

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Instytut Fizyki
Katedra Nanofotoniki



Maciej Ćwierzona

Nanooptyka nielokalnych procesów fotoluminescencyjnych

Praca doktorska napisana pod kierunkiem
dr. hab. Dawida Piątkowskiego, prof. UMK

Toruń 2024

Chciałbym serdecznie podziękować

Dr. hab. Dawidowi Piątkowskiemu, prof. UMK, który przez cały okres naszej współpracy okazywał wyrozumiałość oraz ogromne wsparcie merytoryczne, a także moralne. Dziękuję za stworzenie atmosfery wspierającej naukę, za cierpliwość przy rozwiązywaniu licznych problemów oraz za chętnie dzielenie się wiedzą. Dziękuję również za niezliczone dyskusje, rady i uwagi, które miały bezpośredni wpływ na mój rozwój, zarówno naukowy, jak i osobisty

Profesorowi dr. hab. Sebastianowi Maćkowskiemu za przyjęcie mnie do swojego Zespołu badawczego, co pozwoliło mi na eksplorację zainteresowań naukowych oraz za wsparcie jakiego doświadczyłem na każdym etapie mojej pracy w Katedrze Nanofotoniki.

Dr inż. Karolinie Sulowskiej za nieprzerwane dostawy srebrnych nanodrutów.

Profesorowi dr. hab. inż. Marcinowi Nykowi za syntezę nanokryształów up-konwertujących.

Dr. hab. Martinowi Jönsson-Niedziółka, prof. IchF za przeprowadzenie pomiarów AFM oraz SEM srebrnych nanodrutów naniesionych na nieprzewodzące podłoże.

Wszystkim Koleżankom i Kolegom z Katedry Nanofotoniki za liczne rozmowy i miłą atmosferę, bez których praca w laboratorium straciłaby część uroku

*Pracę dedykuję Mamie Annie oraz Tacie Romanowi
Dziękuję Wam za nigdy nie słabnące wsparcie, otuchę oraz miłość
Wasza determinacja w dążeniu do obranych celów stanowi ciągle źródło inspiracji*

Spis treści

1. Wprowadzenie.....	9
1.1. Konfokalna mikroskopia luminescencyjna.....	12
1.1.1. Podstawy mikroskopii konfokalnej.....	12
1.1.2. Rola obiektywu.....	15
1.1.3. Skupianie pól laserowych.....	19
1.2. Właściwości optyczne struktur metalicznych.....	24
1.2.1. Wzbudzenia plazmonowe w warstwach metali.....	24
1.2.2. Polarytony w nanocząstkach metalicznych.....	26
1.2.3. Nanodruły srebra.....	28
1.2.4. Plazmonowe wzmocnienie fotoluminescencji.....	33
1.3. Nanokryształy luminescencyjne.....	36
1.3.1. Jony Lantanowców.....	36
1.3.2. Procesy up-konwersji.....	40
2. Przegląd literatury i motywacja.....	45
3. Prezentacja materiałów i technik eksperymentalnych.....	51
3.1. Układ eksperymentalny.....	51
3.2. Preparatyka próbki.....	57
3.2.1. Powlekanie obrotowe i kropelkowe.....	57
3.2.2. Powlekanie nano-kropelkowe.....	60
3.3. Właściwości optyczne pojedynczych nanokryształów $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	63
4. Wyniki badań.....	67
4.1. Charakteryzacja nanostruktury hybrydowej nanokryształ-nanodrut.....	67
4.2. Nielocalne procesy fotoluminescencyjne - hybrydowa zapalka.....	73
4.2.1. Geometria hybrydowej zapalki.....	73
4.2.2. Oddziaływanie hybrydowej zapalki z fundamentalną wiązką gaussowską.....	76
4.2.3. Wpływ grubości nanodrutu na oddziaływanie z polem laserowym.....	80
4.2.4. Oddziaływanie hybrydowej zapalki z wiązką donut.....	83
4.2.5. Pomiar tłumienności pojedynczego srebrnego nanodrutu.....	87
4.3. Bardziej zaawansowane konfiguracje próbki.....	94
5. Zakończenie.....	97
6. Bibliografia.....	99
7. Dorobek naukowy.....	107

1. Wprowadzenie

Nanomateriały towarzyszą ludzkości od zamierzchłych czasów, a najstarsze odkryte ślady wykorzystywania ich unikalnych właściwości w przedmiotach codziennego użytku sięgają nawet VI wieku p.n.e. [1]. Znalezione w Indiach fragmenty ceramicznych naczyń posiadały warstwy, w których skład wchodziły pojedyncze nanorurki węglowe o średnicach poniżej 1 nm. Stal damasceńska, znana z ponadprzeciętnych właściwości mechanicznych, nie tylko posiada w swoim składzie nanorurki o długościach rzędu setek nanometrów, ale również nanodruty węgla żelaza [2]. Nie są to odosobnione przypadki i obecność nanomateriałów znaleźć można na praktycznie każdym etapie rozwoju ludzkości [3, 4, 5]. Dzięki ogromnej wiedzy empirycznej, którą posiadali ówcześni rzemieślnicy, możliwe było praktyczne stosowanie nanomateriałów setki, a nawet tysiące lat temu [6].

Początki formowania się idei nanotechnologii jako nauki sięgają końcówki lat '50, gdzie w Pasadenie (USA) na spotkaniu Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego Richard Feynman wygłosił swój słynny już wykład „There's Plenty of Room at the Bottom,”, co w wolnym tłumaczeniu oznacza, że „jest jeszcze dużo miejsca, tam na dole”. Od tamtego czasu nanotechnologia rozrosła się od czysto teoretycznej koncepcji do obszernej dziedziny nauki i nowoczesnej gałęzi przemysłu jaką jest teraz. Wraz z jej rozwojem stało się oczywiste, że pomysły i sugestie Feynmana takie jak nanoskopowe maszyny czy fabryki nie należą już tylko do fikcji, ale już wkrótce będą mogły zostać zrealizowane, oczywiście przy założeniu wciąż trwającego postępu.

Od ostatnich kilkudziesięciu lat ogromne ilości zasobów finansowych i ludzkich są przeznaczane na rozwój nowych technologii wykorzystujących bądź wytwarzających nanomateriały. Wpływ miniaturyzacji spowodowany ich rozpowszechnieniem jest wszechobecny i już dawno opuścił ramy fikcji naukowej, które jeszcze kilkanaście lat temu mu towarzyszyły. Technologie opracowane wraz z rozwojem ultracienkich wyświetlaczy graficznych, tzw. zimnych źródeł światła, wydajnych ogniw fotowoltaicznych czy precyzyjnych metod diagnostycznych i terapeutycznych, które do niedawna pojawiały się tylko w filmach bądź na stronach książek, teraz są dostępne dla każdego. Pewnym zwieńczeniem kilku dekad rozwoju nanomateriałów jest przyznana w 2023 roku nagroda Nobla w dziedzinie chemii za „odkrycie i syntezę kropek kwantowych” dla Moungi G. Bawendiego, Louisa E. Brusa i Alekseja Yekimova.

Współczesny poziom niektórych technologii wykorzystujących nanomateriały jest na tyle wysoki, że powoli zaczyna się dostrzegać potencjalne granice dalszego ich rozwoju. Przykładem takim może być mikroelektronika krzemowa, która w przeciągu zaledwie 50 lat zmniejszyła wymiar podstawowego budulca – tranzystora – tysiąckrotnie, prowadząc do piętnastomilionowego wzrostu ich liczby w pojedynczym układzie scalonym [7]. Istnieje jednak pewna granica miniaturyzacji, której nie da się przekroczyć ze względu na ograniczenia wynikające z podstawowych praw fizyki. W przypadku układów optoelektronicznych ograniczenie to jest oczywiste i wynika z limitu dyfrakcyjnego dla światła. Z tego względu w ostatnich latach dużym

zainteresowaniem cieszą się nanomateriały i nanostruktury, które zapewniają alternatywny sposób transportu sygnałów optycznych w nanoskali.

Jednym z takich materiałów są nanocząstki metaliczne, w których można aktywować wzbudzenia plazmonowe. W optymalnych warunkach, poprzez oświetlenie nanocząstki, można doprowadzić do powstania na jej powierzchni kwazicząstek zwanych polarytonami. Są to oscylacje chmury elektronowej sprzężone z falą elektromagnetyczną, których cechą charakterystyczną jest możliwość propagacji wzdłuż metalu na granicy metal-dielektryk. Gdy propagujący polaryton dotrze do naturalnego końca nanostruktury ulegnie rozpadowi, czemu towarzyszy uwolnienie związanego światła. Jako, że mechanizm propagacji polarytonów nie jest ograniczony limitem dyfrakcyjnym, może zostać wykorzystany do transportu światła w skali mirko lub nawet submikro. Właściwości te sprawiają, że nanocząstki metaliczne, które łączą przewodnictwo optyczne, elektryczne i cieplne mogą okazać się kluczowe dla dalszego rozwoju i miniaturyzacji układów optoelektronicznych.

W niniejsze pracy scharakteryzowane zostały falowody plazmoniczne z perspektywy ich zastosowania w procesach transportu światła w mikroskali. Zaprezentowano nanostruktury hybrydowe, w których polarytony plazmonowe propagujące w pojedynczym srebrnym nanodrucie zostały wykorzystane do zdalnej, tj. nielokalnej aktywacji oraz detekcji fotoluminescencji pojedynczych nanokryształów. Zbadane zostały warunki efektywnej aktywacji takiego procesu, na który wpływ mają geometria użytych nanomateriałów, a także konfiguracja pobudzającego pola laserowego. Omówiono procesy towarzyszące propagacji polarytonów, włącznie z pomiarem tłumienności pojedynczego srebrnego nanodrutu.

W pierwszym rozdziale pracy opisane zostały najważniejsze zagadnienia teoretyczne obejmujące zasadę działania mikroskopu konfokalnego oraz właściwości optyczne nanocząstek metalicznych i nanokryształów fotoluminescencyjnych. W tej części skoncentrowano się na aspektach najbardziej istotnych, wręcz niezbędnych do zrozumienia eksperymentów przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej. I tak, w opisie mikroskopii konfokalnej, dużo uwagi poświęcono roli obiektywu w procesie skupiania pól laserowych i obrazowania próbki. Właściwości optyczne nanocząstek metalicznych przedstawiono w kontekście wzbudzeń plazmonowych aktywowanych w nanodrutach srebra. Natomiast w podrozdziale dotyczącym nanokryształów fotoluminescencyjnych zawarto szczegółowy opis mechanizmu up-konwersji światła w jonach lantanowców wykorzystywanych do wzbudzania polarytonów w nanodrutach srebra.

W drugim rozdziale pracy przedstawiono cel i motywację badań, co stanowi wyraźną granicę między opisem teoretycznym a prezentacją własnych osiągnięć. W tej części przedstawiono również przegląd literatury specjalistycznej poruszającej problem wzbudzeń plazmonowych obserwowanych w nanodrutach srebra oraz problematyki transportu energii w mikroskali. Omówione zostały pierwsze doniesienia dotyczące nielokalnych procesów fotoluminescencyjnych zrealizowanych z wykorzystaniem aktywnych nanostruktur plazmonicznych. Wskazano na

konieczność dalszego rozwoju tej tematyki oraz zaprezentowano kierunki badań, których dotyczy niniejsza praca.

W trzecim rozdziale pracy zamieszczono opis zbudowanego od podstaw skaningowego konfokalnego mikroskopu optycznego, umożliwiającego badanie nielokalnych procesów fotoluminescencyjnych. Omówiono techniki preparatyki próbek pomiarowych, które pozwoliły na otrzymanie wysoce uporządkowanego rozkładu przestrzennego nanomateriałów na powierzchni próbki. Jeden podrozdział poświęcono opisowi autorskiej metody, która umożliwia niezwykle precyzyjne nanoszenie nanomateriałów o ekstremalnie małych objętościach bezpośrednio na powierzchni nanostruktur plazmonicznych. Następnie omówiono właściwości emisyjne nanokryształów domieszkowanych jonami ziem rzadkich, które wykorzystywane były podczas przygotowywania niniejszej rozprawy.

W kolejnym, czwartym rozdziale pracy zawarto opis przeprowadzonych eksperymentów, który rozpoczęto od analizy nanostruktury hybrydowej składającej się z nanodrutów srebra i nanokryształów. Wykorzystując technikę umożliwiającą kontrolowanie odległości pomiędzy tymi nanomateriałami znaleziono optymalne warunki oddziaływania, gwarantujące efektywne sprzężenie nanokryształ-polaryton. Otrzymane wyniki stanowią solidną podstawę, na bazie której możliwe jest zrozumienie bardziej złożonych układów o kontrolowanej geometrii. Następnie przedstawiona i scharakteryzowana została unikalna nanostruktura nazwana hybrydową zapalką, w której zaobserwowany został proces zdalnej aktywacji oraz detekcji fotoluminescencji z wykorzystaniem propagujących wzbudzeń plazmonowych. Szczegółowo omówiono geometrię nanostruktury oraz zaproponowano model fizyczny wyjaśniający zjawisko nazwane bumerangiem plazmonowym. Przeprowadzono analizę jakościową oddziaływania hybrydowej zapalki z silnie skupioną wiązką laserową. Celem określenia najbardziej optymalnych warunków aktywacji polarytonów zbadano również wpływ średnicy nanodrutu na efektywność oddziaływania z wiązką pobudzającą. Wreszcie, aby podkreślić potencjał aplikacyjny omówionej nanostruktury, zaprezentowano nową metodę pomiaru tłumienności pojedynczych srebrnych nanodrutów. Dział ten zakończono krótkim opisem próbek o bardziej złożonej konfiguracji nanodrutów i nanokryształów, które wskazują na ich duży potencjał badawczy i aplikacyjny. Całość pracy zamyka zakończenie, w którym podsumowano rozprawę, przedstawiono najważniejsze wnioski i zaproponowano możliwe kierunki dalszych badań.

Badania opisane w niniejszej rozprawie wykonano w ramach projektu „Aktywne optycznie sieci plazmonowe: transport energii w nanoskali” (SONATA BIS 7, Nr 2017/26/E/ST3/00209)
finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki

1.1. Konfokalna mikroskopia luminescencyjna

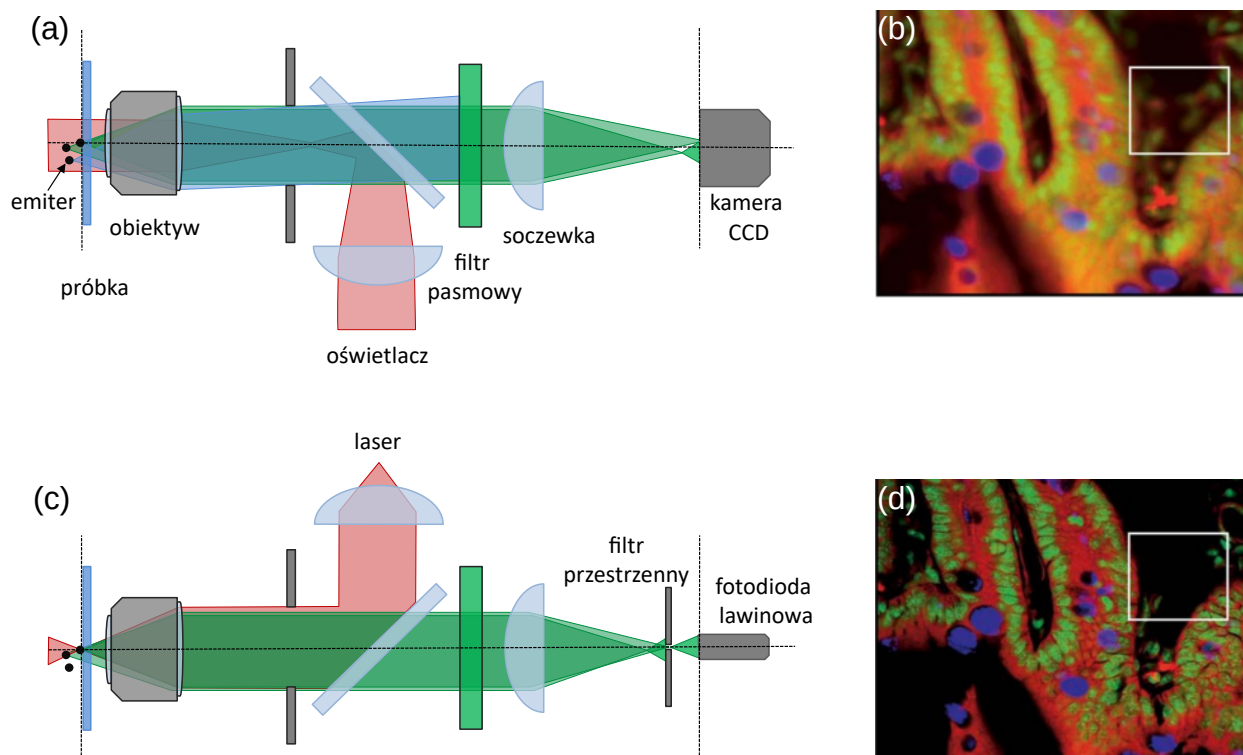
Mikroskop konfokalny jest jednym z podstawowych przyrządów optycznych wykorzystywanych do charakteryzacji nanomateriałów fotoluminescencyjnych. Jest on zaawansowanym i wszechstronnym narzędziem pomiarowym służącym do poznania ich właściwości optycznych i spektroskopowych w szerokim zakresie spektralnym od bliskiego ultrafioletu do bliskiej podczerwieni [8, 9]. Również w tej pracy mikroskop konfokalny był podstawowym urządzeniem badawczym.

Celem tego rozdziału jest zapewnienie czytelnikowi minimum niezbędnej wiedzy na temat mikroskopii konfokalnej potrzebnej do pełnego zrozumienia części eksperymentalnej rozprawy. Omówiono rolę przesłony konfokalnej w procesie formowania obrazu oraz wpływ obiektywu na jakość otrzymywanych pomiarów fotoluminescencyjnych. Wyjaśniono również proces formowania obrazu w przestrzeni rzeczywistej i fourierowskiej oraz zwrócono uwagę na użyteczność otrzymanych danych w analizie podjętych problemów fizycznych. Szczególną uwagę poświęcono na opis silnie skupionych wiązek laserowych, które będą jednym z kluczowych elementów rozważań zawartych w dalszych rozdziałach rozprawy.

1.1.1. Podstawy mikroskopii konfokalnej

Opis mikroskopu konfokalnego rozpoczniemy od przypomnienia głównych cech mikroskopu szerokiego pola, któremu najbliższej do powszechnie znanych mikroskopów szkolnych. W przyrządzie takim znaczny fragment próbki jest oświetlany równoległą wiązką światła, a sygnał z niej pochodzący jest rejestrowany przez kamerę CCD (ang. Charge-Coupled Device), tak jak pokazano na Rys. 1.1a. W przypadku obrazowania fotoluminescencyjnego wszystkie emiterzy znajdujące się w obrębie oświetlanego obszaru zostaną pobudzone, niezależnie od ich położenia w objętości próbki. Prowadzi to do aktywacji fotoluminescencji również poza obrazowaną płaszczyzną, czego skutkiem jest rozmyty obraz rzeczywisty próbki, tak jak to przedstawiono na Rys. 1.1b.

Sytuacja wygląda zupełnie inaczej, gdy próbka jest obrazowana z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego, w którym pobudzenie emiterów następuje pod wpływem punkowego oświetlenia skupioną wiązką laserową, co pokazano na Rys. 1.1c. Ogniskując laser na powierzchni próbki tworzy się pewną objętość pobudzenia, która zapewnia dużą gęstość mocy wyłącznie w okolicy punktu skupienia. Pozwala to ograniczyć obszar, w którym może dojść do pobudzenia emiterów zlokalizowanych na próbce. Dodatkowo, w sekcji detekcji mikroskopu umieszczony jest filtr przestrzenny (ang. pinhole), który determinuje płaszczyznę obrazowania, co umożliwia otrzymanie ostrego obrazu przekroju badanej próbki, tak jak pokazano na Rys. 1.1d.



Rys. 1.1.1. (a) Schemat budowy mikroskopu szerokiego pola oraz (b) przykładowy obraz fotoluminescencyjny. Dla porównania (c) układ mikroskopu konfokalnego oraz (d) obraz fotoluminescencyjny (obrazy zapożyczone z [10]).

Przesuwając punkt skupienia wiązki laserowej wzdłuż osi optycznej, możliwe jest rejestrowanie sygnału pochodzącego z kolejnych, głębszych obszarów próbki. Systematyczny pomiar takich warstw pozwala na odtworzenie struktury trójwymiarowej obrazowanego obiektu [11].

Zgodnie z przedstawionym schematem budowy mikroskopu konfokalnego, w pierwszym kroku wiązka laserowa zostaje skolimowana i poszerzona do rozmiaru apertury wejściowej obiektywu. Następnie trafia na płytkę światłodziącą lub zwierciadło dichroiczne i zostaje odbita w kierunku obiektywu, który skupia ją na powierzchni próbki. Zazwyczaj wykorzystuje się obiektywy o możliwie dużej aperturze numerycznej (ang. Numerical Aperture, NA), tak aby zmniejszyć rozmiar plamki lasera i zmaksymalizować natężenie rejestrowanego sygnału. Próbka zamontowana może być na stoliku piezoelektrycznym, umożliwiającym jej ruch w trzech osiach i precyzyjny wybór oświetlanego miejsca. Sygnał z niej pochodzący jest zbierany przez ten sam obiektyw i propaguje przez płytkę światłodziącą lub zwierciadło dichroiczne w kierunku detektora. Filtr przestrzenny umieszczony w przewężeniu wiązki sprzężony jest z płaszczyzną skupienia obiektywu i pozwala na usunięcie sygnałów pochodzących spoza niej. Dzięki temu możliwe jest osiągnięcie dobrej rozdzielczości osiowej, charakterystycznej dla mikroskopów konfokalnych. Po przejściu przez przesłonę konfokalną światło trafia do detektora, gdzie rejestrowane jest jego natężenie. Mikroskop konfokalny wymaga, aby krok po kroku zmieniać położenie próbki względem punktu skupienia lasera w celu odtworzenia przestrzennego rozkładu natężenia sygnału, nazywanego potocznie mapą.

Umieszczenie przesłony konfokalnej bezpośrednio przed detektorem pozwala na przestrzenne filtrowanie tej funkcji. Zasadę działania takiej przesłony dla różnych płaszczyzn skupienia przedstawiono na Rys. 1.3. Jeżeli średnica przesłony będzie wystarczająco mała to tylko składowe pola pochodzące z płaszczyzny skupienia wiązki laserowej będą w stanie przez nią propagować. Zdolność mikroskopów konfokalnych do przestrzennie selektywnego wzbudzania emiterów oraz zbierania sygnałów z wybranych płaszczyzn próbki sprawia, że są idealnym narzędziem do badania nielokalnych procesów fotoluminescencyjnych, które zostały opisane w niniejszej rozprawie.

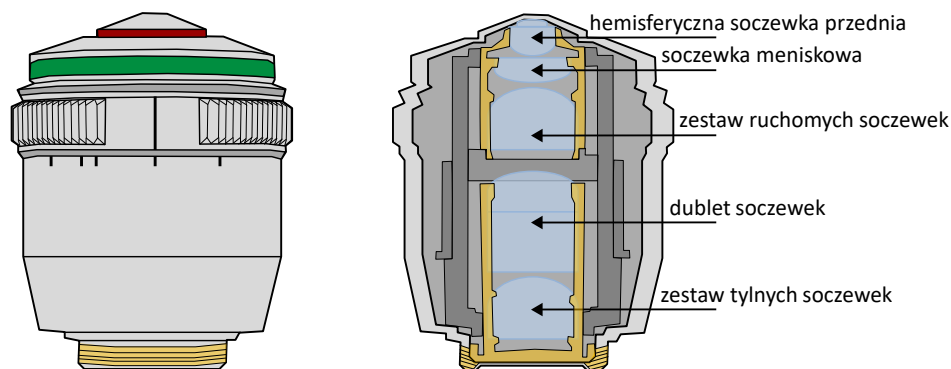
1.1.2. Rola obiektywu

Główną funkcją obiektywu mikroskopowego jest skupianie wiązki pobudzającej na próbce i zbieranie sygnałów optycznych z niej pochodzących. Poziom natężenia luminescencji, rozdzielczość i czułość układu, wszystkie te parametry są zależne od użytego obiektywu. W zależności od konstrukcji, obiektyw może składać się z kilku bądź kilkunastu soczewek, tak jak to przedstawiono Rys. 1.4. Duża część z nich odpowiada za korektę aberracji monochromatycznych (sferycznych, astygmatyzmu, komy, dystorsji) i chromatycznych (osiowych, poprzecznych) oraz za optymalizację pasma przenoszenia dla różnych długości fali.

Zdolność obiektywu do zbierania sygnałów optycznych z powierzchni próbki określana jest poprzez jego aperturę numeryczną [13]:

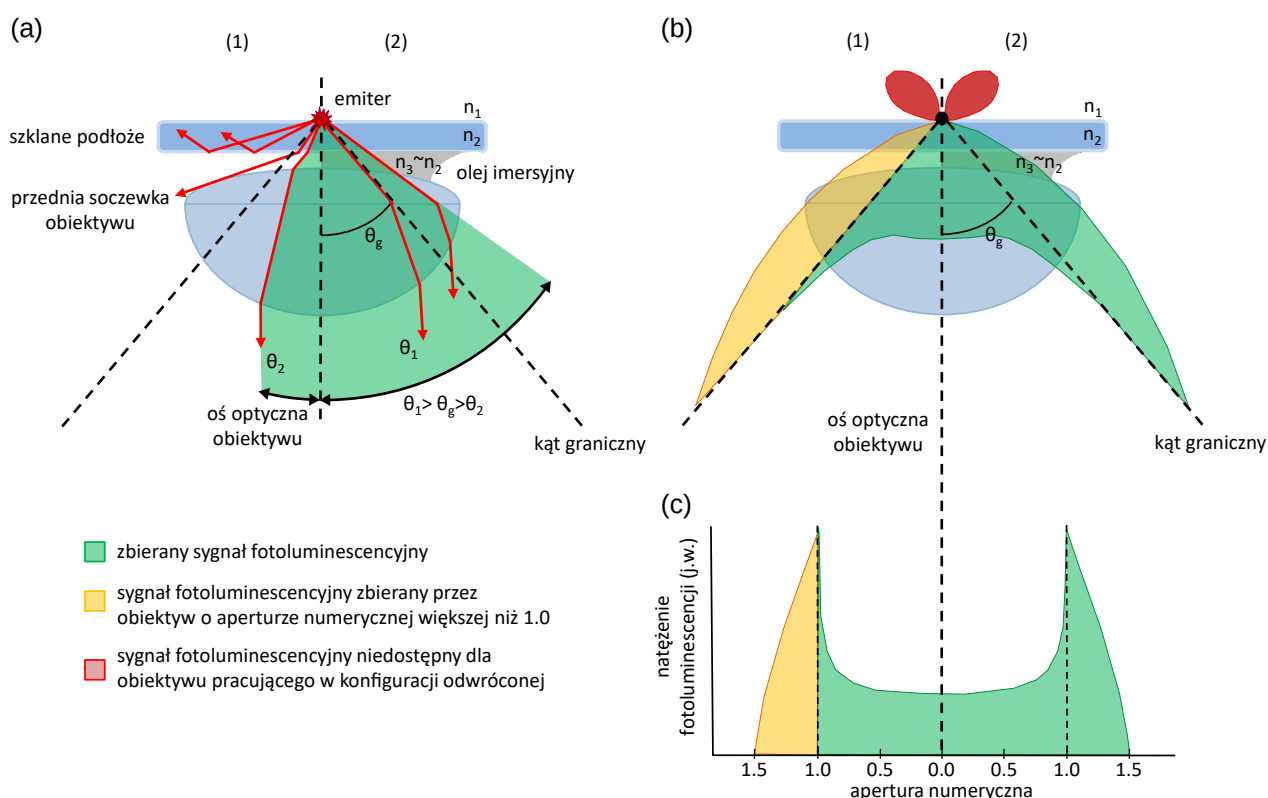
$$NA = n \sin(\theta) \quad (1.2)$$

Zależy ona od współczynnika załamania światła otoczenia w jakim obiektyw się znajduje (n) i od maksymalnego kąta emitowanych promieni jakie jest w stanie zebrać, zwanego w literaturze kątem aperturowym (θ). Wyższe wartości apertury numerycznej oznaczają, że obiektyw jest w stanie zbierać promienie rozchodzące się z powierzchni próbki pod coraz większymi kątami. Najczęściej, w wysokorozdzielczych pomiarach fotoluminescencyjnych badany materiał umieszczony jest na szklanym podłożu oddzielającym emiter od obiektywu, w którym na dolnej granicy szkło-powietrze może dość do zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia. W wyniku tego efektu część sygnału



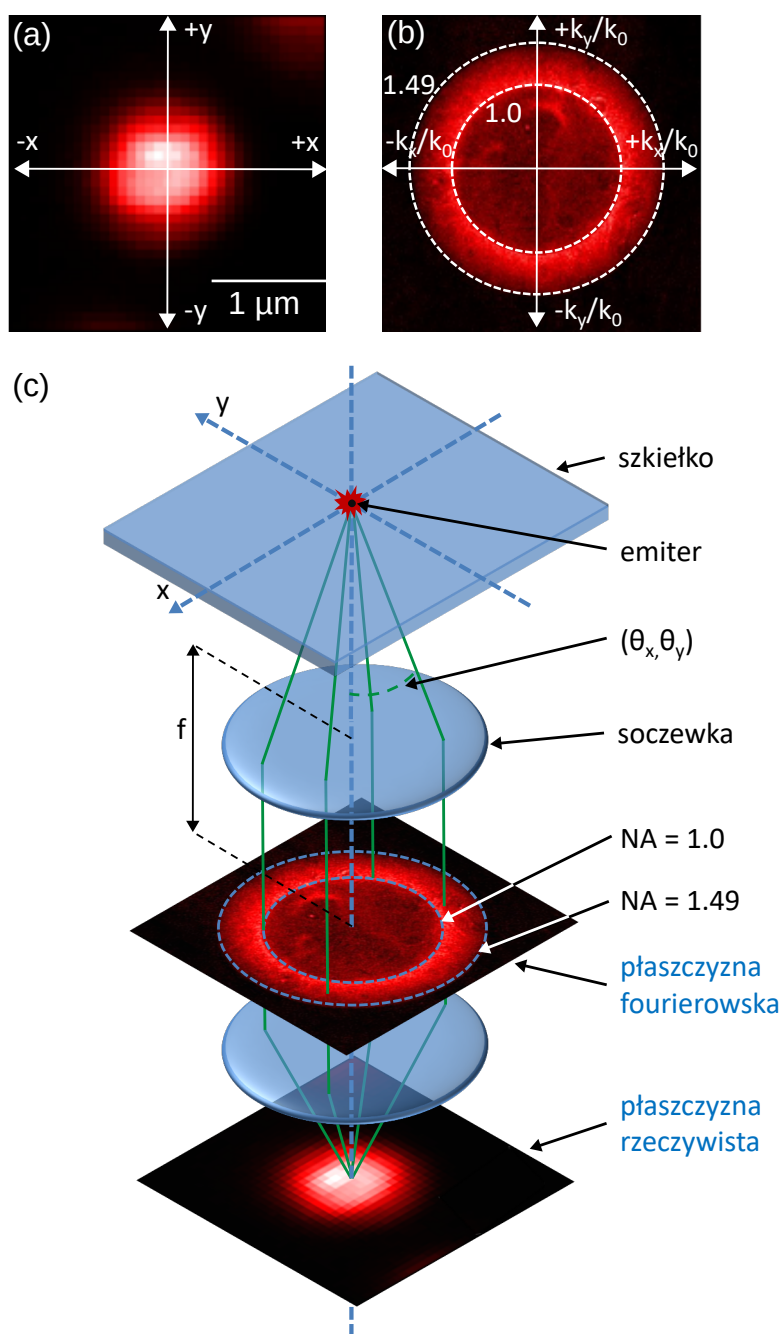
Rys. 1.4. Schemat budowy typowego obiektywu wykorzystywanego w mikroskopii optycznej.

optycznego pochodzącego z próbki nie dociera do obiektywu. Efekt ten ilustruje Rys. 1.5, gdzie porównano dwa typy obiektywów: suche, zaznaczone w części rysunku (1) oraz immersyjne (2). Dla obiektywu suchego, tj. $n_1=1$, wartość kąta granicznego, powyżej którego wystąpi całkowite wewnętrzne odbicie światła, wynosi 42° . Oznacza to, że taki obiektyw nie będzie w stanie zbierać promieni emitowanych z próbki pod wyższymi kątami. Aby rozwiązać ten problem należy zmodyfikować wartość współczynnika załamania światła ośrodka w jakim znajduje się przednia soczewka obiektywu. W tym celu stosuje się ciecze immersyjne, których współczynniki załamania światła zostały dobrane tak, aby były możliwie jak najbardziej zbliżone do współczynnika załamania szkła ($n_2=1.51$). Umieszczenie oleju immersyjnego między przednią soczewką obiektywu a szklanym podłożem pozwala na dopasowanie współczynnika załamania i co za tym idzie niezaburzoną propagację promieni w kierunku obiektywu, tak jak to schematycznie pokazano na Rys. 1.5a w części (2). Realnie osiągalny kąt aperturowy wynosi około 80° , co dla obiektywu immersyjnego ($n_3 \approx 1.51$) daje wartość apertury numerycznej na poziomie 1.49. Zdolność do zbierania światła emitowanego w obszarze dużych kątów w pomiarach fotoluminescencyjnych jest pożądana i zdeterminowana charakterem przestrzennego rozkładu promieniowania emitowanego przez pojedynczy dipol znajdujący się na granicy powietrze-szkło. Tak jak schematycznie



Rys. 1.5. (a) Porównanie kątów zbierania obiektywu suchego (1 – lewa część profilu) i immersyjnego (2 – prawa część profilu). (b) Przestrzenny rozkład promieniowania emitowanego przez pojedynczy dipol położony na granicy szkło-powietrze oraz (c) rozkład natężenia rejestrowanego sygnału w funkcji apertury numerycznej obiektywu (opracowane własne na podstawie [14]).

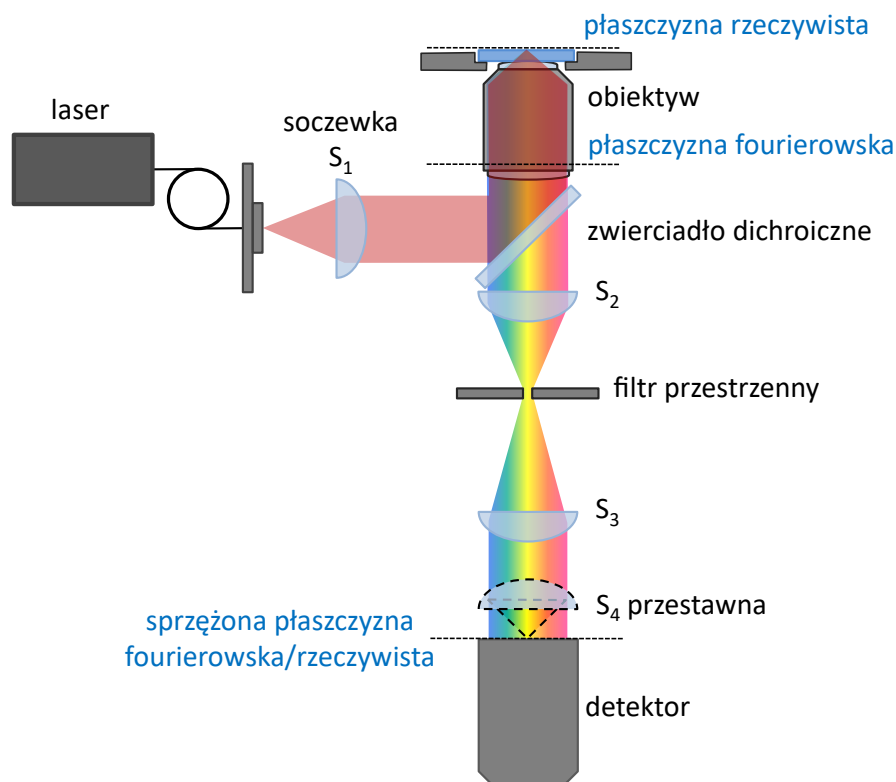
pokazano na Rys. 1.5b-c większość sygnału emitowanego przez dipol trafia do ośrodka optycznie gęstszego, czyli w tym przypadku szkła [15, 16]. Niewielka część sygnału emitowana jest powyżej szkła w najbliższym otoczeniu emitera (obszar zaznaczony na czerwono) i nie jest możliwa do zebrana obiektywem umieszczonym pod próbką. Maksimum rozkładu natężenia emisji przypada dla kąta odpowiadającego całkowitemu wewnętrznemu odbiciu, a dodatkowo znaczna jej część znajduje się powyżej tego kąta (obszar zaznaczony pomarańczowym kolorem). Oznacza to, że tylko obiektywy o aperturze numerycznej większej niż 1 są w stanie ten sygnał zebrać. W przypadku gdy ciągłość współczynnika załamania nie jest zachowana, sygnał zostanie stracony w wyniku całkowitego wewnętrznego odbicia na granicy szkło-powietrze.



