależnych od polaryzacji

Asymetryczna transmisja to własność materiałów lub metamateriałów polegająca na przepuszczaniu światła padającego w jednym kierunku i jednocześnie odbijaniu promieniowania padającego w kierunku przeciwnym. W idealnej sytuacji taki układ przepuszczałby całe promieniowanie padające nań z jednej strony (np. od lewej do prawej), a całkowicie odbijałby fale padające z przeciwnego kierunku (od prawej do lewej). Prace, głównie teoretyczne, nad opracowaniem takiego materiału trwają już od pewnego czasu. Zaproponowano tutaj metamateriały zawierające podfalowe elementy metaliczne, jak np. rezonatory [Kang] lub warstwy [Li]. Badane są również układy dielektryczne, zawierające kryształ fotoniczny o złamanej symetrii [Mand]. Praca [O7], wchodząca w skład przedstawionego tutaj osiągnięcia, wykorzystuje pomysł zaproponowany w [Mand], konieczne jednak było pewne uproszczenie geometrii układu, aby umożliwić jego wytworzenie dostępnymi metodami. Pokazujemy tutaj, że wytworzenie metamateriału o znaczącej asymetrii w zakresie bliskiej podczerwieni jest możliwe i analizujemy krzywe transmisji.

Metamateriał opisany w omawianym artykule składa się z lustra braggowskiego oraz naniesionej na nie siatki dyfrakcyjnej w postaci równoległych linii (Rys. 11a) oddalonych od siebie o d . Lustro braggowskie to wielowarstwa zbudowana z naprzemiennie ułożonych warstw dielektryka o niskim (n_1) i wysokim (n_2) współczynniku załamania. Grubości warstw h_1 i h_2 są równe:

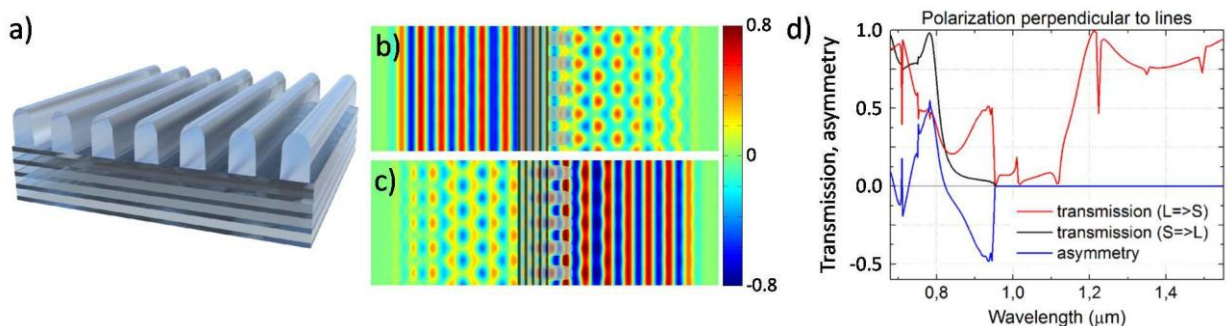
$$n_1 h_1 = n_2 h_2 = \lambda_o / 4 \quad (8)$$

Lustro takie jest jednowymiarowym kryształem fonicznym o przerwie fonicznej scentrowanej na długości fali λ_o dla światła padającego normalnie na jego powierzchnię. Szerokość przerwy na skali λ zależy od różnicy współczynników załamania n_1 i n_2 . Z kolei kształt krzywej transmisji w funkcji długości fali zależy od liczby warstw – im jest ich więcej, tym obszar niskiej transmisji ma ostrzejsze brzegi.

Jak pokażę poniżej, taki materiał istotnie wykazuje asymetryczną transmisję. Jej wystąpienie można jakościowo wytłumaczyć w następujący sposób. Rozpatrzmy falę płaską padającą normalnie od strony

lustra braggowskiego. Jeżeli długość fali λ przypada na obszar wysokiej transmisji lustra (poza przerwą foniczną, $\lambda \approx 0,8 \mu\text{m}$ na Rys. 11d), to prawie całe światło przez nie przejdzie. Następnie, jeśli fala jest krótsza niż odległość między liniami siatki ($\lambda < d$), to ulegnie ono dyfrakcji na równoległych liniach. Nie wpłynie to jednak na całkowitą transmisję metamateriału, która będzie wysoka. Jeśli natomiast fala o tej samej długości λ pada od strony przeciwnej, tj. najpierw natrafia na układ linii, to od razu ulega dyfrakcji, jeszcze przed lustrem braggowskim. Znacząca udział natężenia (dokładna wartość zależy od geometrii linii) zostanie skierowany w pierwszy i ewentualnie wyższe rzędy dyfrakcyjne i fala ta w efekcie przejdzie przez lustro braggowskie pod pewnym kątem, nie zaś normalnie, jak w przypadku poprzednim. Położenie przerwy fonicznej na skali długości fali dla tego innego kąta padania jest inne, może się więc zdarzyć, że fala zostanie odbita i nie przejdzie przez lustro. Spowoduje to efektywne obniżenie transmisji dla tego kierunku padania. Widać więc, że przy odpowiednio dobranych parametrach całkowita transmisja zależy od kierunku padania fali.

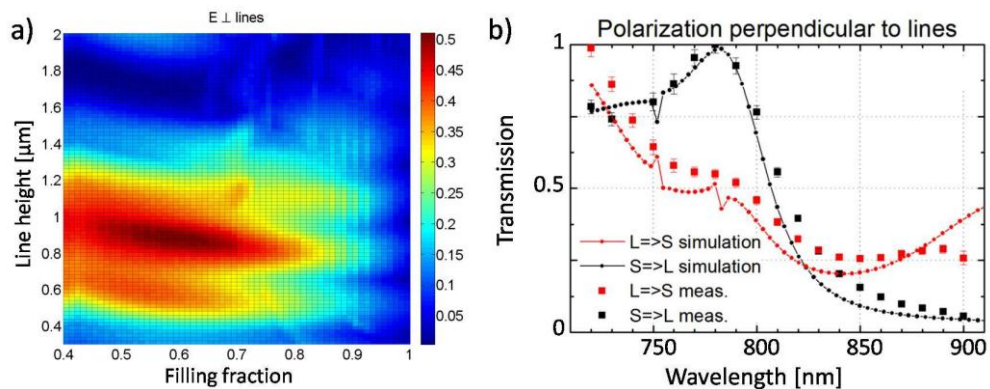
Wspomniana we wcześniejszych punktach metoda FDTD idealnie nadaje się do analizy takiego metamateriału. W ramach pracy [O7] przeprowadziłem symulacje propagacji światła przez tę strukturę w funkcji jej parametrów: liczby warstw w lustrze, współczynników załamania, geometrii siatki dyfrakcyjnej (grubości, wysokości i odległości linii oraz "współczynnika wypełnienia" siatki, tj. stosunku szerokości linii do odległości między sąsiednimi liniami). Symulacje prowadziłem w dwóch wymiarach, z uwagi na dyskretną symetrię translacyjną układu w kierunku prostopadłym od linii skorzystałem z okresowych warunków brzegowych, ponadto w pudle symulacyjnym znalazł się materiał absorbujący (PML) falę odbitą od struktury. Rys. 11b-c przedstawiają natężenie pola elektrycznego w pewnej chwili po uruchomieniu źródła dla fali o dł. $\lambda = 0,8 \mu\text{m}$ spolaryzowanej prostopadłe do linii siatki i padającej na strukturę od strony lustra (b) i od strony linii (c). Odległość między liniami siatki dyfrakcyjnej wynosi tutaj $0,951 \mu\text{m}$. Wyraźnie widoczne są efekty dyfrakcyjne po przejściu przez siatkę. Ponadto natężenie pola przechodzącego jest wyższe w przypadku padania od strony lustra. Rys. 11d prezentuje transmisję w obu kierunkach oraz jej asymetrię, rozumianą jako różnicę transmisji pomiędzy dwoma kierunkami propagacji, w funkcji długości fali. Asymetria znika dla $\lambda > 0,951 \mu\text{m}$, gdyż dla takich fal możliwa jest oczywiście tylko propagacja w rząd zerowy, a więc idea metamateriału przestaje w tych warunkach funkcjonować. Dla fal krótszych widoczna jest wyraźna asymetria – o ile fala padająca od strony lustra braggowskiego ($stack \rightarrow lines$, $T_{S \rightarrow L}$, czarny) oddziałuje ze strukturą prawie jak z samym lustrem braggowskim, o tyle krzywa transmisji dla przeciwnego kierunku propagacji ($T_{L \rightarrow S}$, czerwony) jest znacząco różna. Asymetria ($T_{S \rightarrow L} - T_{L \rightarrow S}$) osiąga maksimum dla $\lambda = 0,8 \mu\text{m}$ i przyjmuje wartości zarówno dodatnie, jak i ujemne. Symulacje wskazują więc, że zaprojektowany układ spełnia swoje założenia.



