

**Doktori (PhD) értekezés tézisei**

**Fém nanorészecske alapú plazmonikai  
nanostruktúrák paramétereinek és  
érzékenységének modellezése**

Szántó Géza Levente

Témavezetők: Dr. Csarnovics István, Dr. Bonyár Attila



DEBRECENI EGYETEM

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024



## Bevezetés

A fém nanorészecskék optikai tulajdonságainak kialakulásában meghatározó szerepet tölt be a lokalizált felületi plazmonrezonancia jelensége. A szabadelektron-gáz sűrűségének kollektív oszcillációit plazmonoknak nevezzük, mely elnevezés a kvázirészecske jellegre utal, vagyis arra, hogy a plazmon a plazmaoszcilláció kvantuma - hasonlóan pl. a foton és az elektromágnes sugárzás között fennálló kapcsolathoz. Csak a felületi és lokalizált felületi plazmonrezonancia gerjeszthető elektromágneses sugárzással, ezért a továbbiakban ezek leírására szorítkozom.

Felületi plazmonrezonancia (SPR) fém-dielektrikum határfelületek mentén jöhet létre. Az SPR-re jellemző, felület mentén haladó sűrűség hullámok létrehozásához teljes reflexióban prizmán keresztül fényel gerjesztik a határfelületet, vagy másik lehetőségként rácsos nanostruktúrájú fémfelszint alkalmaznak a prizma helyett. Az SPR jelenséget már régóta elterjedten alkalmazzák érzékelők létrehozására. A legelterjedtebb típusú SPR-szenzor alján fém vékonyréteget hoznak létre. Működési elve, hogy a vékonyréteg közelében lejátszódó kémiai folyamatok lokálisan befolyásolják a törésmutatót, ami a plazmonrezonancia feltételének megváltozását vonja maga után.

Nanorészecskéken is gerjeszthető felületi plazmonrezonancia, de ekkor nem alakulhat ki olyan haladó hullám, mint a makroszkopikus fém-határfelületek mentén, hanem a plazmonok a részecskékhez kötve jelennek meg, ezért ilyenkor lokalizált felületi plazmonrezonanciáról (LSPR) beszélünk. A fémfelületek határán és fém vékonyrétegeken létrehozható plazmonrezonanciához képest a nanorészecskéken kialakuló változat egyedi tulajdonsága, hogy nagyon egyszerűen, csupán a részecskék megfelelő hullámhosszú fényel történő megvilágításával

létrehozható. Így LSPR használatával (a leggyakrabban alkalmazott SPR-elrendezést alapul véve) egyszerre küszöbölhetjük ki a prizmák alkalmazását, a lézernyaláb szögét szabályozó mechanikát és válthatunk egyszerűbb fényforrásra. Ezzel lehetőség nyílik a miniatürizálásra és párhuzamos mérések elvégzésére is. Az LSPR előnyei mellett legtöbb esetben megtarthatóak az évtizedek alatt hagyományos SPR-hez kikísérletezett kémiai eljárások, hiszen a két módszer ezen részében nincs lényeges eltérés. Ahhoz, hogy olcsón előállítható eldobható LSPR-alapú szenzorelemek válthassák fel a drága SPR-alapú labortechnikát, egyszerre: érzékeny, könnyen előállítható és stabil nanostruktúrákat kell előállítani. Munkám során ezen lista első pontjára helyeztem a hangsúlyt: részecskék és részecskerendszerek érzékenységét tanulmányoztam numerikus szimulációkkal.

Az LSPR-hez használt nanostruktúrák optikai tulajdonságai, érzékenysége a nanorészecskék anyagától, alakjától, elrendezésétől (részecskék távolságától) függ, ezért ezen paraméterek hatását vizsgáltam. A vizsgált optikai tulajdonságok elektrodinamikai számításokkal nagy pontossággal kiszámíthatóak, viszont tisztán analitikusan csupán a legegyszerűbb esetek kezelhetőek, ezért bonyolultabb alakú részecskék és részecskerendszerek modellezéséhez szükségessé válik numerikus módszerek alkalmazása. Ehhez a témához kapcsolódik a doktori munkám, amelyhez köthető célokat a következő fejezetben fogalmazom meg.

## Célkitűzés

A bevezetőben leírtak fényében a doktori munkám elején az alábbi célokat tűztem ki célul.

1. Nanorendszerek vizsgálata számítógépes szimulációk segítségével: olyan struktúrákat keresek, melyekkel nagy tömbi törésmutató-érzékenységet lehet elérni, azonban azt is szem előtt tartom, hogy ezek (az irodalmi adatok alapján) előállíthatóak és stabilak is legyenek. A következő paraméterek hatását vizsgálom a munkám során:
  - Egyetlen fémből álló rendszerek
    - Anyag hatása (arany, vagy ezüst)
    - Alak hatása
    - Részecskék közötti távolság hatása (részecskepárok vizsgálata)
  - Összetett, két fémből álló (mag-héj rendszerek vizsgálata)
    - Mag-héj rendszerek (és ezek összehasonlítása az egyszerű részecskék tulajdonságaival)
    - Mag-héj részecskepárok vizsgálata
  - Egy speciális rendszer: ezüst prizmák részletes vizsgálata
    - Itt az alak és méret hatásán kívül azon kérdés megválaszolására is kitérek, hogy a részecskeméreték eloszlása hogyan befolyásolja az eredményeket.
2. Nanoszerkezetek létrehozásakor az extinkciós csúcs megfelelő hullámhosszra hangolása fontos feladat, ezért célom az előző pontban részletezett paraméterek függvényében nem csak az érzékenység, hanem a csúcs, (vagy csúcsok) pozíciójának és alakjának vizsgálata is.