Rys. 1.6. Obraz pojedynczego emitery zarejestrowany w płaszczyźnie (a) rzeczywistej i (b) fourierowskiej oraz (c) ilustracja przedstawiająca proces formowania obrazu w obu płaszczyznach ($\lambda_{\text{wzb}}=980 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{det}}=650/40 \text{ nm}$).

Światło emitowane przez obiekt znajdujący się na powierzchni próbki można obrazować w przestrzeni rzeczywistej bądź fourierowskiej, zwaną też płaszczyzną ogniskową obrazową obiektywu (ang. Back-Focal Plane, BFP) [17]. Porównanie obu metod przedstawiono na przykładzie obrazu pojedynczego emitera znajdującego się na szklanym podłożu (Rys. 1.6). Informacje zawarte w płaszczyźnie rzeczywistej nawiązują do współrzędnych przestrzennych natomiast obraz BFP zawiera informacje związane z wektorem falowym emitowanego promieniowania. Światło pochodzące z płaszczyzny próbki można wyrazić jako superpozycję składowych fal płaskich rozchodzących się pod różnymi kątami θ . Przechodząc przez obiektyw poszczególne fale płaskie zostają przekształcone w fale paraboliczne, które następnie są skupiane do punktu na płaszczyźnie obrazowej ogniskowej obiektywu. Każda fala płaska propagująca pod kątem θ_x, θ_y zostaje skupiona do punktu $(\theta_x f, \theta_y f)$. Z tych punktów można uzyskać informacje o przestrzennym rozkładzie kątowym światła emitowanego z płaszczyzny próbki.

Schemat układu pozwalającego na obrazowanie zarówno płaszczyzny rzeczywistej jak i fourierowskiej przedstawiono na Rys. 1.7. Wiązka lasera jest skupiana na powierzchni próbki przez obiektyw, a następnie światło pochodzące z próbki jest zbierane przez ten sam obiektyw i przechodząc przez układ soczewek trafia do detektora. Soczewka S_2 umieszczona jest w odległości ogniskowej f_2 od obiektywu. Światło przez nią skupiane tworzy sprzężoną płaszczyznę obrazowania, w której można umieścić filtr przestrzenny w celu usunięcia sygnałów

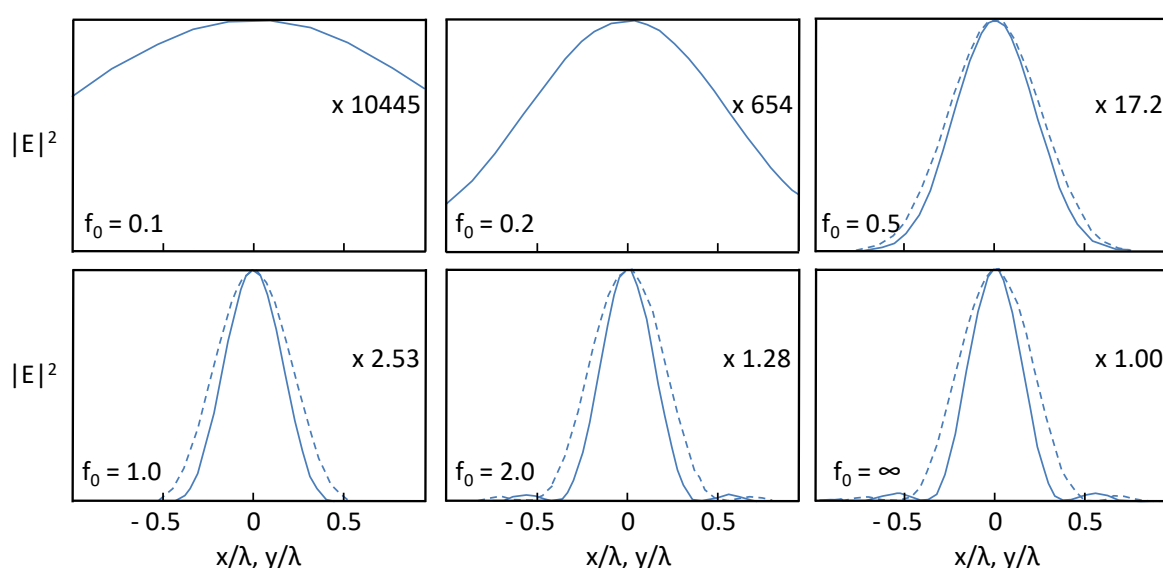


Rys. 1.7. Schemat mikroskopu konfokalnego umożliwiającego obrazowanie w przestrzeni rzeczywistej i fourierowskiej.

fotoluminescencyjnych pochodzących spoza płaszczyzny skupienia obiektywu. Soczewka S_3 zwana soczewką Bertranda (umieszczona w odległości ogniskowej f_3) tworzy rzut transformaty Fouriera z płaszczyzny obiektu (ognisko S_2) w ognisku, gdzie umieszczony jest detektor. Skupienie światła na powierzchni detektora przy użyciu przestawnej soczewki (S_4) pozwoli na obrazowanie płaszczyzny rzeczywistej. W pomiarach fotoluminescencyjnych często korzysta się z obu tych technik obrazowania w celu szerszego opisu właściwości emisyjnych nanostruktury.

1.1.3. Skupianie pól laserowych

W mikroskopii konfokalnej często stosuje się obiektywy o dużej aperturze numerycznej, które pozwalają na uzyskanie możliwie najlepszych parametrów obrazowania. Aby móc je w pełni wykorzystać, padające na obiektyw promieniowanie laserowe powinno całkowicie wypełniać jego tylną aperturę. Stopień wypełnienia obiektywu dany jest przez wartość współczynnika wypełnienia f_0 , a jego zmiana wpływa na natężenie i kształt wiązki w punkcie skupienia, co pokazano na Rys. 1.8. Wraz ze wzrostem wypełniania maleje średnica wiązki skupionej i rośnie jej natężenie, co bezpośrednio przekłada się na poprawę czułości i rozdzielczości obrazowania w mikroskopach konfokalnych. Warto zwrócić uwagę, że plamka silnie skupionej wiązki laserowej w płaszczyźnie poprzecznej przyjmuje kształt elipsy, której długa oś jest ustawiona zgodnie z kierunkiem polaryzacji wejściowej wiązki laserowej. Dla obiektywów o wysokiej aperturze numerycznej rozkład przestrzenny pola w obszarze ogniska jest dość skomplikowany. Zależy on od modu wprowadzonej wiązki laserowej i dla wiązek rozważanych w tym rozdziale został przedstawiony schematycznie na Rys. 1.9. Można go opisać za pomocą dwóch ortogonalnych składowych



Rys. 1.8. Ilustracja rozkładu natężenia skupionej wiązki laserowej w zależności od wypełnienia tylnej apertury obiektywu. Linia przerywana oznacza przekrój w kierunku y (zgodny z polaryzacją wiązki wejściowej), linia ciągła przekrój w kierunku x (opracowanie własne na podstawie [12]).

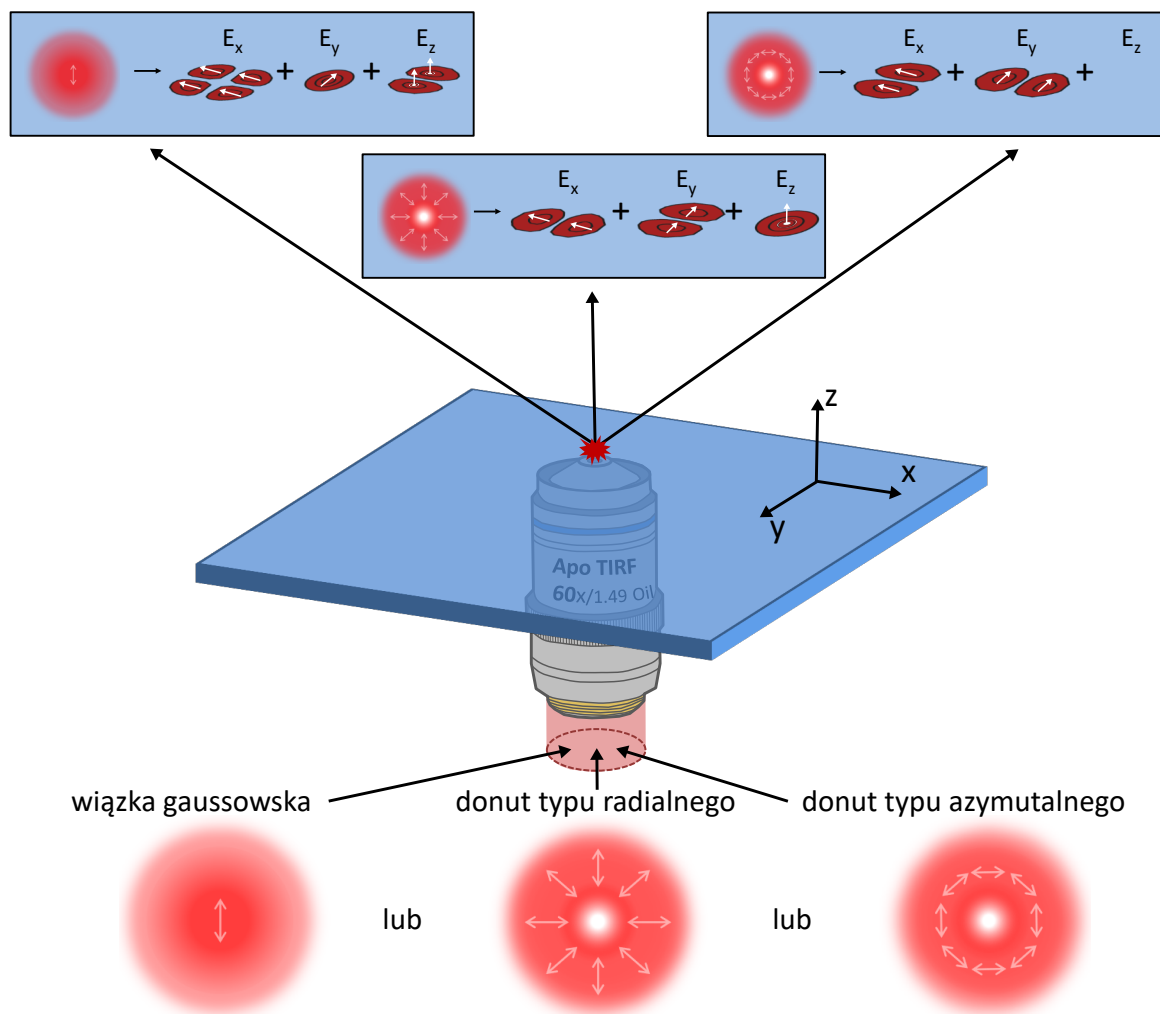
spolaryzowanych w płaszczyźnie próbki: $E_{0,x}$, $E_{0,y}$ i jedną poza płaszczyznę, spolaryzowaną zgodnie z kierunkiem propagacji wiązki: $E_{0,z}$.

Pole laserowe skupione na granicy ośrodków (szkło-powietrze) dla wiązki o rozkładzie podstawowego modu gaussowskiego (TEM_{00}) można przybliżyć jako dwuwymiarową falę płaską z wagą apodyzacji gaussowskiej $f_w(\theta_1) = \exp(-\sin^2 \theta_1 / f_0^2 \sin^2 \theta_{max})$, gdzie $\theta_{max} = \arcsin(NA/n_1)$. Jeżeli wiązka wejściowa będzie liniowo spolaryzowana w kierunku y to rozkład pola w punkcie skupienia przyjmie formę [12]:

$$E_{0,x}(x, y, z) = -i I_{02} \frac{2xy}{r_{ll}^2} \quad (1.3)$$

$$E_{0,y}(x, y, z) = -i \left[I_{00} + I_{02} \frac{y^2 - x^2}{r_{ll}^2} \right] \quad (1.4)$$

$$E_{0,z}(x, y, z) = -2i I_{01} \frac{y}{r_{ll}} \quad (1.5)$$



Rys. 1.9. Ilustracja przestrzennego rozkładu skupionych pól laserowych, gdy wiązka wejściowa ma charakter podstawowego modu gaussowskiego oraz donuta typu radialnego i azymutalnego.

gdzie $r_{ll} = \sqrt{(x^2 + y^2)}$, a całki I_{00} , I_{01} , I_{02} wynoszą kolejno:

$$I_{00} = \int_0^{\theta_{max}} d\theta_1 f_w(\theta_1) \sqrt{\cos(\theta_1)} \sin(\theta_1) (\tau_s + \tau_p \cos(\theta_3)) J_0(k_{ll} r_{ll}) e^{i w_3 z} \quad (1.6)$$

$$I_{01} = \int_0^{\theta_{max}} d\theta_1 f_w(\theta_1) \sqrt{\cos(\theta_1)} \tau_p \sin(\theta_3) J_1(k_{ll} r_{ll}) e^{i w_3 z} \quad (1.7)$$

$$I_{02} = \int_0^{\theta_{max}} d\theta_1 f_w(\theta_1) \sqrt{\cos(\theta_1)} \sin(\theta_1) (\tau_s - \tau_p \cos(\theta_3)) J_2(k_{ll} r_{ll}) e^{i w_3 z} \quad (1.8)$$

W tym wypadku $k_{ll} = n_1 k_0 \sin \theta_1$, $w_3 = n_3 k_0 \cos \theta_3$, a τ_s oraz τ_p oznaczają współczynniki Fresnela dla składowych s i p liniowo spolaryzowanej wiązki wejściowej. Obliczone numerycznie rozkłady przestrzenne składowych pola silnie skupionej wiązki gaussowskiej przedstawiono na Rys. 1.10. Natężenie poszczególnych składowych znormalizowane jest do wartości składowej dominującej ($E_{0,y}$). Składowa pola $E_{0,x}$ posiada polaryzację w kierunku prostopadłym do polaryzacji lasera wejściowego i składa się z czterech listków o naprzemiennych wartościach amplitud, tak jak ilustruje to Rys. 1.10a. Składowa $E_{0,y}$ jest spolaryzowana zgodnie z kierunkiem polaryzacji wejściowej wiązki laserowej i ma rozkład przypominający pojedynczą plamkę (Rys. 1.10b). Natomiast składowa $E_{0,z}$ przyjmuje rozkład dwóch plamek o przeciwnych amplitudach i spolaryzowana jest w kierunku propagacji wiązki (Rys. 1.10c).

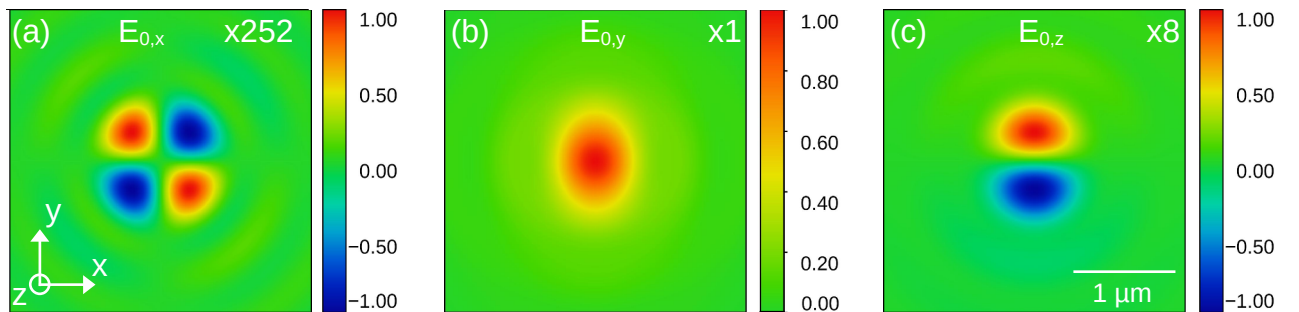
W literaturze rozważane są również wiązki składające się z modów wyższych rzędów, których superpozycja pozwala na otrzymanie rozkładów zwanych donutami. Nazwa ta pochodzi od charakterystycznego dla tego typu wiązek rozkładu natężenia pola, które przyjmuje wartość równą zero w środku rozkładu. W zależności od wybranej procedury formowania wiązki można otrzymać donut spolaryzowany radialnie bądź azymutalnie. Przestrzenny rozkład natężenia pola w punkcie skupienia wiązki donut poszczególnych typów ma postać [12]:

radialną

$$E_{0,x}(x, y, z) = i(I_{11} - I_{12}) \frac{x}{r_{ll}} \quad (1.9)$$

$$E_{0,y}(x, y, z) = i(I_{11} - I_{12}) \frac{y}{r_{ll}} \quad (1.10)$$

$$E_{0,z}(x, y, z) = -4 I_{10} \quad (1.11)$$



Rys. 1.10. Obliczony rozkład przestrzenny natężenia składowych pola elektrycznego silnie skupionej wiązki gaussowskiej (TEM_{00}): (a) $E_{0,x}$, (b) $E_{0,y}$ i (c) $E_{0,z}$.

azymutalną

$$E_{0,x}(x,y,z) = i(I_{11}+3I_{12})\frac{y}{r_{II}} \quad (1.12)$$

$$E_{0,y}(x,y,z) = -i(I_{11}+3I_{12})\frac{x}{r_{II}} \quad (1.13)$$

$$E_{0,z}(x,y,z) = 0 \quad (1.14)$$

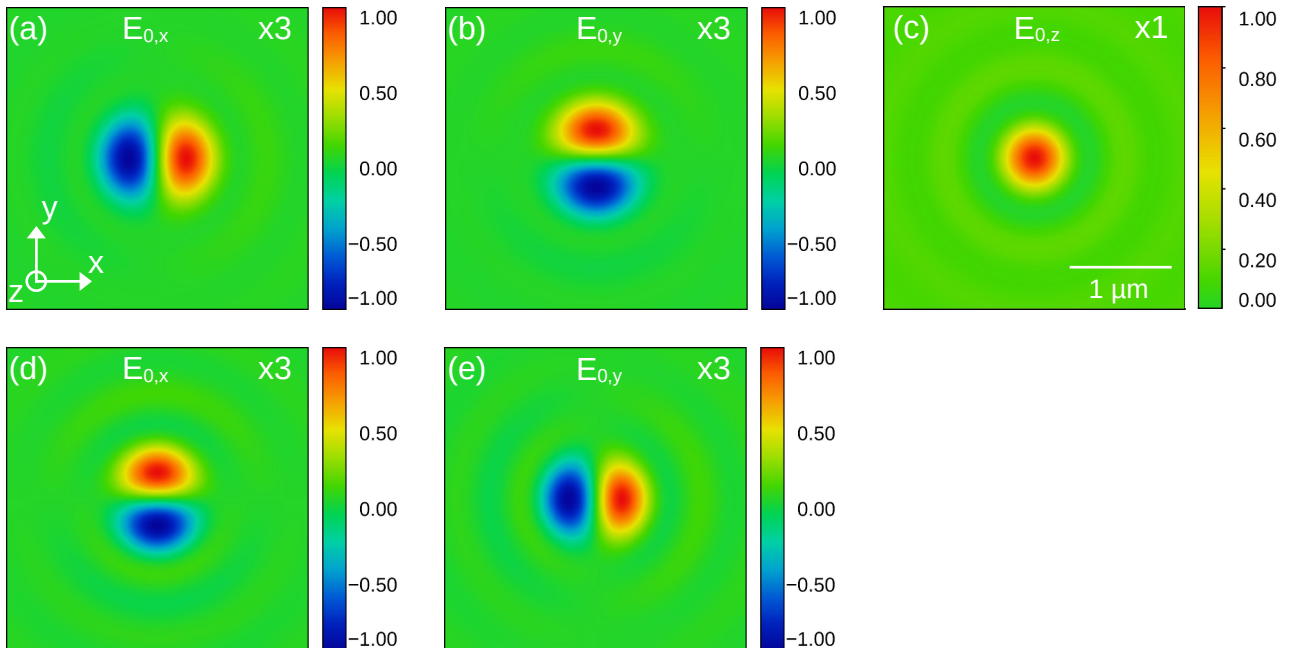
gdzie całki I_{11} i I_{12} są zdefiniowane jako:

$$I_{rad} = I_{11} - I_{12} = \int_0^{\theta_{max}} f_w(\theta) \cos(\theta)^{\frac{3}{2}} \sin^2(\theta) J_1(k\rho \sin(\theta)) e^{ikz \cos(\theta)} d\theta \quad (1.15)$$

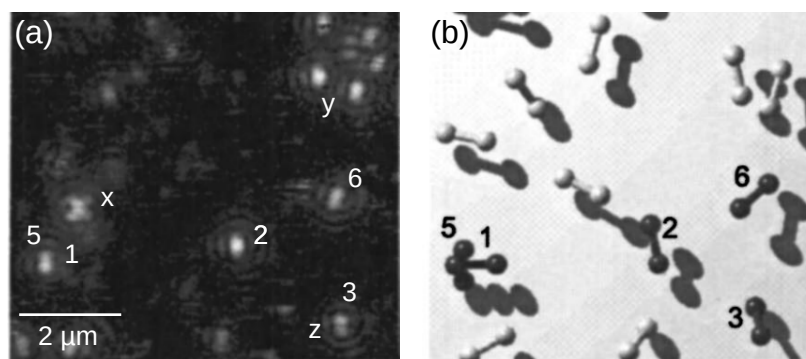
$$I_{azm} = I_{11} + 3I_{12} = \int_0^{\theta_{max}} f_w(\theta) \cos(\theta)^{\frac{1}{2}} \sin^2(\theta) J_1(k\rho \sin(\theta)) e^{ikz \cos(\theta)} d\theta \quad (1.16)$$

Obliczone numerycznie przestrzenne rozkłady pól w punkcie skupienia dla obu typów wiązek przedstawia Rys. 1.11. Składowa $E_{0,x}$ ma rozkład przestrzenny w kształcie dwóch listków o przeciwnych amplitudach, natomiast składowa $E_{0,y}$ jest obrócona o 90° względem niej. W przypadku modu radialnego wraz ze wzrostem apertury numerycznej obiektywu rośnie natężenie składowej $E_{0,z}$ i dla $NA > 1$ staje się ona dominującym komponentem pola w punkcie skupienia. W przeciwieństwie do donuta typu radialnego, azymutalny nie posiada składowej pola elektrycznego w kierunku propagacji wiązki.

Unikalny charakter silnie skupionych pól laserowych może zostać wykorzystany w specjalistycznych pomiarach fotoluminescencyjnych. Odpowiedni dobór wiązki pozwala na zoptymalizowanie jej oddziaływania z pobudzonym materiałem i obserwację efektów, które w innym wypadku byłyby trudne bądź nawet niemożliwe do zaobserwowania. Na przykład wiązki o rozkładzie podstawowego modu gaussowskiego można wykorzystać do określenia orientacji



Rys. 1.11. Obliczony rozkład przestrzenny natężenia składowych pola elektrycznego skupionej wiązki donut typu (a-c) radialnego i (d-e) azymutalnego. (a,d) $E_{0,x}$, (b,e) $E_{0,y}$ i (c) $E_{0,z}$.



Rys. 1.12. (a) Rozkład natężenia fotoluminescencji otrzymany dla różnie zorientowanych cząsteczek o trwałym momencie dipolowym wzbudzonych silnie skupioną wiązką światła (TEM_{00}) oraz (b) odtworzona na podstawie otrzymanych obrazów orientacja molekuł na powierzchni szkła [18].

trwałego momentu dipolowego cząsteczek, tak jak pokazano na Rys. 1.12 [18]. Dzięki temu, że poszczególne składowe silnie skupionej wiązki posiadają charakterystyczny rozkład natężenia pola spolaryzowanego w jednym z trzech kierunków, możliwe jest określenie orientacji cząsteczki na podstawie przestrzennego rozkładu natężenia rejestrowanej fotoluminescencji. Innym przykładem są wysokorozdzielcze pomiary fotoluminescencyjne typu TENOM (ang. Tip-Enhanced Near-field Optical Microscopy), w których wykorzystuje się nanoostrza metaliczne silnie lokalizujące pole laserowe, zwiększające rozdzielczość obrazowania [19]. W tym celu stosuje się wiązki, które posiadają wysokie natężenie składowej pola spolaryzowanej wzdłuż ostrza. Taką wiązką może być donut radialny, którego składowa pola $E_{0,z}$ pozwoli na efektywne wzbudzenie oscylacji plazmonowych w nanoostrzu [20]. W przypadku tej rozprawy, dogłębne zrozumienie kompozycji silnie skupionych wiązek laserowych jest kluczowe dla poprawnego opisu oddziaływania światła z nanostrukturami, w których można aktywować nielocalne procesy fotoluminescencyjne.

1.2. Właściwości optyczne struktur metalicznych

W tym rozdziale opisano właściwości optyczne nanocząstek metalicznych, a w szczególności wzbudzenia plazmonowe jakie można w nich aktywować. Po krótkim zarysie historycznym ilustrującym rozwój plazmoniki jako dziedziny, szczegółowo omówiono nanodrut srebro, które stanowią kluczowy składnik opisanych w dalszych rozdziałach nanostruktur. Omówiono proces ich syntezy oraz wpływ jakości struktury sieci krystalicznej na ich właściwości optyczne. Szczegółowo opisano rodzaje obserwowanych wzbudzeń plazmonowych, koncentrując się na procesach umożliwiających transport światła w mikroskali.

1.2.1. Wzbudzenia plazmonowe w warstwach metali

W 1929 roku Lewi Tonks i Irving Langmuir zaproponowali model opisujący oscylacje zjonizowanego gazu, składającego się z pozytywnie naładowanych jonów i swobodnych elektronów, który nazwali plazmą [21]. Ogromne znaczenie modelu plazmy w kontekście metali zostało docenione dopiero po 1951 roku, kiedy to David Pines oraz David Bohm pokazali, że może on opisać występujące w nich daleko zasięgowe oddziaływania Coulombowskie elektronów [22]. Model zakłada, że ruch jonów w plazmie jest pomijalny ze względu na ich dużą masę, dzięki czemu poruszające się elektrony można traktować jakby znajdowały się w pozytywnie naładowanym ośrodku o stałej gęstości. Średnia gęstość ładunku plazmy wynosi zero, ale ze względu na fluktuacje, gęstość elektronów nigdy nie jest stała w czasie. Jeżeli w jakimś obszarze metalu gęstość ładunku elektrycznego zostanie odchyłona od wartości średniej, to na znajdujące się tam elektrony oddziaływać będzie pewna siła przyciągająca bądź odpychająca. Dążąc do wyrównania gęstości ładunku, elektrony będą migrować do lub z takiego obszaru, co prowadzi do odchylenia równowagi ładunku w przeciwną stronę [23]. Powstałe w ten sposób oscylacje chmury elektronowej nazwane zostały oscylacjami plazmy, których pojedynczy kwant Pines i Bohm nazwali plazmonem.

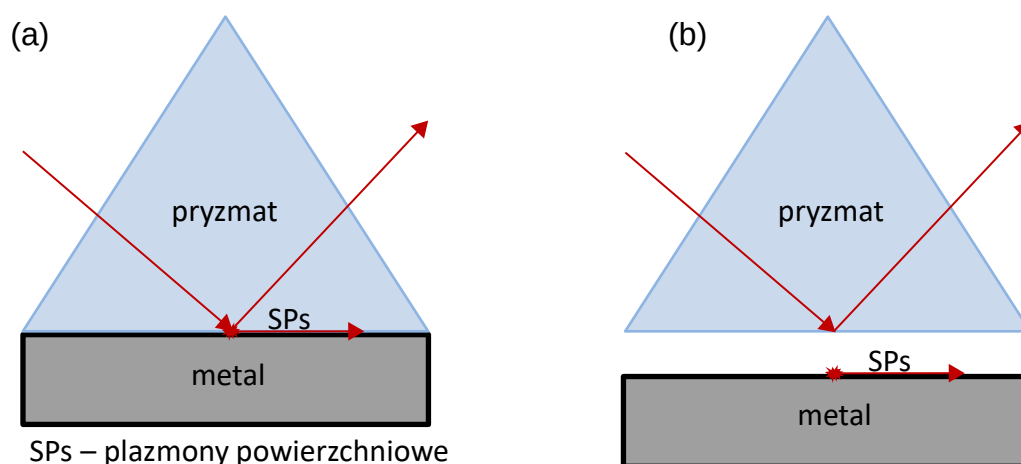
Częstość oscylacji determinuje właściwości optyczne metali. Jeżeli częstotliwość fali elektromagnetycznej padającej na metal będzie niższa niż jego częstotliwość plazmowa, to w wyniku ekranowania elektronów, fala zostanie całkowicie od niego odbita. Światło o częstotliwości wyższej niż częstotliwość plazmowa przechodzi przez metal bez zmian natężenia i kierunku, ponieważ elektrony nie są w stanie wystarczająco szybko zareagować na oscylacje pola elektrycznego fali świetlnej [24]. W zakresie widzialnym większość metali charakteryzuje się połyskiem, który wynika z ich częstotliwości plazmowej znajdującej się w nadfiolecie [25]. Wyjątkiem jest złoto, miedź, cez i osm, które w wyniku obecności przejść międzypasmowych w zakresie widzialnym światła charakteryzują się wyraźnymi kolorami.

W latach '50 XX wieku pokazano eksperymentalnie, że energie elektronów transmitowanych przez cienkie folie metaliczne odbiegały od przewidywanych wartości

teoretycznych [26, 27]. Obserwowany w pomiarach spadek energii elektronów nie mógł zostać wyjaśniony korzystając z ówczesnych modeli oddziaływania elektronów z metalem. Dopiero w 1957 roku Rufus Ritchie wytłumaczył to zjawisko, proponując istnienie tzw. plazmonów powierzchniowych, które mogą zostać wzbudzone tylko w odpowiednich warunkach eksperymentalnych, prowadząc do obserwowanych strat energii [28].

Główną cechą plazmonów powierzchniowych jest możliwość propagacji wzdłuż powierzchni metalu. Warunkiem ich powstania jest zmiana znaku rzeczywistej części funkcji dielektrycznej na granicy dwóch ośrodków, np. metal-dielektryk [29]. Pierwsze pomiary wzbudzeń plazmonów powierzchniowych wykonał T. Turbadar w 1958 roku mierząc zależność natężenia odbitego światła od kąta dla cienkich warstw aluminium napyłonych na wypolerowane szkło optyczne [30]. W ciągu następnych kilku dekad właściwości optyczne cienkich warstw metalicznych były obszernie badane m.in. przez Heinza Raethera [31], Ericha Kretschmanna [31], Eleftheriosa N. Economou [32] czy Andreasa Otto [33]. W tym czasie opracowane zostały dwie techniki eksperymentalne wykorzystujące efekt osłabionego całkowitego odbicia (ang. Attenuated Total Reflectance, ATR) pozwalające na optyczne wzbudzenie plazmonów powierzchniowych.

Warunkiem koniecznym, pozwalającym na aktywowanie wzbudzeń plazmonowych w oświetlanych cienkich warstwach metalicznych, jest spełnienie zasady zachowania pędu. Dopiero konfiguracje pomiarowe zaproponowane przez Kretschmanna i Otto, przedstawione na Rys. 1.13, umożliwiły jej spełnienie. W warunkach całkowitego wewnętrznego odbicia, występującego na granicy ściany pryzmatu z podłożem metalicznym lub powietrzem, pojawia się fala ewanescentna, która pozwala na dopasowanie pędu fotonów wiązki do pędu plazmonów powierzchniowych cienkiej warstwy metalu znajdującego się bezpośrednio na ścianie pryzmatu (konfiguracja Kretschmann) bądź umieszczonego za dielektryczną przekładką (konfiguracja Otto). W efekcie otrzymuje się gwałtowny spadek natężenia odbitej wiązki dla określonego kąta powyżej kąta granicznego, które spowodowane jest wysoką absorpcją w metalu, związaną z powstaniem



Rys. 1.13. Ilustracja konfiguracji eksperymentalnych: (a) Kretschmanna i (b) Otto pozwalających na optyczne wzbudzenie plazmonów powierzchniowych (opracowanie własne na podstawie [34]).

plazmonów powierzchniowych na granicy metal-szkło lub metal-powietrze. Dopasowanie następuje, gdy wartość i kierunek wektora falowego fali ewanescentnej powstałej wzdłuż powierzchni metalu jest równa stałej propagacji plazmonów powierzchniowych [34].

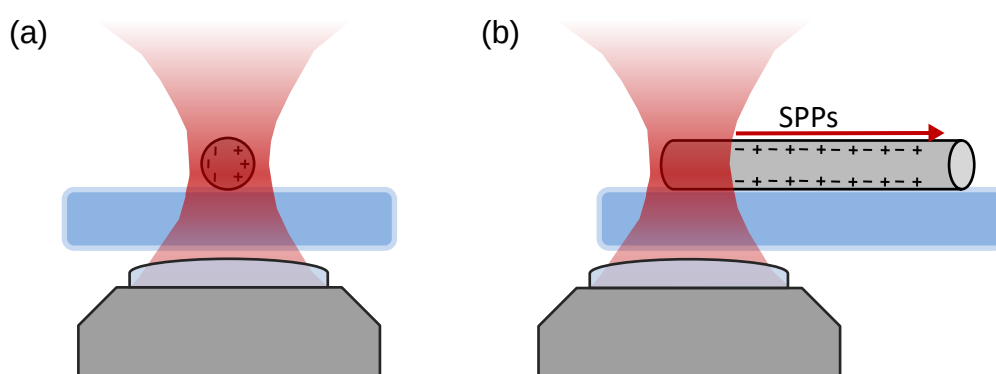
1.2.2. Polarytony w nanocząstkach metalicznych

Wzbudzenia plazmonowe obserwowane są również w nanocząstkach metalicznych. Jeżeli rozmiar nanocząstki metalicznej jest mniejszy niż długość fali promieniowania pobudzającego, to wystąpi zjawisko rezonansu zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych (ang. Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR), tak jak przedstawiono na Rys. 1.14a. Padające na nanocząstkę promieniowanie oddziałuje jednocześnie na wszystkie elektrony metalu, wprowadzając je w kolektywne oscylacje [35]. Liczba maksimów częstotliwości rezonansu i ich długość fali zależy od kształtu nanocząstki. Nanokulka posiada jedno, a nanocząstka owalna, której stosunek promieni zmienia się od 2 do 10, dwa maksima, z czego to odpowiadające dłuższej długości fali przesuwają się w kierunku podczerwieni wraz ze wzrostem asymetrii nanocząstki [36].

Dla nanocząstek metalicznych, posiadających przynajmniej jeden wymiar kilkukrotnie większy niż długość fali promieniowania pobudzającego, powstają powierzchniowe polarytony plazmonowe (ang. Surface Plasmon Polaritons, SPPs), których wzbudzenie schematycznie przedstawiono na Rys. 1.14b. W takim przypadku plazmony powierzchniowe zostają sprzężone z falą elektromagnetyczną i mogą propagować wzdłuż struktury [37]. Zarówno zlokalizowane jak i propagujące wzbudzenie plazmonowe prowadzi do wytworzenia w bezpośrednim otoczeniu nanocząstki metalicznej pola elektrycznego o wysokim natężeniu [38].