Rys. 11: a) Model struktury dielektrycznej typu siatka na lustrze braggowskim. Natężenie pola elektrycznego (skala barwna w jedn. umownych) dla fali o długości $\lambda = 0,8 \mu\text{m}$ i polaryzacji prostopadłej do linii siatki dyfrakcyjnej przy oświetleniu od strony b) lustra braggowskiego i c) od strony linii siatki. d) Wynik symulacji FDTD transmisji przy padaniu od strony lustra ($S \rightarrow L$, czarny), od strony linii ($L \rightarrow S$, czerwony) i asymetria (różnica dwóch poprzednich wielkości, niebieski).

W pracy [07] symulacje transmisji światła metodą FDTD posłużyły mi również do optymalizacji parametrów struktury pod kątem uzyskania jak najwyższej asymetrii transmisji. Przy ustalonej odległości linii wykonałem mapowanie przestrzeni parametrów (współczynnika wypełnienia f i wysokości linii h , Rys. 12a). Najwyższa asymetria występuje w okolicach $h = 0,9 \mu\text{m}$ i $f = 0,9$. Taka mapa wskazuje również jak czuła jest struktura na ewentualne niedokładności procesu wytwarzania. Kluczowym parametrem wydaje się wysokości linii, natomiast jej szerokość jest mniej istotna (szeroki poziomy pas wysokiej asymetrii na Rys. 12a).

Opisywaną tutaj strukturę udało się wytworzyć korzystając z kombinacji dwóch metod. Lustro braggowskie zostało wykonane metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej za pomocą wiązki elektronów (*electron beam deposition*) i zbudowane jest z warstw Nb_2O_5 i SiO_2 . Z kolei siatkę dyfrakcyjną wytworzyliśmy na tak przygotowanym podłożu metodą DLW. Pomiary transmisji światła przez strukturę wykazują bardzo dobrą zgodność jakościową i ilościową z symulacjami komputerowymi dla polaryzacji światła prostopadłej do linii (Rys. 12b), natomiast w przypadku polaryzacji równoległej zgodność jest dobra.

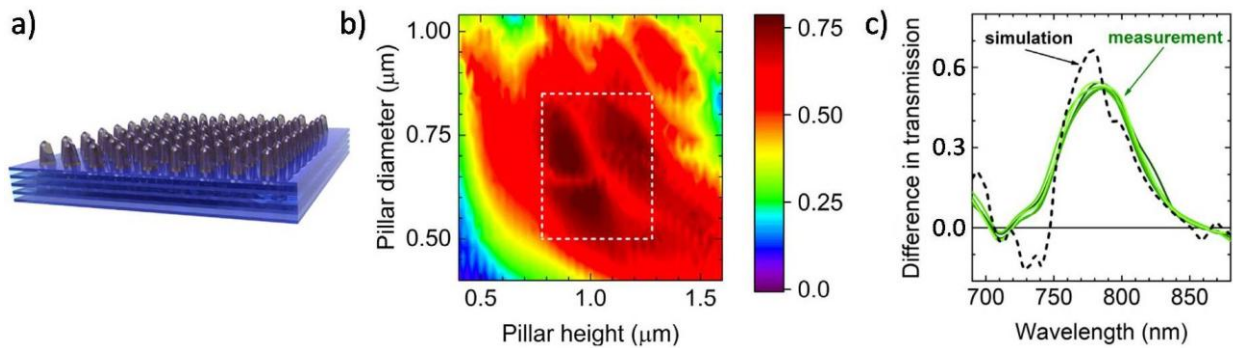


Rys. 12: Mapa maksymalnej asymetrii transmisji w funkcji parametrów geometrycznych metamateriału – współczynnika wypełnienia i wysokości linii. b) Porównanie symulowanej (małe symbole) i zmierzonej (duże symbole) transmisji dla fali padającej od strony siatki dyfrakcyjnej (L->S, czerwony) i od strony lustra braggowskiego (S->L, czarny).

4.3.4.2. Asymetryczna transmisja niezależna od polaryzacji

Właściwości optyczne opisanego powyżej metamateriału, a w szczególności krzywe transmisji, zależą od polaryzacji padającego nań światła. W artykule [07] zaprezentowane są także wyniki dla polaryzacji równoległej do linii siatki. Naturalną konsekwencją tych prac była próba zaprojektowania układu o asymetrycznej transmisji, którego działanie byłoby niezależne od polaryzacji. Wyniki tych badań opisuje artykuł 0. Nowy metamateriał, podobnie jak poprzedni, jest zbudowany z lustra braggowskiego, na którym znajduje się siatka dyfrakcyjna wytworzona metodą DLW. Tym razem jednak siatka posiada symetrię 4-krotną i składa się z polimerowych kolumn, umieszczonych na sieci kwadratowej (Rys. 13a). Dla tego metamateriału przeprowadziłem serię symulacji FDTD w trzech wymiarach. Wykorzystałem okresowe warunki brzegowe, a materiał absorbujący promieniowanie (PML) umieszczony na obu końcach pudła symulacyjnego w kierunku propagacji był odpowiedzialny za wygaszenie fali odbitej i przechodzącej przez strukturę. Symulacje uwzględniały kształt kolumn, możliwy do uzyskania na drodze nanolitografii, a w szczególności zaokrąglenie brzegów wynikające z elipsoidalnego kształtu woksela. Dzięki symulacjom udało się zidentyfikować obszar wysokiej asymetrii w przestrzeni parametrów geometrycznych (Rys. 13b), dla wysokości kolumn ok. $1 \mu\text{m}$ i średnicy ok. $0,5\text{--}0,8 \mu\text{m}$. Te wartości parametrów zostały wykorzystane do wytworzenia metamateriału. Pomiary

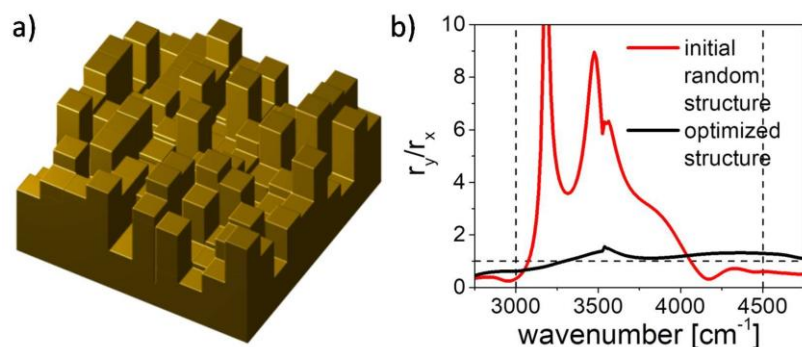
optyczne wykazują bardzo dobrą zgodność eksperymentu z symulacjami. (Rys. 13c). Zmierzona asymetria jest nieco niższa, niż przewidziana na drodze symulacji, co może być związane z pewnymi niedoskonałościami w procesie wytwarzania. Tym niemniej udało się uzyskać asymetrię osiągającą ponad 0,5. Aby udowodnić, że omawiany materiał ma istotnie właściwości niezależne od polaryzacji, zmierzaliśmy serię krzywych transmisji, zmieniając kąt płaszczyzny polaryzacji w stosunku do brzegu kwadratowego obszaru, na którym znajdują się kolumny. Odpowiadają temu krzywe w różnym odcieniu koloru zielonego na Rys. 13c. Zgodnie z oczekiwaniami asymetria pozostaje praktycznie niezależna od kąta polaryzacji.



Rys. 13: Model struktury typu "siatka na lustrze" o asymetrycznej transmisji niezależnej od kierunku polaryzacji. b) Optymalizacja parametrów geometrycznych siatki. Mapa maksimum asymetrii w funkcji wysokości kolumn i ich średnicy. c) Różnica w transmisji dla dwóch kierunków propagacji – wynik symulacji (czarna linia przerywana) i eksperymentów (kolory zielone od ciemnego do jasnego odpowiadają polaryzacji skierowanej pod kątem 0° , 15° , 30° , 45° , 90° w stosunku do brzegu struktury z a)).