3. Célul tűzöm ki a szimulációs eredményeim összevetését mérési eredményekkel. A szimulációkhoz használt modell sok egyszerűsítést tartalmaz, ezért különösen fontos elvégezni a kísérletekkel történő összehasonlítást. Nagy kihívást jelent olyan kísérleti eredményeket találni, ahol az előállított mintában a részecskék mind méret, mind alak tekintetében kellően hasonlítottak egymáshoz, ami előfeltétel egy közvetlen összehasonlítás elvégzéséhez. A probléma megoldásában segítségemre voltak a Leibniz Fotonikai Technológiai Intézet (Németország, Jéna) kutatói, akik olyan mintát állítottak elő, melyet fel lehet használni az összehasonlítás elvégzéséhez. Ezen kutatás eredményeit - melynek keretein belül ezüst prizmák tanulmányozásával foglalkoztam - szintén ismertetem a disszertációmban.

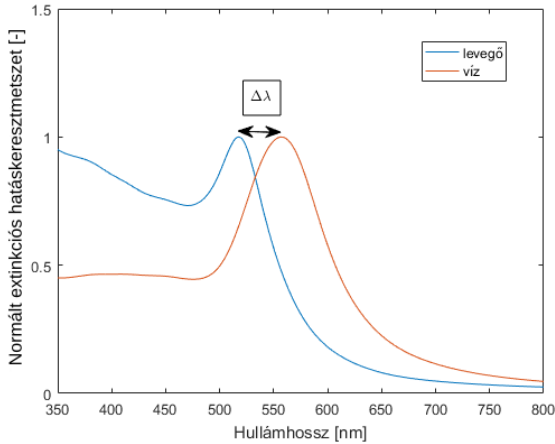
## Módszerek

Szimulációimhoz a peremelem-módszert alkalmaztam, melynek előnye, hogy elég a részecskék felületét diszkrét elemekre bontani, így a térfogati felbontást alkalmazó algoritmushoz képest kevesebb számítási kapacitást igényel, ugyanakkor hasonlóan megbízható végeredményt ad. A peremelem-módszer implementációi közül az MNPBEM elnevezésű MATLAB toolboxot választottam, amit kifejezetten nanorészecskék plazmonikai szimulációjához fejlesztettek ki. A toolbox több algoritmust is kínál, a tézispontjaimban leírt legtöbb eredményhez a „ret” megoldót használtam, ami a Maxwell-egyenletek teljes numerikus megoldását végzi el.

Egy szimuláció előkészítésének első lépéseként a részecske, vagy részecskerendszer felületét definiáltam - ami kulcsfontosságú a szimuláció futásidejének és pontosságának tekintetében. Ezután megadtam a beágyazó közeg törésmutatóját és a részecskék anyagát is. A fém részecskék komplex törésmutatója hullámhosszfüggő, így ezt kísérleti adatokat tartalmazó törésmutató-táblázatok segítségével lehet figyelembe venni. A szimuláció elvégzéséhez a részecskerendszeren és annak környezetén kívül a gerjesztésre vonatkozó információt is meg kell adni ezek: a gerjesztés típusa (ami mindig síkhullám volt), polarizáció és irány, valamint a vizsgálandó hullámhossz-tartomány.

Egy részecskerendszer vizsgálatakor elsőként annak extinkciós hatáskeresztmetszetét vettem fel a megvilágító fény vákuumbeli hullámhosszának függvényében, azt feltételezve, hogy a részecskék adott törésmutatójú homogén közegben helyezkednek el.

A lokalizált felületi plazmonrezonancia hatására az extinkciós spektrumon csúcs, vagy csúcsok rajzolódnak ki (1. ábra). LSPR



1. ábra: Az extinkciós hatáskeresztmetszet csúcsának eltolódása a beágyazó dielektrikum törésmutatójának megváltoztatásának hatására (levegő:  $n_1 = 1,00$ , víz:  $n_2 = 1,33$ ).

érzékelők jellemzésére alkalmazott egyik legfontosabb mérőszám a tömbi törésmutató-érzékenység (a továbbiakban: érzékenység), ami a részecskét körülvevő közeg egységnyi törésmutató-változásának hatására bekövetkező csúcseltolódás nagyságát adja meg (1. ábra). Munkám során egyszerű rendszerek: különböző geometriájú és összetételű egyedi részecskék és részecskepárok extinkciós spektrumát és érzékenységét modellezem. Ezen vizsgálatok eredményeiből vontam le következtetéseket a sok nanorészecskéből álló makroszkopikus érzékelők tulajdonságaira.