Efektywność oddziaływania nanocząstki metalicznej ze światłem silnie zależy od funkcji dielektrycznej materiału z jakiego jest ona zbudowana. Zgodnie z literaturą, przekrój czynny na ekstynkcje metalicznej nanokulki można przedstawić w następujący sposób [39]:

$$\sigma_{eks} = \frac{24 \pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \left[\frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + 2 \epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2} \right] \quad (1.17)$$



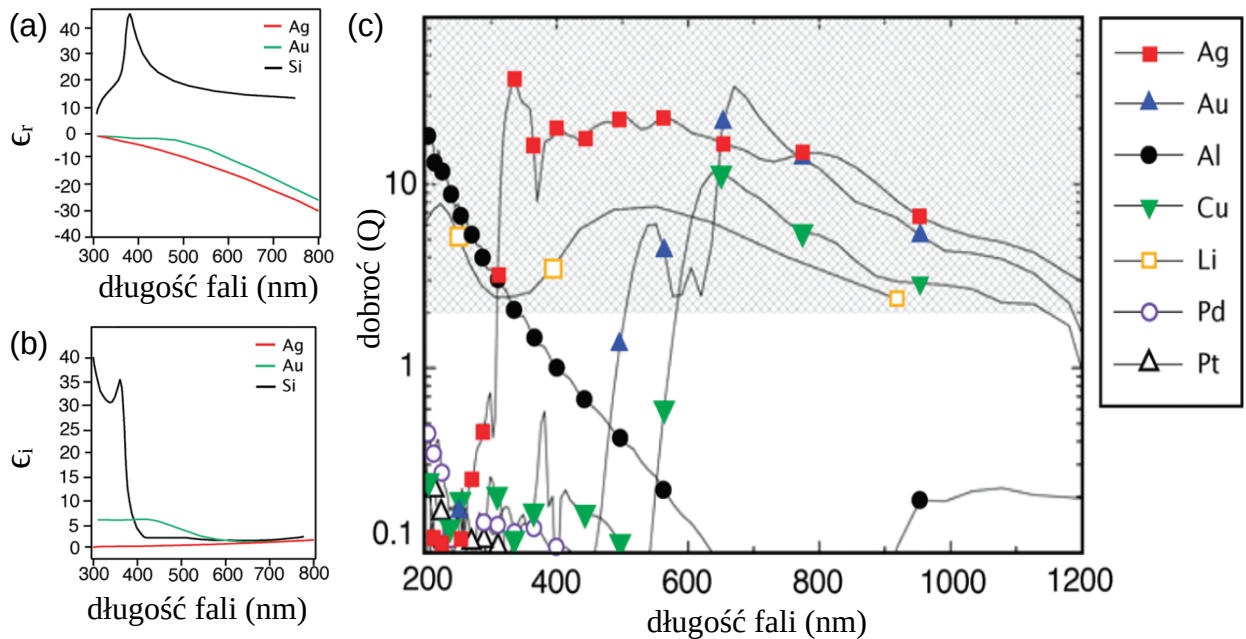
Rys. 1.14. Porównanie (a) lokalnego i (b) propagującego wzbudzenia plazmonowego.

gdzie R oznacza średnicę, a ϵ_m względną stałą dielektryczną ośrodka w jakim znajduje się nanocząstka. Widać, że oddziaływanie nanokulki ze światłem zależy zarówno od części rzeczywistej ϵ_r jak i urojonej ϵ_i funkcji dielektrycznej. Wraz z dążeniem do zera wyrażenia w mianowniku, wartości σ_{eks} będą gwałtownie rosły, czego skutkiem będzie nagły wzrost absorpcji i rozproszenia dla danej częstotliwości (warunek rezonansu). Aby ten warunek został spełniony wartości ϵ_r (Rys. 1.15a) musiałyby być zbliżone do $-2\epsilon_m$, co nie jest możliwe dla typowych dielektryków i niemetali, których wartości stałej dielektrycznej są w zakresie 1-50 [40]. Urojona część funkcji dielektrycznej ϵ_i również powinna być jak najbliższa zeru, co jak widać na Rys. 1.15b nie zawsze jest osiągalne. Oznacza to, że w praktyce do produkcji nanocząstek metalicznych wykorzystuje się głównie złoto oraz srebro i trudno jest wytworzyć nanostruktury korzystając z innych metali.

Jakość wzbudzenia plazmonowego w nanocząstkach metalicznych zależy jest od częstotliwości ω oraz funkcji dielektrycznej i można ją opisać korzystając z pojęcia dobroci rezonatora [41]:

$$Q = \frac{\omega (d\epsilon_r/d\omega)}{2\epsilon_i^2(\omega)} \quad (1.18)$$

Im wyższa wartość dobroci, tym efektywniejsze wzbudzenie plazmonowe. Najczęściej korzysta się z materiałów posiadających dobroć na poziomie przynajmniej 10, z których najbardziej rozpowszechnione jest srebro wykazujące relatywnie dużą wartość dobroci w szerokim zakresie spektralnym, tak jak widać na Rys. 1.15c. Aluminium ze względu na spadek dobroci wraz ze wzrostem długości fali stosuje się jedynie w zakresie ultrafioletu. Złoto i miedź posiada przejścia międzypasmowe w zakresie widzialnym światła, co sprawia, że aktywowane dla tej długości fali



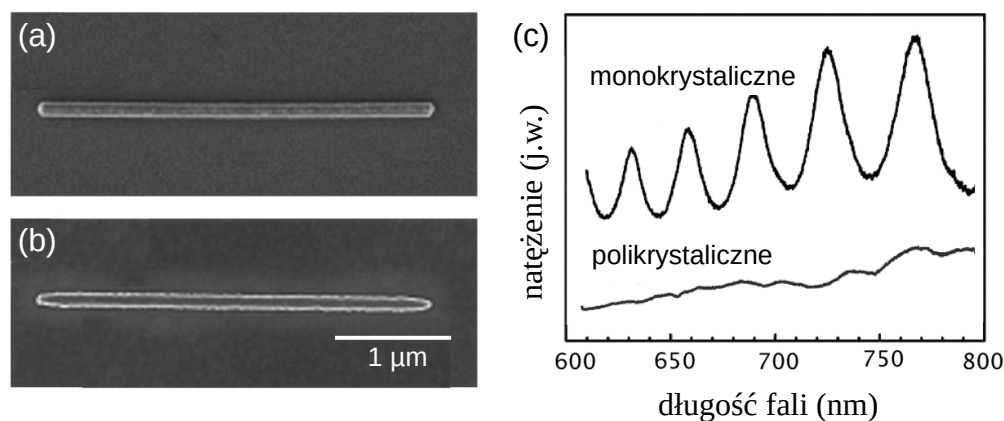
Rys. 1.15. Porównanie (a) rzeczywistej oraz (b) urojonej wartości funkcji dielektrycznej srebra (Ag), złota (Au) i krzemu (Si). (c) Porównanie funkcji dobroci najbardziej popularnych metali wykorzystywanych do wytwarzania nanocząstek metalicznych [40].

plazmony są silnie tłumione. Lit charakteryzuje się porównywalną wartością dobroci co srebro, ale ze względu na bardzo wysoką reaktywność jest rzadko stosowany. W praktyce, to znajomość funkcji dielektrycznej dla danego materiału oraz kontrolowanie kształtu nanocząstki metalicznej umożliwiają projektowanie struktur plazmonicznych o oczekiwanych właściwościach optycznych, unikalnych do każdego eksperymentu.

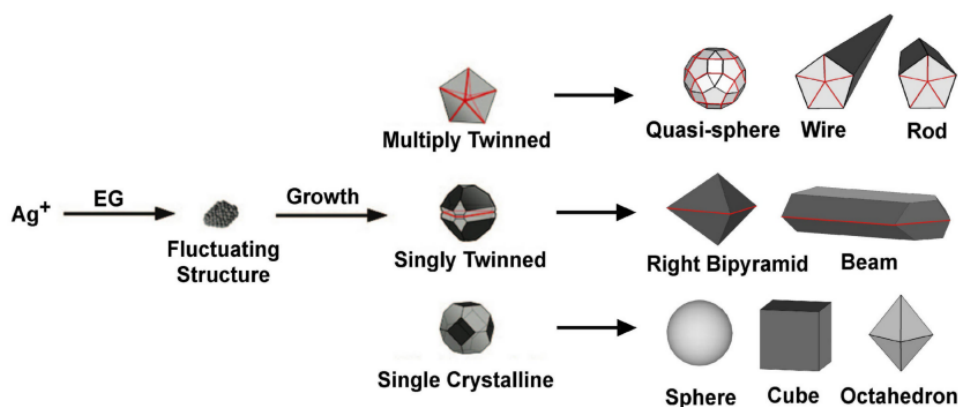
1.2.3. Nanodruty srebra

Nanodruty są to struktury metaliczne o średnicach poniżej pięciuset nanometrów i długości rzędu od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Można w nich aktywować powierzchniowe polarytony plazmonowe, które mogą zostać wykorzystane do transportowania światła. Największa efektywność aktywacji polarytonów przypada dla światła o długości fali około 400 nm i spada wraz z jej wzrostem. Natomiast głównym mechanizmem odpowiadającym za spadek natężenia sygnału propagującego w nanodrucie jest tłumienie ohmowe (ang. Ohmic damping). Warto zauważyć, że chemicznie syntezowane, monokrystaliczne nanodruty charakteryzują się znacznie niższym tłumieniem niż nanostruktury polikrystaliczne wytworzone metodami litograficznymi [42]. Wyższe straty występujące w nanodrutach polikrystalicznych są spowodowane przez rozproszenia propagujących powierzchniowych polarytonów plazmonowych na granicach ziaren poszczególnych nanokryształów [43].

Różnice w jakości struktury sieci krystalicznej można zaobserwować na obrazach przedstawiających nanodruty srebra, wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym (eng. Scanning Electron Microscope, SEM), pokazanych na Rys. 1.16a-b. Badając nanodrut w konfiguracji Kretschmanna możliwe jest obserwowanie wpływu struktury krystalicznej na ich właściwości transmisyjne. Pod wpływem oświetlenia w nanodrucie zostają aktywowane powierzchniowe polarytony plazmonowe, które propagują wzdłuż nanostruktury.



Rys. 1.16. Obraz SEM nanodrutu (a) monokrystalicznego i (b) polikrystalicznego. (c) Widma transmitowanego światła uwolnionego z końca nanodrutu mono- i polikrystalicznego (opracowanie własne na podstawie [42]).



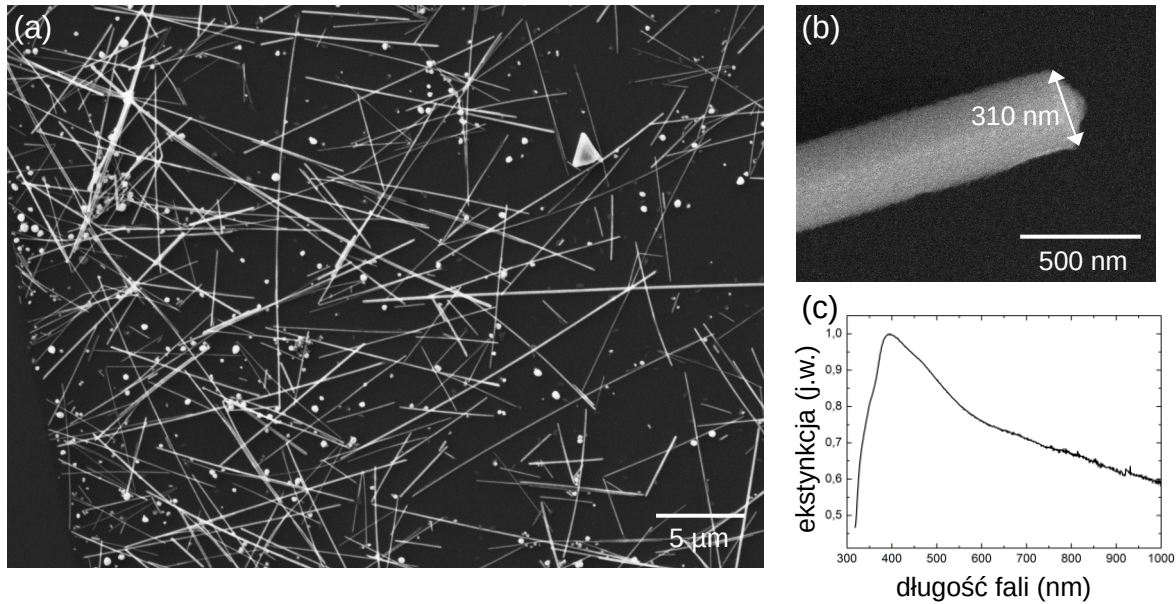
Rys. 1.17. Prosta ilustracja możliwych symetrii nanostruktur srebra otrzymywanych mokrymi metodami chemicznymi [40].

W chwili osiągnięcia końca nanodrutu, część z nich zostaje odbita, a część ulega rozpadowi uwalniając przy tym światło [44]. Interferencja wywołana wielokrotnymi odbiciami między końcami nanodrutu może prowadzić do powstania podłużnych modów wnęki typu Fabry-Perota [45]. Światło pochodzące z rozproszenia pozwala na analizę tych modów i jak widać na Rys. 1.16c jakość uzyskanego rezonatora jest najlepsza dla nanodrutów o strukturze monokrystalicznej.

Znanych jest wiele technik syntezy nanodrutów, ale najbardziej rozpowszechnioną metodą wykorzystywaną do otrzymania monokrystalicznych nanostruktur srebra jest redukcja chemiczna soli metalu w obecności alkoholu wielowodorotlenkowego, należąca do grupy tzw. mokrych metod chemicznych [46]. Świadomy wybór prekursorów, reduktorów, stabilizatorów i przebiegu reakcji pozwala na uzyskanie nanostruktur o różnych kształtach i rozmiarach, tak jak to pokazano na Rys. 1.17.

Proces syntezy nanodrutów srebra badanych w niniejszej pracy polega na redukcji azotanu srebra (AgNO_3) w glikolu etylenowym w obecności zarodków srebra, miedzi lub platyny oraz polimeru poliwinylpirolidonowego (PVP) [47]. Szklaną kuwetę z roztworem glikolu etylenowego (5 ml) rozgrzewa się do $150\text{ }^\circ\text{C}$. Następnie dodaje się chlorek miedzi (II) (CuCl_2), który w dalszej części syntezy zapewnia bardziej kontrolowane formowanie się zarodków Ag^+ . Po 15 minutach dodaje się 1.5 ml roztworu azotanu srebra, który w procesie redukcji z glikolem etylenowym generuje zarodki nukleacji, co rozpoczyna wzrost nanostruktury. Dużą anizotropię wzrostu srebra uzyskuje się dodając 1.5 ml PVP. Zarówno roztwór azotanu srebra, jak i PVP, dodaje się kroplami przy użyciu pompy infuzyjnej w celu precyzyjnego kontrolowania procesu formowania się zarodków i ich wzrostu. Tak przygotowany koloid zostaje podgrzany do $160\text{ }^\circ\text{C}$ i pozostawiony na około godzinę, dopóki azotan srebra nie zostanie całkowicie zredukowany. Produkt końcowy syntezy poddaje się kilkukrotnemu wirowaniu frakcjonującemu w celu usunięcia zanieczyszczeń i pozostałości po syntezie [48].

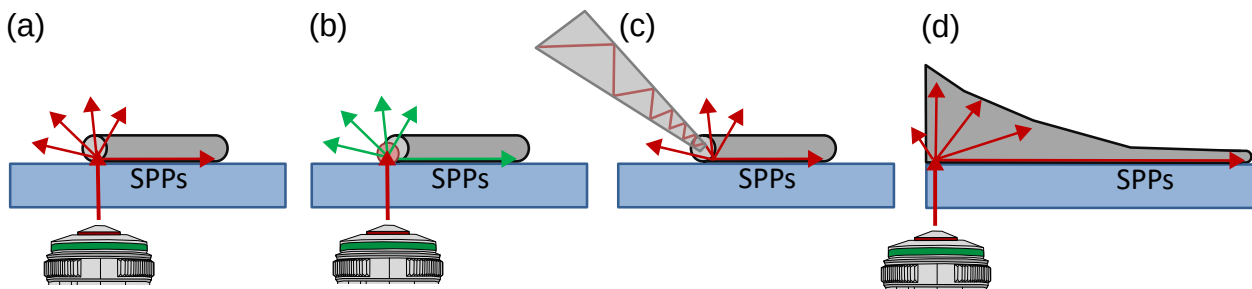
Otrzymane srebrne nanodrutu charakteryzują średnice w przedziale od 50 do 500 nm i długości od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów [47, 49]. Przykładowy obraz SEM takich nanostruktur został przedstawiony na Rys. 1.18a. Posiadają one przekrój w kształcie pięciokąta i dla



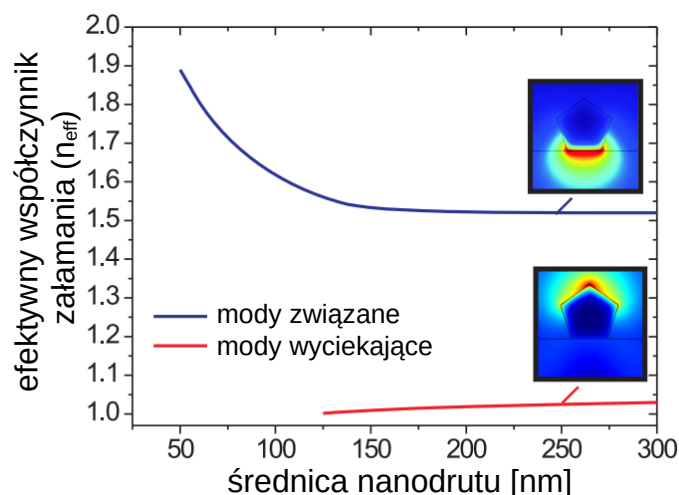
Rys. 1.18. (a, b) Obrazy SEM srebrnych nanodrutów oraz (c) ich widmo ekstynkcji.

uproszczenia przyjęto za średnicę odległość między dwoma ich najbardziej oddalonymi wierzchołkami, tak jak to przedstawia Rys. 1.18b. Widmo ekstynkcji nanodrutów zostało przedstawione na Rys. 1.18c. Widać na nim, że nanodruty srebra charakteryzują się rezonansem plazmonowym z maksimum przypadającym na długość fali około 400 nm i rozciągniętym aż do bliskiej podczerwieni, co sprawia, że mogą być stosowane do modyfikowania właściwości optycznych nanoemiterów w pełnym zakresie widzialnym widma [50, 51].

Do wzbudzenia powierzchniowych polarytonów plazmonowych w nanodrucie srebra można wykorzystać różne techniki, które poglądowo przedstawiono na Rys. 1.19 i są to: rozproszenie światła laserowego na końcu nanodrutu lub na defektach punktowych (ang. point-defect scattering) [52], sprzężenie z emiterem (ang. emitter coupling) [53], wstrzykiwanie przy użyciu sondy bliskopolowej (ang. optical fibre injection) [54] czy adiabatyczna synchronizacja modów (ang. adiabatic mode transformation) [55]. W mikroskopii konfokalnej największą popularność zyskała metoda bazująca na skupianiu światła laserowego na końcu nanodrutu. Światło ulegające



Rys. 1.19. Poglądowe przedstawienie technik wzbudzania SPPs w srebrnych nanodrutach: (a) rozproszenie światła laserowego na defektach bądź końcu nanodrutu, (b) sprzężenie z emiterem, (c) wstrzykiwanie sondą bliskopolową, (d) adiabatyczna synchronizacja modów.



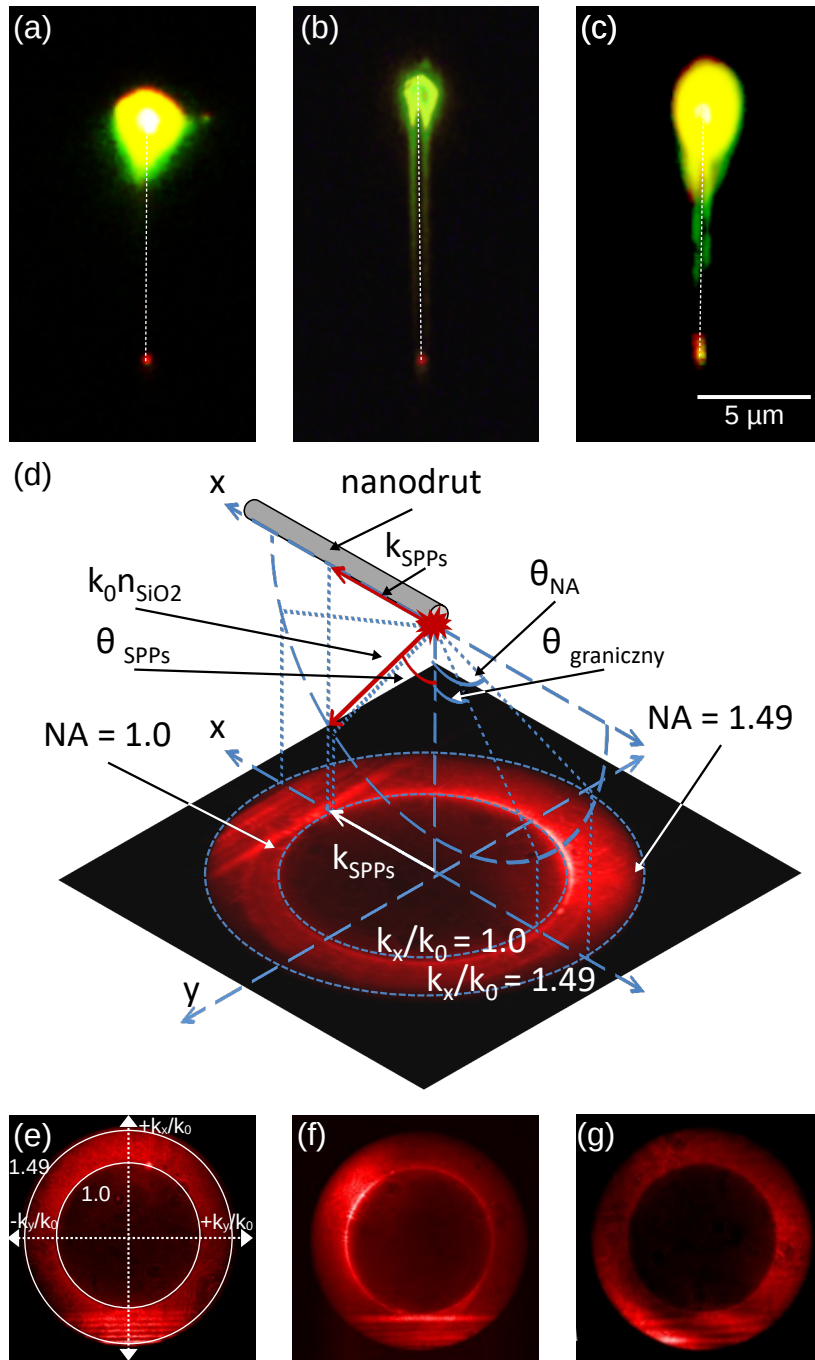
Rys. 1.20. Ilustracja zależności typu wzbudzanych modów powierzchniowych polarytonów plazmonowych od średnicy srebrnego nanodrutu (opracowanie własne na podstawie [56]).

dyfrakcji na nieregularnej końcówce nanodrutu wykazuje szeroki wachlarz wektorów falowych, które umożliwiają dopasowanie do wektora falowego polarytonów propagujących w nanodrucie.

W nanodrucie można wzbudzić mody powierzchniowych polarytonów plazmonowych należące do dwóch grup, tak jak to pokazano na Rys. 1.20. Pierwsza nazywana w literaturze związanymi bądź prowadzonymi (ang. bound or guiding modes) oraz druga nazywana wyciekającymi lub radiacyjnymi (ang. leaky or radiation modes). To które z nich zaobserwujemy zależy od średnicy nanodrutu, miejsca skupienia pobudzającego światła laserowego oraz jego polaryzacji względem nanostruktury [57, 58].

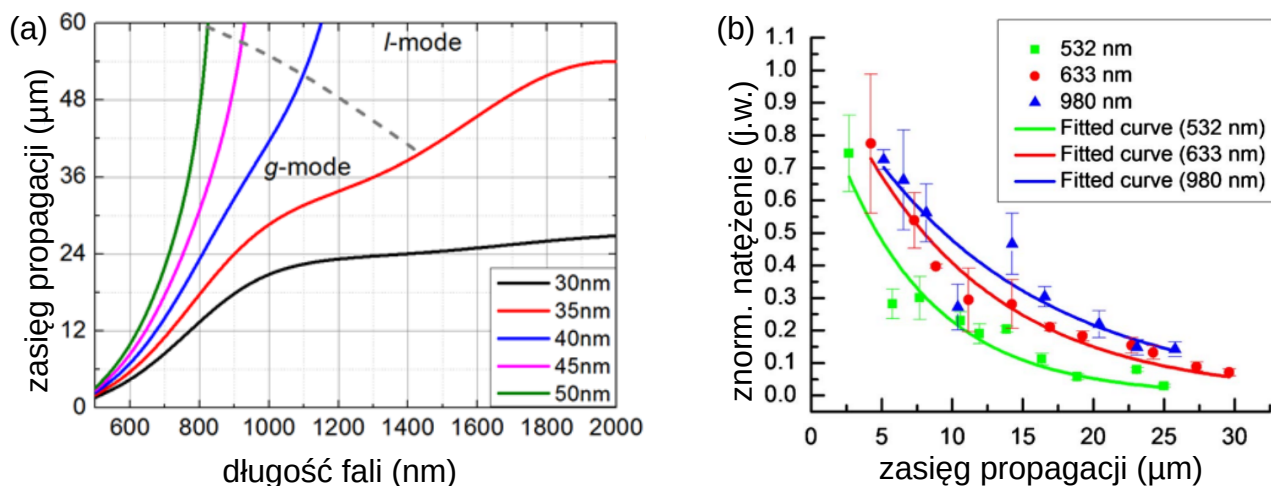
Mody związane można aktywować w nanodrutach o dowolnych średnicach. Efektywny współczynnik załamania srebra (n_{eff}) dla propagujących modów zmienia się w zakresie od 1.90 dla nanodrutów o średnicy 50 nm do 1.54 dla średnic powyżej 150 nm [56]. Wartość n_{eff} wyższa niż współczynnik załamania podłoża ($n=1.51$) sprawia, że polaryton zostaje związany na granicy metal-szkło i nie może propagować w głąb próbki. Oznacza to, że dla nanodrutu o średnicy poniżej 125 nm uwolnienie światła może zachodzić jedynie na jego końcach w wyniku rozpadu polarytonu. Przykład takiego nanodrutu przedstawiono na Rys. 1.21a, gdzie widać źródło wzbudzające SPPs na górnym końcu i słabszy sygnał pochodzący z dolnego końca.

Wraz ze wzrostem średnicy nanodrutu możliwe staje się również wzbudzenie modów wyciekających, dla których wartość efektywnego współczynnika załamania materiału jest niższa od szkła, co sprawia, że podczas propagacji przekazują część energii do podłoża. Obraz próbki zarejestrowany w jasnym polu przedstawia pojaśnienia rozchodzące się wzdłuż krawędzi nanodrutu, tak jak pokazano na Rys. 1.21b. W nanodrutach o średnicach większych niż 250 nm możliwe jest wzbudzenie kilku różnych modów wyciekających naraz. Prowadzi to do powstania superpozycji, w wyniku której rozkład natężenia światła wzdłuż nanodrutu ulega okresowej zmianie. Wraz z oddalaniem się od miejsca wzbudzenia SPPs, superpozycja dwóch modów o różnych wektorach falowych prowadzi do powstania dudnienia, które przedstawiono na Rys. 1.21c.



Rys. 1.21. Zestawienie obrazów jasnego pola polarytonów (a) związanych, (b) wyciekających oraz (c) wyciekających charakteryzujących się dudnieniem. (d) Schemat powstawania obrazu w przestrzeni fourierowskiej. (e-g) Odpowiadające obrazom jasnego pola obrazy BFP ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

Dodatkowych informacji na temat propagujących modów dostarcza analiza w przestrzeni fourierowskiej, którą przedstawiono na Rys. 1.21d. Wewnętrzny okrąg (NA=1.0) określa kąt graniczny dla całkowitego wewnętrznego odbicia na granicy powietrze-szkło. Zewnętrzny okrąg (NA=1.49) oznacza aperturę numeryczną obiektywu, która definiuje maksymalny kąt promieni rozchodzących się z próbki, jakie obiektyw jest w stanie zebrać. Powierzchniowe polarytony plazmonowe propagujące wzdłuż nanodrutu opisane są przez wektor falowy k_{SPPs} . Jego projekcja na



Rys. 1.22. Zależność (a) zasięgu propagacji SPPs od długości fali promieniowania pobudzającego i średnicy nanodrutu. (b) Zmiana natężenia światła wraz z przebytą odległością [59, 60].

plaszczynę fourierowską dla pewnego kąta θ_{SPPs} jest dana przez $k_{\text{SPPs}} = k_0 n_{\text{SiO}_2} \sin \theta_{\text{SPPs}}$, gdzie k_0 oznacza wektor falowy dla światła. Na obrazach fourierowskich przedstawionych na Rys. 1.21e-g mody wyciekające manifestują się jako jasne czerwone prążki dla określonych wartości na osi x, które są prostopadłe do długiej osi nanodrutu. Reprezentują one stały efektywny współczynnik załamania materiału w kierunku x i szeroki zakres wektora falowego w kierunku y [58].

Rozwój zintegrowanych układów optoelektronicznych, wykorzystujących efekt propagacji polarytonów, wymaga analizy tłumienności takich nanostruktur [61]. Wraz ze wzrostem długości fali promieniowania pobudzającego i średnicy nanodrutu rośnie zasięg propagacji SPPs, tak jak pokazano na Rys. 1.22a [59]. Do pomiaru zasięgu propagacji polarytonów w pojedynczym, metalicznym nanodrucie można wykorzystać techniki bazujące na analizie rezonatorów Fabry-Perota zbudowanych na bazie nanodrutów [42], spadku natężenia fluorescencji emiterów naniesionych w otoczeniu nanodrutu [62] czy wykorzystując sondy bliskopolowe [60]. Wszystkie te techniki pozwalają na wyznaczenie zależności natężenia światła uwalnianego w wyniku rozpadu polarytonu od długości nanodrutu (Rys. 1.22b), z której możliwe jest wyliczenie średniego zasięgu propagacji. W nanodrutach naniesionych na szklane podłoże zwykle obserwuje się zasięg propagacji SPPs na poziomie kilkudziesięciu mikrometrów.

1.2.4. Plazmonowe wzmocnienie fotoluminescencji

Nanocząstka metaliczna oświetlana promieniowaniem o częstotliwości zbliżonej do jej rezonansu plazmonowego silnie lokalizuje pole elektromagnetyczne w swoim bliskim otoczeniu. Jeżeli w obszarze tego pola znajdzie się pojedynczy emiter, to jego właściwości spektroskopowe ulegną zmianie, jak to schematycznie przedstawiono na Rys. 1.23 [63].

W wyniku absorpcji promieniowania o natężeniu pola elektrycznego E_{wzb} izolowany emiter zostaje wzbudzony ze stanu podstawowego 0 do stanu wzbudzonego 2, z którego następuje bezpromienista relaksacja (ang. Nonradiative Relaxation, NR) do pierwszego metastabilnego stanu 1. Zakładając, że nie wystąpi nasycenie absorpcji, natężenie obserwowanej fotoluminescencji I_{lum} rośnie wraz z kwadratem natężenia pola pobudzającego [64]:

$$I_{lum} \propto E_{wzb}^2 \sigma \Phi \quad (1.19)$$

gdzie wartość σ określa przekrój czynny na absorpcję, a Φ wydajność kwantową emitera, która dana jest przez:

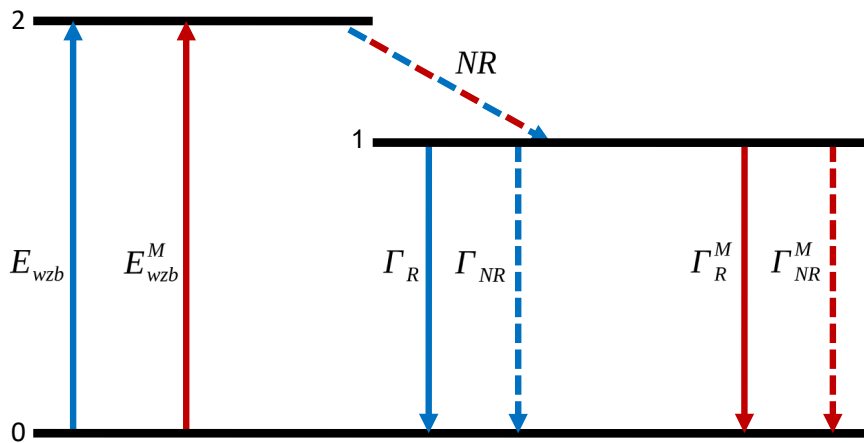
$$\Phi = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}} \quad (1.20)$$

gdzie Γ_R oznacza szybkość relaksacji promienistych, a Γ_{NR} bezpromienistych. Średni czas życia stanu wzbudzonego τ jest odwrotnie proporcjonalny do szybkości występujących przejść i można go zapisać w postaci:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}} \quad (1.21)$$

Obecność nanocząstki metalicznej w okolicy emitera sprawia, że prawdopodobieństwa przejść występujących w układzie ulegają zmianie. Lokalizacja pola elektromagnetycznego przez nanocząstkę metaliczną sprawia, że emiter jest wyeksponowany na większe natężenie pola elektrycznego, co oznaczono jako E_{wzb}^M . Prowadzi to do wzmocnienia natężenia fotoluminescencji w wyniku zwiększonej absorpcji promieniowania. Oprócz tego, obecność nanocząstki metalicznej zmienia również szybkość przejść relaksacyjnych zachodzących we wzbudzonym emiterze. Zgodnie ze złotą regułą Fermiego, prawdopodobieństwo emisji spontanicznej opisujące przejście ze stanu 1 do stanu 0 jest proporcjonalne do iloczynu kwadratu elementu macierzowego operatora przejścia M oraz gęstości modu fotonicznego ρ (ang. Photonic Mode Density, PMD) [65]:

$$\Gamma_{1 \rightarrow 0} \propto |M_{10}|^2 \rho(\nu_{10}) \quad (1.22)$$



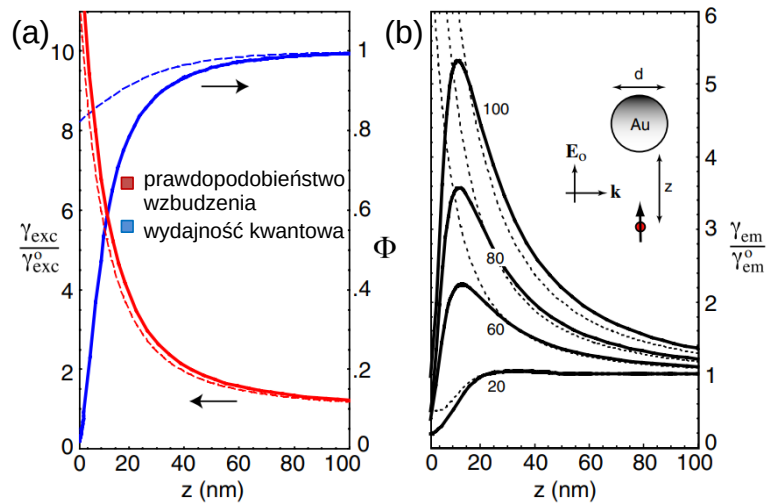
Rys. 1.23. Uproszczony diagram energetyczny wraz z zaznaczonymi procesami prowadzącymi do luminescencji pojedynczego izolowanego (kolor niebieski) emitera oraz znajdującego się w pobliżu nanocząstki metalicznej (kolor czerwony) [63].

Obecność nanocząstki metalicznej może modyfikować lokalną gęstość modu fotonicznego, która zmienia prawdopodobieństwo emisji, co prowadzi do skrócenia czasu życia stanu wzbudzonego:

$$\tau_M = \frac{1}{\Gamma_R^M + \Gamma_{NR}^M + \Gamma_R + \Gamma_{NR}} \quad (1.23)$$

gdzie Γ_R^M i Γ_{NR}^M określają szybkość przejść promienistych i bezpromienistych w obecności nanocząstki metalicznej.