4.3.5. Macierze metalicznych pikseli, działające jak płytki falowe

Ostatni artykuł, wchodzący w skład opisywanego osiągnięcia ([O9]) dotyczy metamateriałów metalicznych, które mogłyby działać jak płytki falowe, ale w pewnym zakresie długości fali, a nie tylko dla jednej długości. Projekt takiego urządzenia przedstawia Rys. 14a – składa się ono z macierzy 10×10 złotych prostopadłościów (pikseli) o podstawie $0,4 \times 0,4 \mu\text{m}^2$ i wysokości, mogącej przyjmować dyskretne wartości z przedziału od 0 do $1,5 \mu\text{m}$. Zaprojektowałem prosty stochastyczny algorytm poszukujący takiego układu wysokości pikseli, aby metamateriał działał jak pół- lub ćwierćfalówka. Inicjalizuję obliczenia losową macierzą pikseli i metodą FDTD symuluję jego oddziaływanie z falą spolaryzowaną liniowo. Następnie obliczam współczynnik jakości F , mówiący o tym jak dobrze dany metamateriał realizuje swoje zadanie (biorąc pod uwagę stosunek amplitud r_y/r_x wzajemnie prostopadłych składowych fali odbitej oraz ich względne przesunięcie fazowe). Następnie losowo zmieniam wysokość niektórych pikseli i ponownie obliczam F (na podstawie kolejnej symulacji FDTD). Jeśli zmiana wysokości pikseli doprowadziła do polepszenia działania urządzenia, to ją zachowuję, w przeciwnym wypadku powracam do poprzedniej konfiguracji. Symulacje prowadzę do momentu, gdy charakterystyka urządzenia staje się satysfakcjonująca. Aby zwiększyć obszar poszukiwań obliczenia prowadzę równoległe, rozpoczynając od wielu różnych losowych konfiguracji.



Rys. 14: a) Model metalicznej macierzy metalicznych pikseli. b) Stosunek amplitud fal o prostopadłych polaryzacjach po odbiciu od metamateriału – wynik symulacji FDTD.

W wyniku działania algorytmu udało mi się znaleźć takie konfiguracje, dla których stosunek amplitudy fal o wzajemnie prostopadłych polaryzacjach jest bliski jedności w szerokim zakresie liczb falowych (3000 cm^{-1} – 4500 cm^{-1} , co odpowiada $\lambda = 2,2$ – $3,3 \text{ }\mu\text{m}$ w próżni), a ich wzajemne przesunięcie fazowe wynosi π (półfalówka) lub $\pm \pi/2$ (ćwierćfalówka). Opisaną tutaj metodę projektowania metamateriałów można łatwo rozszerzyć na urządzenia modyfikujące polaryzację w inny bardziej złożony sposób. Wystarczy w tym celu odpowiednio dobrać funkcję F , definiującą jakość danej struktury.

4.3.6. Podsumowanie

Metamateriały optyczne to fascynujący obszar fizyki. Dzięki postępom w technikach wytwarzania miniaturowych obiektów, takich jak metody litograficzne (ze szczególnym uwzględnieniem trójwymiarowej nanolitografii laserowej) czy też techniki oparte na wytrawianiu wiązką jonów (FIB), możliwe jest obecnie konstruowanie trójwymiarowych struktur o znacznym stopniu komplikacji. Pozwala to na wytworzenie materiałów o ciekawych, niespotykanych dotąd właściwościach optycznych.

W niniejszym Autoreferacie przedstawiłem moje prace dotyczące kilku różnych układów tego rodzaju, a więc i) nieperiodycznych sieci z porządkiem bliskiego zasięgu, posiadających przerwę fotoniczną, ii) powłok antyrefleksyjnych dla światłowodów, iii) układów wykazujących asymetryczną transmisję oraz iv) metalowych płytek falowych. We wszystkich przypadkach wniosłem znaczący wkład w projektowanie, powstanie i charakteryzację tych układów. Udało mi się po raz pierwszy uzyskać trójwymiarowe polimerowe sieci o geometrii umożliwiającej powstanie przerwy fotonicznej i o rozmiarach charakterystycznych w zakresie pojedynczym mikrometrów, czego dowodzą badania wykonane z wykorzystaniem wielu technik eksperymentalnych (SEM, FIB-SEM, mikroskopia konfokalna, dyfrakcja światła) – prace [O1], [O2]. Wniosłem też znaczący wkład w uzyskanie sieci o wysokim współczynniku załamania, posiadających przerwę fotoniczną (prace [O3], O). W projektowaniu zaawansowanych metamateriałów istotną rolę odgrywają symulacje komputerowe, umożliwiając bowiem przewidzenie właściwości układu w funkcji jego parametrów geometrycznych i innych charakterystyk. Szczególnie dobrze sprawdza się tutaj metoda FDTD, z której intensywnie korzystałem przygotowując artykuły będące podstawą niniejszego wniosku. Obliczenia te wykorzystałem w artykule O, w którym dały punkt odniesienia do wyników eksperymentalnych. Ponadto przyczyniły się do powstania artykułu [O5], opisującego dwuwymiarowe sieci superjednorodne. Z kolei w pracach [O6]–O moje symulacje komputerowe umożliwiły zaprojektowanie i optymalizację metamateriałów, natomiast czysto teoretyczny artykuł [O9] w pełni opiera się na symulacjach oraz moim autorskim algorytmie optymalizacyjnym.

4.3.7. Literatura

- [Cai] W. Cai, V. Shalaev *Optical metamaterials. Fundamentals and applications*, Springer, 2010
- [Yabl] E. Yablonovitch, *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*, Phys Rev Lett 58 (1987) 2059–2062
- [John] S. John, *Localization of photons in certain disordered dielectric superlattices*, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 2486–2489
- [Flor1] M. Florescu, S. Torquato, P. J. Steinhardt, *Complete band gaps in two-dimensional photonic quasicrystals*, Phys. Rev. B 80 (2009) 155112
- [Flor2] M. Florescu, S. Torquato, P. J. Steinhardt, *Designer disordered materials with large, complete photonic band gaps*, Proc. Natl. Acad. Sci. 106 (2009) 20658-20663
- [Liew] S. F. Liew, J.-K. Yang, H. Noh, C. F. Schreck, E. R. Dufresne, C. S. O'Hern, H. Cao, *Photonic band gaps in three-dimensional network structures with short-range order*, Phys. Rev. A. 84 (2011) 063818
- [Man] W. N. Man, M. Florescu, K. Matsuyama, P. Yadak, G. Nahal, S. Hashemizad, E. Williamson, P. Steinhardt, S. Torquato, P. Chaikin, Opt. Express 21 (2013) 19972
- [Tetr] N. Tétreault, G. von Freymann, M. Deubel, M. Hermatschweiler, F. Perez-Willard, S. John, M. Wegener, G. A. Ozin, Adv. Mater. 18 (2006) 457
- [Osk] A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, *MEEP: a flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method*, Comput. Phys. Commun. 181 (2010) 687
- [Sou] W. H. Southwell, *Gradient-index antireflection coatings*, Opt. Lett. 8 (1983) 584
- [Kang] M. Kang, J. Chen, H. X. Cui, Y. Li, H. T. Wang, *Asymmetric transmission for linearly polarized electromagnetic radiation*, Opt. Express 19 (2011) 8347
- [Li] Z. Li, M. Mutlu, E. Ozbay, *Highly asymmetric transmission of linearly polarized waves realized with a multilayered structure including chiral metamaterials*, J. Phys. D 47 (2014) 075107
- [Mand] A. Mandatori, M. Bertolotti, C. Sibilia, *Asymmetric transmission of some two-dimensional photonic crystals*, J. Opt. Soc. Am. B 24 (2007) 685

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

Publikacje, o których mowa w tej części ([D1]–[D18]) wymienione są w punktach II.A i II.C Wykazu dorobku oraz w punkcie 6. niniejszego dokumentu.