## Tézispontok

### I. Egyszerű és csatolt nanorészecskék

Tömbi törésmutató-érzékenység alapján (10 – 100) nm átmérő és élhossz tartományban egyedi Au és Ag anyagú, kocka és gömb részecskéket hasonlítottam össze. Hasonló méretű, kocka és gömb alakú nanorészecskék esetén a kockák, míg arany–ezüst összehasonlításban az ezüst részecskék esetében tapasztaltam nagyobb érzékenységet. A tárgyalt mérettartományon az érzékenység minden esetben monoton módon nő a részecske méretével.

Részecskepárok esetében távolság/részecskeméret ( $d/D_0$ ) függvényében vizsgálva az erősítési-tényezőt, az jó közelítéssel exponenciális jelleggel cseng le, különböző méretű részecskék esetén is majdnem azonos módon.

A tárgyalt nanorészecske-rendszerekkel kapcsolatban az alábbi tézispontban megfogalmazott eredményekre jutottam.

#### I./1

Szimulációval megmutattam, hogy (10 – 100) nm mérettartományon, Au és Ag anyagú, kocka és gömb nanorészecskékkel a legnagyobb elérhető érzékenység 100 nm-es ezüst kockáknál található:  $\approx 370$  nm/RIU, míg a legkisebb a 10 nm-es arany gömböknél:  $\approx 50$  nm/RIU. Az ezüst anyagot, valamint a kocka formát mindig érzékenyebbnek találtam az alternatívánál - rögzített méret esetén.

Kimutattam, hogy a köztes esetek, vagyis az arany kockák és az ezüst gömbök érzékenysége egymáshoz nagyon hasonló: (90 – 250) nm/RIU közötti.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: [K1].

## I./2

Megmutattam, hogy az oldalukon keresztül csatolt kockák esetében is a részecskék közötti távolság függvényében exponenciális jellegű lecsengés tapasztalható - csatolt rendszerekkel, így többszörösére növelhető az érzékenység. Azt is megállapítottam, hogy a részecskék méreténél nagyobb távolságok esetében az erősítés elhanyagolható mértékű.

Kimutattam, hogy egyrészecskés rendszerhez képest nagyobb az érzékenység relatív növekedése gömb alakú részecskékből álló pároknál, azonban a kockákkal nagyobb abszolút érzékenység érhető el. Hasonlóan: arany részecskepárokkal nagyobb erősítés érhető el, de még kisebb távolságoknál is az ezüst részecskék érzékenysége magasabb.

Felismertem, hogy a különböző rendszerek jól jellemezhetőek azzal, hogy az erősítési-tényező milyen  $d/D_0$  értéknél éri el a már szignifikánsnak tekinthető másfélszeres értéket. Ez arany gömböknél  $d/D_0 \approx (0,5 - 0,3)$ -ra, ezüst gömböknél 0,25-re, míg ezüst gömböknél 0,17-re, míg ezüst kockánál 0,1 körüli relatív távolságokra esik.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: [C4], [K3].

## II. Mag-héj részecskék

Mag-héj típusú gömb alakú részecskék szimulációját végeztem el: megvizsgáltam mind az ezüst mag, arany héj (Ag@Au), mind az arany mag, ezüst héj (Au@Ag) összetételeket. Az eredményeket a mag sugarának és a héj vastagsága függvényében tanulmányoztam

és ezen változók függvényében jelenítettem meg. A mag-héj elrendezés jellemzője, hogy az extinkciós spektrumokon akár többféle eredetű, tulajdonságú csúcs jelenik meg. Ábrázoltam, hogy az adott mag-sugár és héjvastagság mellett, melyik csúcs válik dominánssá, meghatároztam azon tartományokat, ahol magas érzékenység érhető el.

## II./1

Az érzékenységet a mag sugara és a héj vastagsága függvényében tanulmányozva kimutattam, hogy a különböző típusú extinkciós csúcsok a mag-héj síkon jól elkülöníthető tartományokon jelennek meg. Felismertem azt is, hogy a nagyobb érzékenységgű tartományok mind Ag@Au, mind Au@Ag esetben az ezüstre jellemző rövid hullámhosszú csúcsok tartományán találhatóak.

Meghatároztam a nagy érzékenységgű tartományokat, melyek Ag@Au rendszernél jellemzően (5 – 7) nm héjvastagságnál jelentkeznek, míg Au@Ag-nél (20 – 25) nm-es sugárnál.

Megállapítottam, hogy ezen mag-héj tartományon az egyetlen fémből álló rendszerekhez képest jelentősen megnövelhető az érzékenység: Ag@Au-nál maximum két és félszeres, Au@Ag-nál akár hatszoros növekedés is elérhető optimális esetben.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: [C1], [K1], [K2].

## II./2

Mag-héj részecskepárok vizsgálatával kimutattam, hogy két részecskes rendszereknél a csúcs típusok határai és ezzel a nagy érzékenységgű tartományok is eltolódnak a mag-héj síkon az egyrészecskes rendsze-

reknél tapasztaltakhoz képest. Az elmozdulás Ag@Au esetben: a vékonyabb héjak felé, míg Au@Ag esetben: a kisebb mag irányába történt.