W oddziaływaniu tym kluczowa jest odległość między emiterym a nanocząstką, co przedstawiono na Rys. 1.24. Jak pokazano eksperymentalnie, wraz ze zbliżaniem złotej kulki do pojedynczego emitery, rośnie wartość prawdopodobieństwa wzbudzenia. Towarzyszy temu również jednoczesny spadek wydajności kwantowej emitery. Wypadkowa tych procesów prowadzi do powstania pewnej optymalnej odległości, dla której zwiększenie absorpcji jest najbardziej efektywne. Jednocześnie obecność metalu powoduje wzrost prawdopodobieństwa emisji, tak jak to przedstawia Rys. 1.24b. Umieszczenie metalu zbyt blisko emitery sprawia, że spadek wydajności kwantowej zaczyna przewyższać pozytywny wpływ wzmocnienia absorpcji, co prowadzi do całkowitego wygaszenia fotoluminescencji. Dla odległości większych niż 10 nm obserwuje się stopniowy spadek wzmocnienia, spowodowany słabnącym wpływem nanocząstki metalicznej na emitery. Widać więc, że odległość w nanoskali jest parametrem krytycznym, który często decyduje o charakterze efektów jakie występują pomiędzy takimi nanoobiettami.



Rys. 1.24. (a) Zależność prawdopodobieństwa wzbudzenia, wydajności kwantowej oraz (b) prawdopodobieństwa emisji spontanicznej emitery w funkcji jego odległości od nanocząstki metalicznej (opracowanie własne na podstawie [66]).

1.3. Nanokryształy luminescencyjne

W ramach tego podrozdziału omówiono podstawowe właściwości chemiczne i optyczne nanokryształów domieszkowanych jonami lantanowców. Opisano sposób ich otrzymywania oraz unikalną konfigurację elektronową, która nadaje im wyjątkowe właściwości na tle innych materiałów fotoluminescencyjnych. Omówiono również procesy tzw. up-konwersji, prowadzące do anti-Stokesowskiej emisji promieniowania.

1.3.1. Jony Lantanowców

W 1794 roku fiński chemik Johan Gadolin wydzielił pierwszą na świecie mieszaninę lantanowców z minerału zwanego iterbitem (później gadolinitem) [67]. Trzy lata po tym odkryciu, A. G. Ekeberg nazwał te substancje ziemiami itrowymi [68]. W 1803 roku z minerału znalezionej w Szwecji (certytu) wydzielone zostały tzw. ziemie cerytowe. Odkrycia tego dokonali niezależnie od siebie M. H. Klaproth (Niemcy) i J. J. Berzelius wraz z W. Hisingerem (Szwecja) [69]. Po przejściu Berzeliusa na emeryturę w 1832 roku, pracę kontynuował jeden z jego studentów, C. G. Mosander, który to w kolejnych latach dokonał odkrycia lantanu (1839), erbu i iterbu (1843). Reszta lantanowców — z wyjątkiem prometu — została odkryta w drugiej połowie XIX oraz na początku XX wieku przez francuskich (P. E. Lecoq de Boisbaudran, G. Urbain) oraz austriackich (C. Auer von Welsbach) chemików [69]. Ze względu na brak stabilnych izotopów występujących w naturze promet został odkryty dopiero w 1941 roku w wyniku sztucznych przemian jądrowych [70].

Lantanowce są nieszlachetnymi, srebrzystobiałymi metalami o temperaturach topnienia w przedziale 800-1700 °C [71]. Ich elektryczność wyrażona w skali Paulinga jest mała i wynosi kolejno 1,1 dla La, Ce, Pr i 1,2 dla pozostałych (od Nd do Lu) pierwiastków. W stanie wolnym większość lantanowców ma właściwości paramagnetyczne, wyjątkami są La i Lu, które są diamagnetyczne. Wraz ze spadkiem temperatury Gd, Dy, Eu, Er i Ho zyskują cechy ferromagnetyczne. Lantanowce należą do metali chemicznie aktywnych i w podwyższonej temperaturze silnie reagują z większością pierwiastków niemetalicznych. Niezależnie od środowiska wykazują właściwości redukujące, jednak w otoczeniu bezwodnym do wystąpienia reakcji potrzebna jest podwyższona temperatura.

Ich podobne właściwości chemiczne wynikają z niemalże identycznej struktury elektronowej powłok zewnętrznych i niewielkiej różnicy promieni atomowych i jonowych [72]. Lantanowce należą do pierwiastków wewnątrzprzejściowych, w których orbitale 4f są kolejno wypełnianie elektronami zgodnie z formułą $[\text{Xe}]6s^25d^{0,1}4f^{1-14}$. Lantan posiada konfigurację elektronową $[\text{Xe}]6s^25d^1$. Jego elektron walencyjny znajduje się na podpowłoce 5d, ponieważ posiada ona niższą energię niż podpowłoka 4f. Wraz ze wzrostem liczby protonów w jądrze, rośnie stabilność orbitali 4f względem podpowłoki 5d. W efekcie tego działania rozmieszczenie kolejnych

elektronów walencyjnych w szeregu La-Lu wygląda następująco: cer posiada konfigurację elektronową $[\text{Xe}]6s^25d^14f^1$, prazeodym $[\text{Xe}]6s^24f^3$ i dalej aż do europu zgodnie z formułą $[\text{Xe}]6s^24f^n$ ($n=4-7$). Dla gadolinu w połowie wypełniona podpowłoka 4f posiada wyższą wartość energii niż podpowłoka 5d, więc jego konfiguracja elektronowa przyjmuje postać $[\text{Xe}]6s^25d^14f^7$. Od terbu wznowiony zostaje poprzedni schemat i struktura elektronowa kolejnych atomów przyjmuje wartości $[\text{Xe}]6s^24f^n$ ($n=9-14$). Dla lutetu podpowłoka 4f jest już całkowicie wypełniona, więc naturalnie elektron trafia do podpowłoki 5d $[\text{Xe}]6s^25d^14f^{14}$ [73].

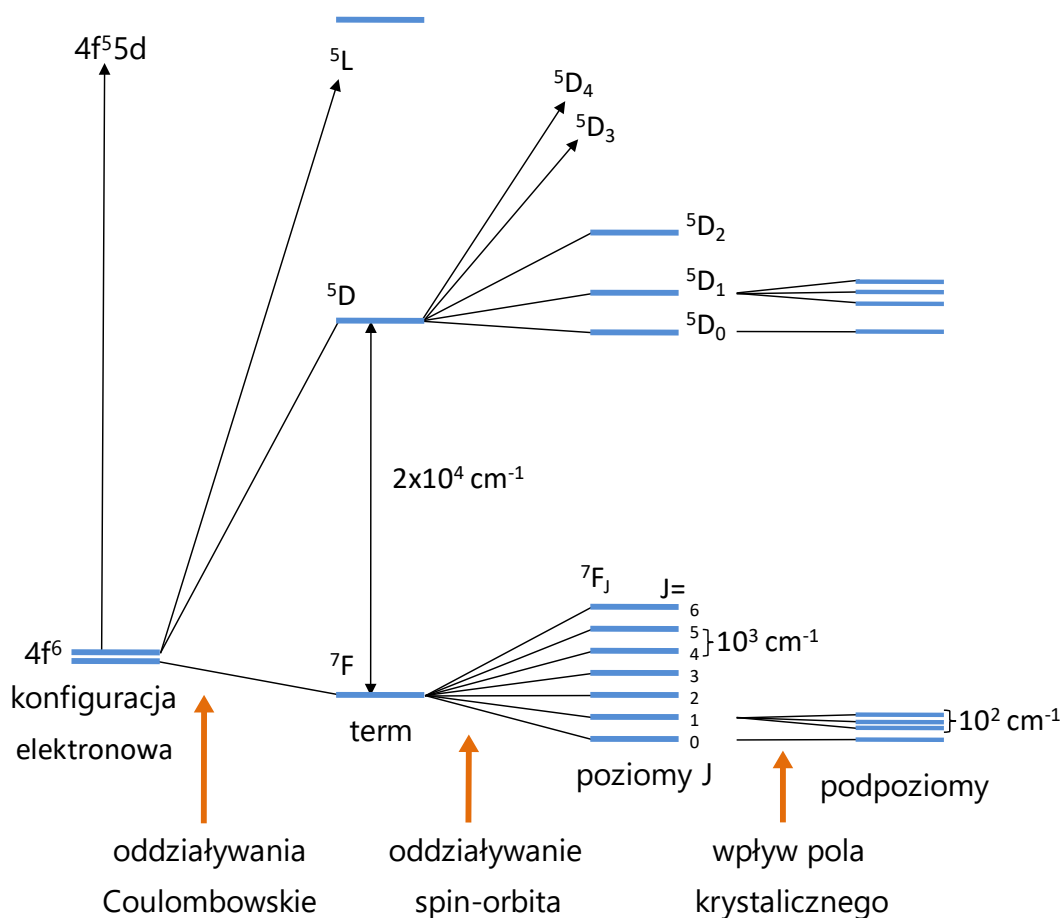
Wraz ze wzrostem liczby atomowej lantanowce zmniejszają swoje promienie jonowe i atomowe, co nazywamy kontrakcją lantanowcową [74]. Jest to spowodowane wpływem rosnącego ładunku jądra atomowego na nieznacznie zmieniające się zewnętrzne podpowłoki elektronowe. Ze względu na ekranujące działanie elektronów wewnętrznej podpowłoki 4f efekt ten słabnie wraz z jej wypełnieniem. Obecność elektronów na zewnętrznych podpowłokach 5s i 5p skutecznie izoluje elektrony znajdujące się na podpowłoce 4f od wpływu ligandów. W efekcie, elektrony podpowłoki 4f nie biorą udziału w formowaniu wiązań, a właściwości spektroskopowe i magnetyczne lantanowców są w dużej mierze niezależne od środowiska w jakim się znajdują. Podczas tworzenia jonów, elektrony są usuwane najpierw z podpowłoki 6s i 5d, a więc wszystkie lantanowce mogą przyjmować postać jonową Ln^{3+} z konfiguracją elektronową $[\text{Xe}]4f^n$ [75].

Większość jonów lantanowców wykazuje zdolność absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego. Wyjątek stanowią jony La^{3+} i Lu^{3+} , które mają kolejno pustą i w pełni zapełnioną podpowłokę 4f. Jony posiadające n i $14-n$ elektronów tworzą tzw. konfiguracje komplementarne, charakteryzujące się taką samą liczbą poziomów energetycznych o takich samych oznaczeniach spektroskopowych [76]. Jest to spowodowane tzw. inwersją wartości całkowitego momentu pędu elektronów (J) stanów podstawowych o takich samych wartościach spinowych (S) i orbitalnych (L) momentów pędu. Zgodnie z regułami Hunda, podpowłoki obsadzone w mniej niż połowie (szereg od Ce^{3+} do Eu^{3+}) posiadają multiplet prosty, którego najniższa wartość termu tożsama jest z minimalną wartością całkowitego momentu pędu elektronów. Tak więc jonom posiadającym od 1 do 6 elektronów na podpowłoce 4f odpowiadają wartości $J=L-S$. Sytuacja ulega odwróceniu dla szeregu Tb^{3+} - Yb^{3+} , gdzie podpowłoka zapełniona jest w więcej niż połowie i wartości całkowitego momentu pędu przyjmują postać $J=L+S$. Konfiguracja ta nosi nazwę multipletu odwróconego i najniższy term odpowiada w niej najwyższej wartości J [77].

Mimo podobnych własności fizycznych, różne jony lantanowców charakteryzuje zupełnie inna struktura energetyczna w ramach konfiguracji 4f. Na przykład jony Eu^{3+} , Gd^{3+} i Tb^{3+} absorbują w zakresie nadfioletu, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} i Dy^{3+} są aktywne głównie w zakresie widzialnym, natomiast Yb^{3+} w bliskiej, a jon Ce^{3+} w dalekiej podczerwieni. Mimo że Ce^{3+} i Yb^{3+} posiadają takie same oznaczenia spektroskopowe, Ce^{3+} charakteryzuje się głównym pasmem absorpcji dla światła o długości fali około $\lambda_{\text{abs}}=4.8 \mu\text{m}$, a komplementarny do niego Yb^{3+} $\lambda_{\text{abs}}=980 \text{ nm}$. Sytuacja taka występuje dla większości lantanowców, ale nie stanowi ścisłej reguły.

Oddziaływania prowadzące do rozszczepienia poszczególnych poziomów energetycznych jonów lantanowców, opisane na przykładzie jonu Eu^{3+} o konfiguracji elektronowej $[\text{Xe}]4f^65d^0$, zostały przedstawione na Rys. 1.25. Oddziaływanie Coulombowskie jest odpowiedzialne za wzajemne odpychanie elektronów znajdujących się w ramach orbitalu 4f, które prowadzi do powstania termów atomowych. Każdy z termów zostaje dalej rozszczepiony na poziomy J wskutek oddziaływania spin-orbita. Jeżeli jon znajduje się w kryształ to poszczególne poziomy J zostają dalej rozszczepione na podpoziomy w wyniku oddziaływania z polem krystalicznym.

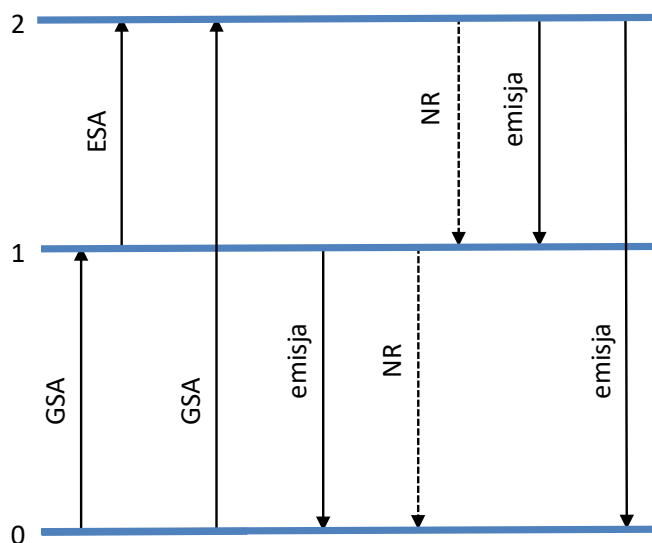
Rozpatrzono dla przykładu swobodny jon europu znajdujący się poza siecią krystaliczną. Zgodnie z regułą Laporte'a, przejścia elektryczne-dipolowe f-f są zakazane, ponieważ nie towarzyszy im zmiana parzystości [78]. Oznacza to, że obserwowane byłyby tylko przejścia magnetyczne-dipolowe np. $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (590 nm). W praktyce, jony wbudowane są w sieć krystaliczną bądź związek chemiczny, więc pole ligandów lub asymetryczne wibracje molekuł (sprężenia wibronowe) sprawiają, że powstaje niewielka zmiana parzystości stanów dopuszczająca wystąpienie przejść f-f [79, 80]. Dzięki temu w jonie Eu^{3+} można obserwować przejścia elektryczne-dipolowe, np. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm), które teoretycznie nie mogłyby wystąpić w jonie swobodnym.



Rys. 1.25. Ilustracja rozszczepienia poziomów energetycznych jonu Eu^{3+} (opracowanie własne na podstawie [81]).

Podstawowe procesy wzbudzenia i relaksacji jonów lantanowców zostały przedstawione schematycznie na Rys. 1.26. Jon znajdujący się w stanie podstawowym może zostać wzbudzony (ang. Ground-State Absorption, GSA) do najniższego stanu wzbudzonego, z którego może wystąpić promienista (z emisją fotonu) lub bezpromienista (z udziałem fononów sieci krystalicznej) relaksacja do poziomu podstawowego. Jeżeli warunki są optymalne, tzn. kiedy wzbudzony stan jest metastabilny, to może wystąpić również proces absorpcji w stanie wzbudzonym (ang. Excited-State Absorption, ESA). W takim wypadku jon zostaje wzbudzony do drugiego stanu wzbudzonego, z którego może wystąpić promienista bądź bezpromienista relaksacja do niższego poziomu lub emisja promienista bezpośrednio do poziomu podstawowego. Warto zaznaczyć, że proces emisji do stanu podstawowego, w którym energia fotonów emitowanych przez układ jest wyższa niż energia pojedynczego fotonu, którym został wzbudzony, nazywany jest emisją anty-Stokesowską lub up-konwersją.

Ze względu na wyjątkowe właściwości optyczne, takie jak wąskie linie absorpcyjne i emisyjne, których położenie jest niezależne od czynników zewnętrznych, czy możliwość obserwacji Stokesowskiej i anty-Stokesowskiej fotoluminescencji, jony lantanowców znalazły wiele zastosowań we współczesnym przemyśle oraz nauce. Na przykład domieszkowanie szkła fluorkowego jonami Pr^{3+} pozwala przygotować materiał up-konwertujący światło czerwone i podczerwone do niebieskiego [82]. Ponadto jony Pr^{3+} i Er^{3+} znalazły zastosowanie w laserach światłowodowych oraz wzmacniaczach telekomunikacyjnych jako ośrodki czynne [83, 84]. Związki lantanowców są również używane do zabarwiania ceramiki [85], farb [86], tkanin [87] i skóry [88]. Kilkoprocentowe domieszkowanie szkła związkiem CeO_2 nada mu barwę brązową [89], Pr_2O_3 zieloną [90] a Nd_2O_3 czerwoną [91]. Charakterystyczne właściwości fotoluminescencyjne lantanowców można wykorzystać również w sensoryce, np. do przesiewowych testów na obecność narkotyków [92], czy testów immunologicznych [93]. Dobierając odpowiednie sondy i analizując



Rys. 1.26. Ilustracja procesów wzbudzenia i relaksacji jonów lantanowców.

ich widma emisji można wykryć obecność wodorowęglanów [94], cytrynianów [95] czy kwasu moczowego [96] w próbkach biologicznych. Tlenki lantanowców silnie absorbujące promieniowanie ultrafioletowe wykorzystuje się jako dodatki do szkła o specjalnych zastosowaniach. Nd_2O_3 używany jest przy produkcji okularów przeciwsłonecznych [97], Pr_2O_3 znaleźć można w gogłach spawalniczych [98], a związki Gd_2O_3 i Sm_2O_3 wykorzystywane są w przesłonach chroniących przed promieniowaniem neutronowym [99].

1.3.2. Procesy up-konwersji

Wykorzystanie materiałów domieszkowanych jonami lantanowców do konwersji promieniowania z nisko- na wysokoenergetyczne jako pierwszy zaproponował noblista Nicolaas Bloembergen w 1959 roku [100]. W swoich rozważaniach teoretycznych opisał możliwość detekcji fotonów podczerwonych w procesie absorpcji ze stanu wzbudzonego w sieci krystalicznej domieszkowanej jonami lantanowców, która w konsekwencji może prowadzić do emisji fotonów o energiach większych niż energia fotonów wzbudzających. Ze względu na brak dostępnych koherentnych źródeł światła gwarantujących dużą gęstość spektralną promieniowania pobudzającego, procesu zaproponowanego przez Bloembergena nie udało się zaobserwować aż do roku 1969 [101].

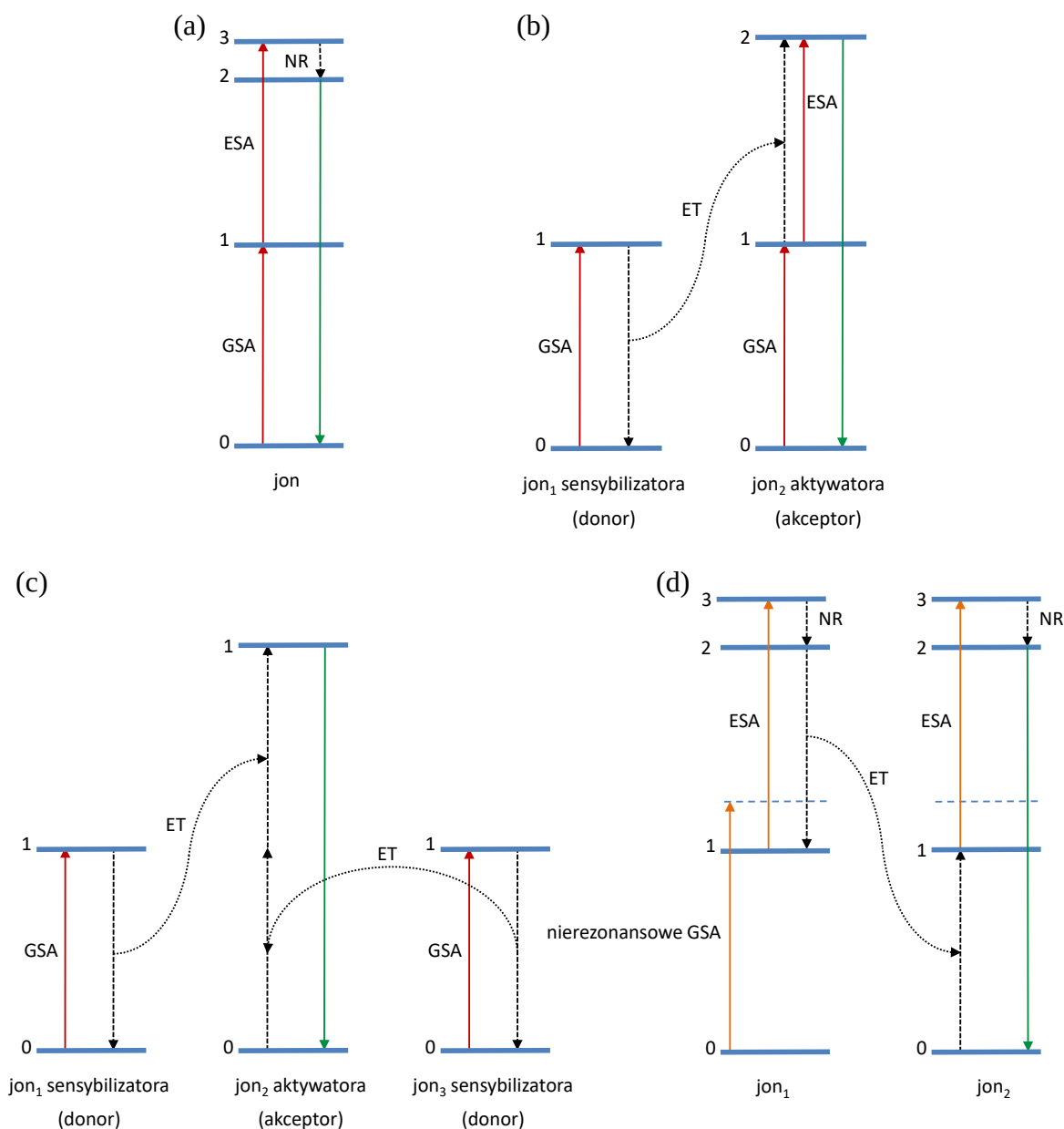
Pierwszy eksperyment demonstrujący proces up-konwersji wykonał François Auzel w 1966 roku [102]. Zajmował się on układami metali przejściowych domieszkowanych jonami $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ oraz $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i pokazał, że pobudzone promieniowaniem podczerwonym emitują światło w zakresie widzialnym. Emisja ta jest aktywowana dzięki transferowi energii (ang. Energy Transfer, ET) między dwoma jonami lantanowców znajdującymi się w stanie wzbudzonym. Auzel nazwał ten proces „addition de photon par transferts d’énergie” (APTE), nazywane później też up-konwersją z transferem energii (ang. Energy Transfer Up-conversion, ETU). Dzięki dużej wydajności procesu ETU udało się go zaobserwować w jonach lantanowców jeszcze przed powszechnym zastosowaniem technik laserowych w laboratoriach.

Od tego czasu zaobserwowano i opisano wiele różnych mechanizmów wzbudzenia prowadzących do up-konwersji, takich jak absorpcja w stanie wzbudzonym, kooperatywne uczulenie up-konwersji (ang. Cooperative Sensitization Up-conversion, CSU) czy lawina fotonów (ang. Photon Avalanche, PA).

W procesie ESA, przedstawionym na Rys. 1.27a, najpierw wzbudzony do pośredniego stanu metastabilnego 1 zostaje pojedynczy jon, który przebywa w tym stanie wystarczająco długo, aby mógł zaabsorbować kolejny foton. W wyniku absorpcji drugiego fotonu jon przechodzi z pierwszego stanu wzbudzonego do wyższego stanu wzbudzonego 3, z którego następuje emisja promienista o energii fotonu odpowiadającej (w idealnym przypadku) dwukrotności energii fotonu pobudzającego. W rzeczywistości, ze względu na bogactwo poziomów energetycznych obecnych w

jonach lantanowców, procesom konwersji energii towarzyszą często przejścia bezpromieniste, które obniżają energię emitowanego fotonu.

W procesie ETU, przedstawionym na Rys. 1.27b, biorą udział dwa jony lantanowców. Jeden pełni funkcję sensybilizatora przekazującego energię (donor) do drugiego jonu (akceptor). Najpierw w ramach procesu absorpcji ze stanu podstawowego oba jony zostają przeniesione do pierwszego poziomu wzbudzonego. Następnie jon sensybilizatora przekazuje energię w sposób bezpromienisty do jonu aktywatora powracając przy tym do stanu podstawowego. Akceptor w wyniku absorpcji w stanie wzbudzonym przechodzi do wyższego poziomu wzbudzonego 2, z którego następuje emisja promienista.



Rys. 1.27. Ilustracja mechanizmów konwersji promieniowania występujących w jonach lantanowców: (a) ESA, (b) ETU, (c) CSU, (d) PA.

Innym mechanizmem jest kooperatywne uczulenie up-konwersji, w którym udział biorą trzy jony, tak jak pokazano na Rys. 1.27c. Dwa wzbudzone donory jednocześnie przekazują energię do tego samego akceptora, który zostaje bezpośrednio wzbudzony do wyższego poziomu energetycznego 3, z którego następuje emisja promieniowania. W procesie tym nie obserwuje się przejścia przez niższy, pośredni poziom wzbudzony, tak jak to miało miejsce dla ESA i ETU.

Lawina fotonów, przedstawiona na Rys. 1.27d, jest najbardziej skomplikowanym procesem up-konwersji, który łączy elementy występujące w każdym z omówionych do tej pory mechanizmów. Długość fali promieniowania pobudzającego jest dobrana tak, aby była w rezonansie z przejściem ESA, a nie z GSA. W związku z tym początkowe wzbudzenie jonów do stanu 1 następuje przez bardzo mało wydajną, nierezonansową absorpcję ze stanu podstawowego. Jon znajdujący się w pierwszym stanie wzbudzonym może zostać wzbudzony w procesie ESA do poziomu 3. Po szybkiej, bezpromienistej relaksacji do metastabilnego stanu 2 może wystąpić emisja promienista lub bezpromieniste przekazanie energii do sąsiadujących jonów. W wyniku transferu energii, początkowo wzbudzony jon powraca z poziomu 2 do 1, a jon sąsiadujący ulega wzbudzeniu z 0 do 1. W efekcie tego rozpoczyna się proces szybkiego budowania populacji jonów znajdujących się w stanie 1, które mogą zostać wzbudzone do poziomu 3 promieniowaniem pompującym w procesie ESA. Jony znajdujące się w stanie 2 mogą również przejść do stanu podstawowego w sposób promienisty, co prowadzi do emisji krótkofalowego promieniowania. Aby proces lawinowej up-konwersji mógł wystąpić prawdopodobieństwo transferu energii ze stanu 2 do sąsiadujących jonów powinno być wyższe niż prawdopodobieństwo przejścia promienistego z 2 do 0. W innym wypadku nastąpi depopulacja poziomu 1 i wygaszenie całego procesu.

1.3.3. Up-konwersja w nanoskali

Od kilkadziesiąt lat możliwe jest obserwowanie procesów up-konwersji w nanomateriałach domieszkowanych jonami lantanowców. Procesom tym towarzyszą jednak dodatkowe efekty, które nie występują w materiałach makroskopowych. Nanokryształy up-konwertujące zwykle posiadają średnice wynoszące od kilku do kilkadziesiąt nanometrów [103]. Przechodząc od materiału makroskopowego do nanokryształu rośnie, nieporuszany do tej pory, stosunek powierzchni do objętości materiału, co zaczyna mieć coraz większy wpływ na ich właściwości optyczne [104]. W praktyce oznacza to, że względnie duża część populacji jonów znajduje się w stałym kontakcie z bliskim otoczeniem nanokryształu i może z nim oddziaływać. Przez otoczenie rozumie się np. zanieczyszczenia pochodzące od odczynników czy rozpuszczalników, które mogą być optycznie czynne w zakresie spektralnym odpowiadającym absorpcji bądź emisji badanych nanomateriałów. Ich obecność w pobliżu nanokryształów sprawia, że mogą pojawić się dodatkowe oddziaływania prowadzące do zmiany natężenia emisji czy kinetyki procesu up-konwersji [105].

Aby ograniczyć lub nawet całkowicie zapobiec wpływowi nieintencjonalnych zanieczyszczeń na właściwości optyczne nanokryształów często pokrywa się je warstwą otoczki, która nie wykazuje aktywności optycznej w zakresie funkcjonowania jonów lantanowców [106]. Wydawać by się mogło, że stosowanie warstwy izolującej będzie zawsze optymalnym rozwiązaniem. Należy jednak pamiętać, że nie wszystkie oddziaływania występujące w nanoskali są niepożądane. Tak jak zostało to opisane w poprzednich podrozdziałach, obecność nanocząstek metalicznych może zostać wykorzystana w sposób intencjonalny do plazmonowego wzmocnienia natężenia fotoluminescencji nanoemiterów. Proces ten wymaga jednak efektywnego oddziaływania między metalem a emiterem, a więc całkowita izolacja nanomateriałów nie jest rozwiązaniem uniwersalnym.

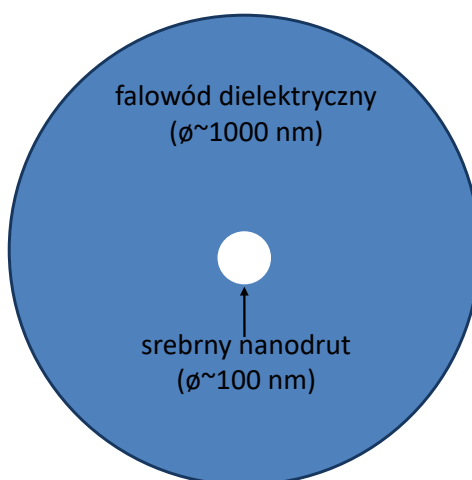
Z punktu widzenia tej pracy, jedną z największych zalet związanych z wykorzystaniem nanomateriałów jest możliwość tworzenia z ich udziałem, tzw. układów hybrydowych, czyli nanostruktur składających się z przynajmniej dwóch różnych materiałów, które w wyniku połączenia uzyskują zupełnie nowe właściwości optyczne [107, 108, 109, 110]. Niezwykle obiecujące są badania nad nanostrukturami będącymi połączeniem nanokryształów aktywowanych jonami lantanowców oraz przeróżnych nanocząstek metalicznych [111]. W ostatnich latach pojawiły się również struktury, w których otrzymano przestrzenną separację grup jonów donor-akceptor w ramach pojedynczego nanokryształu. Zaprezentowano nanokryształy posiadające rdzeń składający się z jonów (akceptor) emitujących promieniowanie, które pokryte zostały otoczką domieszkowaną jonami (donor) bardzo efektywnie absorbującymi promieniowanie wzbudzające [112]. Dzięki transferowi energii z powierzchni do rdzenia nanokryształu uzyskuje się wydajny fotoluminescencyjny układ pojedynczych emiterów, które mogą znaleźć nowe zastosowania w sensoryce.

Nanomateriały, w których skład wchodzi jony lantanowców znalazły wiele zastosowań w różnych dziedzinach nauki i przemysłu. W medycynie stosowane są np. do identyfikowania komórek nowotworowych bądź dystrybucji leków w nowoczesnych celowanych terapiach antynowotworowych [113, 114, 115]. Nanocząstki zawierające jony Gd^{3+} , Dy^{3+} czy Eu^{3+} są używane przy produkcji kontrastów stosowanych w badaniach rezonansem magnetycznym [116]. W technologiach kwantowych nanokryształy lantanowców wykorzystywane są do zapisu informacji w postaci kubitów i do tworzenia bramek kwantowych [117, 118, 119]. Wysoce specjalistyczne fotoluminescencyjne atramenty zawierające w składzie jony lantanowców są używane do znakowania, zabezpieczenia czy potwierdzania autentyczności dokumentów [120]. Co ciekawe, materiały domieszkowane jonami Yb^{3+} znalazły również zastosowanie jako optyczne chłodziarki [121]. Jony lantanowców są stosowane jako nanoscyntylatory bądź jako nanoskopowe czujniki temperatury [122, 123, 124]. Dzięki unikalnym cechom spektroskopowym, tj. pobudzeniu w podczerwonej i emisji w widzialnej części widma oraz stabilności optycznej, nanokryształy domieszkowane jonami ziem rzadkich zostały z powodzeniem wykorzystane do badania procesów zdalnej aktywacji fotoluminescencji w niniejszej pracy.

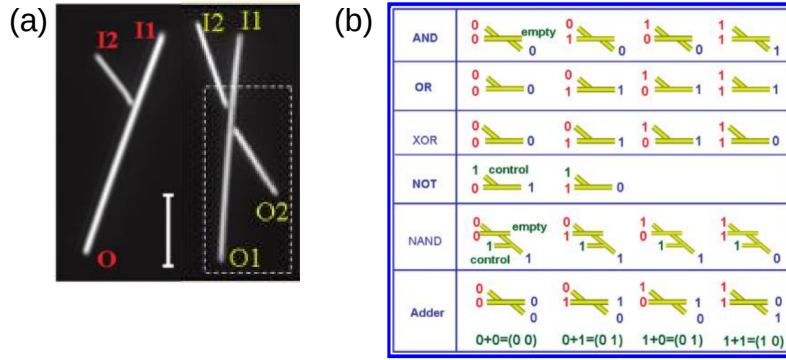
2. Przegląd literatury i motywacja

Występujące w nanocząstkach metalicznych wzbudzenia plazmonowe są od wielu lat intensywnie badane. Ze względu na ciekawe właściwości fizyczne szczególnym zainteresowaniem cieszą się nanodruły srebra. Z jednej strony, można wykorzystać je do uzyskania wzmocnienia fotoluminescencji zlokalizowanych w ich okolicy emiterów. Z drugiej strony, dzięki propagującym wzbudzeniom plazmonowym, oferują wyjątkową możliwość przesyłania światła w mikroskali. Efekt ten sprawia, że badane są możliwości zastosowania ich do konstrukcji układów optoelektronicznych, w których dalsza miniaturyzacja falowodów dielektrycznych jest utrudniona przez ograniczenie dyfrakcyjne dla światła. Wprowadzenie nanostruktur plazmonicznych, które pozwalają ominąć tę granicę, zdaje się być interesującym krokiem w stronę rozwoju tej dziedziny. W celu ilustracji tego problemu, średnicę typowego falowodu dielektrycznego (1000 nm) oraz srebrnego nanodrutu (100 nm) porównano na Rys. 2.1. Ilustracja ta bardzo wyraźnie pokazuje jak dużą rolę mogą odgrywać nanostruktury plazmoniczne łączące przewodnictwo optyczne, elektryczne i cieplne, w dalszych etapach miniaturyzacji układów optoelektronicznych.

Aby możliwa była adaptacja falowodów metalicznych w nowych rozwiązaniach optoelektronicznych wymagane jest zbadanie ich właściwości optycznych oraz potencjalnych kierunków aplikacji. Jeden z eksperymentów eksplorujący wykorzystanie srebrnych nanodrutów do konstrukcji układów logicznych przedstawiono na Rys. 2.2 [125]. Operacje logiczne realizowano z użyciem polarytonów propagujących w nanodrutach ułożonych w struktury o ściśle określonej geometrii oraz dobrze zdefiniowanych portach wejściowych i wyjściowych, tak jak pokazano na Rys. 2.2a. Odpowiedni dobór polaryzacji lasera oraz geometrii nanodrutów pozwolił na kontrolowanie propagujących w nich polarytonów w taki sposób, aby możliwe było zrealizowanie działania sumatora oraz bramek logicznych AND, OR, XOR, NOT i NAND, co prezentuje Rys. 2.2b.