5.1. Jeszcze o metamateriałach optycznych

W pracy [D17] udało nam się stworzyć metamateriał efektywnie działający jak płytką ćwierćfalowa w zakresie liczb falowych 1100 cm^{-1} – 1200 cm^{-1} . Projekt tego metamateriału jest inny niż przedstawionego w artykule [O9]. Opiera się na periodycznym układzie skręconych pasm, wykonanych z metalu. Pasma zbudowane są z równoległych do podłoża beleczek. Wykonane przeze mnie symulacje oddziaływania światła z tym metamateriałem pokazują, że istotnie w pewnym zakresie długości fali eliptyczność fali odbitej od struktury pozostaje stała. Ponadto moje symulacje wykazały, że działanie

metamateriału bardzo silnie zależy od wysokości pasm – już obniżenie pasm o 1 μm diametralnie zmienia parametry odbitej fali. W ramach niniejszej pracy wytworzyliśmy opisywaną tutaj strukturę metodą nanolitografii laserowej, polimerowe wzorce zostały następnie pokryte warstwą złota w napyłarce próżniowej. Wyniki pomiarów są w jakościowej zgodności z symulacjami, pewne ilościowe rozbieżności można tłumaczyć wspomnianą czułością na wysokość – parametr, który trudno jest dokładnie kontrolować w metodzie nanolitografii laserowej.

5.2. Cienkie warstwy kompozytów polimerowych

W niniejszym wniosku za najważniejsze osiągnięcie naukowe uznałem zespół artykułów z zakresu fotoniki. Muszę jednak podkreślić, iż moje zainteresowania naukowe, a także część dorobku naukowego obejmują również fizykę cienkich warstw polimerowych, a ogólniej organicznych, zwłaszcza pod kątem ich zastosowań w organicznej elektronice.

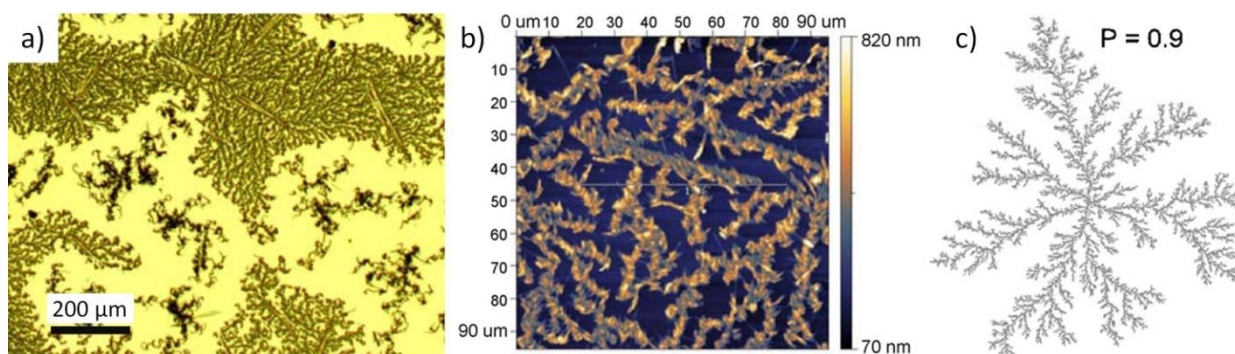
Działalność naukowa rozpocząłem badaniami nad polimerami skoniugowanymi. Pracę magisterską napisałem na temat separacji faz w cienkich (~ 100 nm) warstwach kompozytów polimerowych. Z tym tematem wiązały się pierwsze opublikowane artykuły. Gwałtowny wzrost zainteresowania polimerami przewodzącymi prąd elektryczny rozpoczął się w latach 70-tych XX w. z chwilą odkrycia znaczącego przewodnictwa w domieszkowanym poliacetylenie. Od tego czasu poznano też wiele innych przewodzących polimerów i grup polimerów, jak choćby poli(3-alkilotiofeny) (P3AT) i domieszkowana polianilina (PANI). Ich metaliczny lub półprzewodnikowy charakter przewodnictwa dają nadzieję na różnorodne zastosowanie m.in. w plastikowej elektronice, ogniwach fotowoltaicznych, katalizie czy powłokach antykorozyjnych. Niestety, interesujące właściwości elektryczne wiążą się z tym, że polimery te często wykazują gorszą charakterystykę mechaniczną niż polimery klasyczne. Ma to związek z układem skoniugowanych wiązań π w makrocząsteczce, który umożliwia delokalizację ładunku wzdłuż łańcucha. Efektem ubocznym jest tutaj jednak usztywnienie makrocząsteczki i jej częściowe rozprostowanie, co ujemnie wpływa na elastyczność łańcucha. Jedną z metod poprawy właściwości mechanicznych polega na tworzeniu kompozytu polimeru skoniugowanego z „klasycznym”, tj nieskoniugowanym. Często zdarza się jednak, że odległość w przestrzeni parametrów rozpuszczalności Hansena takich dwóch związków jest duża, a to prowadzi do separacji faz. Taki efekt może nie być pożądany w sytuacji, gdy celem preparatyki jest uzyskanie jednorodnych warstw polimerowych, które mogłyby pełnić funkcję aktywnych warstw organicznych urządzeń elektronicznych. Z tego względu w takich układach istotne jest badanie zjawiska separacji faz.

W pracy doktorskiej zająłem się cienkimi warstwami kompozytów polianiliny domieszkowanej różnymi kwasami organicznymi (m.in. kamforosulfonowym, CSA i dodecylobenzenosulfonowym, DBSA). W pracach [D1] i [D2], opublikowanych jeszcze przed uzyskaniem stopnia doktora, badałem cienkie warstwy mieszanin domieszkowanej polianiliny i polistyrenu, wytwarzanych metodą wylewania z roztworu na wirujące podłoże (*spin-coating*). Badałem to, w jaki sposób wilgotność atmosfery, w której powstają próbki, a także inne parametry (masa cząsteczkowa PANI, proporcje mieszaniny) wpływają na ten proces. Okazuje się, że wilgotność w diametralny sposób zmienia morfologię cienkiej warstwy polimerowej. Wykonane pomiary spektrometrii mas jonów wtórnych (*secondary ion mass spectrometry, SIMS*) pokazały, że w warstwach uzyskiwanych w suchej atmosferze tworzy się obszar o wysokim stężeniu polianiliny w pobliżu podłoża, natomiast prowadzenie preparatyki w wilgotnej atmosferze skutkuje warstwami o bardziej równomiernym rozkładzie polimerów w funkcji głębokości. Z kolei wilgotna atmosfera sprzyja migracji domieszki (w tym przypadku kwasu CSA) w kierunku swobodnej powierzchni próbki.

Zajmowałem się również strukturami dendrytycznymi w pewnych warunkach powstającymi w warstwach polimerowych, starałem się określić skład dendrytów i mechanizmy ich powstawania. Podjąłem też próby ukierunkowania procesu separacji faz tak, aby w łatwy sposób (w jednym kroku – procesie *spin-coatingu*) można było wytworzyć pożądane struktury polimerowe na podłożu. Aby uzyskać ten efekt modyfikowałem podłoże nakładając na nie hydrofilowe lub hydrofobowe monowarstwy samoorganizujące (*self-assembled monolayers, SAM*). W pracy [D3] udało mi się w ten sposób wytworzyć dwa rodzaje obszarów: o wysokim stężeniu PANI w pobliżu podłoża oraz o jednorodnym stężeniu tego polimeru w całej grubości cienkiej warstwy. Obszary te naśladują wzór modyfikacji podłoża warstwą SAM, co potwierdziłem metodami mikroskopii optycznej, mikroskopii sił atomowych oraz spektrometrii mas jonów wtórnych. Badałem również przewodnictwo elektryczne cienkich warstw polimerowych (praca [D4]).

Chemiczne modyfikacje podłoża, polegające na deponowaniu warstw samoorganizujących w celu ukierunkowania procesu separacji faz były również tematem trzech innych prac (opublikowanych już po doktoracie), których jestem współautorem ([D5], [D6], [D18]).

Temat wspomnianych wcześniej struktur dendrytycznych wydał mi się na tyle interesujący, że postanowiłem zająć się nim dogłębniej. W pracy [D7] zbadałem dendryty powstające w cienkich warstwach kompozytów zawierających PANI oraz jej oligomeryczny odpowiednik (Rys. 14a), jak również polimery konwencjonalne (polistyren, PS oraz poli(metakrylan metylu), PMMA). Okazało się, iż w przypadku warstw zawierających PANI dendryty zbudowane są z agregatów PS lub PMMA. Morfologia warstw jest tutaj w ogóle bardzo ciekawa i złożona – dendryty otoczone są porowatą warstwą polimeru konwencjonalnego, a dno porów jest wypełnione polianiliną. Z kolei w przypadku, gdy miejsce PANI zajmuje oligomer, dendryty są najprawdopodobniej jego krystalitami. W analizie danych eksperymentalnych pomocne przydały się tutaj wyniki symulacji komputerowych agregacji ograniczonej dyfuzją (*diffusion-limited aggregation, DLA*, Rys. 14c).