Megmutattam, hogy adott csúcstípus esetén az érzékenység a részecskék távolításával az egyszerű részecskeparókhhoz hasonlóan exponenciális jelleggel lecseng a távolítással. Mag-héj részecskéknel, viszont a folyamatnak határt szab, hogy a csúcstípus-határok eltolódása miatt más típusú felerősödő csúcs beleszólhat a folyamatba, ezzel megtörve az exponenciális függvényt.

Megállapítottam, hogy bár egymáshoz közeli részecskékkel növelhető a mag-héj rendszerek érzékenysége, azonban az optimalizációkor figyelembe kell venni a csúcstípus-határok eltolódását is.

A tézispontához kapcsolódó publikáció: [C2].

### **III. Prizma alakú nanorészecskék**

Háromszög alapú, vékony ezüst részecskék (prizmák) szimulációjával bemutattam, hogy a részecske geometriai paraméterei, hogyan befolyásolják a kialakuló extinkciós spektrumot, érzékenységet. Olyan paraméter-tartományt vizsgáltam, melyek hasonlítanak kísérletileg létrehozható részecskékre. A diszkrét paraméterekkel vizsgált részecskék szimulációja, bár sok tekintetben hasonló eredményeket adott, mint a kísérletek, a szimulációk eredményei a mért spektrumnál jelentősen keskenyebb csúcsot mutattak, amit nem tudtam ezzel a módszerrel magyarázni. Ezen kívül a csúcs pozíciójában is adódott nagyjából 40 nm eltérés. A részecskék geometriai paramétereinek Gauss-eloszlását feltételezve a mintában, a kiegészített modell - melyben a kísérletek alapján is észszerű szórásokat feltételeztem - jól visszaadja a mért extinkciós spektrum alakját és fő csúcsának helyét.

**III./1**

A kísérletileg előállított prizma alakú részecskék leírására háromparaméteres modellt (élhossz, vastagság és lekerekítettség) vezettem be.

Megállapítottam, hogy ezen három paraméter segítségével jól leírhatók az előállított részecskék.

Kimutattam, hogy az érzékenység a részecske élének növelésével, vastagságának csökkentésével és a lekerekítettség csökkentésével növelhető.

A tézispontokhoz kapcsolódó publikáció: [C3].

**III./2**

Felismertem, hogy a nanorészecskék optikai tulajdonságainak kialakulásában kulcsszerepet játszik azok geometriai paramétereinek eloszlása.

Kimutattam, hogy annak figyelembevétele, hogy a geometriai paraméterek nem rögzítettek, hanem eloszlást követnek, annyira jelentősen javít a korábban alkalmazott egyszerűbb modellen, hogy önmagában megmagyarázhatja a szimulációs és kísérleti eredmények közötti legfőbb eltéréseket.

Az egyszerű és a részecskék méreteloszlását is figyelembe vevő modell esetén is megállapítottam, hogy a vizsgált paraméterekkel jellemezhető prizma alakú részecskékkel nagyon magas, megközelítőleg 700 nm/RIU tömbi törésmutató-érzékenység érhető el.

A tézispontokhoz kapcsolódó publikáció: [C3].

---

## Az értekezés témájában megjelent közlemények

### Referált folyóiratban megjelent közlemények

- [C1] **Géza Szántó**, István Csarnovics, and Attila Bonyár. Numerical investigation of the refractive index sensitivity of Au/Ag core-shell nanostructures for sensing applications. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 32:100414, jun 2021.
- [C2] **Géza Szántó**, Attila Bonyár, and István Csarnovics. Dimers of gold-silver core-shell nanospheres: The effect of interparticle gap on the refractive index sensitivity and extinction spectrum. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 50:101023, jul 2022.
- [C3] **Géza Szántó**, Pia Pritzke, Jonas Jakobus Kluitmann, Johann Michael Köhler, Andrea Csáki, Wolfgang Fritzsche, István Csarnovics, and Attila Bonyár. Optimization of the bulk refractive index sensitivity of silver nanoprisms. *Advanced Optical Materials*, feb 2024.
- [C4] Attila Bonyár, István Csarnovics, and **Géza Szántó**. Simulation and characterization of the bulk refractive index sensitivity of coupled plasmonic nanostructures with the enhancement factor. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 31:1–7, sep 2018.

## Konferenciaközlemények

- [K1] **Géza Szántó**, Attila Bonyár, and István Csarnovics. Influence of the shape of metallic nanoparticles on their extinction cross section and refractive index sensitivity. In *2021 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*. IEEE, may 2021.
- [K2] **Géza Szántó**, István Csarnovics, and Attila Bonyár. Optical properties of core-shell Ag@Au and Au@Ag nanoparticles. In *2020 IEEE 26th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME)*. IEEE, oct 2020.
- [K3] Attila Bonyár, **Géza Szántó**, and István Csarnovics. Coupled surface plasmon resonance on gold nanocubes - investigation by simulation. In *2016 IEEE 22nd International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME)*. IEEE, oct 2016.