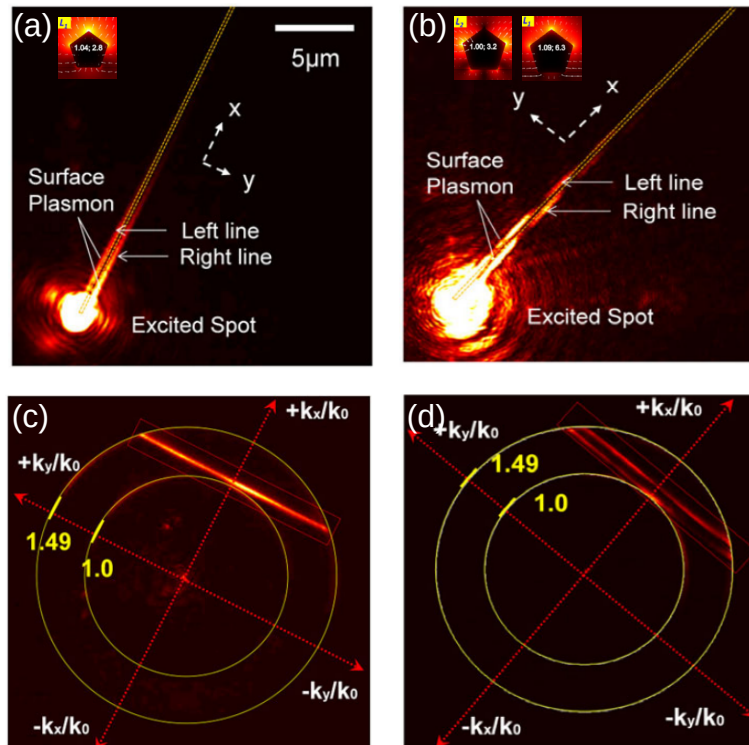


Rys. 2.1. Poglądowe porównanie średnicy typowego falowodu dielektrycznego oraz srebrnego nanodrutu.

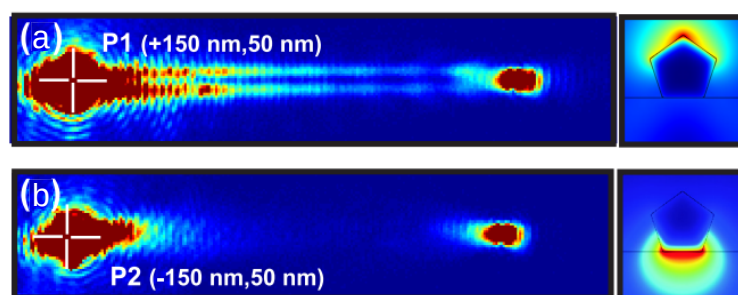


Rys. 2.2. (a) Obraz jasnego pola nanostruktury złożonej ze srebrnych nanodrutów oraz (b) różne konfiguracje geometryczne srebrnych nanodrutów pozwalające na realizację podstawowych układów logicznych. I określa port wejściowy a O wyjściowy układu [125].

Propagacja polarytonów w falowodzie metalicznym jest silnie zdeterminowana przez jego kształt i otoczenie. W związku z tym konieczna jest szczegółowa analiza właściwości SPPs w zależności od struktury nanodrutu oraz sposobu ich aktywacji. Dobre poznanie tych parametrów jest niezbędne do projektowania zaawansowanych nanostruktur plazmonicznych o ściśle określonym działaniu. Właściwości transmisyjne nanodrutów o średnicach około 200 i 300 nm porównano na Rys. 2.3 [58]. Mimo, że w obu przypadkach polarytony były aktywowane laserem skupionym na końcu nanodrutu, to obserwowane są jakościowo różne mody propagującej fali polarytonowej. Polarytony propagujące w nanodrucie o średnicy 200 nm posiadają równomierny rozkład natężenia promieniowania wyciekającego wokół nanodrutu, co pokazano na Rys. 2.3a,



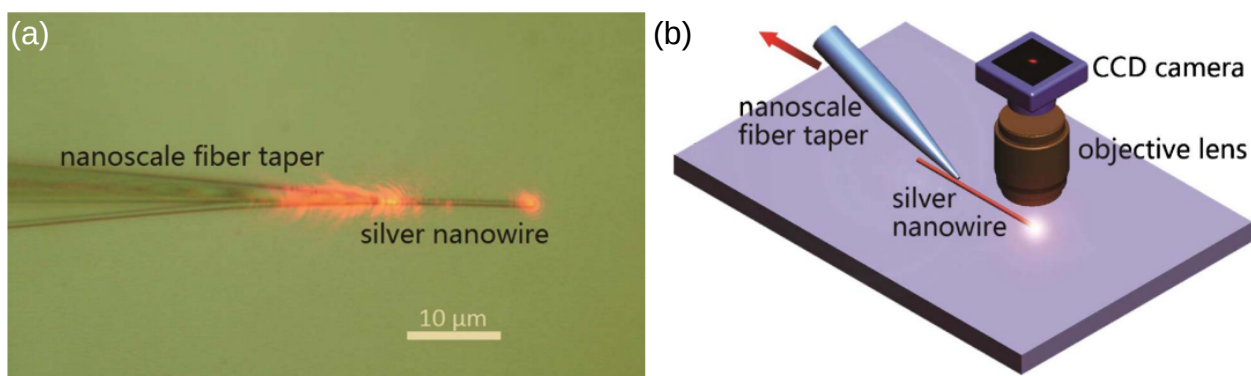
Rys. 2.3. (a,b) Obraz jasnego pola nanodrutów srebra o średnicy około 200 i 300 nm ilustrujący propagację SPPs oraz (c,d) odpowiadające im obrazy BFP [58].



Rys. 2.4. Wpływ miejsca skupienia wiązki laserowej na aktywowane w srebrnym nanodrucie powierzchniowe polarytony plazmonowe [56].

natomiast polarytony aktywowane w nanodrucie o średnicy 300 nm charakteryzują się dudnieniem, które jest wyraźnie widoczne na Rys. 2.3b. Różnice te zauważyć można również na obrazach BFP (Rys. 2.3c-d) w postaci różnych rozkładów prążków, odpowiadających różnorodnym modom jakie mogą zostać aktywowane w zależności od średnicy nanodrutu. Co ciekawe, eksperymenty badające proces aktywacji SPPs pokazują, że znaczący wpływ na to jakie mody zostaną aktywowane ma również położenie punktu skupienia wiązki lasera na powierzchni nanodrutu, tak jak pokazano na Rys. 2.4 [56]. Przesunięcie położenia wiązki lasera zogniskowanej na końcu nanodrutu o zaledwie 300 nm wzdłuż jego długiej osi całkowicie zmienia charakter aktywowanych polarytonów. W przypadku zaznaczonym na Rys. 2.4a aktywowane zostają głównie mody wyciekające, a po przesunięciu lasera mody związane (Rys. 2.4b). Cechy te sprawiają, że nanodruty są niezwykle skomplikowaną nanostrukturą, której właściwości optyczne mogą być zmieniane poprzez wiele czynników. Umożliwia to ich optymalizowanie pod kątem dedykowanych aplikacji, ale jednocześnie wymaga dobrego zrozumienia mechanizmów aktywacji oraz propagacji wzbudzeń polarytonowych.

Jeżeli nanodruty miałyby zostać wykorzystywane jako falowody, to jednym z kluczowych parametrów, który należałoby wyznaczyć jest ich tłumienność. Przykładowa metoda pozwalająca na wyznaczenie tłumienności została przedstawiona na Rys. 2.5 [60]. W celu aktywacji SPPs wykorzystano sondę bliskopolową ustawioną bezpośrednio nad nanodrutem. Zmieniając jej pozycję

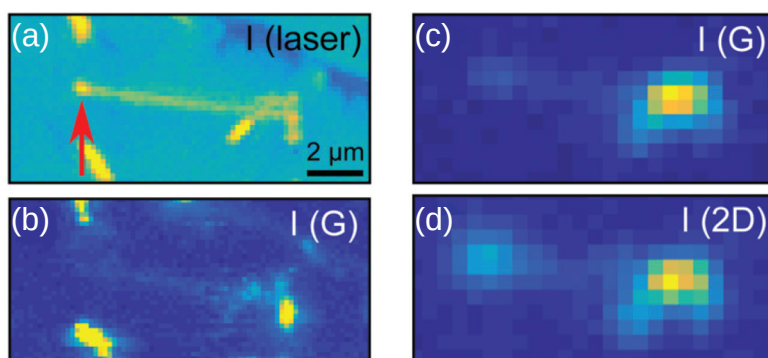


Rys. 2.5. Obraz szerokiego pola sondy bliskopolowej służącej do aktywacji SPPs w nanodrucie srebra oraz (b) poglądowa ilustracja konfiguracji eksperymentalnej [60].

wzdłuż nanostruktury możliwe było zmierzenie natężenia światła opuszczającego koniec nanodrutu w funkcji drogi pokonanej przez polaryton. Pokonana droga była każdorazowo definiowana przez położenie punktu aktywacji SPPs, co umożliwiło wyznaczenie tłumienności nanodrutu. Technika ta wymaga niezwyklej precyzji kontrolowania położenia sondy, aby zapewnić takie same warunki aktywacji polarytonów na każdym etapie pomiaru. Z tego względu wymaga specjalistycznej aparatury i jest trudna w realizacji. Mimo to stanowi ważny krok w kierunku opracowania ilościowych technik pomiarowych umożliwiających charakteryzację nanodrutów.

Wykorzystanie pojedynczego srebrnego nanodrutu jako falowodu w celu zdalnej aktywacji i detekcji procesu powierzchniowo wzmocnionego rozproszenia ramanowskiego przedstawiono na Rys. 2.6 [126]. SPPs aktywowane były laserem skupionym na lewym końcu nanodrutu, z którego propagowały w stronę jego prawego końca. Po przebyciu około 10 μm ulegały rozpadowi na granicy nanodrutu i oddziaływały ze znajdującym się tam płatkim grafenu. Co ciekawe, sygnał ramanowski obserwowano nie tylko z okolicy grafenu, ale również z lewego końca nanodrutu. Oznacza to, że światło rozproszone w efekcie Ramana zdolne było do aktywacji SPPs, które propagowały do miejsca skupienia lasera. Możliwość aktywacji SPPs w wyniku efektów nie będących bezpośrednim następstwem oświetlenia nanodrutu wiązką lasera otwiera nową kategorię badań, w których unikalne połączenie nanodrutów z szeroko rozumianymi emiterami pozwala tworzyć nanostruktury hybrydowe o zupełnie nowych właściwościach optycznych.

Badania realizowane w tej pracy miały na celu pogłębienie wiedzy dotyczącej oddziaływania srebrnych nanodrutów ze światłem, a w szczególności aktywacji oraz propagacji polarytonów. Głównie jednak skupiono się na procesach związanych z wykorzystaniem falowodu plazmonicznego do zdalnego kontrolowania innych nanostruktur. Jak pokazano, skupienie lasera na jednym końcu nanodrutu prowadzi do transportu energii w postaci SPPs do jego drugiego końca. W odpowiednio zaprojektowanych układach hybrydowych może to prowadzić do aktywacji oraz obserwacji fotoluminescencji w emiterach odległych od punktu skupienia lasera nawet o



Rys. 2.6. Mapy (a) rozproszenia oraz (b) rozkładu sygnału ramanowskiego (pasma G) nanodrutu, którego prawy koniec znajdował się na grafenie. Obrazy (c-d) pokazują propagację sygnału ramanowskiego w stronę przeciwnego końca nanodrutu. Miejsca skupienia wiązki lasera pobudzającego dla obrazów (c-d) zaznaczono czerwoną strzałką [126].

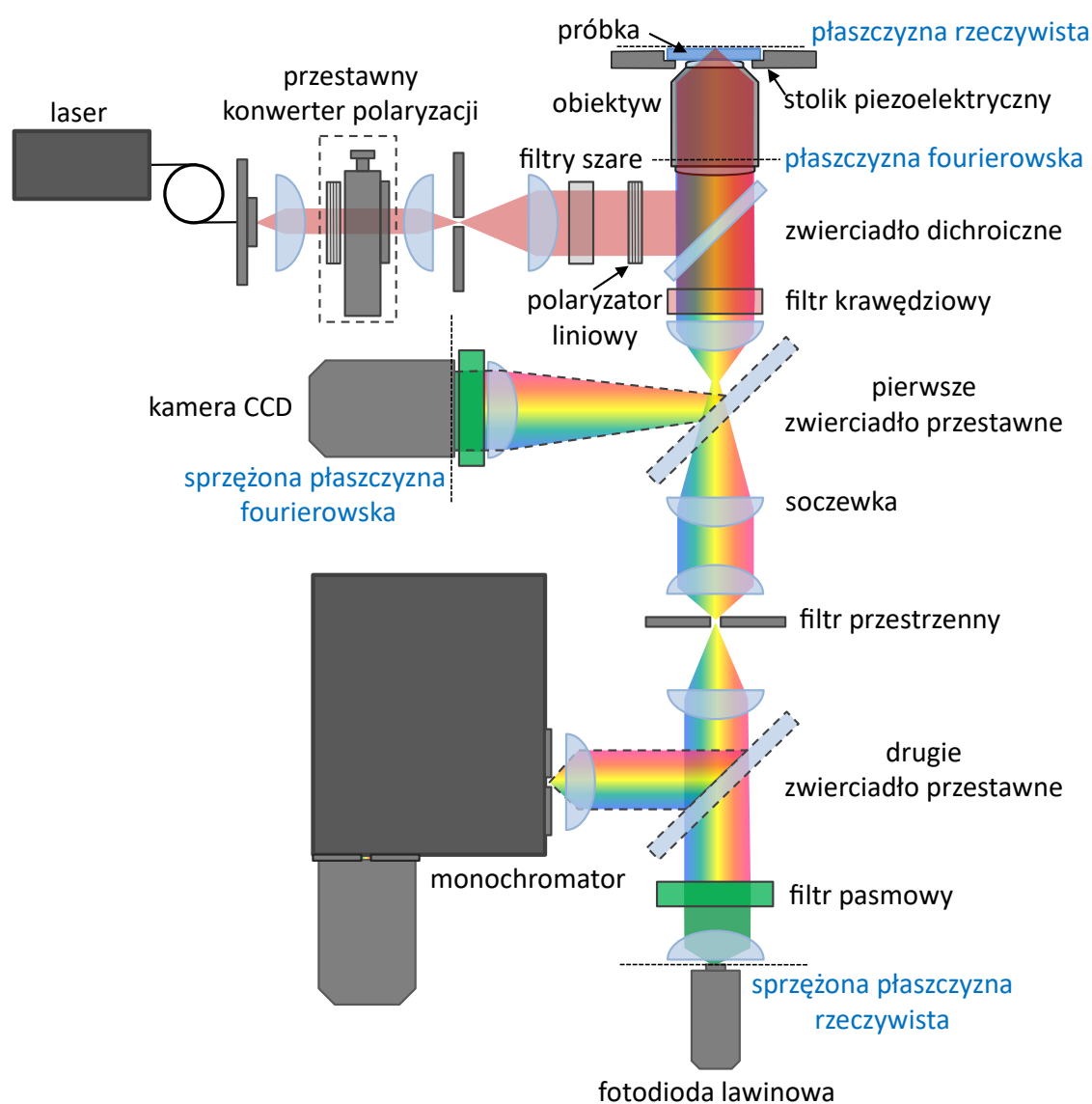
kilkadziesiąt mikrometrów. Dlatego opracowano nowe techniki preparatyki próbek o ściśle kontrolowanym rozkładzie materiałów, które pozwoliły na dogłębne badanie tego typu efektów. Skupiono się na charakteryzacji nanostruktury hybrydowej składającej się ze srebrnych nanodrutów i up-konwertujących nanokryształów domieszkowanych jonami ziem rzadkich. Zbadano rolę jaką w procesie aktywacji SPPs odgrywa polaryzacja i rozkład modowy wiązki lasera, zoptymalizowano efektywność sprzężenia nanokryształ-nanodrut oraz zaprezentowano nową metodę pomiaru tłumienności srebrnych nanodrutów.

3. Prezentacja materiałów i technik eksperymentalnych

3.1. Układ eksperymentalny

W tym podrozdziale przedstawiono opis mikroskopu konfokalnego zaprojektowanego w celu badania właściwości optycznych nanomateriałów, a w szczególności obserwacji nielokalnych efektów fotoluminescencyjnych. Układ pomiarowy został zbudowany od podstaw przez Autora pod opieką Promotora i był rozwijany przez cały okres trwania projektu. Zaprezentowane zostaną jego poszczególne elementy i ich funkcje oraz dodatkowe specjalistyczne moduły zaprojektowane i wykonane przez Autora. Schemat układu przedstawiono na Rys. 3.1, a poglądową fotografię zamieszczono na Rys. 3.2.

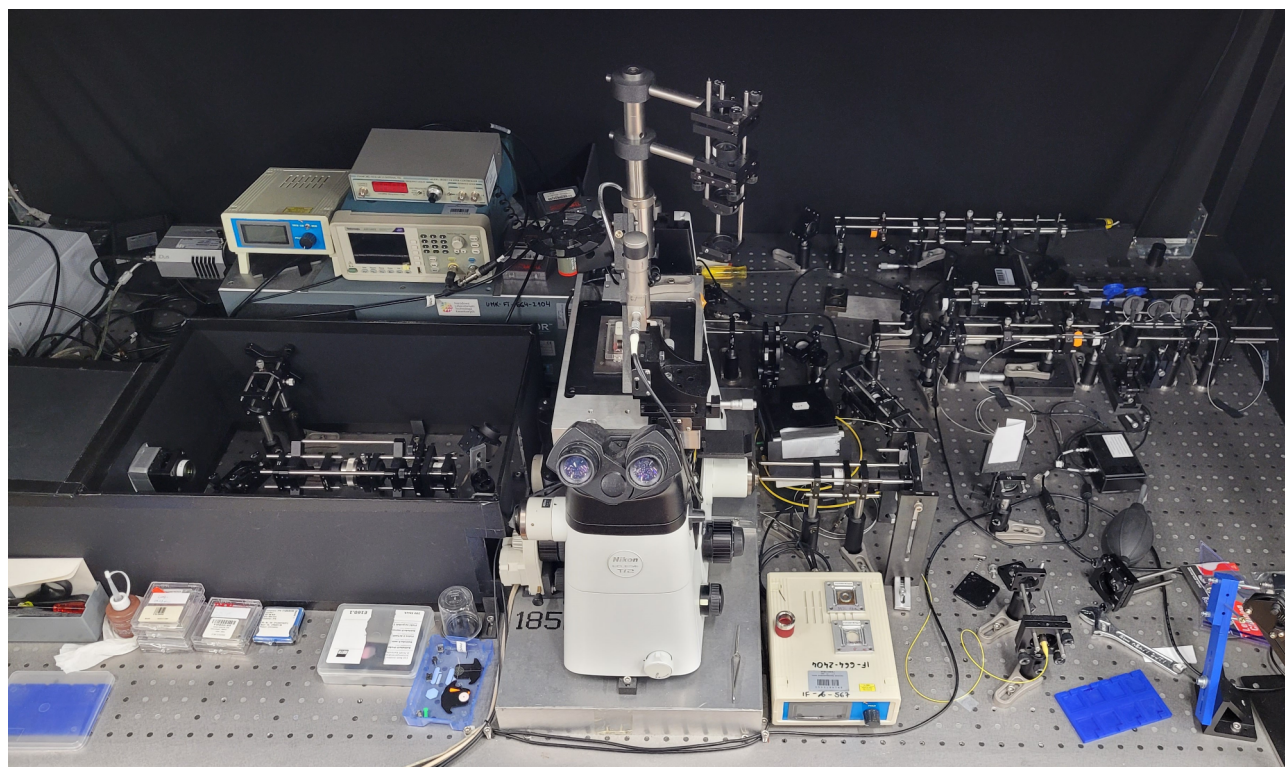
Układ został zbudowany w oparciu o mikroskop ECLIPSE Ti2 (Nikon). Jako źródło promieniowania pobudzającego wykorzystano jednomodowy laser półprzewodnikowy pracujący na długości fali 980 nm (LP980-SA100, Thorlabs). Nominalnie, rozkład natężenia wiązki laserowej



Rys. 3.1. Schemat zbudowanego mikroskopu konfokalnego.

ma charakter podstawowego modu gaussowskiego, ale może zostać przekonwertowany do modu donut (typu radialnego bądź azymutalnego) z wykorzystaniem przestawnego konwertera polaryzacji (Radial Polarization Converter, ARCoOptix) [127]. Po przejściu przez filtr przestrzenny, poszerzeniu i urownoważeniu wiązki, moc promieniowania laserowego może być regulowana za pomocą zestawu filtrów szarych o neutralnej charakterystyce spektralnej (ND01A-ND40A, Thorlabs). Za nimi znajduje się polaryzator liniowy (colorPol VISIR, Coddix) kontrolujący stopień polaryzacji lasera bezpośrednio przed wprowadzeniem do mikroskopu. Następnie wiązka lasera jest odbijana przez zwierciadło dichroiczne (T926spxrxt, Chroma) i po przejściu przez obiektyw o dużej aperturze numerycznej (Apo TIRF 60x, NA=1.49, Nikon) zostaje skupiona na powierzchni preparatu.

Próbka umieszczona jest na uchwycie zintegrowanym ze stolikiem piezoelektrycznym (P-45, Physik Instrumente) pozwalającym na jej ruch (skanowanie rastrowe) w zakresie 200 μm w kierunku x oraz y. Stolik połączony jest z cyfrowym kontrolerem (E-727.x, Physik Instrumente) sterowanym sygnałem analogowy generowanym przez kartę pomiarową (PCI-6236, National Instruments). Sygnał z próbki jest zbierany przez obiektyw i kierowany do części układu odpowiedzialnej za detekcję światła. Tam, w zależności od ustawienia zwierciadeł przestawnych, może zostać przekierowany do różnych urządzeń. Pierwsze zwierciadło odbija wiązkę światła w kierunku kamery CCD (iDUS 420, Andor Technology), która sprzężona jest z płaszczyzną fourierowską obiektywu umożliwiając pomiar BFP. Drugie zwierciadło przestawne, przed którym umieszczony jest filtr przestrzenny, kieruje wiązkę do monochromatora (Shamrock 500i, Andor Technology) wyposażonego w kamerę CCD (iDUS 420, Andor Technology), gdzie



Rys. 3.2. Fotografia zbudowanego mikroskopu konfokalnego.

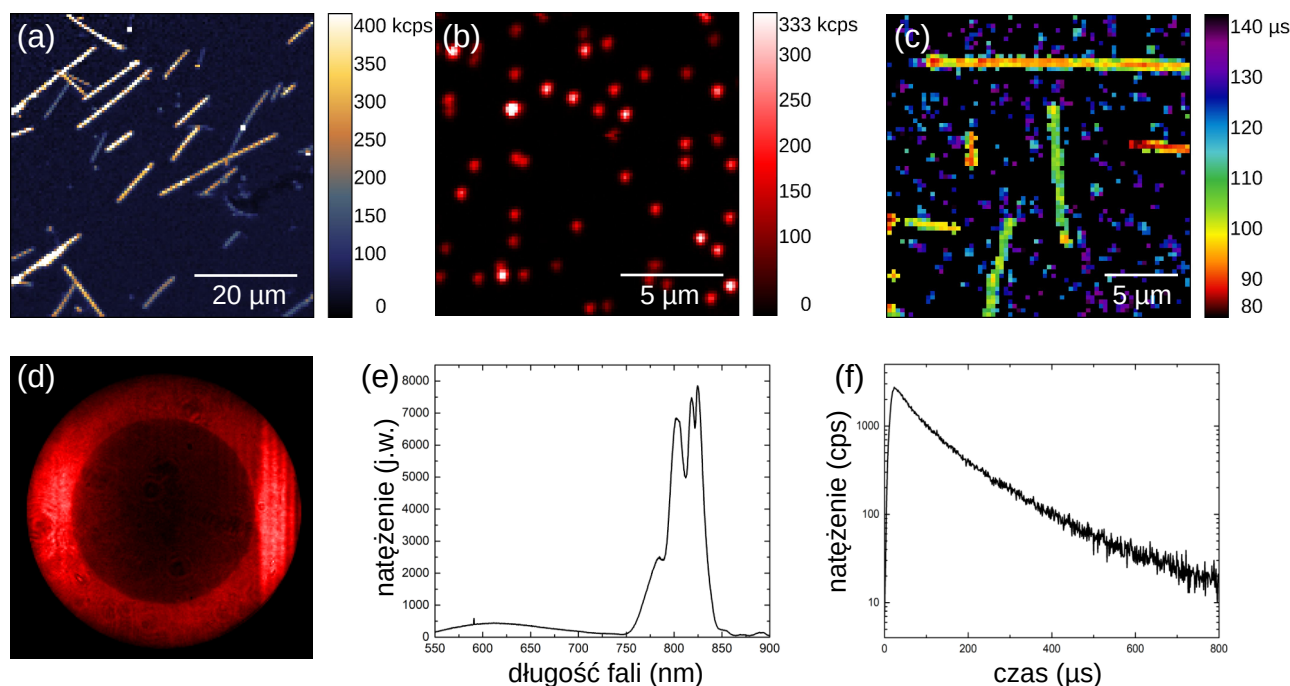
można przeprowadzić analizę spektralną sygnału. Natomiast po usunięciu zwierciadeł wiązka przechodzi przez filtry pasmowe (FB550-40, FB650-40, Thorlabs) dobrane do pasm emisji jonów Er^{3+} , aby ostatecznie trafić do modułu zliczania pojedynczych fotonów (eng. Single Photon Counting Module, SPCM, COUNT-100C, Laser Components) połączonego z kartą pomiarową (licznikiem impulsów). Moduł ten umożliwia pomiar przestrzennego rozkładu natężenia światła. Natomiast połączenie SPCM z bramkowanym licznikiem pojedynczych impulsów (PMS-400A, Becker & Hickl) pozwala na pomiar profilu zaniku fotoluminescencji. Pracę całego układu kontroluje program napisany w środowisku LabView autorstwa dr. hab. Dawida Piątkowskiego, który w ramach niniejszego doktoratu rozbudowywany został o dodatkowe funkcje.

Mikroskop umożliwia wykonanie kilku typów pomiarów, m.in.: (1) mapy rozkładu przestrzennego rozproszenia światła laserowego, (2) mapy rozkładu przestrzennego natężenia fotoluminescencji, (3) mapy rozkładu przestrzennego czasu zaniku fotoluminescencji, nazywanej w literaturze μs -FLIM (eng. Fluorescence-Lifetime Imaging Microscopy), (4) obrazowanie w przestrzeni fourierowskiej, (5) rejestrację widm emisji, (6) profilu zaniku fotoluminescencji oraz (7) obrazu jasnego pola próbki. Przykładowe wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 3.3.

Pomiar mapy rozproszenia światła laserowego (1), zwanej też mapą rozproszenia, polega na oświetlaniu próbki światłem laserowym o bardzo małym natężeniu i rejestrowaniu światła wstecznie rozproszonego. Jest to pomiar punktowy i dopiero wykonanie skanowania rastrowego próbki pozwala na zbudowanie mapy rozkładu przestrzennego struktur rozpraszających światło laserowe, tak jak pokazano na Rys. 3.3a.

Mapa rozkładu przestrzennego natężenia fotoluminescencji (2), zwana też mapą fotoluminescencji, umożliwia obrazowanie emiterów znajdujących się na powierzchni próbki. Emitowane światło jest zbierane przez obiektyw i propaguje w kierunku zwierciadła dichroicznego, które razem z filtrem krawędziowym oczyszcza sygnał fotoluminescencji ze wstecznie rozproszonego promieniowania laserowego. Następnie sygnał fotoluminescencji trafia na spektralny filtr pasmowy, który transmituje tylko wybrany zakres długości fal i zostaje skupiony na SPCM. Przykładową mapę fotoluminescencji pojedynczych nanokryształów przedstawiono na Rys. 3.3b.

Analogicznie do pomiaru mapy natężenia fotoluminescencji możliwe jest zmierzenie przestrzennego rozkładu czasów życia fotoluminescencji (3). Pomiar ten polega na rejestracji profilu zaniku fotoluminescencji dla każdego punktu na próbce, w którym znajduje się emiter. Następnie wyznaczony czas zaniku fotoluminescencji nanoszony jest na mapę w postaci pojedynczego piksela o przypisanym pseudokolorze. Technika ta jest uzupełnieniem pomiarów fotoluminescencyjnych i pozwala np. na rozróżnienie emiterów, które posiadają podobne cechy spektralne, ale charakteryzują się inną dynamiką emisji. Przykładową mapę μs -FLIM pojedynczych nanokryształów oraz nanokryształów oddziałujących z nanodrutami przedstawiono na Rys. 3.3c.



Rys. 3.3. Przykładowe dane pomiarowe zmierzone mikroskopem konfokalnym. (a) Mapa rozproszenia światła na nanocząstkach metalicznych oraz pomiary pojedynczych nanoemiterów: (b) mapa fotoluminescencji, (c) mapa μ s-FLIM, (d) obraz BFP, (e) widmo emisji oraz (f) profil zaniku fotoluminescencji ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm). Natężenie sygnału wyrażono w zliczeniach na sekundę (ang. Counts Per Second, CPS)

Za pomocą pierwszego zwierciadła przestawnego sygnał pochodzący z próbki można skierować w stronę kamery CCD, gdzie rejestrowany jest obraz płaszczyzny fourierowskiej obiektywu (4), zwany obrazem BFP. Pomiar ten jest o tyle unikalny, że próbka oświetlana jest punktowo, a sygnał z niej pochodzący rejestrowany jest w szerokim polu. W tym pomiarze stosowana jest dodatkowa soczewka, która rzutuje płaszczyznę fourierowską obiektywu na matrycę kamery CCD. Bezpośrednio przed detektorem umieszczony jest filtr pasmowy dobrany do długości fali emisji badanych emiterów, co pozwala usunąć wstecznie rozproszone światło laserowe. Przykładowy obraz BFP przedstawiono na Rys. 3.3d.

W celu pomiaru widma emisji (5) światło pochodzące ze wzbudzonego fragmentu próbki należy skierować w stronę monochromatora. Pomiar charakteryzuje się rozdzielczością spektralną rzędu 1 nm. Przy pomiarach widm emisji pojedynczych nanokryształów stosowano czasy integracji sygnału na poziomie kilkudziesięciu sekund. Pracą kamery CCD i monochromatora kontrolowano oprogramowaniem Solis (Andor Technology). Przykładowe widmo emisji pojedynczego nanokryształu przedstawiono na Rys. 3.3e.

Dla każdego emitera, dla którego rejestrowany jest sygnał fotoluminescencyjny można zarejestrować profil zaniku fotoluminescencji (6). Pomiar taki wymaga lasera pracującego w trybie impulsowym. Sygnał pochodzący z próbki rejestrowany jest przez SPCM i przekazywany w formie impulsów elektrycznych do bramkowanego licznika impulsów. W układzie wykorzystywany jest generator impulsów (AFG1022, Tektronix) modulujący laser wzbudzający oraz synchronizujący

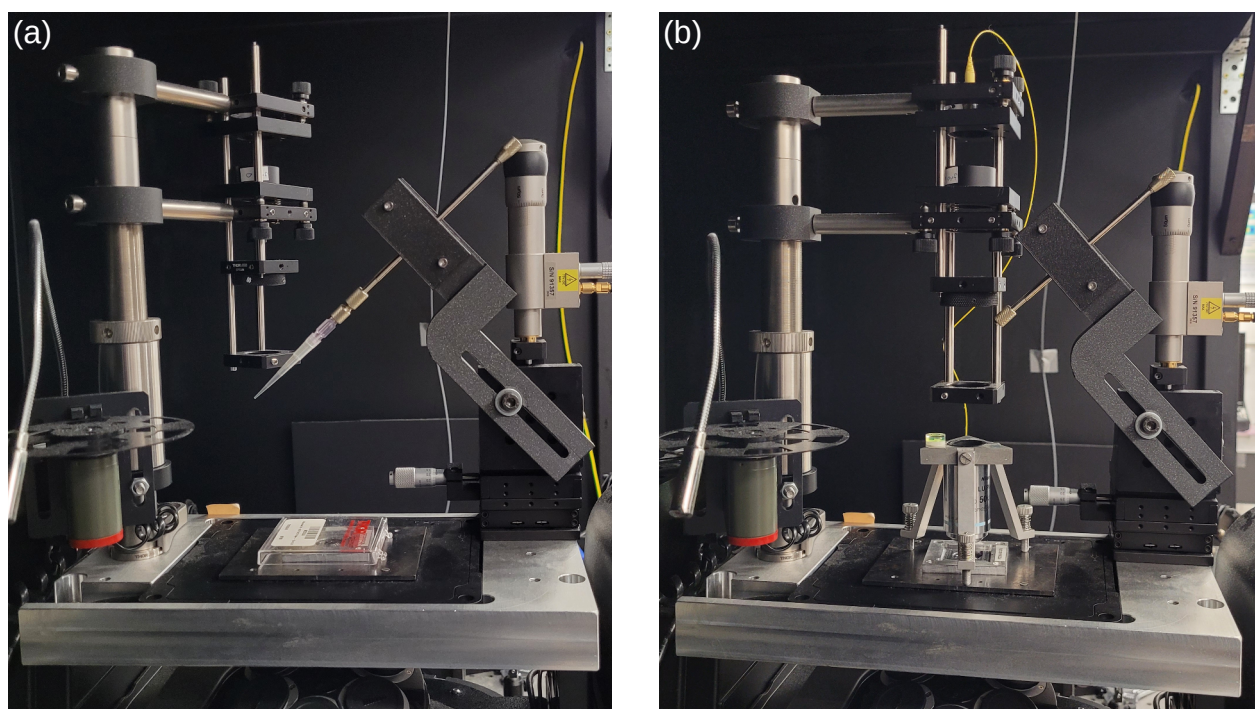
licznik, co pozwala na pomiar krzywej zaniku fotoluminescencji w zadanym oknie czasowym, tak jak pokazano na Rys. 3.3f.

Dodatkowo, w porcie bocznym mikroskopu sprzężonym z okulem (nie zaznaczonym na schemacie) zamontowano kamerę CCD (DCU223C, Thorlabs) pozwalającą na obrazowanie próbki w jasnym polu (7). Kamera umożliwia zarówno rejestrację zdjęć, jak i nagrywanie filmów.

Mikroskop został wyposażony w dwa specjalistyczne moduły, które montowane są zamiennie w górnej części mikroskopu bezpośrednio nad próbką. Są to moduł głowicy kroplującej (1M) oraz moduł górnego obiektywu (2M), których zdjęcia przedstawiono kolejno na Rys. 3.4a-b.

Moduł głowicy kroplującej (1M) opracowano na potrzeby precyzyjnego nanoszenia nanomateriałów w formie nanokropli bezpośrednio na powierzchnię próbki. Składa się na niego mikrokapilara zamontowana na manipulatorze umożliwiającym kontrolowanie położenia w trzech kierunkach. Ruch w płaszczyźnie próbki realizowany jest przy pomocy dwóch śrub mikrometrycznych, a odległość kapilary od próbki regulować można przy użyciu precyzyjnej śruby mikrometrycznej zintegrowanej z piezoelementem (DRV517, Thorlabs). Piezoelement sterowany jest kontrolerem (KPZ101, Thorlabs) współpracującym z czujnikiem tensometrycznym (KSG101, Thorlabs) w pętli sprzężenia zwrotnego. Autorskie oprogramowanie sterujące pracą śruby zostało dołączone w formie dodatkowego modułu do głównego programu zarządzającego mikroskopem.

Moduł górnego obiektywu (2M) składa się z obiektywu powietrznego (LU Plan 50x, NA=0.55, Nikon) zamontowanego na trójnogu bezpośrednio nad powierzchnią próbki. Wyposażony jest w śruby kontrolujące odległość obiektywu od próbki, co pozwala na skupienie wiązki lasera na jej górnej powierzchni. W celu uformowania i wprowadzenia lasera do obiektywu wykorzystuje się układ kolimujący umieszczony bezpośrednio nad trójnogiem. Konstrukcja modułu



Rys. 3.4. Fotografia modułu (a) głowicy kroplującej oraz (b) dodatkowego, górnego obiektywu.

umożliwia ciągłe oświetlanie wybranego punktu na próbce, niezależnie od pozycji piezoelektrycznego stolika skanującego. Oznacza to, że punkt wzbudzenia oświetlony przez górny obiektyw, oraz punkt detekcji obserwowany przez dolny obiektyw, mogą zostać przestrzennie rozseparowane.