Rys. 14: a) Mikrofotografia optyczna dendrytów powstających w cienkiej warstwie kompozytu, składającego się z oligomerycznego odpowiednika PANI i polistyrenu. b) Topografia dendrytów mierzona mikroskopem sił atomowych c) Wynik symulacji komputerowych metodą agregacji ograniczonej dyfuzją (*diffusion-limited aggregation, DLA*).

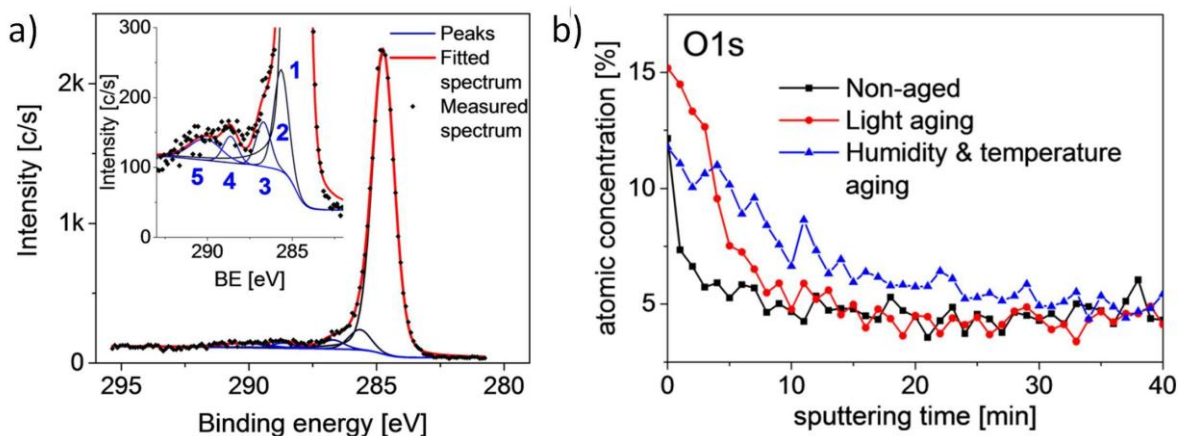
Generalną cechą cienkowarstwowych kompozytów polianiliny jest powstawanie interesujących struktur morfologicznych. Jest tak też w przypadku PANI domieszkowanej kwasem dodecylobenzenosulfonowym (DBSA). W pracy [D10] pokazałem, że w tym przypadku największy wpływ na powstające struktury morfologiczne ma właśnie domieszka, która z uwagi na swój amfifilowy charakter prowadzi do tworzenia domen PANI, widocznych na powierzchni próbki.

5.3. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X w badaniach materiałów organicznych

Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (*X-ray photoemission photoelectron spectroscopy*, XPS) jest ważną techniką badawczą w obszarze cienkich warstw organicznych. Korzystając z tej metody można dokładnie określać skład powierzchni badanego materiału w sposób zarówno jakościowy, jak i ilościowy. Co więcej wysokorozdzielcze odmiany tej techniki umożliwiają identyfikację poszczególnych stanów chemicznych, w jakich znajdują się atomy wchodzące w skład próbek. W moim dotychczasowym dorobku znajduje się wiele prac poświęconych tej metodzie, są to artykuły: [D8], [D12]–[D14] i [D16]. XPS nie ogranicza się tylko do badań powierzchniowych, jakkolwiek głębokość próbki, z której uzyskujemy informację w tej technice badawczej jest niewielka i zwykle wynosi zaledwie ok. 5 nm. Rozpylanie jonowe umożliwia wgląd pod powierzchnię badanego materiału. Tradycyjne podejście do takich badań polega na cyklicznym wykonywaniu pomiaru XPS, a następnie wytrawianiu pewnej warstwy powierzchni próbki wiązką monoatomowych jonów o energii rzędu dziesiątek keV. W ten sposób co do zasady można zaobserwować zmiany składu i stanów chemicznych w próbce w funkcji głębokości. O ile takie podejście dobrze sprawdza się w przypadku nieorganicznych ciał stałych, o tyle próbki organiczne (w tym polimery) ulegają znaczącej destrukcji pod wpływem wiązki jonowej. Ponadto następuje intensywne mieszanie balistyczne atomów w próbce, które zmienia skład badanej warstwy. Tych problemów można uniknąć stosując wiązki dużych (rzędu 2500 atomów) zjonizowanych klastrów np. gazów szlachetnych (*gas cluster ion beam*, GCIB). Duży obiekt deponuje swoją energię kinetyczną blisko powierzchni próbki nie niszcząc jej głębszych obszarów. W efekcie widmo XPS zmierzone na tak wytrawionej powierzchni nie jest zaburzone przez wspomniane wyżej efekty i obrazuje rzeczywisty skład materiału. Tak więc spektroskopia XPS w połączeniu z trawieniem jonowym GCIB jest idealną metodą profilowania głębokościowego składu chemicznego warstw organicznych.

W pracy [D13] wykorzystałem metodę XPS w połączeniu z profilowaniem GCIB, aby przeanalizować mechanizmy zachodzące w aktywnych warstwach fotodetektorów w trakcie symulowanego starzenia. Jedną z ułomności organicznej elektroniki jest podatność tych materiałów na wilgotność, podwyższoną temperaturą, tlen i promieniowanie słoneczne. Badania starzeniowe są zatem bardzo istotne, gdyż pokazują czy dany materiał ma szansę na praktyczne zastosowania, czy też będzie ulegał destrukcji na skutek użytkowania w normalnych warunkach. W pracy, której podsumowaniem jest artykuł [D13] badałem cienkie warstwy (~250 nm) mieszanin PCBM (pochodnej fullereny C₆₀, wykorzystywanej często jako akceptor elektronów w organicznych ogniwach fotowoltaicznych) i polimeru PBDTTT-C (donor elektronów, również stosowany w organicznych ogniwach słonecznych), zdeponowanych na przezroczystej elektrodzie z tlenku cyny i indu (ITO). Widmo XPS węgla (C1s) w tym układzie jest dosyć skomplikowane (Rys. 15a) i można je rozłożyć na pięć pików, z których każdy daje się przypisać atomom węgla o określonej koordynacji. Na przykład pik 1 ma swoje źródło w fotoelektronach wybitych z atomów węgla o koordynacji C-C w PBDTTT-C oraz w fullerenowej części PCBM, jak również w pierścieniu benzenowym PCBM. Z kolei za pik nr 2 odpowiadają atomy C-C w łańcuchu bocznym PCBM i C-O w PBDTTT-C. W omawianej tutaj pracy badałem wpływ na skład cienkich warstw dwóch rodzajów symulowanego starzenia: i) naświetlania białym światłem w suchej atmosferze N₂ oraz ii) ogrzewania (65°C) w atmosferze wilgotnego powietrza (wilgotność względna 85%). Profilowanie wiązką klastrów jonów (GCIB, Rys. 15b) dowodzi, że wszystkie próbki (łącznie z niepoddaną starzeniu) wykazują wzbogacenie w tlen na powierzchni swobodnej (czas rozpylania = 0). Jednak w przypadku próbek starzonych obszar zdegradowany, wzbogacony w tlen, rozciąga się głębiej, a w przypadku starzenia światłem wzbogacenie jest znacząco wyższe niż w przypadku próbki niestarzonej. Pomiary wysokości poszczególnych pików w funkcji czasu rozpylania jonowego wskazują ponadto, że podwójne wiązania

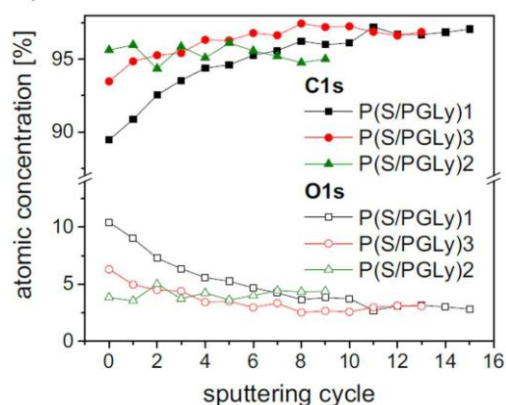
C=O mogą pękać na skutek naświetlania, natomiast podwyższona temperatura i wilgotność mogą prowadzić do migracji polimeru PBDTTT-C w kierunku powierzchni, a także częściowego rozkładu chemicznego PCBM. Warto tu jeszcze raz podkreślić, że rozpylanie jonowe za pomocą jonów monoatomowych jest tutaj zupełnie bezcelowe, ponieważ prowadzi do destrukcji badanego materiału i całkowicie uniemożliwia obserwację tak delikatnych efektów metodą XPS. Połączenie tych dwóch technik (XPS i GCIB) daje więc duże możliwości badawcze w układach organicznych, natomiast publikacji opisujących takie badania wciąż jeszcze jest niewiele.