Nyilvántartási szám: DEENK/354/2024.PL  
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Szántó Géza

Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola

MTMT azonosító: 10071875

## A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

### Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

1. **Szántó, G.**, Pritzke, P., Kluitmann, J. J., Köhler, J. M., Csáki, A., Fritzsche, W., Csarnovics, I., Bonyár, A.: Optimization of the Bulk Refractive Index Sensitivity of Silver NanoPrisms. *Advanced Optical Materials*. 12 (15), 1-11, 2024. ISSN: 2195-1071.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adom.202302967>  
IF: 9 (2022)
2. **Szántó, G.**, Bonyár, A., Csarnovics, I.: Dimers of gold-silver core-shell nanospheres: The effect of interparticle gap on the refractive index sensitivity and extinction spectrum. *Photonics Nanostruct.* 50, 1-13, 2022. ISSN: 1569-4410.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.photonics.2022.101023>  
IF: 2.7
3. **Szántó, G.**, Csarnovics, I., Bonyár, A.: Numerical investigation of the refractive index sensitivity of Au/Ag core-shell nanostructures (for sensing applications). *Sensing and Bio-Sensing Research*. 32, 1-17, 2021. ISSN: 2214-1804.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sbsr.2021.100414>
4. Bonyár, A., Csarnovics, I., **Szántó, G.**: Simulation and characterization of the bulk refractive index sensitivity of coupled plasmonic nanostructures with the enhancement factor. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*. 31, 1-7, 2018. ISSN: 1569-4410.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.photonics.2018.05.004>  
IF: 1.957

### Idegen nyelvű konferencia közlemények (3)

5. **Szántó, G.**, Bonyár, A., Csarnovics, I.: Influence of the Shape of Metallic Nanoparticles on their Extinction Cross Section and Refractive Index Sensitivity. In: 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), IEEE, Piscataway (NJ), 1-5, 2021. ISBN: 9781665414777





6. **Szántó, G.**, Csarnovics, I., Bonyár, A.: Optical properties of core-shell Ag@Au and Au@Ag nanoparticles.  
In: 2020 IEEE 26th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME) / Gabriel, Chindris, IEEE, Piscataway (NJ), 338-341, 2020. ISBN: 9781728175065
7. Bonyár, A., **Szántó, G.**, Csarnovics, I.: Coupled surface plasmon resonance on gold nanocubes - investigation by simulation.  
In: 2016 IEEE 22nd International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME), IEEE Computer Society, Washington, 139-141, 2016. ISBN: 9781509044450

## További közlemények

### Idegen nyelvű absztrakt kiadványok (1)

8. Csarnovics, I., Bonyár, A., Veres, M., Himics, L., Csik, A., Kámán, J., Burunkova, J., **Szántó, G.**, Balázs, L., Kókényesi, S.: Light Sensitive Plasmonic Nanostructures for Photonic Applications.  
*International Journal of Physical and Mathematical Sciences* 12 (5), 1, 2018.

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 13,657**

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 13,657**

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2024.06.12.



**Short thesis for the degree of doctor of philosophy (PhD)**

**Modelling of parameters and sensitivity of  
plasmonic nanostructures based on metallic  
nanoparticles**

by Géza Levente Szántó

Supervisors: Dr. István Csarnovics, Dr. Attila Bonyár



UNIVERSITY OF DEBRECEN

Doctoral School of Physics

Debrecen, 2024



## Introduction

Localized surface plasmon resonance plays a crucial role in the optical properties of metal nanoparticles. Plasmons are collective oscillations of the free electron gas density. The name of the plasmon refers to its quasiparticle nature, i.e., that it is a quantum of plasma oscillation, which is similar to the relationship between, for example, a photon and electromagnetic radiation. Only surface (and localized surface) plasmon resonance can be excited by electromagnetic radiation, so this will be the focus of the following discussion.

Surface plasmon resonance (SPR) can occur along metal-dielectric interfaces. The density waves of SPR propagating along the surface are excited by light through a prism in full reflection at the interface, or alternatively, a metallic surface with a grating nanostructure is used instead of a prism.

The SPR phenomenon has been commonly used to create sensors for a long time. The most widespread type of SPR sensor has a thin layer of metal at the bottom. The operational principle is that the chemical processes occurring in the vicinity of the thin film locally affect the refractive index, which in turn affects the plasmon resonance condition of the plasmonic resonance.

Surface plasmon resonance can also be excited on nanoparticles, but it cannot form a propagating wave, as at macroscopic metal interfaces. Instead, the plasmons are confined to the particles, and are therefore referred to as localized surface plasmon resonance (LSPR). Compared to plasmon resonance at the boundaries of metal surfaces and metal thin films, the variant on nanoparticles has a unique property, is that it can be generated by simply illuminating the particles with light

of the corresponding wavelength. Consequently, the use of LSPR (based on the most commonly used SPR arrangement) eliminates the necessity for prisms, the mechanics of controlling the angle of the laser beam, and the use of a more complex light source. This also allows for miniaturization and parallel measurements. In addition to the advantages of LSPR, the chemical procedures that have been experimented over decades for conventional SPR can be retained, as there are no significant differences in this aspect of the two methods. In order to permit the inexpensive production of disposable LSPR-based sensor elements to supplant expensive SPR-based laboratory technology, it is necessary to produce sensitive, easily fabricated, and stable nanostructures simultaneously. In this work, I have focused on the first of these items: the study of the sensitivity of particles and particle systems by numerical simulations.