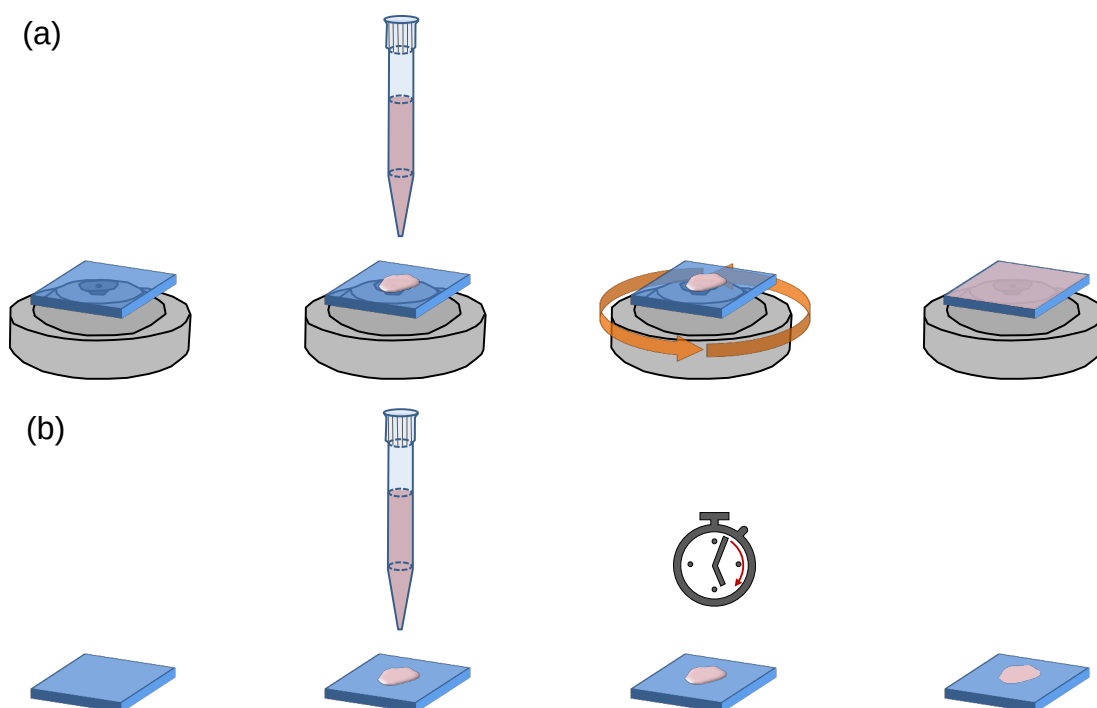
3.2. Preparatyka próbki

W tym podrozdziale opisane zostały trzy główne metody preparatyki próbek pomiarowych wykorzystujących materiał w postaci roztworu bądź koloidu. Najpierw omówiono techniki powlekania obrotowego i kropelkowego jako podstawowe metody pozwalające na uzyskanie próbek o losowym przestrzennym rozkładzie materiału na powierzchni szkiełka pomiarowego. Analizie poddano wpływ parametrów takich jak prędkość i czas wirowania oraz stężenie koloidu na zagęszczenie przestrzenne materiału na powierzchni preparatu. Następnie opisano metodę nanoszenia bardzo małych objętości materiału bezpośrednio na powierzchnię próbki, dzięki czemu można otrzymać nanostruktury o dużej organizacji przestrzennej.

3.2.1. Powlekanie obrotowe i kropelkowe

Ze względu na ograniczoną rozdzielczość układów optycznych, żaden mikroskop nie jest w stanie rozróżnić sygnałów pochodzących od kilku emiterów znajdujących się w odległości poniżej limitu dyfrakcyjnego. Alternatywnie można opracować takie metody preparatyki próbek pomiarowych, które zwiększą prawdopodobieństwo znalezienia pojedynczych nanocząstek, a odległości między nimi będą większe niż rozdzielczość obrazowania.

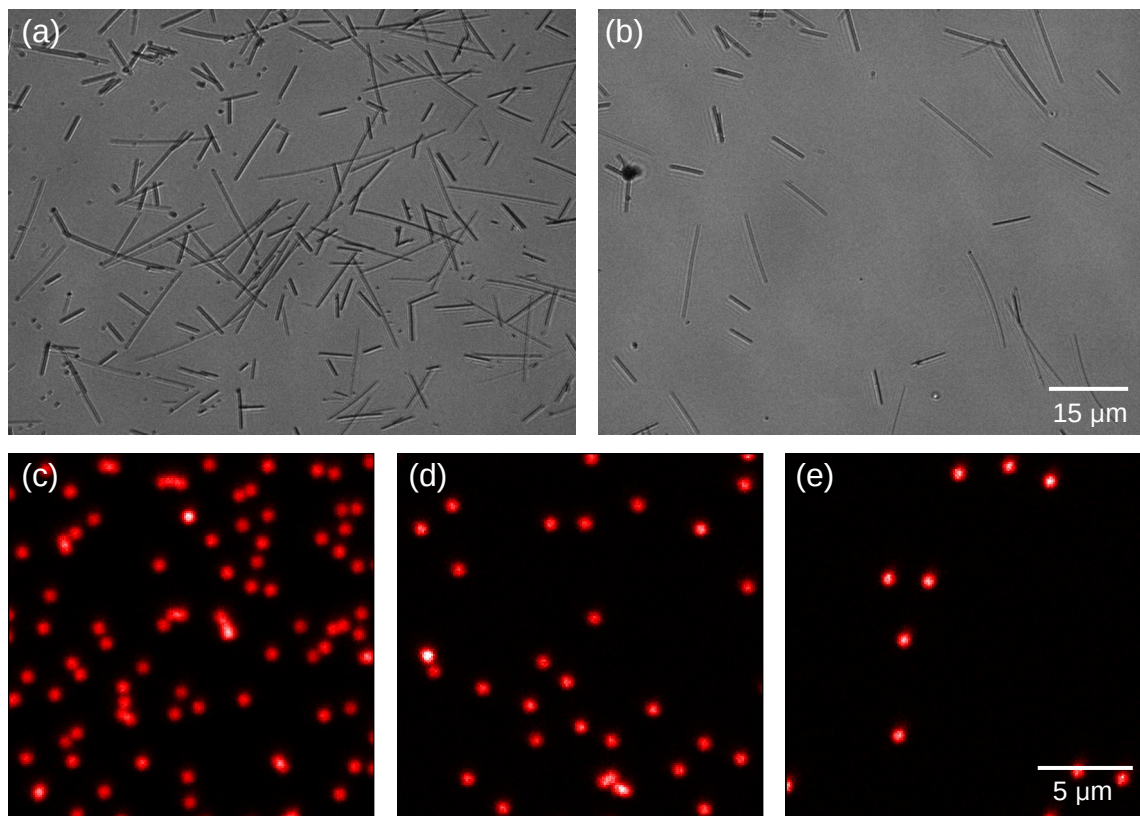
Próbki składające się z nanodrutów srebra bądź nanokryształów domieszkowanych jonami lantanowców były przygotowywane z wykorzystaniem dwóch technik: powlekania obrotowego (eng. spin-coating) oraz kropelkowego (eng. drop-coating), których ilustracje przedstawiono na Rys. 3.5a-b.



Rys. 3.5. Ilustracja przygotowywania próbki metodą powlekania (a) obrotowego i (b) kropelkowego.

W technice powlekania obrotowego na szkiełko nakrywkowe o grubości 0.13-0.16 mm, umieszczone w uchwycie powlekacza, nanosi się przy użyciu pipety kroplę koloidu bądź roztworu o objętości od kilku do kilkunastu mikrolitrów. Po wprowadzeniu próbki w ruch obrotowy otrzymuje się losowy przestrzenny rozkład materiału na powierzchni szkiełka. Optymalizacja prędkości, czasu wirowania oraz stężenia początkowego nanoszonego koloidu (roztworu) pozwala na zgrubne kontrolowanie separacji przestrzennej pomiędzy nanomateriałami. Dwie przykładowe próbki zawierające srebrne nanodrut, przygotowane z kropli koloidu o takim samym stężeniu, przedstawiono na Rys. 3.6a-b. Pierwsza próbka, dla której otrzymana gęstość rozkładu przestrzennego nanodrutów wynosiła około 6 NW/100 μm^2 , została przygotowana z prędkością wirowania 500 rpm (ang. Revolutions Per Minute) przez okres 5 sekund (Rys. 3.6a). Zwiększając czas wirowania do 30 sekund oraz prędkość wirowania do 2500 rpm uzyskano próbkę o rozkładzie przestrzennym nanodrutów wynoszącym około 2 NW/100 μm^2 , co znacząco ułatwia rozdzielanie nanostruktur.

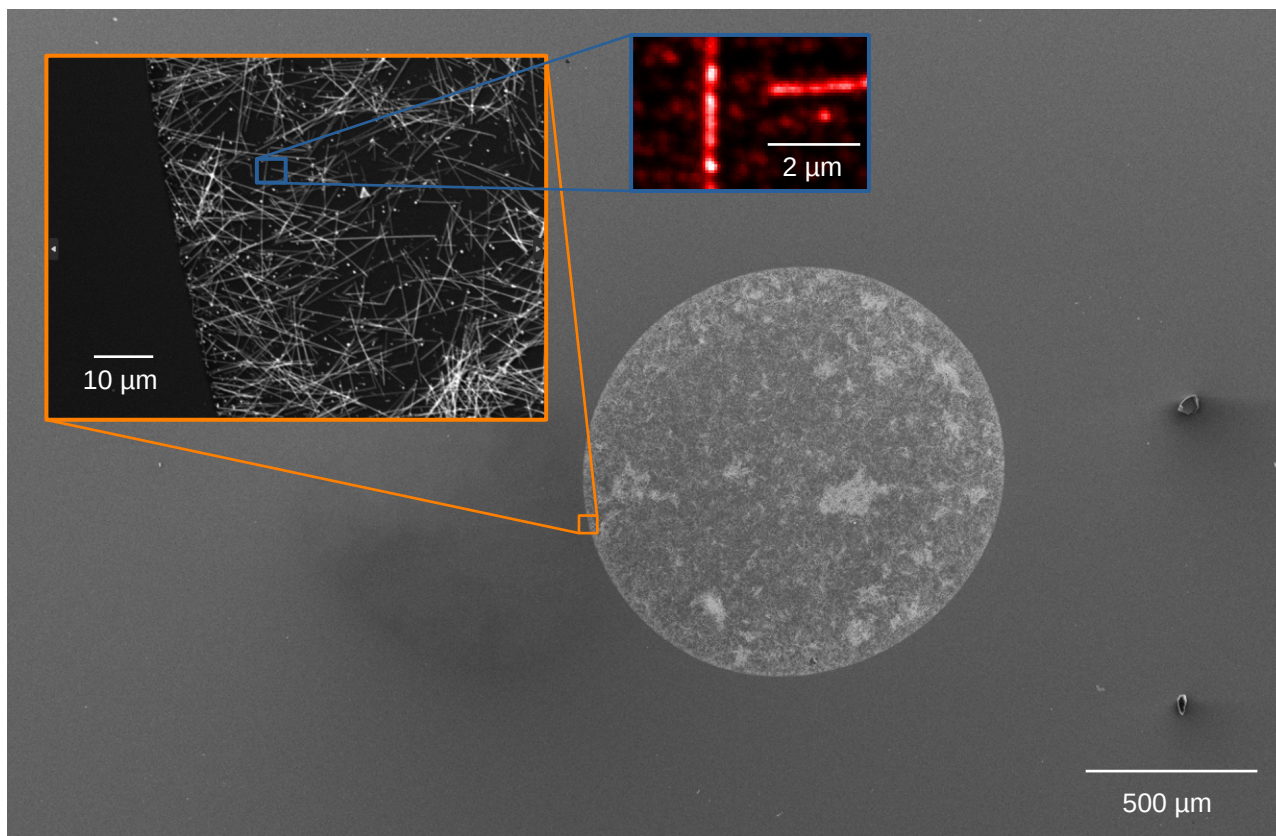
Wpływ zmiany stężenia koloidu nanokryształów przy zachowaniu stałych parametrów takich jak czas i prędkość wirowania powlekacza obrotowego (30 s, 2500 rpm) przedstawiono na Rys. 3.6c-e. Stopniowe rozcieńczanie koloidu pozwala na kontrolowane zmniejszanie gęstości powierzchniowej nanomateriału na powierzchni szkiełka. Próbki tak przygotowane, co prawda umożliwiają znalezienie pojedynczych emiterów, ale ze względu na losowy charakter procesu dystrybucji dostarczają raczej informacji statystycznych.



Rys. 3.6. Obraz jasnego pola nanodrutów srebra przygotowanych z (a) niską (500 rpm/min) oraz (b) wysoką (2500 rpm/min) prędkością wirowania. Mapy fotoluminescencji próbek nanokryształów przygotowanych z koloidów o malejącym stężeniu: (c) 1:10, (d) 1:100, (e) 1:1000 ($\lambda_{\text{wzb}}=980$ nm, $\lambda_{\text{det}}=650/40$ nm).

Drugą wykorzystywaną techniką przygotowywania próbek jest metoda powlekania kropelkowego umożliwiająca nanoszenie materiału w sposób bardziej lokalny, w postaci kropli koloidu bądź roztworu. Na szkiełko nakrywkowe pipetą nanosi się kroplę o objętości kilku mikrolitrów i zadany stężeniu. Następnie należy odczekać na odparowanie rozpuszczalnika co pozostawi na próbce materiał zlokalizowany w obszarze kropli o średnicy kilkuset mikrometrów. Ograniczenie przestrzenne naniesionego materiału, które tworzy wyraźną krawędź między naniesioną kroplą a szkłem zapewnia łatwiejsze pozycjonowanie próbki podczas używania różnych technik obrazowania oraz umożliwia – w razie konieczności – lepsze wykorzystanie podłoża.

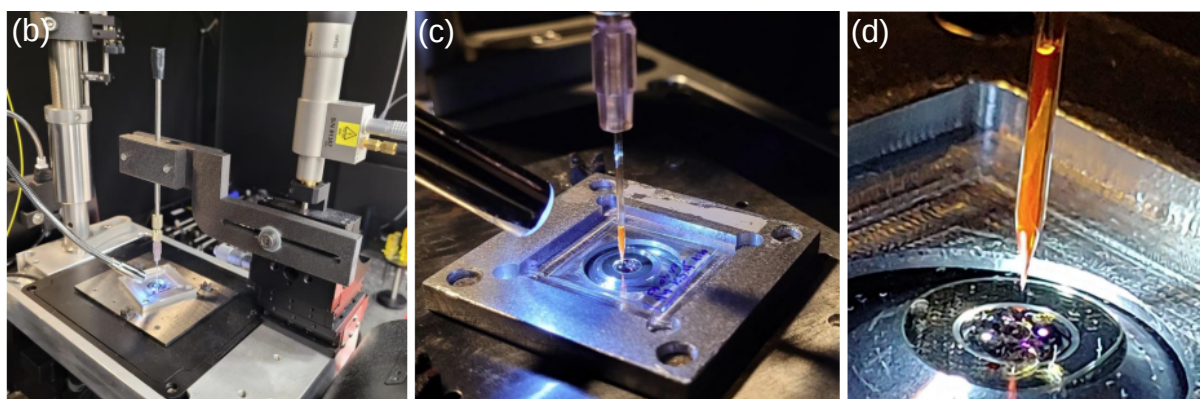
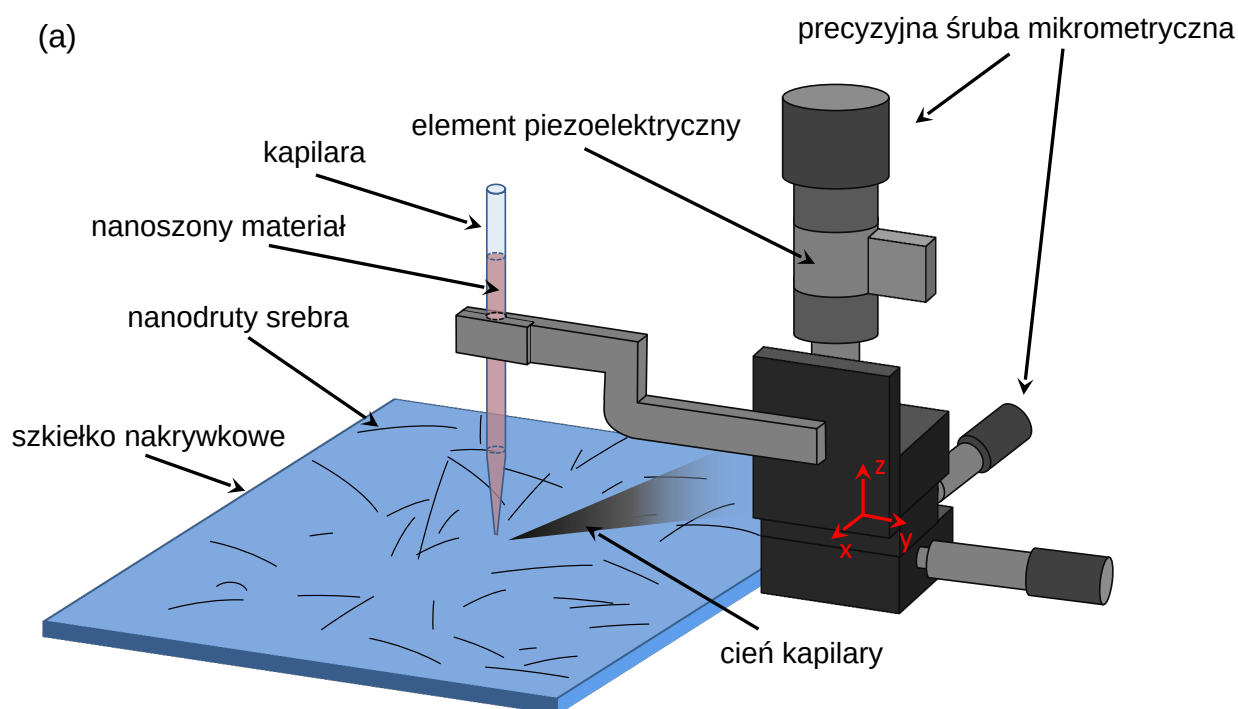
Przygotowując próbkę składającą się z więcej niż jednego materiału często wykorzystuje się obie te techniki jedna po drugiej. Na przykład, chcąc przygotować próbkę hybrydową składającą się z nanodrutów i nanokryształów najpierw nanosi się nanocząstki metaliczne wykorzystując technikę powlekania kropelkowego uzyskując ograniczone przestrzennie miejsce pomiarowe. Następnie przy użyciu techniki powlekania obrotowego nanosi się nanokryształy, które pokrywają całą powierzchnię próbki. Przykład takiej próbki przedstawiono na Rys. 3.7.



Rys. 3.7. Obrazy SEM kropli zawierającej srebrne nanodrutu naniesionej lokalnie na szkiełko nakrywkowe metodą powlekania kropelkowego oraz mapa fotoluminescencji (zaznaczona na niebiesko) nanokryształów naniesionych na całą powierzchnię próbki metodą powlekania obrotowego ($\lambda_{wzb}=980\text{ nm}$, $\lambda_{det}=650/40\text{ nm}$).

3.2.2. Powlekanie nano-kropelkowe

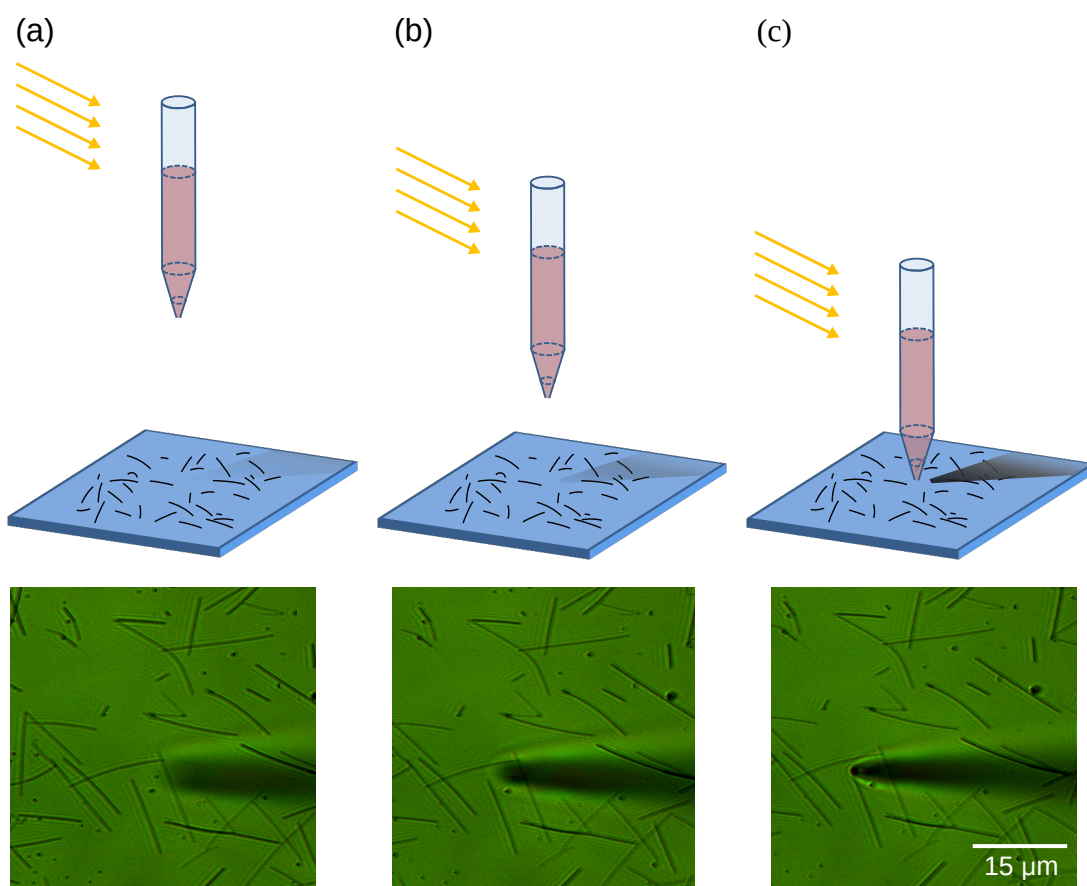
Wraz z przeprowadzanymi pomiarami nanostruktur hybrydowych o losowym rozkładzie przestrzennym pojawiła się potrzeba badania ich w układach o precyzyjnie określonej geometrii. Skupiono się więc na opracowaniu nowej techniki przygotowywania próbek, której celem było nanoszenie jeszcze mniejszych objętości materiału bezpośrednio na podłoże w ściśle zdefiniowanych miejscach. Ostatecznie, w oparciu o metodę nanoszenia kropelkowego, wykorzystując specjalistyczne kapilary przeznaczone do mikroiniekcji komórkowej, opracowano metodę nanoszenia materiału o ekstremalnie małych objętościach wynoszących ułamki attolitrow. Metodę taką nazwano w pracy powlekaniem nano-kropelkowym, a wykorzystywaną w tym celu głowicę kroplującą przedstawiono na Rys. 3.8.



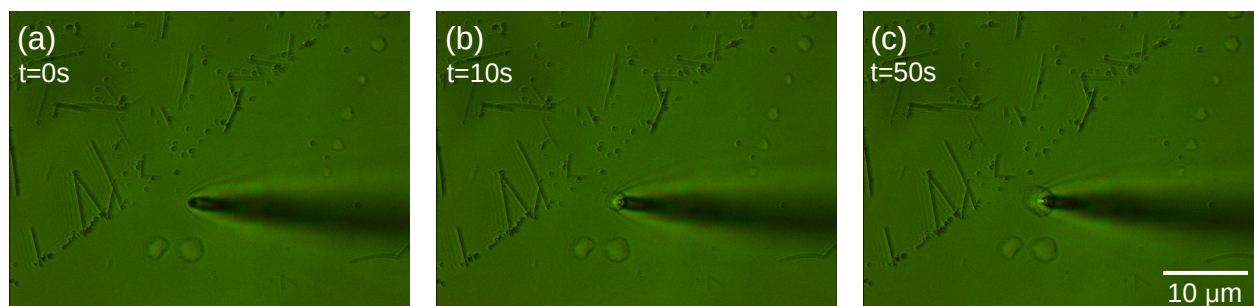
Rys. 3.8. Rysunek poglądowy ilustrujący elementy głowicy kroplującej oraz (b-d) zdjęcia układu do powlekania nano-kropelkowego.

Idea techniki nano-kropelkowej jest podobna do powlekania kropelkowego, gdzie przy użyciu kapilary materiał jest nanoszony na powierzchnię szkiełka. Kluczową różnicą są wykorzystywane specjalistyczne kapilary, sposób ich pozycjonowania podczas procesu nanoszenia, a przede wszystkim nanoszone objętości materiału. Opracowana technika wykorzystuje komercyjne szklane kapilary (Femtotips I, Eppendorf) o średnicy wewnętrznej 500 nm zamocowane na mikromanipulatorze zdolnym do precyzyjnego przesuwu w kierunkach x, y oraz z. Proces nanoszenia materiału jest monitorowany w czasie rzeczywistym w jasnym polu przy użyciu mikroskopu konfokalnego. Układ ten pozwala na powtarzalne uzyskiwanie kropeł o minimalnych średnicach rzędu 500 nm. Proste szacunki pokazują, że kropla zajmująca obszar równy sześciątowi o boku odpowiadającym jej średnicy posiada objętość na poziomie 0,125 attolitrow.

Procedura nanoszenia materiału tą techniką rozpoczyna się od zbliżenia kapilary do powierzchni szkiełka nakrywkowego. Obserwując przez okular mikroskopu cień rzucany przez kapilarę na powierzchnię próbki kontroluje się proces zbliżania do podłoża. Dzięki temu można w czasie rzeczywistym monitorować odległość końca kapilary do szkła minimalizując ryzyko jej uszkodzenia. Kierunkowe oświetlenie sprawia, że wraz ze zbliżaniem kapilary do powierzchni szkła wielkość rzucanego cienia staje się coraz mniejsza i granica między zacienionym a w pełni oświetlonym fragmentem próbki jest coraz wyraźniejsza, co ilustruje Rys. 3.9a-b. Gdy kapilara znajduje się kilkaset nanometrów nad próbką, tak jak przedstawiono na Rys. 3.9c, można rozpocząć



Rys. 3.9. (a-c) Ilustracja procedury zbliżania kapilary do powierzchni szkiełka nakrywkowego.

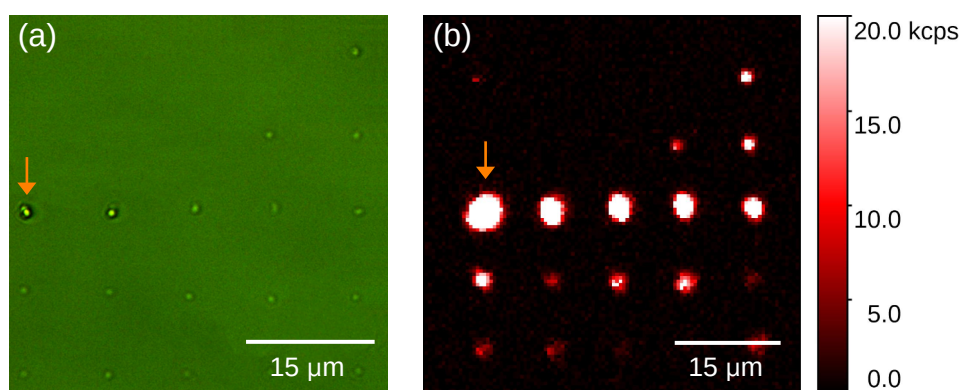


Rys. 3.10. (a-c) Fotografie ilustrujące wypływ koloidu z kapilary w funkcji czasu.

proces nanoszenia materiału. W tym celu należy doprowadzić do kontaktu wierzchołka kapilary z powierzchnią próbki, co rozpoczyna wypływ materiału, w wyniku którego w miejscu styku powstaje kropla.

Rozmiar naniesionej kropli definiują, m.in. czas w jakim kapilara pozostaje w kontakcie ze szkłem, średnica kapilary, rodzaj nanoszonego materiału, jego stężenie, bufor oraz warunki środowiskowe (temperatura, wilgotność). Im dłużej kapilara pozostaje w kontakcie ze szkłem, tym większa będzie kropla naniesionego materiału. Stopniowo rosnącą średnicę kropli wraz z wydłużającym się czasem kontaktu kapilary ze szkłem przedstawiono na Rys. 3.10. Proces nanoszenia można przerwać w dowolnym momencie poprzez uniesienie kapilary ponad powierzchnię preparatu. W szczególnych przypadkach średnicę kapilary można intencjonalnie powiększyć poprzez stopniowe kruszenie jej wierzchołka w wyniku silnego kontaktu z powierzchnią próbki. Pozwala to na zwiększenie przepływu koloidu w kapilarze dzięki czemu możliwe jest nanoszenie kropli o większych objętościach.

Wykorzystanie opisanej techniki do przygotowania próbki o kontrolowanym i zorganizowanym rozkładzie materiału zaprezentowano na Rys. 3.11. Pokazano możliwość przygotowania matrycy składającej się z kilkunastu kropli odległych o około 10 μm , wypełnionych nanokryształami. Dodatkowo, mapa fotoluminescencji pokazuje zależność natężenia emisji kropli od czasu trwania procesu nanoszenia, tudzież sedymentacji nanokryształów w kapilarze.



Rys. 3.11. (a) Obraz jasnego pola oraz (b) mapa fotoluminescencji macierzy kropli nanokryształów ($\lambda_{\text{wzb}}=980 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{det}}=650/40 \text{ nm}$)

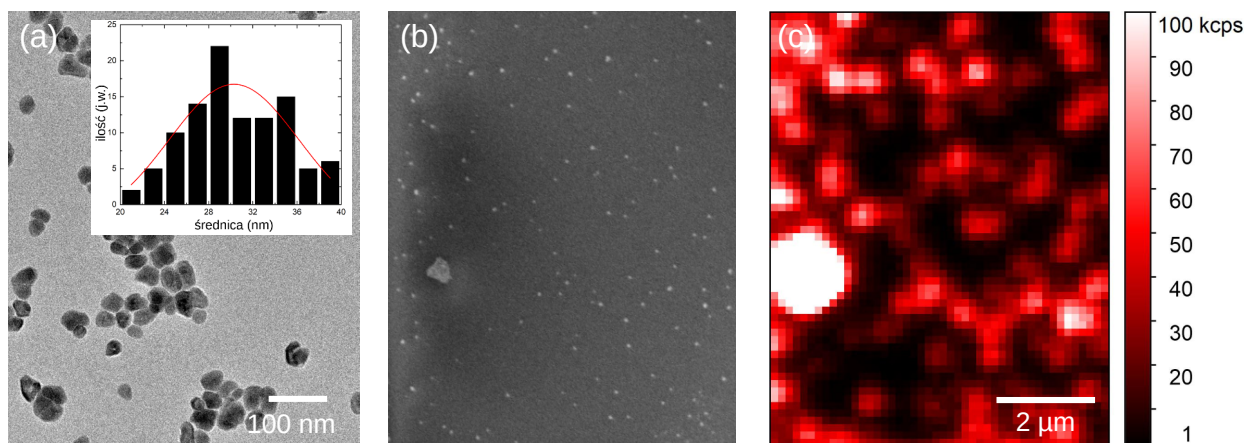
3.3. Właściwości optyczne pojedynczych nanokryształów $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

W celu przygotowania próbek umożliwiających obserwację nielokalnych procesów fotoluminescencyjnych rozsądnym jest wykorzystanie emiterów charakteryzujących się wysokim natężeniem emisji oraz dużą stabilnością pozwalającą na długotrwałe pomiary. W tym celu wykorzystano nanokryształy domieszkowane jonami Er^{3+} i Yb^{3+} , które należą do jednych z najbardziej stabilnych oraz wydajnych nanomateriałów up-konwertujących [128, 129, 130, 131]. Rozdział ten zawiera szczegółowy opis właściwości optycznych pojedynczych nanokryształów, które zostały wykorzystane w przeprowadzonych eksperymentach.

Proces syntezy nanokryształów NaYF_4 domieszkowanych jonami Er^{3+} (2% mol) i Yb^{3+} (20% mol) jest dobrze opisany w literaturze i pozwala on na uzyskanie jednorodnych nanocząstek o średnicach w przedziale od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, zawierających od kilkuset do kilku tysięcy jonów domieszek [132, 133]. Wybór odpowiedniej metody syntezy pozwala na kontrolowanie ich rozmiaru, kształtu i symetrii sieci krystalicznej. Obecnie najbardziej rozpowszechnione metody to dysocjacja termiczna, współstrącanie w wysokiej temperaturze i synteza solwotermiczna [134, 135].

Wykorzystane w pracy nanomateriały przygotowane były z użyciem metody termolizy, która charakteryzuje się stosunkowo krótkim czasem syntezy i pozwala na bardzo precyzyjne kontrolowanie rozmiaru nanocząstek. Proces rozpoczyna się od rozpuszczenia ligandów powierzchniowych w rozpuszczalniku o wysokiej temperaturze wrzenia, np. oktadekan. Następnie roztwór podgrzewa się powyżej temperatury rozpadu prekursora metaloorganicznego ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) i dodaje metal oraz Ln-trzy-fluorooktan. W wyniku dysocjacji termicznej następuje gwałtowny rozpad reagentów, który prowadzi do bardzo szybkiego zarodkowania. W roztworze znajdują się również ligandy posiadające polarne grupy funkcyjne i przyłączone do nich węglowodory (kwas oleinowy, oleiloamina). W trakcie wzrostu nanocząstek ligandy przyczepiają się do powierzchni nanocząstek zapewniając im odpowiedni ładunek powierzchniowy, a w konsekwencji dyspergowalność w roztworze. Ligandy powierzchniowe pozwalają również na kontrolowanie rozmiaru nanocząstki poprzez blokowanie ich wzrostu oraz zapobiegają ich agregacji. Ze względu na reaktywność wykorzystywanych do syntezy związków z powietrzem, koniecznością stało się przeprowadzanie reakcji w środowisku gazów obojętnych [136]. W efekcie otrzymuje się stabilny koloid nanokryształów zawieszonych w chloroformie.

Wykorzystane w pracy nanokryształy posiadały średnice $30\pm 10\text{ nm}$, co ilustruje obraz TEM przedstawiony na Rys. 3.12a [137]. Typową strukturę materiału rozproszanego na próbce pomiarowej ilustruje Rys. 3.12b, gdzie dostrzec można pojedyncze nanokryształy losowo rozmieszczone na powierzchni szkła. Ten sam fragment próbki zobrazowano z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego i odpowiadająca mu mapa fotoluminescencji znajduje się na Rys. 3.12c.