Rys. 15: a) Widmo XPS powierzchni mieszanki będącej warstwą aktywną w fotodetektorze (PBDTTT-C/PCBM), rozłożone na przyczynki od poszczególnych stanów chemicznych. b) Stężenie tlenu na i pod powierzchnią fotodetektorów niestarych oraz poddanych starzeniu dwiema metodami.

W badaniach przedstawionych w artykule [D12] omawiana technika także ma podstawowe zastosowanie. Pokazujemy tutaj, że chociaż sam proces rozpylania jonowego nie uszkadza niżej leżących warstw materiału, to połączenie wiązki promieniowania X z wiązką jonów może prowadzić do sieciowania badanych polimerów lub wręcz przeciwnie, przerywania wiązań w szkieletach łańcuchów polimerowych. Jednak w przypadku badanych związków (polialkilotiofeny, polistyren, poli(metakrylan metylu)) struktura chemiczna w obrębie pojedynczego meru jest zachowana, o czym świadczą stabilne widma XPS, które nie zmieniają się pod wpływem promieniowania i wiązki jonów.

Praca [D14] stanowi kolejny przykład na to, jak wiele informacji o materiałach organicznych może dostarczyć spektroskopia fotoelektronów połączona z profilowaniem głębokościowym zjonizowanymi klastrami. W ramach badań stanowiących podstawę dla opisywanej pracy powstawały polimerowe cząstki koloidalne (mikrosfery) typu rdzeń-otoczka (*core-shell particles*) o submikronowej średnicy, syntezowane w trzech nieco odmiennych procesach. Rdzeń tych cząstek stanowił polistyren, natomiast otoczka była zbudowana z kopolimeru zawierającego styren oraz pochodną poliglicydotu. Ten ostatni polimer można z kolei uważać za pochodną poli(tlenku etylenu) (PEG). PEG posiada wiele interesujących zastosowań biomedycznych. Jest rozpuszczalny w wodzie, można łączyć go chemicznie z aktywnymi składnikami leków, co zwiększa ich czas działania w organizmie ludzkim, wreszcie pokrycie np. powierzchni instrumentów medycznych PEGiem nadaje im właściwości hydrofilowe. Można więc myśleć o biomedycznych zastosowaniach omawianych cząstek koloidalnych. Eksperymenty XPS pozwoliły mi stwierdzić, że każda z dróg syntezy prowadzi do innego rozkładu tlenu, a więc też pochodnej PGL (bo tylko w tym polimerze tlen występuje) w funkcji odległości od środka mikrosfery (Rys. 16). Takie pomiary pozwalają więc zaprojektować profil stężenia PGL i uzyskać cząstki koloidalne o pożądanym składzie.

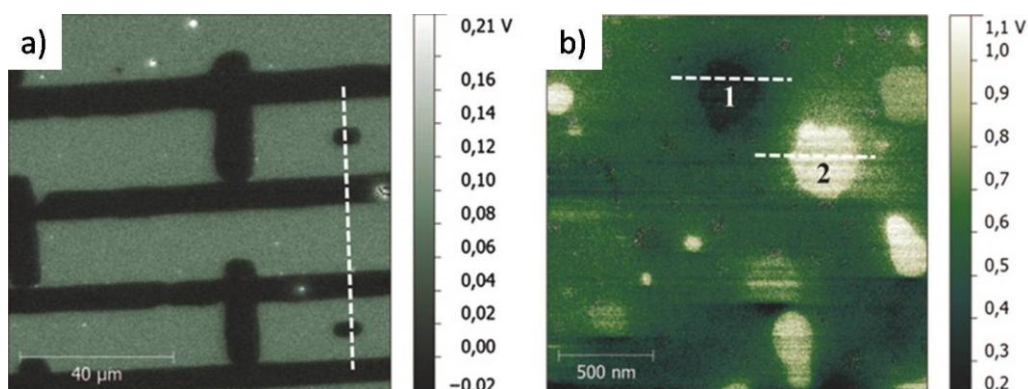


Rys. 16: Stężenie atomowe tlenu i węgla w mikrosferze w funkcji głębokości, wyznaczone metodą XPS dla różnych metod syntezy cząstek (P(S.PGLy)1–3). Krzywe dowodzą, że dobierając warunki syntezy można zmieniać profil składu chemicznego mikrosfer.

Publikacje [D8] i [D16] dotyczyły również badań materiałów organicznych metodą XPS. Tutaj jednak nie zastosowałem metody profilowania głębokościowego. W pracy [D8] XPS wykorzystywany był do analizy wiązania białek z podłożem. Z kolei w artykule [D16] moje pomiary XPS wykazały skuteczność szczepienia polimerów oraz ich chemicznej modyfikacji na podłożu polimerowym za pomocą litografii wiązką elektronów.

5.4. Inne publikacje

Inną metodą eksperymentalną mającą zastosowanie w badaniach cienkich warstw organicznych jest mikroskopia sił z sondą Kelvina (*Kelvin Probe Force Microscopy*, KPFM). Pozwala ona lokalnie wyznaczyć, z typową dla mikroskopii sił atomowych zdolnością rozdzielczą, pracę wyjścia charakteryzującą powierzchnię próbki. Okazuje się, że mierzona w tej metodzie kontaktowa różnica potencjałów między przewodzącym ostrzem mikroskopu a badaną powierzchnią jest czuła na momenty dipolowe wyindukowane wewnątrz warstwy, a nie tylko na jej powierzchni swobodnej. Można dzięki temu analizować powierzchnie rozdzielające warstwy w układach wielowarstwowych, np. pomiędzy elektrodą a warstwą czynną ogniwa fotowoltaicznego. W artykule [D9] analizowaliśmy warstwy polistyrenu na podłożu ze złota, zmodyfikowanego poprzez nałożenie hydrofilowej lub hydrofobowej warstwy samoorganizującej (SAM) metodą druku mikrokontaktowego (Rys. 17a).



Rys. 17: Kontaktowa różnica potencjału między sondą Kelvina a podłożem. a) Warstwa PS na podłożu Au modyfikowanym wzorem SAM. b) Cienka warstwa domieszkowanej polianiliny i polistyrenu PANI(CSA)/PS.

Moment dipolowy cząsteczek tworzących SAM modyfikuje kontaktową różnicę potencjałów na tyle znacząco, że wzór podłoża, mimo iż jest przykryty warstwą polistyrenu o jednolitej grubości, w metodzie KPFM staje się widoczny. Z kolei w mieszaninach PANI(CSA)/PS metoda Kelvina pokazuje, że domeny PANI(CSA) oddziałują z podłożem, co wpływa na wartość kontaktowej różnicy potencjału (Rys. 17b).