The optical properties and sensitivity of nanostructures utilized in LSPR applications are determined by the material, shape, and arrangement (particle spacing) of the particles. Therefore, the influence of these parameters was investigated. The investigated optical properties can be calculated with high accuracy by electrodynamic calculations; however, only the most elementary cases can be treated analytically. Consequently, modeling more complex-shaped particles and particle systems necessitates the application of numerical methods. The objectives of my doctoral thesis, which is related to this field, are set out in the next chapter.

## Objectives

In light of the aforementioned considerations, I have set myself the following objectives at the outset of my doctoral thesis:

1. Investigating nanosystems using computer simulations: I am looking for structures that can be used to achieve high bulk refractive index sensitivity, but I am also keeping that in mind, that they are both possible to produce (based on the literature) and stable. I will investigate the effect of the following parameters in my work:
  - Single metal systems
    - The effect of the material of the particle (gold or silver)
    - The effect of the form of the particle
    - The effect of the distance between particles (particle pairs study)
  - Compound systems consisting of two metals (core-shell systems)
    - Core-shell systems (and comparison with properties of simple particles)
    - Investigation of core-shell particle pairs
  - A special system: detailed study of silver prisms
    - Here, in addition to the effects of shape and size, I also address the question of how the distribution of particle sizes affects the results.
2. The creation of nanostructures necessitates the tuning of the extinction peak to the optimal wavelength. Consequently, my objective is not merely to assess the sensitivity of the peak, but also to determine its position and shape.
3. I intend to compare my simulation results with measurement

results. The model used for the simulations contains numerous simplifications, which makes particularly important to make comparisons with experiments. However, it is challenging to find experimental results where the particles in the synthesized sample are sufficiently similar in both size and shape, which is a prerequisite for a direct comparison. I was assisted in resolving this issue by researchers from the Leibniz Institute of Photonics Technology (Jena, Germany), who produced a sample that can be utilized for comparison purposes. The findings of this research, in which I studied silver prisms, are also presented in my thesis.

## Methods

In conducting my simulations, I employed the boundary element method, which offers a number of advantages. Primarily, it is sufficient to subdivide the surface of the particles into discrete elements, thereby requiring less computational power than an algorithm utilizing a volumetric resolution. Furthermore, it yields results that are similarly reliable. Among the implementations of the boundary element method, I selected the MATLAB toolbox called MNPBEM, which was developed with plasmonic simulation of nanoparticles in mind. The toolbox offers a variety of algorithms, and I utilized the “ret” solver for the majority of the results described in my thesis, which performs the full numerical solution of Maxwell’s equations.

As a preliminary step in preparing a simulation, I defined the surface of the particle or particle system, which is crucial for the runtime and accuracy of the simulation. I then specified the refractive index of the dielectric medium and the material of the particles. The complex refractive index of the metal particles is wavelength dependent and must be obtained from refractive index tables containing experimental data. In order to perform the simulation, in addition to the particle system and its environment, the excitation information must be provided. This includes the type of excitation (which was always a plane wave), polarization and direction, and the wavelength range to be investigated.

In the process of studying a particle system, the extinction cross section was initially determined as a function of the vacuum wavelength of the illuminating light. This was done under the assumption that the particles were placed in a homogeneous environment with a given refractive index.

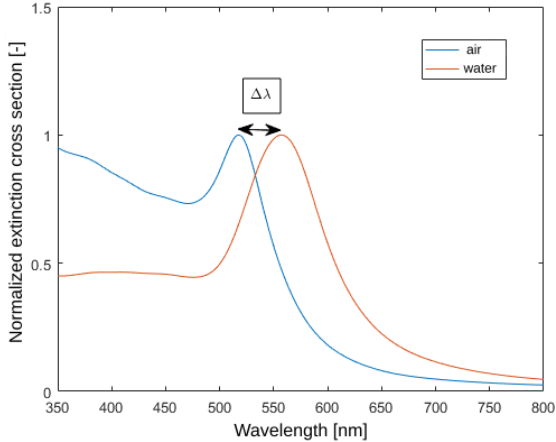


Figure 1: Shift of the extinction cross section peak due to a change in the refractive index of the dielectric environment (air:  $n_1 = 1.00$ , water:  $n_2 = 1.33$ ).

Localized surface plasmon resonance results in the appearance of a peak or peaks in the extinction spectrum (1. Figure). One of the most fundamental metrics utilized to characterize LSPR sensors is the bulk refractive index sensitivity (referred to herein as sensitivity), which quantifies the magnitude of the peak shift resulting from a unit change in the refractive index of the surrounding medium of the particle (1. Figure). My research focuses on the study of simple systems, specifically individual particles of varying geometries and compositions, as well as particle pairs of different geometries and shapes. Based on the findings of these studies, I have been able to extrapolate the properties of macroscopic sensors composed of numerous nanoparticles.

## The results of my research

### I. Simple and coupled nanoparticles

I compared the individual cubic and spherical particles of Au and Ag in the (10 – 100) nm diameter and edge length range, based on the bulk refractive index sensitivity. For nanoparticles of similar size, I found higher sensitivity for the cubic particles, while for the gold-silver comparison, I found higher sensitivity for the silver particles. In all cases, the sensitivity increases monotonically with particle size over the size range considered.