Rys. 3.12. (a) Obraz TEM badanych nanokryształów wraz z histogramem zmierzonych średnic. Próbkę składającą się z nanokryształów naniesionych na szkło ilustruje obraz (b) SEM oraz (c) odpowiadająca mu mapa natężenia fotoluminescencji ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

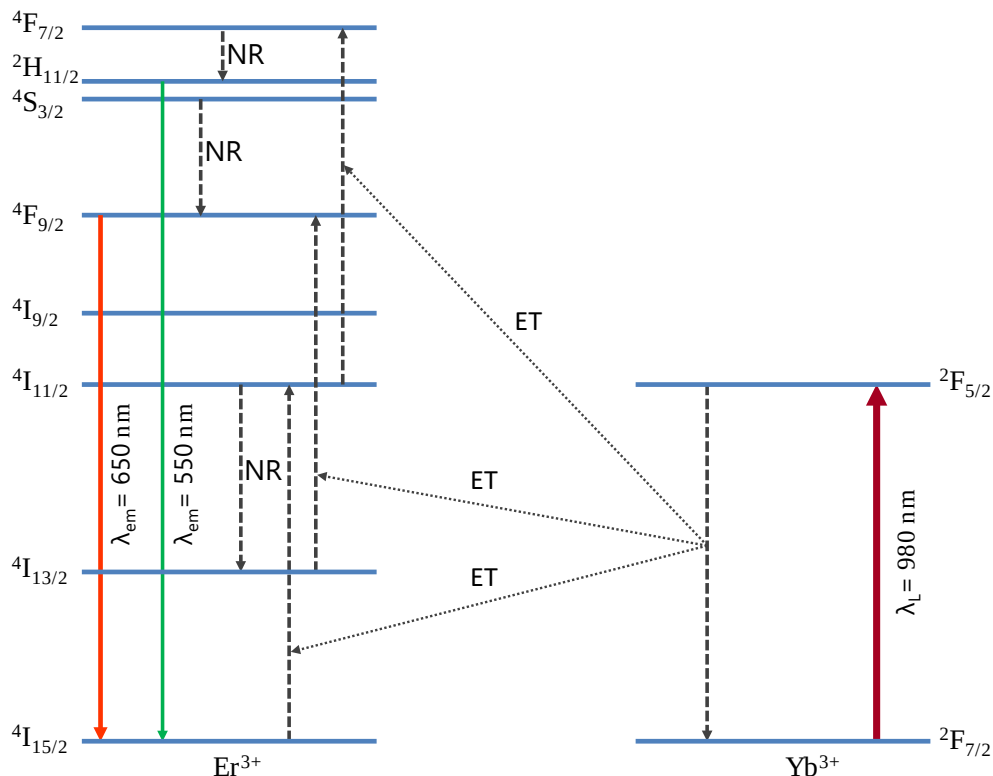
Wartość natężenia fotoluminescencji pojedynczych nanokryształów wynosi średnio około 60 kcps (ang. Counts Per Second) choć rozkład wartości może wynosić kilkadziesiąt procent i w tym przypadku zawiera się w przedziale od 15 do 100 kcps.

Obserwowany rozkład wartości natężenia fotoluminescencji pojedynczych nanokryształów można wytłumaczyć ich różną wielkością, co jest naturalne w tym procesie syntezy. Zakładając prosty model geometryczny, w którym pojedynczy nanokryształ jest równomiernie domieszkowany jonami emitera, można wykazać, że rejestrowane natężenie fotoluminescencji jest wprost proporcjonalne do liczby jonów. W takim przypadku, dwukrotne zwiększenie średnicy nanokryształu prowadzi do ośmiokrotnego wzrostu natężenia fotoluminescencji. Szacowania te dobrze korelują się z danymi eksperymentalnymi, gdzie najmniejszym badanym pojedynczym nanokryształom, o średnicach 20 nm (około 600 jonów), odpowiadały najniższe wartości natężenia fotoluminescencji na poziomie 15 kcps. W przypadku największych nanokryształów, o średnicach 40 nm (około 4800 jonów), wartości natężenia fotoluminescencji były rzędu 100 kcps. Oznacza to, że doświadczalnie obserwuje się siedmiokrotny wzrost natężenia między skrajnymi wielkościami nanokryształów, co jest zgodne z zaproponowanym modelem geometrycznym [138]. Wartości te opisują rozkład populacji nanokryształów w ramach danej syntezy i często pozwalają na relatywnie łatwe rozróżnienie pojedynczych nanokryształów od ich aglomeratów.

Omówmy właściwości spektroskopowe nanokryształów domieszkowanych jonami Er^{3+} oraz Yb^{3+} . Aktywacja fotoluminescencji odbywa się przez pobudzenie promieniowaniem laserowym o długość fali 980 nm, dobranym do przejścia absorpcyjnego $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ występującego w jonach Yb^{3+} , jak pokazano na Rys. 3.13. Teoretycznie, jony Er^{3+} również mogą zostać wzbudzone tą długością fali w ramach przejścia $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$. Jednak w tym wypadku przekrój czynny na absorpcję promieniowania pobudzającego jest znacznie niższy niż jonów Yb^{3+} . Iterb pełni zatem funkcję donora, który dzięki izoenergetyczności poziomów $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$ i $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{11/2}$ może w wydajny sposób przekazywać energię wzbudzenia jonom Er^{3+} [139]. W zależności od tego w jakim stanie

energetycznym znajduje się akceptor w momencie przekazania energii, można wyróżnić trzy najwydajniejsze kanały wzbudzenia Er^{3+} : $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ lub $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$. Tak więc jon Er^{3+} znajdujący się w stanie podstawowym $^4\text{I}_{15/2}$ zostaje wzbudzony do stanu $^4\text{I}_{11/2}$, z którego może dojść do relaksacji bezpromienistej do poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ lub w wyniku relaksacji krzyżowej z kolejnym jonem Yb^{3+} może zostać wzbudzony do poziomu $^4\text{F}_{7/2}$. W takim sekwencyjnym przekazie energii zazwyczaj bierze udział wiele jonów donora. Następnie układ przechodzi w sposób bezpromienisty do poziomów $^2\text{H}_{11/2}$ oraz $^4\text{S}_{3/2}$ skąd zachodzą jedne z najwydajniejszych przejść promienistych występujących w jonach Er^{3+} , tj. przejścia $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) oraz $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (545 nm), łącznie nazywanych emisją zieloną. Jeżeli po początkowym wzbudzeniu jon Er^{3+} znajdujący się w stanie $^4\text{I}_{11/2}$ zrelaksuje bezpromieniście do poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ to w wyniku relaksacji krzyżowej z jonem Yb^{3+} może on zostać wzbudzony do poziomu $^4\text{F}_{9/2}$. Dodatkowo, poziom $^4\text{F}_{9/2}$ może zostać obsadzony w wyniku relaksacji bezpromienistej z poziomu $^4\text{S}_{3/2}$. Przejście promieniste $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (650 nm), nazywane potocznie emisją czerwoną, odpowiada za drugie charakterystyczne pasmo emisji jonów Er^{3+} .

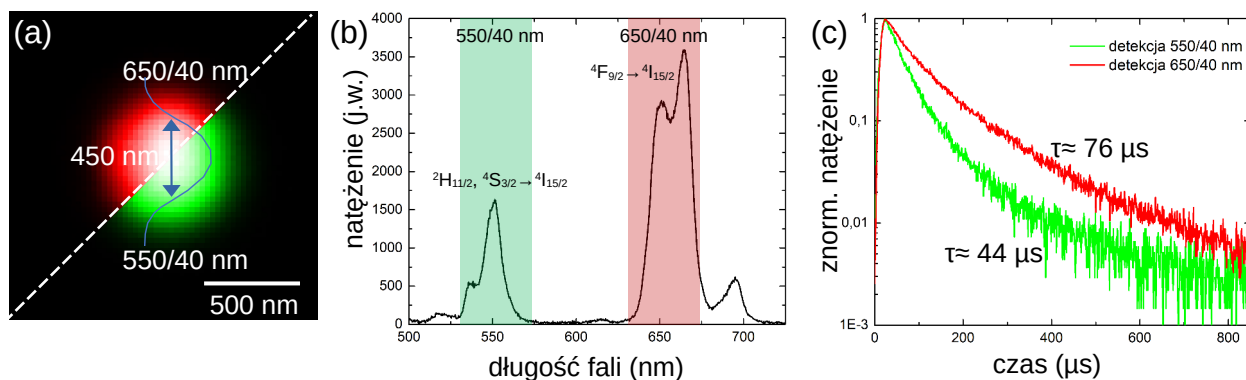
Przykładowe wyniki pomiarów uzyskane dla reprezentatywnego, pojedynczego nanokryształu $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ przedstawiono na Rys. 3.14. Po pierwsze, wykorzystując filtry pasmowe dobrane do poszczególnych pasm emisji jonów Er^{3+} , tj. 550/40 nm dla emisji zielonej oraz 650/40 nm dla emisji czerwonej, możliwe jest rejestrowanie przestrzennego rozkładu natężenia fotoluminescencji, tak jak to pokazano na Rys. 3.14a. W tych pomiarach nanokryształy manifestują się zwykle jako pojedyncze, dyfrakcyjnie ograniczone plamki o średnicy wynoszącej około 450 nm.



Rys. 3.13. Struktura energetyczna wraz z przejściami występującymi w nanokryształach domieszkowanych jonami Er^{3+} oraz Yb^{3+} .

Pomiar widma fotoluminescencji badanych materiałów potwierdza obecność dwóch silnych linii emisyjnych o maksimach rejestrowanych na 550 i 650 nm, odpowiadających kolejno przejściom $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ oraz $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ w jonach Er^{3+} , co pokazano na Rys. 3.14b.

Układ pomiarowy umożliwia również pomiar profilu zaniku fotoluminescencji pojedynczego nanokryształu, zarówno zielonej jak i czerwonej emisji, których przykłady przedstawiono na Rys. 3.14c. Charakterystyczne jest, że czas zaniku emisji zielonej jest krótszy niż czas zaniku emisji czerwonej, co jest konsekwencją różnic w prawdopodobieństwach przejść promienistych. Pomiary pokazują, że profile zaniku nie mają charakteru monowykładniczego, ale w procesie analizy można je dobrze przybliżyć profilem dwuwykładniczym. Wówczas otrzymane średnie wartości czasów zaniku wynoszą około 44 i 76 μs , kolejno dla emisji zielonej i czerwonej. Charakter dwuwykładniczy można wytłumaczyć obecnością dwóch populacji jonów, która jest konsekwencją dużego stosunku powierzchni do objętości nanokryształu. Wyróżniamy zatem dwie grupy jonów, izolowane od zewnętrznych czynników (wewnątrz kryształu) i te będące w bliskim kontakcie z otaczającym je środowiskiem (blisko powierzchni). Wpływ znajdujących się w bliskim otoczeniu jonów nieintencjonalnych zanieczyszczeń, defektów, ligandów czy cząsteczek rozpuszczalnika prowadzi do bezpromienistego przekazu energii, w wyniku którego obserwuje się spadek natężenia i skrócenie czasu zaniku fotoluminescencji. Aby ograniczyć wystąpienie tego oddziaływania wprowadza się często pasywne otoczki izolujące jony nanokryształu od wpływu otoczenia, co prowadzi do zwiększenia natężenia i wydłużenia czasu zaniku fotoluminescencji rejestrowanej z pojedynczego nanokryształu [140].



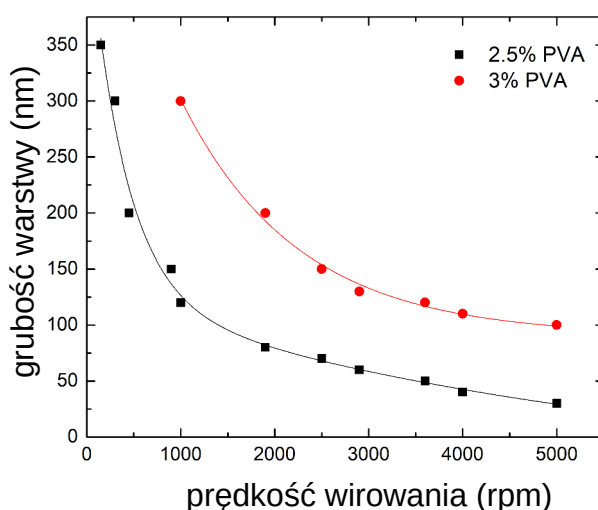
Rys. 3.14. Przykładowe dane zmierzone z pojedynczego nanokryształu $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$, gdzie (a) mapa, (b) widmo oraz (c) profile zaniku fotoluminescencji. W części (b) zaznaczono zakres spektralny transmisji filtrów wykorzystywanych podczas obrazowania ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$, $550/40$ nm).

4. Wyniki badań

4.1. Charakteryzacja nanostruktury hybrydowej nanokryształ-nanodrut

Analiza nielokalnych procesów fotoluminescencyjnych została zrealizowana z wykorzystaniem nanostruktury hybrydowej składającej się z nanokryształów oraz srebrnych nanodrutów. W pierwszym kroku konieczne było więc zbadanie i opisanie występujących w takim układzie oddziaływań. W tym celu wykorzystano nanostrukturę złożoną z losowo rozmieszczonych nanokryształów i nanodrutów, ale przygotowaną w taki sposób, aby możliwa była obserwacja wpływu odległości między nanoobjektami na efektywność oddziaływania oraz aktywacji polarytonów w nanodrucie. Przedstawiony eksperyment demonstruje również możliwości pomiarowe zbudowanego mikroskopu konfokalnego oraz autorskich technik pomiarowych opracowanych w ramach tej pracy.

Odległość dzieląca pojedynczy emiter oraz nanocząstkę metaliczną determinuje efekty występującego pomiędzy nimi oddziaływania. Okazuje się, że nawet w ramach tzw. próbki losowej, możliwe jest opracowanie techniki umożliwiającej kontrole tej odległości. Stanowi to niewątpliwie ważny krok na drodze lepszej organizacji takich układów. W przeprowadzonym eksperymencie, odległość nanokryształ-nanodrut była kontrolowana poprzez wprowadzenie między nimi separatora w postaci warstwy poli(alkoholu winylowego) (PVA). Jak pokazano w literaturze, powlekając roztwór 2.5% PVA z prędkością wirowania 125 rpm uzyska się warstwę polimeru o grubości około 350 nm, co prezentuje Rys. 4.1 [141]. Zwiększając prędkości wirowania do 5000 rpm grubość materiału na powierzchni próbki będzie wynosiła już tylko około 25 nm. Wartość tą można również kontrolować poprzez zmianę stężenia nanoszonego roztworu PVA. Dla porównania, wzrost stężenia roztworu polimeru do 3% sprawi, że dla tej samej prędkości wirowania otrzymana warstwa będzie czterokrotnie grubsza. Zakładając, że prezentowana tendencja jest zachowana dla wyższych

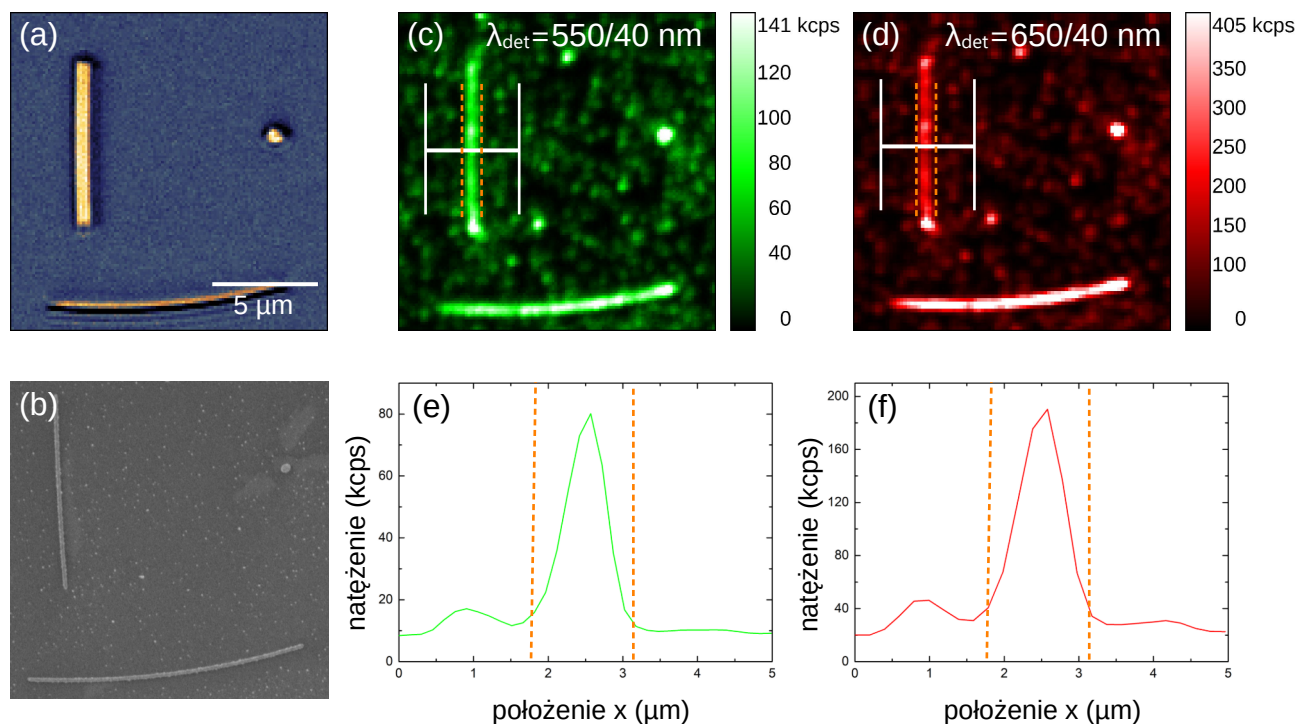


Rys. 4.1. Zależność grubości warstwy PVA od prędkości wirowania i stężenia początkowego koloidu (opracowanie własne na podstawie [141]).

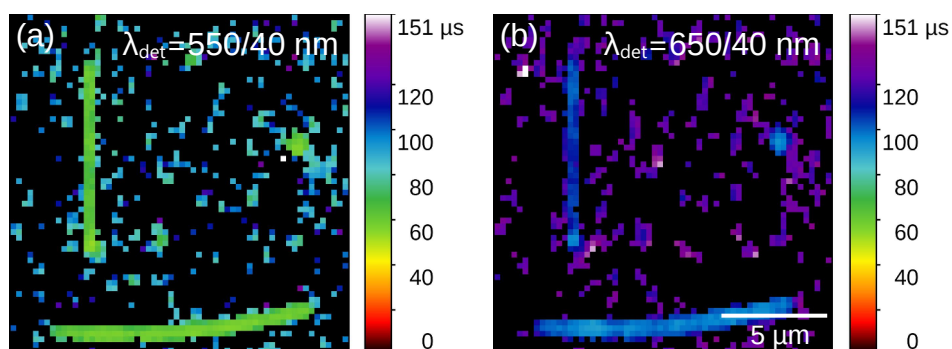
prędkości wirowania i niższych stężeń polimeru, to możliwe jest uzyskanie warstwy PVA o grubości rzędu kilkunastu nanometrów, której umieszczenie pomiędzy nanodrutami a nanokryształami umożliwi zbadanie oddziaływania nanokryształ-nanodrut w szerokim zakresie odległości.

Wykorzystane nanodrutu przygotowano w procesie syntezy zmodyfikowanej w taki sposób, aby otrzymać minimalną grubość warstwy polimeru stabilizującego nanocząstkę. Przygotowanie próbek rozpoczęto od naniesienia techniką powlekania obrotowego (2500 rpm, 20 s) nanodrutów srebra na powierzchnię szkiełka nakrywkowego. Następnie naniesiono warstwę PVA, której grubość optymalizowana była poprzez zmianę stężenia polimeru dla zadanych parametrów powlekania obrotowego (2500 rpm, 30 s). W ostatnim etapie na powierzchnię próbki zostały naniesione nanokryształy, również z wykorzystaniem techniki powlekania obrotowego (2500 rpm, 20 s). Stężenie koloidu nanokryształów zostało dobrane, tak aby uzyskać zagęszczenie przestrzenne na poziomie kilkudziesięciu pojedynczych nanokryształów na $100 \mu\text{m}^2$ powierzchni próbki.

Pierwszą próbkę przygotowano wprowadzając między nanodrutu a nanokryształy cienką warstwę separatora otrzymaną z 0.2% roztworu polimeru i przedstawiono na Rys. 4.2. Na mapie rozproszenia oraz obrazie SEM, przedstawionych kolejno na Rys. 4.2a-b, widoczne są dwa nanodrutu srebra, natomiast nanokryształy pokrywają całą powierzchnię próbki i widoczne są na obrazie SEM. Mapy natężenia fotoluminescencji emisji zielonej i czerwonej nanokryształów przedstawiono kolejno na Rys. 4.2c-d. Umożliwiają one obserwacje zarówno pojedynczych



Rys. 4.2. Mapa (a) rozproszenia oraz (b) obraz SEM badanego fragmentu próbki. Mapa (c) zielonej i (d) czerwonej fotoluminescencji nanokryształów. Profile natężenia (e) zielonej i (f) czerwonej fotoluminescencji wykreślone prostopadle do srebrnego nanodrutu ($\lambda_{\text{wzb}}=980 \text{ nm}$).

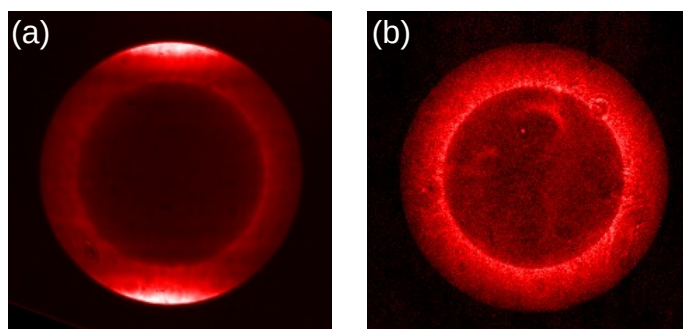


Rys. 4.3. Mapa przestrzennego rozkładu czasów zaniku (a) zielonej i (b) czerwonej fotoluminescencji nanokryształów ($\lambda_{wzb}=980$ nm).

nanokryształów, jak i nanokryształów zlokalizowanych w pobliżu srebrnych nanodrutów. Średnie natężenie fotoluminescencji pojedynczych nanokryształów znajdujących się poza obszarem występowania nanostruktur metalicznych wynosi około 20 kcps dla emisji zielonej i około 50 kcps dla emisji czerwonej. Na mapach wyróżnić można również kilka bardzo jasnych obszarów, które odpowiadają aglomeratom nanokryształów. Miejsca takie zostały wykluczone z analizy statystycznej natężenia fotoluminescencji. Obszary, w których położenia nanokryształów i nanodrutów pokrywają się charakteryzuje średnie natężenie fotoluminescencji wynoszące około 80 kcps dla emisji zielonej i około 400 kcps dla emisji czerwonej, tj. średnio 6 krotnie wyższe niż wartości średnie zaobserwowane dla pojedynczych emiterów zlokalizowanych na szkle. Efekt wzmocnienia wyraźnie pokazują również przekroje natężenia fotoluminescencji wykreślone prostopadłe do srebrnego nanodrutu, które przedstawiono na Rys. 4.2e-f. Wzrost wartości natężenia obserwowany dla współrzędnej odpowiadającej położeniu nanodrutu interpretowany jest jako wzmocnienie fotoluminescencji nanokryształów znajdujących się w bliskim otoczeniu srebrnego nanodrutu.

Przeprowadzono również analizę czasowo-rozdzielczą badanego fragmentu próbki. Zarówno dla emisji zielonej jak i czerwonej średni czas zaniku fotoluminescencji nanokryształów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie srebrnych nanodrutów jest około 30 μ s krótszy niż tych bardziej oddalonych, co pokazano na mapach μ s-FLIM (Rys. 4.3). Efekt ten potwierdza zwiększenie prawdopodobieństwa przejść emisyjnych w wyniku oddziaływania nanokryształu z nanocząstką metaliczną [50].

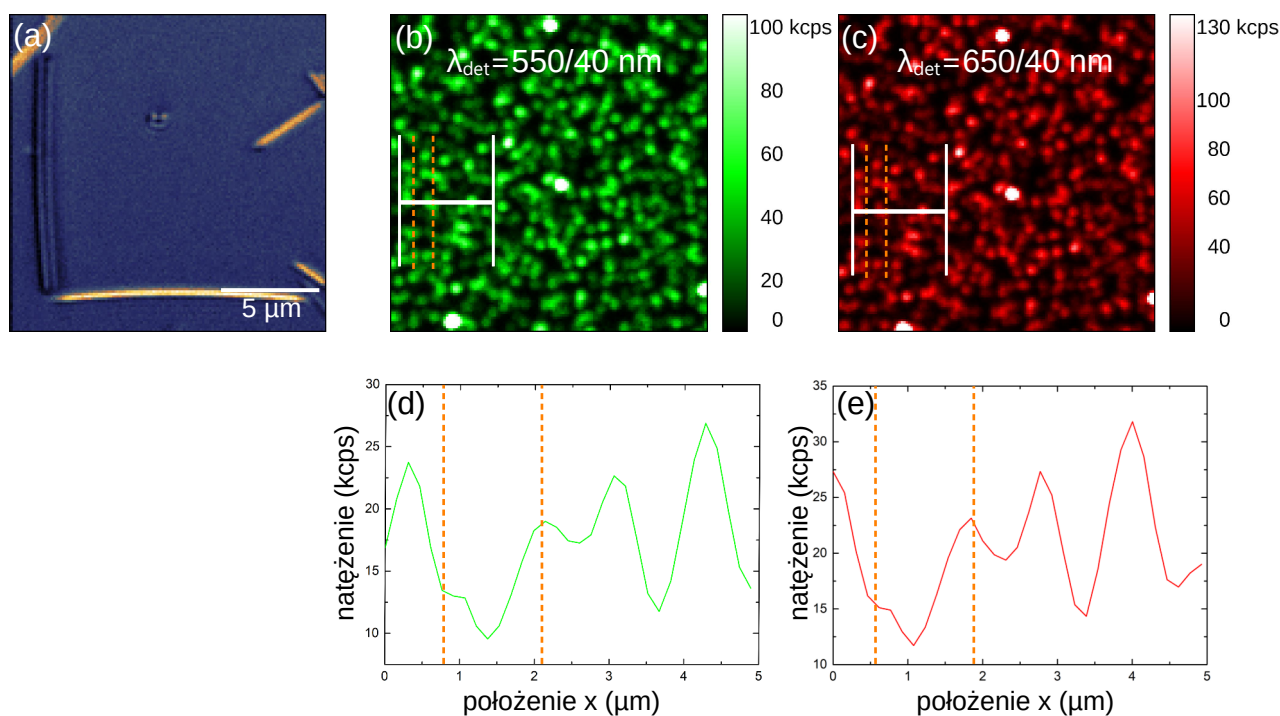
Ciekawych informacji na temat efektów oddziaływania nanokryształu z nanodrutem dostarcza obrazowanie w przestrzeni fourierowskiej. Obraz BFP zmierzony dla omawianej nanostruktury, w skład której wchodzi pionowo ustawiony pojedynczy srebrny nanodrut pokryty nanokryształami, przedstawiono na Rys. 4.4a. Złożony jest on z regularnego okręgu posiadającego prążki w górnym i dolnym obszarze, które są prostopadłe do kierunku ułożenia nanodrutu na próbce. Dokładna analiza danych pokazuje, że powstanie regularnego pierścienia związane jest z bezpośrednią emisją nanokryształów, co jest zgodne z pomiarem referencyjnym (Rys. 4.4b) uzyskanym dla izolowanego nanokryształu na szkle. Natomiast obecność prążków w zakresie



Rys. 4.4. Pomiar BFP zmierzony (a) ze środka srebrnego nanodrutu oraz (b) z pojedynczego nanokryształu na szkle ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

spektralnym emisji nanokryształów oznacza, że wskutek oddziaływania nanokryształ-nanodrut, relaksujące jony Er^{3+} są w stanie wzbudzić powierzchniowe polarytomy plazmonowe w nanodrucie [142]. Otrzymana odległość dzieląca nanocząstki jest więc optymalna do zaobserwowania wielu efektów będących konsekwencją oddziaływania nanokryształ-nanodrut.

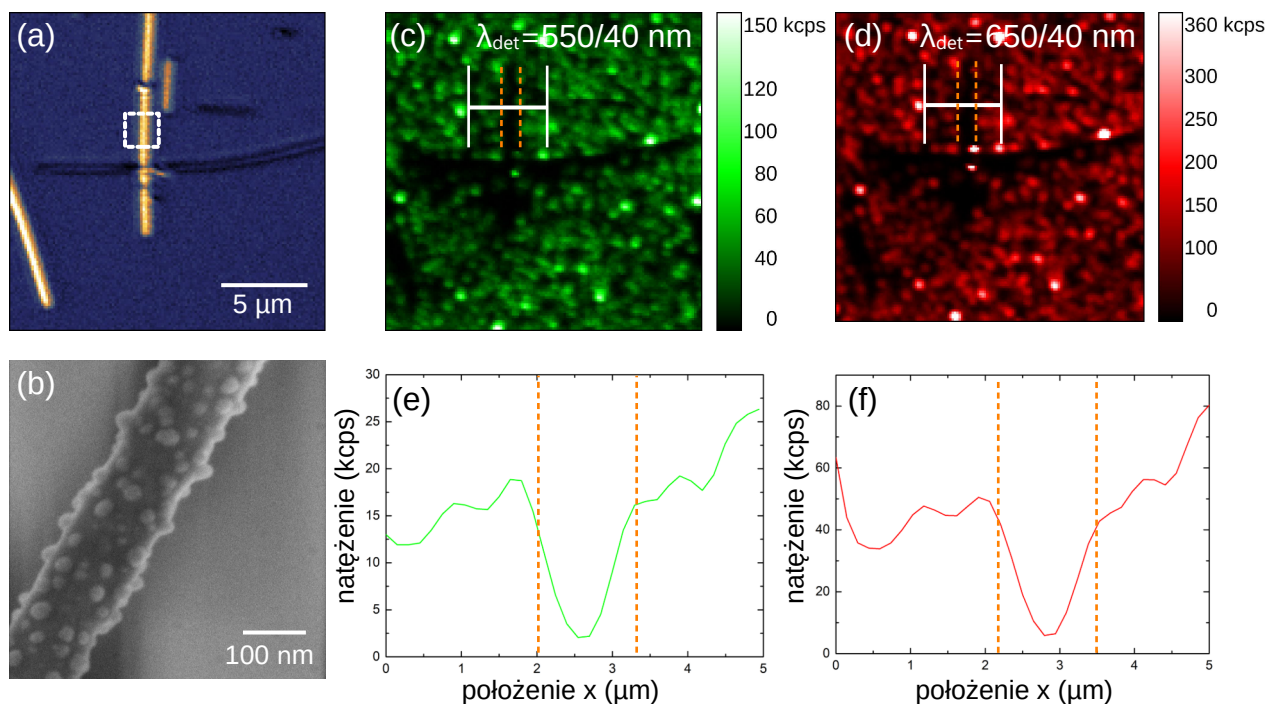
W celu eksploracji większych odległości dzielących nanocząstki przygotowano próbkę zawierającą grubsza warstwę polimeru. Warstwę separującą nanodrutu i nanokryształy uzyskano przez naniesienie 2% roztworu PVA. Mapę rozproszenia losowo rozmieszczonych na powierzchni próbki nanodrutów zamieszczono na Rys. 4.5a. Mapy fotoluminescencji, które zamieszczono na Rys. 4.5b-c pokazują, że średnie natężenie fotoluminescencji nanokryształów wynosi około 50 kcps zarówno dla zielonej jak i czerwonej emisji. Należy podkreślić, że porównanie mapy



Rys. 4.5. Mapa (a) rozproszenia ilustrująca badany fragment próbki. Mapa (b) zielonej i (c) czerwonej fotoluminescencji nanokryształów. Profile natężenia (d) zielonej i (e) czerwonej fotoluminescencji wykreślone prostopadłe do srebrnego nanodrutu ($\lambda_{wzb}=980$ nm).

fotoluminescencji z mapą rozproszenia nie pokazuje zmiany natężenia emisji nanokryształów w sąsiedztwie nanodrutów. Również wykreślone prostopadłe do nanodrutu profile prezentujące zmiany natężenia fotoluminescencji nanokryształów (Rys. 4.5d-e) nie wykazują żadnych wyraźnych zmian w obszarze występowania nanodrutu. Natężenie emisji tak przygotowanej próbki zdaje się być dość jednorodne, a brak jakiegokolwiek wpływu nanodrutów na nanokryształy tłumaczy gruba warstwa polimeru, która została między nimi wytworzona. W tym przypadku odległość dzieląca nanokryształy i nanodrutu była zbyt duża, aby doszło między nimi do jakiegokolwiek oddziaływania.

Jako trzecią zbadano próbkę referencyjną składającą się z nanokryształów i nanodrutów bez warstwy polimeru. Na mapie rozproszenia, przedstawionej na Rys. 4.6a, widać kilka srebrnych nanodrutów, natomiast obraz SEM fragmentu jednego z nich (Rys. 4.6b) dowodzi obecności nanokryształów w jego bliskim otoczeniu. Mapy fotoluminescencji zielonej i czerwonej emisji nanokryształów przedstawiono kolejno na Rys. 4.6c-d. Średnie natężenie fotoluminescencji nanokryształów na próbce wynosi około 50 i 140 kcps, kolejno dla emisji zielonej i czerwonej. Co interesujące, mniej więcej na środku obu map można zauważyć pociemnienie, którego położenie wydaje się korelować z pozycją srebrnych nanodrutów. Przekroje prezentujące zmiany natężenia fotoluminescencji nanokryształów znajdujących się w sąsiedztwie nanodrutów przedstawiono na Rys. 4.6e-f. Warto zauważyć, że w miejscach odpowiadających położeniom srebrnych nanodrutów wartość natężenia fotoluminescencji nanokryształów jest bliska zeru, niezależnie od rejestrowanego pasma emisji jonów Er^{3+} . Efekt ten z całą pewnością nie jest spowodowany brakiem

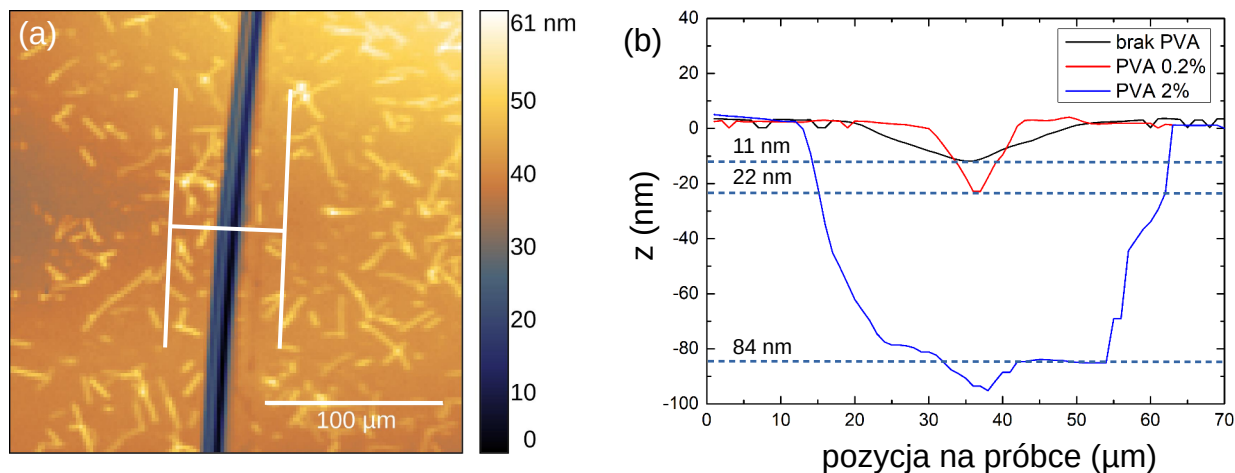


Rys. 4.6. Mapa (a) rozproszenia ilustrująca fragment próbki oraz (b) obraz SEM obszaru zaznaczonego białym kwadratem. Mapa (c) zielonej i (d) czerwonej fotoluminescencji nanokryształów. Profile natężenia (e) zielonej i (f) czerwonej fotoluminescencji wykreślone prostopadłe do srebrnego nanodrutu ($\lambda_{\text{wzb}}=980 \text{ nm}$).

nanokryształów, które zarejestrowano na obrazie SEM. Brak sygnału fotoluminescencji z tego obszaru oznacza zatem, że znajdujące się tam nanokryształy są bardzo silnie tłumione przez srebrne nanodrut. Wyeliminowanie warstwy polimeru wpływa więc niekorzystnie na właściwości emisyjne nanokryształów, a przede wszystkim uniemożliwia aktywowanie za ich pomocą powierzchniowych polarytonów plazmonowych w nanodrucie.