Badania, których efekty przedstawiłem w pracy [D15], to swoisty zwrot w kierunku inżynierii materiałowej i dowód na moje szerokie zainteresowania naukowe. Mój wkład do powstałego artykułu polegał na analizie eksperymentów spektroskopowych UV-Vis-NIR i napisaniu części manuskryptu. Artykuł ten dotyczy syntezy polikrystalicznego dwutlenku cyrkonu, stabilizowanego tlenkiem itru i niewielką ilością (0,5% mol) tlenków niektórych ziem rzadkich ($ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}RE_2O_3$). Materiał ten charakteryzuje się wysoką twardością oraz stosunkowo wysokim współczynnikiem załamania (ok. 2,2 w zakresie widzialnym), znacznie wyższym niż np. szkła na bazie krzemionki. Sprawia to, że znajduje wiele interesujących zastosowań w optyce. Badane tutaj spieki są przezroczyste w zakresie bliskiej podczerwieni, ale całkowita transmisja zaczyna spadać na górnym brzegu zakresu widzialnego. Pojawia się też krawędź absorpcji w okolicach $\lambda = 300$ nm, wynikająca z przerwy energetycznej w $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$. Dodatek tlenku ziemi rzadkiej (Gd, Sm lub Nd) powoduje przesunięcie krawędzi o ok. 20-30 nm w kierunku dłuższych fal, co spowodowane jest defektami w strukturze materiału lub dodatkowymi stanami elektronowymi, powstającymi w obszarze przerwy. To z kolei prowadzi do zawężenia przerwy. Stosunkowo wysoki współczynnik odbicia światła na granicy próbek (~14%) można wytłumaczyć wysokim współczynnikiem załamania materiału – zgodność pomiarów z równaniem Fresnela jest tutaj, za wyjątkiem jednej próbki, bardzo dobra. W próbkach domieszkowanych tlenkami neodymu i samaru widoczne są też pasma absorpcyjne, których położenie zgadza się widmami absorpcji jonów Nd^{3+} i Sm^{3+} dostępnymi w literaturze.

Praca [D11], której jestem współautorem, dotyczy właściwości mechanicznych emulsji typu olej w wodzie, stabilizowanych ładunkiem. Zaproponowaliśmy w niej model, pozwalający opisać elastyczny moduł ścinania i granicę plastyczności emulsji w funkcji jej składu (φ , udział objętościowy oleju). Trzeba podkreślić, że od strony eksperymentalnej były to badania wymagające. Pierwszym krokiem było wytworzenie emulsji z oleju silikonowego i wody poprzez mieszanie tych składników w obecności surfaktantu jonowego (laurylosiarczan sodu, SDS). Dalej, intensywne ścinanie prowadziło do rozerwania kropeł na mniejsze, w efekcie czego otrzymywaliśmy niewielkie krople (maksymalna średnica rzędu kilku μm), ale o szerokim rozkładzie wielkości. Kolejny etap polegał na frakcjonowaniu emulsji ze względu na rozmiar za pomocą miceli SDS i oddziaływania poprzez zubożenie (*depletion interaction*). Mechaniczne właściwości emulsji o wybranych rozmiarach kropeł badaliśmy za pomocą reometru oscylacyjnego. Zaproponowany tutaj model dobrze opisuje moduł ścinania i granicę plastyczności w szerokim zakresie średnic kropeł (od kilkudziesięciu do kilkuset nm). Mój udział w tych pracach polegał na przygotowaniu kilku serii emulsji oraz wykonaniu niektórych pomiarów reometrycznych.

6. Omówienie osiągnięć dydaktycznych i organizacyjnych

6.1. Osiągnięcia dydaktyczne

Główna część mojej pracy dydaktycznej związana była i jest z macierzystą jednostką naukową, tj. z Akademią Górniczo-Hutniczą. W trakcie ankietyzacji przeprowadzonej w 2015 r. zostałem wysoko oceniony jako dydaktyk: otrzymałem średnią ocenę 4,7 (w skali 2,0–5,0, ankiety wypełniło ok. 50

studentów). Prowadzę, bądź prowadziłem, ogólne i bardziej specjalistyczne zajęcia z przedmiotów fizycznych, jak również informatycznych. Do tej pierwszej kategorii należą:

- Ćwiczenia rachunkowe z fizyki dla studentów pierwszego roku kilku wydziałów AGH
- Zajęcia wyrównawcze z fizyki dla studentów pierwszego roku kilku wydziałów AGH w ramach programu "Fabryka Inżynierów", finansowanego z Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki UE
- Ćwiczenia z przedmiotu "Wstęp do fizyki kwantowej i statystycznej", Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH
- Ćwiczenia z przedmiotu "Wstęp do fizyki ciała stałego", Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH
- Wykład i ćwiczenia z przedmiotu "Fizyka materii miękkiej", Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej AGH

Z kolei do grupy przedmiotów informatycznych należą:

- Laboratorium oraz zajęcia projektowe z przedmiotu "Algorytmy genetyczne", Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH
- Laboratorium, seminarium i zajęcia projektowe z przedmiotu "Wideo i animacja w systemach komputerowych", Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH
- Laboratorium z przedmiotu "Bazy danych II", Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH

Moje obowiązki dydaktyczne obejmują również opiekę naukową nad autorami prac inżynierskich oraz promotorstwo prac magisterskich. Byłem opiekunem 10 prac inżynierskich, jak również dwóch obronionych prac magisterskich. Obecnie sprawuję opiekę naukową nad autorami czterech prac magisterskich, które nie zostały jeszcze obronione. Tytuły wszystkich tych prac znajdują się w *Wykazie dorobku* (pkt. III.L).

Za istotną część mojego dorobku dydaktycznego uznaję też szkolenia dotyczące metod eksperymentalnych i symulacyjnych, które wielokrotnie prowadziłem. Kilkakrotnie prowadziłem praktyczne szkolenia z zakresu mikroskopii sił atomowych dla doktorantów Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH. Ponadto od 2013 r. corocznie przeprowadzam prezentacje na temat metody spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) dla doktorantów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. W listopadzie 2013 r. przeprowadziłem całonocne szkolenie z zakresu metody FDTD dla studentów i doktorantów Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.

Jako dydaktyk sprawdziłem się także w trakcie stażu podoktorskiego na Uniwersytecie w szwajcarskim Fryburgu. Niezależnie od badań naukowych, w ciągu czterech semestrów prowadziłem laboratoria z fizyki dla studentów tej uczelni. Laboratoria obejmowały ćwiczenia z mechaniki, optyki, reologii i termodynamiki. Zajęcia odbywały się w językach francuskim i niemieckim, a także po angielsku, w zależności od preferencji uczestników. Ponadto sprawowałem nieformalną opiekę nad magistrantem departamentu fizyki tamtejszego Uniwersytetu, przygotowującym pracę na temat zdefektowanych kryształów fotonicznych. Pracę pt. *Randomly Generated Defects in FCC Woodpile Photonic Crystals* magistrant obronił w 02.2012 r.

6.2. Osiągnięcia organizacyjne

Poza działalnością naukową i dydaktyczną staram się służyć wspólnocie akademickiej działalnością na polu organizacji życia akademickiego.

W 2016 r. zostałem wybrany do **Rady Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH** na kadencję 2016-2020 jako przedstawiciel niesamodzielných pracowników naukowych.

Z kolei w październiku 2015 r. poproszono mnie o udział w pracach **Uczelnianego Zespołu d/s Jakości Kształcenia** (UZJK). W gremium tym reprezentuję Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej. Początkowo zastępowałem inną osobę należącą do tegoż Zespołu, natomiast później zostałem powołany na to stanowisko na kadencję 2016-2020. Głównym celem UZJK jest doskonalenie jakości kształcenia na Uczelni. W ramach naszych prac zajmujemy się m. in. przygotowaniem corocznych sprawozdań dotyczących jakości kształcenia na AGH, opracowaniem wzorów raportów samooceny wydziałów, wzorów ankiet i arkuszy hospitacyjnych, analizą wspomnianych raportów i przygotowaniem podsumowań z tych analiz dla władz rektorskich. Spotkania UZJK odbywają się raz w miesiącu, ponadto członkostwo wymaga pracy własnej, która jest konieczna do przygotowania dokumentów.

Należę także do **Wydziałowego Zespołu d/s Jakości Kształcenia** na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej. Ciało to wprowadza w życie postanowienia UZJK, przeprowadzając m.in. ankietyzację studentów i pracowników oraz hospitacje nauczycieli akademickich. Ponadto opiniuje projekty zmian regulaminowych komisji Rady Wydziału, o ile wchodzą one w kompetencje Zespołu. Członkostwo wymaga znaczącego wkładu pracy, zwłaszcza (ale nie wyłącznie) w okresie ankietyzacji, a więc pod koniec semestru zimowego i letniego.

Ponadto w 2016 r. otrzymałem od władz rektorskich AGH nominację do **Rady Funduszu Stypendialnego im. St. Staszica**, który działa na naszej Uczelni. Zadania Rady polegają w największej mierze na przyznawaniu stypendiów naukowych oraz socjalnych studentom AGH, pochodzącym z krajów Europy Środkowej i Wschodniej, a także z krajów rozwijających się. Rada Funduszu ustala warunki przyznawania tych stypendiów, a także ocenia wnioski i przygotowuje listę rankingową, którą następnie przedstawia Rektorowi.