For particle pairs, the sensitivity measured as a function of distance/particle size ( $d/D_0$ ) decays exponentially with a high degree of accuracy, exhibiting a nearly identical decay profile for particles of varying sizes.

The results of the investigation into the influence of these parameters are presented below.

#### I./1

I showed by simulation that in the size range (10 – 100) nm, for Au and Ag, cube and sphere nanoparticles, the highest sensitivity is found for 100 nm silver cubes:  $\approx 370$  nm/RIU, while the lowest is found for 10 nm gold spheres:  $\approx 50$  nm/RIU. I always found the silver material and the cube shape more sensitive than alternative options in fixed-size scenarios.

I have demonstrated that the sensitivities of the intermediate cases, i.e. the gold cubes and the silver spheres, are very similar: between (90 – 250) nm/RIU.

Publication related to this thesis statements: [K1].

## **I./2**

I have demonstrated that, even for cubes coupled by their sides, there is an exponential decay as a function of the distance between the particles. Coupled systems can be made more sensitive by severalfold, and for distances larger than the size of the particles, the enhancement is negligible.

I have shown that, compared to a single-particle system, the relative sensitivity increase is larger for pairs of spherical particles, but cubes can achieve higher absolute sensitivity. Similarly, higher enhancement is achieved with gold particle pairs, but even at smaller distances, the sensitivity of silver particles is higher.

I recognized that the different systems can be well characterized by the enhancement factor at which  $d/D_0$  reaches a value of one and a half times the already significant value. This is in the range of  $d/D_0 \approx (0.5 - 0.3)$  for gold spheres, 0.25 for silver spheres, 0.17 for silver spheres and 0.1 for silver cubes.

Publications related to this thesis statements: [C4], [K3].

## **II. Core-shell nanoparticles**

I have simulated core-shell spherical particles. Both silver core, gold shell (Ag@Au) and gold core, silver shell (Au@Ag) compositions have been investigated. The results were studied as a function of core radius and shell thickness and plotted as a function of these variables. The core-shell arrangement is characterized by the appearance of peaks with multiple origins and characteristics in the spectra. To

identify the core-shell plane where extinction peaks (or other characteristics) are more characteristic of the core (one of the metals) or the shell (another metal), I mapped the peaks in the core-shell plane. I have plotted which peaks become dominant for a given core radius and shell thickness, and identified the regions where high sensitivity can be achieved.

## II./1

By studying the sensitivity as a function of core radius and shell thickness, I have demonstrated that different types of extinction peaks appear in well-distinguishable regions in the core-shell plane. Furthermore, I have found that the more sensitive regions in both Ag@Au and Au@Ag are in the region of short wavelength peaks characteristic of silver.

I have determined the high sensitive regions, which typically appear at a shell thickness of (5 – 7) nm for Ag@Au and (20 – 25) nm for Au@Ag.

I have found that sensitivity can be significantly increased over this core-shell range compared to single-metal systems, with a maximum two-and-a-half-fold increase for Ag@Au and up to six-fold for Au@Ag in the best case.

Publications related to this thesis statements: [C1], [K1], [K2].

## II./2

My research has demonstrated that in dimer systems the peak boundaries and hence the high-sensitivity regions in the core-shell plane are shifted compared to those in single-particle systems. The shift is

towards thinner shells in the case of Ag@Au and towards a smaller core in the case of Au@Ag.

I have demonstrated that for a given peak type, the sensitivity decreases exponentially with particle distance, in a manner similar to that observed for simple particle pairs. However, for core-shell particles, the process is constrained by the potential interference of a different type of peak, resulting from a shift in the peak-type boundaries. This can break the exponential relation.

Overall, the sensitivity of core-shell systems can be increased by using particles close to each other. However, it is essential to consider the impact of peak type boundary shifts on optimization.

Publications related to this thesis statements: [C2].

### **III. Prism-shaped nanoparticles**

By simulating triangular thin silver particles (prisms), I have demonstrated how the geometric parameters of the particle affect the resulting extinction spectrum and sensitivity. I have investigated a range of parameters that are similar to those of experimentally generated particles. Simulations of the particles with discrete parameters, although similar in many respects to experiments, showed a significantly narrower peak than in the measured spectrum. This discrepancy could not be explained with the current method. Additionally, there was a deviation of approximately 40 nm in the peak position. Assuming a Gaussian distribution of the particle parameters in the sample, the extended model, in which I also assumed reasonable standard deviations based on the experiments, accurately reproduces the shape and the location of the main peak of the measured extinction spectrum.

### **III./1**

I have introduced a three-parameter model (edge length, thickness and roundness) to describe the experimentally produced prism-shaped particles.

I have found that these three parameters provide a good description of the particles synthesized.

I have demonstrated that the sensitivity can be increased by increasing the edge length, decreasing the thickness and decreasing the roundness of the particle.

Publication related to this thesis statements: [C3].

### **III./2**

I have demonstrated that the distribution of the geometrical parameters of nanoparticles plays a crucial role in their optical properties.

By considering that the geometric parameters are not fixed but follow a distribution, I have improved the simpler model previously used and explained the main differences between simulation and experimental results.