Dodatkowo sprawuję **opiekę nad stroną internetową Katedry Fizyki Materii Skondensowanej** Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH.

7. Wykaz publikacji naukowych niewchodzących w skład osiągnięcia, będącego podstawą niniejszego wniosku

Szczegóły dotyczące mojego indywidualnego wkładu w powstanie każdego z poniższych artykułów oraz współczynniki *impact factor* czasopism zawarte są w *Wykazie dorobku* (p. II.A i II.C), będącym załącznikiem do wniosku habilitacyjnego.

Opublikowane przed uzyskaniem stopnia doktora nauk fizycznych

- [D1] **J. Haberko**, A. Bernasik, J. Włodarczyk-Miśkiewicz, W. Łużny, J. Raczkowska, J. Rysz, A. Budkowski, *The structure of thin films of polyaniline/polystyrene polymer blends studied by SIMS*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 13, 103–106 (2005).
- [D2] A. Bernasik, **J. Haberko**, J. Włodarczyk-Miśkiewicz, J. Raczkowska, W. Łużny, A. Budkowski, K. Kowalski, J. Rysz, *Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline-polystyrene thin films*, *Synthetic Metals* 155, 516–522 (2005).
- [D3] **J. Haberko**, J. Raczkowska, A. Bernasik, J. Rysz, A. Budkowski, W. Łużny, *Pattern replication in polyaniline-polystyrene thin films*, *Synthetic Metals* 157, 935–939 (2007).

- [D4] **J. Haberko**, J. Raczkowska, A. Bernasik, J. Rysz, M. Nocuń, J. Nizioł, W. Łużny, A. Budkowski *Conductivity of thin polymer films containing polyaniline*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 485, 796–803 (2008).

Opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych

- [D5] A. Budkowski, A. Bernasik, E. Moons, M. Lekka, J. Zemła, J. Jaczewska, **J. Haberko**, J. Raczkowska, J. Rysz, K. Awsiuik *Structures in multicomponent polymer films: their formation, observation and applications in electronics and biotechnology*, *Acta Physica Polonica A* 115 (2), 435–440 (2009).
- [D6] Justyna Jaczewska, Andrzej Budkowski, Andrzej Bernasik, **Jakub Haberko**, Jakub Rysz *Ordering domains of spin cast blends of conjugated and dielectric polymers on surfaces patterned by soft- and photo-lithography*, *Soft Matter* 5, 234–241 (2009).
- [D7] **J. Haberko**, A. Bernasik, W. Łużny, J. Raczkowska, J. Rysz, A. Budkowi *Dendrites and pillars in spin cast blends of polyaniline or its oligomeric analogue*, *Synthetic Metals* 160 (23–24), 2459–2466 (2010).
- [D8] K. Awsiuik, A. Bernasik, M. Kitsara, A. Budkowski, J. Rysz, **J. Haberko**, P. Petrou, K. Beltsios, J. Raczkowska *Protein Coverage on silicon surfaces modified with amino-organic films: a study by AFM and angle-resolved XPS*, *Colloids and Surfaces B* 80 (1), 63–71 (2010).
- [D9] M.M. Marzec, K. Awsiuik, A. Bernasik, J. Rysz, **J. Haberko**, W. Łużny, A. Budkowski *Buried polymer/metal interfaces examined with Kelvin Probe Force Microscopy*, *Thin Solid Films* 531, 271–276 (2013).
- [D10] **Jakub Haberko**, Andrzej Bernasik, Wojciech Łużny, Magdalena Hasik, Joanna Raczkowska, Jakub Rysz, Andrzej Budkowski *Humidity and wetting effects in spin-cast blends of insulating polymers and conducting polyaniline doped with DBSA*, *Journal of Applied Polymer Science* 127 (3) 2354–2361 (2013)
- [D11] Frank Scheffold, James N. Wilking, **Jakub Haberko**, Frédéric Cardinaux, Thomas G. Mason *The jamming elasticity of emulsions stabilized by ionic surfactants*, *Soft Matter* 10 (28) 5040–5044 (2014).
- [D12] Andrzej Bernasik, **Jakub Haberko**, Mateusz M. Marzec, Jakub Rysz, Wojciech Łużny, Andrzej Budkowski *Chemical stability of polymers under argon gas cluster ion beam and x-ray irradiation*, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 34 (3), 030604-1–030604-5 (2016).
- [D13] **Jakub Haberko**, Mateusz M. Marzec, Andrzej Bernasik, Wojciech Łużny, Pierre Lienhard, Alexandre Pereira, Jérôme Faure-Vincent, David Djurado, Amélie Revaux *XPS depth profiling of organic photodetectors with the gas cluster ion beam*, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 34 (3), 03H119-1–03H119-5 (2016).
- [D14] Monika Gosecka, Joanna Raczkowska, **Jakub Haberko**, Kamil Awsiuik, Jakub Rysz, Andrzej Budkowski, Mateusz M. Marzec, Andrzej Bernasik, Teresa Basinska *Multilayers of poly(styrene/ α -tert-butoxy- ω -vinylbenzyl-polyglycidol) microspheres with core-shell morphology: Characterization by AFM, SIMS and XPS*, *Colloids and Surfaces A* 507, 200–209 (2016).
- [D15] **Jakub Haberko**, Anita Trenczek-Zajęc, Dariusz Zientara, Anna Adamczyk, Krzysztof Haberko, Mirosław M. Bućko *Optical properties of zirconia doped with yttria and some rare earth oxides*, *Optical Materials* 60, 132–136 (2016).

- [D16] Katarzyna Gajos, Vitaliy A. Guzenko, Matthias Dübner, **Jakub Haberko**, Andrzej Budkowski, Celestino Padeste *Electron-Beam Lithographic Grafting of Functional Polymer Structures from Fluoropolymer Substrates*, *Langmuir*, 32 (41), 10641–10650 (2016).
- [D17] Michal Nawrot, **Jakub Haberko**, Łukasz Zinkiewicz, Piotr Wasylczyk *Light polarization management via reflection from arrays of sub-wavelength metallic twisted bands*, *Applied Physics B* 123, 285 (2017).

Artykuł niewystępujący w bazie JCR, opublikowanych przez uzyskaniem stopnia doktora

- [D18] **Jakub Haberko**, Joanna Raczkowska, Andrzej Bernasik, Wojciech Łużny, Jakub Rysz, Andrzej Budkowski *Pattern formation in thin polymer films containing conducting polyaniline*, *Macromolecular Symposia* 263 (1), 47–52 (2008).



SPIS TREŚCI

1. Dane personalne	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.).....	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.....	4
4.2. Autorzy, tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa	4
4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	6
4.3.1. Wstęp	6
4.3.2. Nieperiodyczne sieci dielektryczne z przerwą fotoniczną	7
4.3.2.1. Przerwa fotoniczna – od kryształów do układów izotropowych	7
4.3.2.2. Druk trójwymiarowy na potrzeby metamateriałów optycznych – dwufotonowa nanolitografia laserowa.....	8
4.3.2.3. Wytwarzanie i charakterystyka polimerowych sieci superjednorodnych.....	9
4.3.2.4. Sieci superjednorodne z przerwą fotoniczną	13
4.3.2.5. Superjednorodność w dwóch wymiarach	17
4.3.3. Struktury antyodbiciowe na końcu światłowodu.....	17
4.3.4. Struktury typu "siatka na lustrze", wykazujące asymetryczną transmisję	19
4.3.4.1. Układy o właściwościach zależnych od polaryzacji	19
4.3.4.2. Asymetryczna transmisja niezależna od polaryzacji	21
4.3.5. Macierze metalicznych pikseli, działające jak płytki falowe	22
4.3.6. Podsumowanie	23
4.3.7. Literatura	24
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych	24
5.1. Jeszcze o metamateriałach optycznych.....	24
5.2. Cienkie warstwy kompozytów polimerowych	25
5.3. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X w badaniach materiałów organicznych.....	27
5.4. Inne publikacje	29
6. Omówienie osiągnięć dydaktycznych i organizacyjnych	30
6.1. Osiągnięcia dydaktyczne	30
6.2. Osiągnięcia organizacyjne.....	31
7. Wykaz publikacji naukowych niewchodzących w skład osiągnięcia, będącego podstawą niniejszego wniosku	32