In both the simple and the particle size distribution models, I found that the prism-shaped particles with the parameters considered can achieve a very high bulk refractive index sensitivity of approximately 700 nm/RIU.

Publication related to this thesis statements: [C3].

## Publications on the subject of the thesis

### Publications in refereed journals

- [C1] **Géza Szántó**, István Csarnovics, and Attila Bonyár. Numerical investigation of the refractive index sensitivity of Au/Ag core-shell nanostructures for sensing applications. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 32:100414, jun 2021.
- [C2] **Géza Szántó**, Attila Bonyár, and István Csarnovics. Dimers of gold-silver core-shell nanospheres: The effect of interparticle gap on the refractive index sensitivity and extinction spectrum. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 50:101023, jul 2022.
- [C3] **Géza Szántó**, Pia Pritzke, Jonas Jakobus Kluitmann, Johann Michael Köhler, Andrea Csáki, Wolfgang Fritzsche, István Csarnovics, and Attila Bonyár. Optimization of the bulk refractive index sensitivity of silver nanoprisms. *Advanced Optical Materials*, feb 2024.
- [C4] Attila Bonyár, István Csarnovics, and **Géza Szántó**. Simulation and characterization of the bulk refractive index sensitivity of coupled plasmonic nanostructures with the enhancement factor. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 31:1–7, sep 2018.

Conference proceedings

- [K1] **Géza Szántó**, Attila Bonyár, and István Csarnovics. Influence of the shape of metallic nanoparticles on their extinction cross section and refractive index sensitivity. In *2021 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*. IEEE, may 2021.
- [K2] **Géza Szántó**, István Csarnovics, and Attila Bonyár. Optical properties of core-shell Ag@Au and Au@Ag nanoparticles. In *2020 IEEE 26th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME)*. IEEE, oct 2020.
- [K3] Attila Bonyár, **Géza Szántó**, and István Csarnovics. Coupled surface plasmon resonance on gold nanocubes - investigation by simulation. In *2016 IEEE 22nd International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME)*. IEEE, oct 2016.



Registry number: DEENK/354/2024.PL  
Subject: PhD Publication List

Candidate: Géza Szántó  
Doctoral School: Doctoral School of Physics  
MTMT ID: 10071875

### List of publications related to the dissertation

#### Foreign language scientific articles in international journals (4)

1. **Szántó, G.**, Pritzke, P., Kluitmann, J. J., Köhler, J. M., Csáki, A., Fritzsche, W., Csarnovics, I., Bonyár, A.: Optimization of the Bulk Refractive Index Sensitivity of Silver NanoPrisms. *Advanced Optical Materials*. 12 (15), 1-11, 2024. ISSN: 2195-1071.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adom.202302967>  
IF: 9 (2022)
2. **Szántó, G.**, Bonyár, A., Csarnovics, I.: Dimers of gold-silver core-shell nanospheres: The effect of interparticle gap on the refractive index sensitivity and extinction spectrum. *Photonics Nanostruct.* 50, 1-13, 2022. ISSN: 1569-4410.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.photonics.2022.101023>  
IF: 2.7
3. **Szántó, G.**, Csarnovics, I., Bonyár, A.: Numerical investigation of the refractive index sensitivity of Au/Ag core-shell nanostructures (for sensing applications). *Sensing and Bio-Sensing Research*. 32, 1-17, 2021. ISSN: 2214-1804.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sbsr.2021.100414>
4. Bonyár, A., Csarnovics, I., **Szántó, G.**: Simulation and characterization of the bulk refractive index sensitivity of coupled plasmonic nanostructures with the enhancement factor. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*. 31, 1-7, 2018. ISSN: 1569-4410.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.photonics.2018.05.004>  
IF: 1.957

#### Foreign language conference proceedings (3)

5. **Szántó, G.**, Bonyár, A., Csarnovics, I.: Influence of the Shape of Metallic Nanoparticles on their Extinction Cross Section and Refractive Index Sensitivity.  
In: 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), IEEE, Piscataway (NJ), 1-5, 2021. ISBN: 9781665414777





6. **Szántó, G.**, Csarnovics, I., Bonyár, A.: Optical properties of core-shell Ag@Au and Au@Ag nanoparticles.  
In: 2020 IEEE 26th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME) / Gabriel, Chindris, IEEE, Piscataway (NJ), 338-341, 2020. ISBN: 9781728175065
7. Bonyár, A., **Szántó, G.**, Csarnovics, I.: Coupled surface plasmon resonance on gold nanocubes - investigation by simulation.  
In: 2016 IEEE 22nd International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME), IEEE Computer Society, Washington, 139-141, 2016. ISBN: 9781509044450

### List of other publications

#### Foreign language abstracts (1)

8. Csarnovics, I., Bonyár, A., Veres, M., Himics, L., Csik, A., Kámán, J., Burunkova, J., **Szántó, G.**, Balázs, L., Kókényesi, S.: Light Sensitive Plasmonic Nanostructures for Photonic Applications.  
*International Journal of Physical and Mathematical Sciences* 12 (5), 1, 2018.

**Total IF of journals (all publications): 13,657**

**Total IF of journals (publications related to the dissertation): 13,657**

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

12 June, 2024