W ostatnim kroku podjęto próbę oszacowania grubości warstwy polimeru naniesionego na próbkę. Wykonany pomiar polegał na zarysowaniu powierzchni każdej próbki ostrzem, a następnie zmierzeniu otrzymanego wyżłobienia mikroskopem sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy, AFM). Przykładowy obraz AFM tak przygotowanej próbki przedstawiono na Rys. 4.7a. Wzdłuż powstałego wyżłobienia wykreślono profile, na podstawie których określono średnią grubość warstwy polimeru, tak jak pokazano na Rys. 4.7b. Dla próbki pokrytej 0.2% roztworem PVA otrzymano grubość warstwy na poziomie 22 ± 11 nm. Natomiast, gdy zwiększono gęstość polimeru do 2% otrzymano warstwę o grubości 84 ± 11 nm. Za błąd pomiaru przyjęto zmierzona głębokość wyżłobienia powstałego na powierzchni szkła pozbawionego polimeru. Trudno ocenić czy wyznaczone wartości grubości polimeru odpowiadają ściśle tym wytworzonym na powierzchni nanodrutów. Niemniej jednak, efekty oddziaływania pomiędzy nanokryształami i nanodrutami, obserwowane dla polimeru o grubości 22 nm, są tożsame efektom wzmocnienia plazmonowego obserwowanym dla nanoemitera zbliżanego do nanocząstki metalicznej na odległość kilkunastu nanometrów [66]. Również tłumienie emisji, jak i brak oddziaływania, zaobserwowane dla układu nanokryształ-nanodrut, dobrze koreluje z wynikami uzyskanymi dla pojedynczych nanoemiterów.

W ramach eksperymentu opisanego w tym rozdziale pokazano wpływ odległości dzielących nanokryształy i nanodruty na zachowanie nanostruktury hybrydowej. Świadomość występowania różnych efektów (wzmocnienie bądź tłumienie, aktywacja SPPs) oraz umiejętność ich identyfikacji jest niezbędna do projektowania bardziej złożonych układów hybrydowych. Z perspektywy dalszych eksperymentów szczególnie interesująca jest sytuacja, w której wzbudzone nanokryształy sąsiadujące z nanodrutem są w stanie aktywować w nim powierzchniowe polarytony plazmonowe.



Rys. 4.7. (a) Przykładowy obraz AFM próbki pokrytej polimerem z wytworzonym wyżłobieniem oraz (b) przekroje otrzymane dla dwóch stężeń PVA wraz z pomiarem referencyjnym.

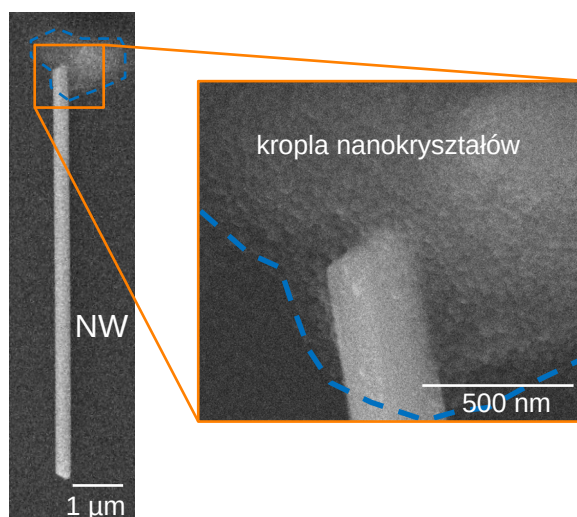
4.2. Nielokalne procesy fotoluminescencyjne - hybrydowa zapalka

W poprzednich podrozdziałach pokazano, że możliwe jest aktywowanie wzbudzeń plazmonowych w srebrnych nanodrutach przy pomocy nanokryształów zlokalizowanych w ich bliskim otoczeniu. Dalszą część pracy poświęcono szczegółowemu opisowi tego efektu wykorzystując wysoce zorganizowaną nanostrukturę o ściśle kontrolowanej geometrii. Składa się ona z nanoskopowej kropli nanokryształów naniesionej na jeden z końców nanodrutu i nazwana została hybrydową zapalką. Struktura taka umożliwia w szczególności realizację tzw. nielokalnych procesów fotoluminescencyjnych. Omówiono efektywność aktywacji takiego procesu w zależności od konfiguracji pola laserowego oraz średnicy nanodrutu. Na koniec rozdziału pokazano przykład praktycznego wykorzystania hybrydowej zapalki do pomiaru tłumienności pojedynczego srebrnego nanodrutu.

4.2.1. Geometria hybrydowej zapalki

Polarytony plazmonowe mogą propagować wzdłuż nanodrutów srebra na odległości rzędu kilkudziesięciu mikrometrów [143]. Należy jednak pamiętać, że SPPs są zlokalizowane na granicy metal-powietrze, są więc z natury wrażliwe na otoczenie nanodrutu i co do zasady mogą oddziaływać z materiałami umieszczonymi w jego bliskim sąsiedztwie. W praktyce otwiera to zupełnie nowy kierunek badań, w których srebrne nanodrutki mogą pełnić funkcję falowodów plazmonicznych przenoszących energię na dalekie (w skali nanomateriałów) odległości umożliwiając tym samym zdalną komunikację z sąsiadującymi z nimi pojedynczymi nanoemiterami.

Procesy te były badane wykorzystując strukturę hybrydowej zapalki, której przykład przedstawiono na Rys. 4.8. Składa się ona z pojedynczego srebrnego nanodrutu o długości około 8 μm i średnicy około 300 nm z kroplą nanokryształów naniesioną na jego górnym końcu.

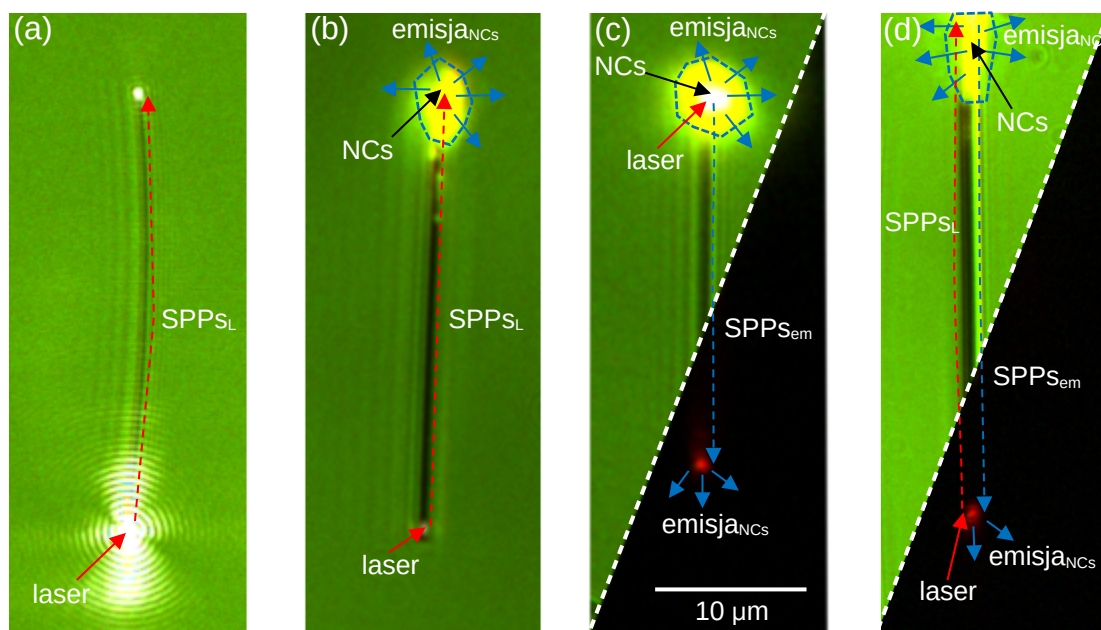


Rys. 4.8. Obrazy SEM hybrydowej zapalki.

Do naniesienia kropli wykorzystano technikę powlekania nano-kropelkowego opisaną w rozdziale 3.2.2, która umożliwia precyzyjne i powtarzalne rozmieszczanie skrajnie małych objętości koloidu nanokryształów na powierzchni preparatu. Aby zapewnić jak największą przejrzystość opisu, wszystkie wyniki prezentowane w dalszej części pracy przedstawiono w taki sposób, aby kropla nanokryształów znajdowała się na górnym końcu nanodrutu.

Omówione zostaną teraz najważniejsze procesy jakie można zaobserwować w hybrydowej zapalce. Najprostszy do pokazania jest eksperyment demonstrujący transport energii (światła laserowego) za pomocą srebrnego nanodrutu, który zaprezentowano na Rys. 4.9a. Dolny koniec nanodrutu oświetlany światłem laserowym ($\lambda_{wzb}=980$ nm) staje się źródłem powierzchniowych polarytonów plazmonowych, które propagują wzdłuż nanostruktury. Po dotarciu do górnego końca nanodrutu SPPs_L ulegają rozpadowi czemu towarzyszy uwolnienie światła z obszaru oddalonego o około 30 μ m od początkowego punktu ich aktywacji.

Taki eksperyment można rozbudować umieszczając na górnym końcu nanodrutu nanokryształy, co umożliwi zdalną aktywację fotoluminescencji, jak pokazano na Rys. 4.9b. Należy zwrócić uwagę, że w tym przypadku proces up-konwersji w jonach Er³⁺ został aktywowany absorpcją dwóch polarytonów, bez udziału fotonów. Możliwa jest również inna sytuacja, w której bezpośrednie oświetlenie wiązką lasera nanokryształów naniesionych na górny koniec nanodrutu sprawi, że oprócz emisji lokalnej, będą one mogły aktywować SPPs_{em} propagujące w kierunku dolnego końca nanodrutu. Choć efekt ten pokazano już pośrednio w poprzednim rozdziale, dopiero ścisła kontrola rozkładu przestrzennego nanomateriałów, którą zrealizowano w ramach hybrydowej zapalaki, pozwala na bezpośrednią obserwację transportu energii (fotoluminescencji) z wykorzystaniem polarytonów propagujących z jednego końca nanodrutu na drugi, tak jak to pokazano na Rys. 4.9c.

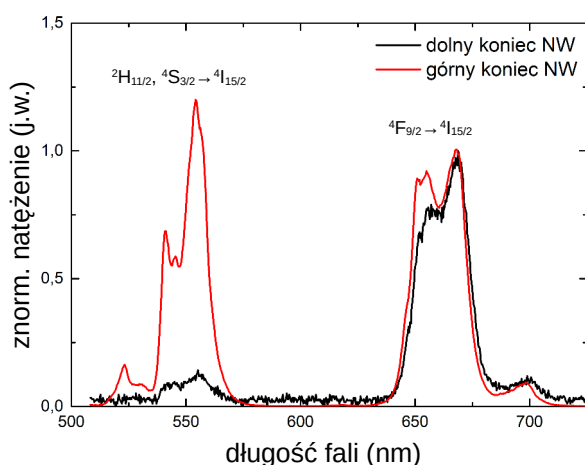


Rys. 4.9. Obrazy jasnego pola pojedynczego nanodrutu ilustrujące (a) transport światła laserowego, (b) zdalne wzbudzenie fotoluminescencji nanokryształów, (c) aktywację polarytonów przez wzbudzone nanokryształy oraz (d) zdalną aktywację i detekcję fotoluminescencji nanokryształów - bumerang plazmonowy ($\lambda_{wzb}=980$ nm).

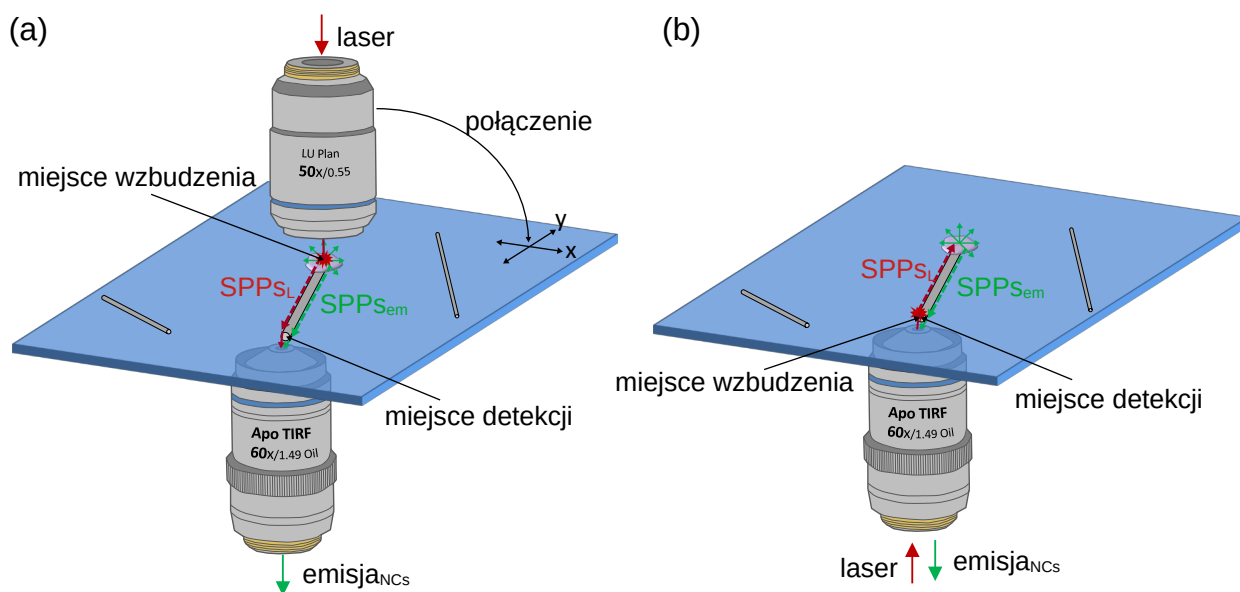
Najbardziej złożony proces, który łączy trzy pozostałe efekty przedstawiono na Rys. 4.9d. W tym przypadku, skupiając laser na dolnym końcu nanodrutu aktywowane zostaną $SPPs_L$, które po dotarciu do jego górnego końca wzbudzą zlokalizowane tam nanokryształy. Relaksujące nanokryształy aktywują $SPPs_{em}$ propagujące z powrotem do miejsca skupienia lasera, gdzie ostatecznie dociera energia fotoluminescencji nanokryształów. Proces zdalnego wzbudzenia nanokryształów przez $SPPs_L$ oraz „transport fotoluminescencji” za pośrednictwem $SPPs_{em}$ do początkowego miejsca aktywacji nazwano w pracy bumerangiem plazmonowym.

Aby dowieść, że sygnał obserwowany na dolnym końcu nanodrutu pochodzi od nanokryształów, a nie np. od wstecznie rozproszonego światła laserowego, przeprowadzono analizę spektralną. W tym celu zmierzono widmo emisji nanokryształów z kropli i porównano je z widmem sygnału zmierzonym na dolnym końcu hybrydowej zapalki, co zaprezentowano na Rys. 4.10. Jak widać oba widma posiadają takie same położenia linii emisyjnych, które charakterystyczne są dla jonów Er^{3+} . Należy zwrócić uwagę, że sygnał rejestrowany z dolnego końca nanodrutu wykazuje dużo słabsze względne natężenie zielonej linii emisyjnej. Jest to spowodowane tłumieniem występującym w nanodrucie, które rośnie odwrotnie proporcjonalnie do długości fali. Z tego względu, przedstawione w kolejnych podrozdziałach dane dotyczą tylko sygnału pochodzącego od czerwonej linii emisyjnej nanokryształów.

Nanostrukturę hybrydowej zapalki badano używając jedną z dwóch konfiguracji mikroskopowych, których ilustracje przedstawiono na Rys. 4.11. Pierwsza, nazwana konfiguracją dwuobiektywową, wykorzystuje dodatkowy, suchy obiektyw, który montowany jest bezpośrednio nad powierzchnią próbki, tak jak pokazano na Rys. 4.11a. Jest on zintegrowany ze skanującym stolikiem piezoelektrycznym, dzięki czemu możliwe jest zapewnienie stałego miejsca wzbudzenia podczas obrazowania konfokalnego z użyciem dolnego obiektywu jako elementu zbierającego światło. Wykorzystanie dwóch obiektywów pozwala na separację przestrzenną punktu wzbudzenia oraz detekcji, co umożliwia badanie jednokierunkowych efektów nielokalnych, zaprezentowanych na Rys. 4.9c. Drugi sposób pomiaru przedstawiono na Rys. 4.11b i jest to typowa konfiguracja konfokalna, w której wzbudzenie i detekcja realizowana jest za pomocą tego samego (dolnego)



Rys. 4.10. Widma emisji zmierzone z górnego i dolnego końca hybrydowej zapalki ($\lambda_{wzb}=980$ nm).



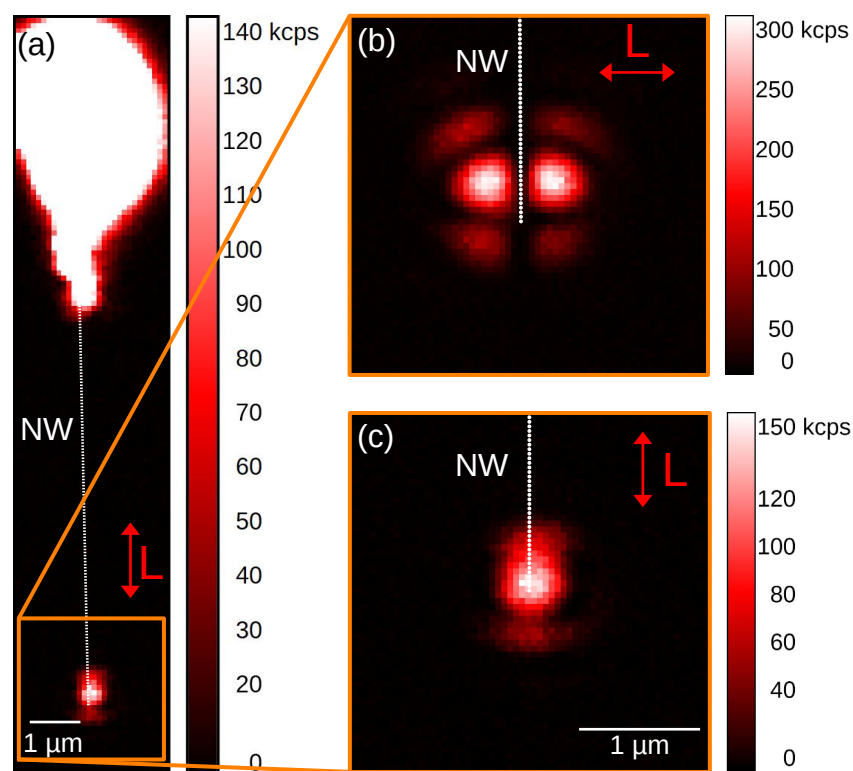
Rys. 4.11. Ilustracja konfiguracji pomiarowej (a) dwuobiektywowej oraz (b) konfokalnej.

obiektywu. Wykorzystując tę konfigurację można badać efekty dwukierunkowe, takie jak bumerang plazmonowy zaprezentowany na Rys. 4.9d, co zostało szczegółowo opisane w kolejnych podrozdziałach.

4.2.2. Oddziaływanie hybrydowej zapalki z fundamentalną wiązką gaussowską

Jednym z podstawowych pytań, które pojawiło się podczas charakteryzacji hybrydowej zapalki, jest wpływ konfiguracji wzbudzającej wiązki laserowej na wydajność plazmonowego bumerangu. W tym celu przeprowadzono obrazowanie w konfiguracji konfokalnej wykorzystując obiektyw o aperturze numerycznej równej 1.49, który gwarantuje obecność różnorodnych składowych pola elektrycznego silnie skupionej wiązki laserowej.

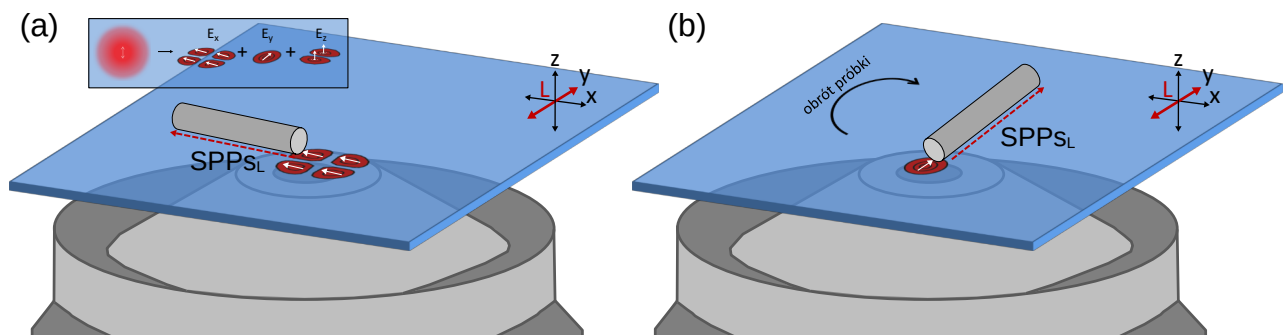
Mapę fotoluminescencji otrzymaną dla hybrydowej zapalki zamieszczono na Rys. 4.12a. Należy podkreślić, że w pomiarze konfokalnym (skaningowym) sygnał fotoluminescencyjny zarejestrowany z dolnego końca nanodrutu dowodzi udziału polarytonów propagujących w nanodrucie. Co ciekawe, obrazując ten koniec wiązką lasera spolaryzowaną prostopadle bądź równoległe do nanostruktury otrzymuje się zupełnie inne rozkłady przestrzenne natężenia fotoluminescencji, które przedstawiono na Rys. 4.12b-c. Przy pobudzeniu laserem spolaryzowanym prostopadle do nanostruktury mapa składa się z trzech charakterystycznych obszarów, z czego pierwszy, o największym natężeniu około 300 kcps znajduje się na środku obrazu i w jego skład wchodzi dwa symetryczne względem długiej osi nanodrutu listki. Poniżej nich znajdują się kolejne dwa listki o znacznie niższym natężeniu około 100 kcps, które razem z obszarem pierwszym tworzą rozkład przypominający asymetryczną koniczynę. Nad wszystkim znajdują się dwa paski o



Rys. 4.12. (a) Mapa fotoluminescencji hybrydowej zapalki oraz mapy jej dolnego końca zmierzone dla polaryzacji lasera (b) prostopadłej i (c) równoległej do nanodrutu ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

natężeniu na poziomie około 100 kcps. Rozkład natężenia fotoluminescencji dla polaryzacji lasera równoległej do nanodrutu jest mniej złożony i składa się głównie z pojedynczej plamki o średnim natężeniu około 100 kcps, poniżej której znajduje się pasek o natężeniu około 50 kcps.

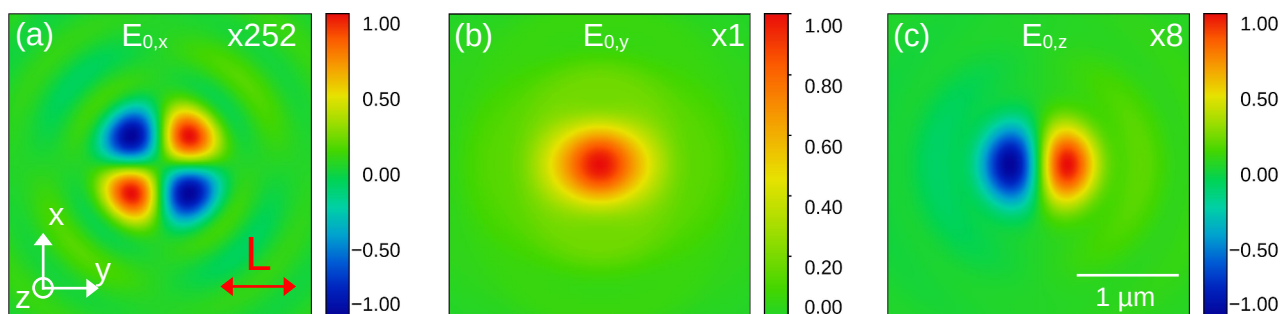
W celu wyjaśnienia natury otrzymanych obrazów można wstępnie założyć, że to kształt plamki laserowej stanowi punkt wyjścia do dalszej analizy. Jak pokazano w poprzednich rozdziałach, rozkład przestrzenny natężenia pola laserowego w obszarze ogniska obiektywu o wysokiej aperturze numerycznej opisują dwie składowe w płaszczyźnie poprzecznej: $E_{0,x}$, $E_{0,y}$ i jedna poza płaszczyzną: $E_{0,z}$. Ponieważ każda składowa charakteryzuje się różną polaryzacją można oczekiwać, że będą one inaczej oddziaływać ze srebrnym nanodrutem. Dotychczasowe obserwacje pokazały, że głównie składowa pola elektrycznego zorientowana równoległe do nanodrutu jest w stanie efektywnie wzbudzić w nim oscylacje plazmonowe. Optymalne ułożenie nanodrutu umożliwiające aktywację wzbudzeń plazmonowych składową pola $E_{0,y}$ bądź $E_{0,x}$ przedstawiono na Rys. 4.13a-b. Należy zauważyć, że obracając próbkę dokonujemy wyboru składowej pola efektywnie oddziałującej z nanodrutem, podczas gdy polaryzacja lasera przed obiektywem jest stała. Oznacza to, że gdy laser jest spolaryzowany prostopadle do nanostruktury, główna składowa aktywująca polarytony ma rozkład przestrzenny złożony z czterech listków ($E_{0,x}$), a gdy jest równoległy - pojedynczej plamki ($E_{0,y}$). Model ten dość poprawnie opisuje ogólny charakter obserwowanych rozkładów (Rys. 4.12), choć zarejestrowane różnice natężenia poszczególnych składowych wymagają głębszej analizy.



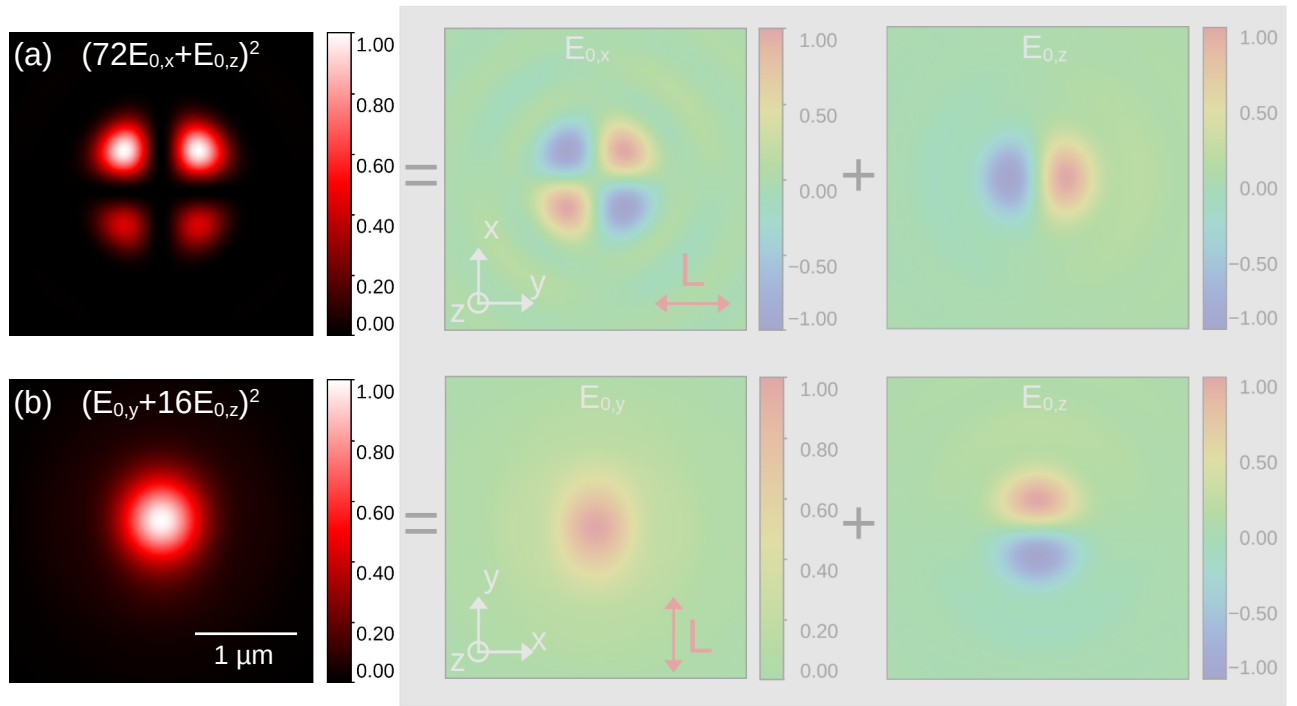
Rys. 4.13. Ilustracja aktywacji polarytonów w nanodrucie srebra przez składową pola elektrycznego (a) $E_{0,x}$ i (b) $E_{0,y}$ silnie skupionej wiązki o rozkładzie podstawowego modu gaussowskiego. Polaryzację lasera pobudzającego (L) oznaczono czerwoną strzałką.

W celu ułatwienia dalszych rozważań, przywołano obliczone i zaprezentowane w rozdziale 1.1.3 składowe silnie skupionej wiązki gaussowskiej (Rys. 4.14). Obliczona składowa $E_{0,x}$ pola laserowego posiada cztery listki o równym natężeniu, natomiast zmierzona przy pobudzeniu modem $E_{0,x}$ mapa fotoluminescencji (Rys. 4.12b) charakteryzuje się wyraźną różnicą w natężeniu między dwoma parami listków. Podobnie jest w przypadku składowej $E_{0,y}$ pola, która użyta do wzbudzenia hybrydowej zapalki, pozwala zarejestrować mapę fotoluminescencji charakteryzującą się asymetrią rozkładu natężenia plamki (Rys. 4.12c), nieobecną w obliczonym rozkładzie. Źródłem tych różnic może być wpływ nierozważanej do tej pory składowej $E_{0,z}$ pola, która może wносить swój przyczynek w proces aktywacji polarytonów. Można założyć, że w wyniku dyfrakcji na końcu nanodrutu jej wektor natężenia pola ulegnie częściowemu przeorientowaniu w kierunku zgodnym z ułożeniem nanostruktury dając dodatkowy (niezerowy) przyczynek do aktywacji polarytonów w nanodrucie. Możemy więc mieć do czynienia z superpozycją kilku składowych pola elektrycznego.

Zgodnie z powyższymi założeniami można obliczyć superpozycję pól, w której wartość wagi przyjętej dla danej składowej pola będzie odzwierciedlać jej efektywność aktywacji wzbudzeń plazmonowych w nanodrucie. Obliczone superpozycje pól, dla których otrzymano dobrą zgodność ze zmierzonymi mapami, przedstawiono na Rys. 4.15. Wykorzystując do pobudzenia wiązkę lasera prostopadłą do nanodrutu, najlepsze odwzorowanie eksperymentu uzyskano dla superpozycji składowych pola $E_{0,x}$ i $E_{0,z}$ w stosunku 72:1 (Rys. 4.15a). Udało się w ten sposób dobrze odwzorować relację natężenia dwóch par listków tworzących rozkład asymetrycznej



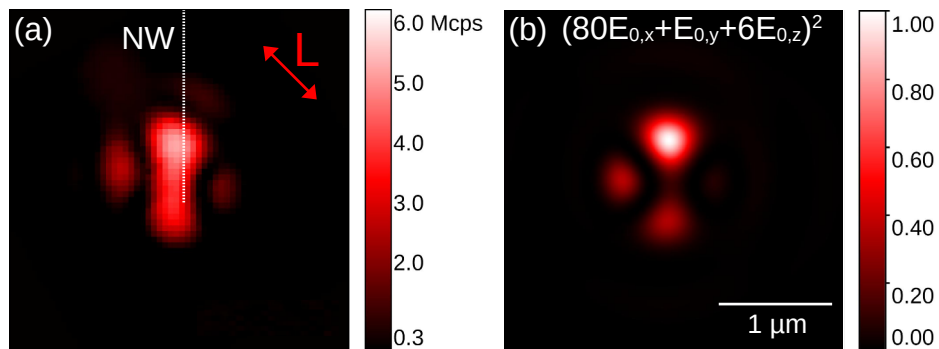
Rys. 4.14. Obliczony rozkład przestrzenny natężenia składowych pola elektrycznego (a) $E_{0,x}$, (b) $E_{0,y}$ i (c) $E_{0,z}$ skupionej wiązki gaussowskiej. Polaryzację lasera zaznaczono czerwoną strzałką.



Rys. 4.15. Obliczone superpozycje pól elektrycznych silnie skupionej wiązki gaussowskiej najlepiej opisujące mapy fotoluminescencji hybrydowej zapalki, zmierzone dla polaryzacji lasera (a) prostopadłej i (b) równoległej do nanodrutu

koniczyny przedstawionej na Rys. 4.12b. Natomiast wykorzystując do wzbudzenia hybrydowej zapalki wiązkę lasera spolaryzowaną równoległe do nanodrutu, superpozycja składowych pola $E_{0,y}$ i $E_{0,z}$ w stosunku 1:16 (Rys. 4.15b) daje najlepsze odwzorowanie mapy fotoluminescencji przedstawionej na Rys. 4.12c. Uzyskanie dobrej zgodności modelu z eksperymentami pozwala stwierdzić, że w obu przypadkach składowa $E_{0,z}$ pola laserowego posiada znaczący udział w procesie aktywacji polarytonów w srebrnym nanodrucie.

Jeżeli zaproponowany model jest słuszny, to powinien również dobrze opisać przypadek, w którym w proces aktywacji polarytonów będą zaangażowane wszystkie trzy składowe pola. Taka sytuacja ma miejsce, gdy nanostruktura ułożona jest pod kątem 45° względem polaryzacji lasera. Mapa fotoluminescencji dolnego końca nanodrutu zarejestrowana dla tak ustawionej hybrydowej zapalki została przedstawiona na Rys. 4.16a. Już wstępne obliczenia pokazały, że nie da się



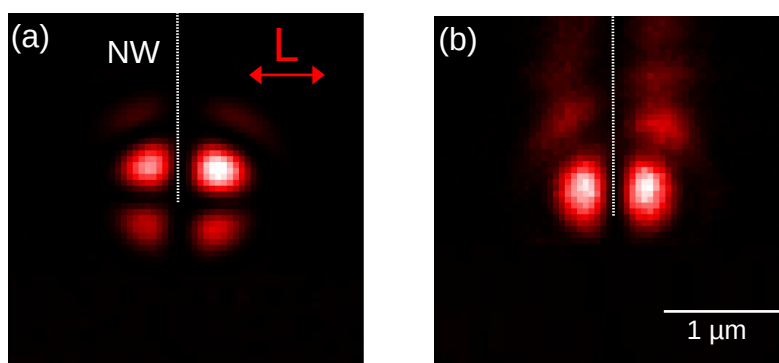
Rys. 4.16. (a) Mapa fotoluminescencji dolnego końca hybrydowej zapalki oraz (b) obliczona superpozycja składowych pola elektrycznego $E_{0,x}$, $E_{0,y}$ i $E_{0,z}$. Nanodrut ustawiony pod kątem 45° względem polaryzacji lasera ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

otrzymanego rozkładu natężenia odwzorować numerycznie poprzez superpozycję jedynie dwóch składowych pola, tak jak to miało miejsce w poprzednich pomiarach i konieczne jest uwzględnienie trzeciej składowej. Dokonując superpozycji pól $E_{0,x}$, $E_{0,y}$ i $E_{0,z}$ w stosunku 80:1:6 otrzymano rozkład przedstawiony na Rys. 4.16b, który najwierniej opisuje zmierzoną mapę fotoluminescencji.

Dobre odwzorowanie danych eksperymentalnych potwierdza, że w obrębie oddziałującego z końcem nanodrutu pola elektrycznego dochodzi do superpozycji jego składowych. Zaobserwowano, że największa efektywność oddziaływania z nanodrutem, a co za tym idzie najwyższa wartość natężenia aktywowanych SPPs_L, występuje dla składowej pola spolaryzowanej równoległe do nanodrutu. Pokazano jednak, że pozostałe składowe, o ile ulegną dyfrakcji na końcu nanodrutu, mogą modyfikować efektywny rozkład pola elektrycznego aktywującego polarytony. Tak więc efektywność aktywacji, tzw. bumerangu plazmonowego, umożliwiającego zdalne wzbudzenie i obserwowanie fotoluminescencji, zależy nie tylko od mocy lasera, ale również od wzajemnej orientacji nanodrutu oraz polaryzacji pola laserowego, a nawet superpozycji składowych tego pola. Wyjaśnienie tych zjawisk wydaje się być niezbędne do projektowania bardziej zaawansowanych układów hybrydowych o potencjale aplikacyjnym.

4.2.3. Wpływ grubości nanodrutu na oddziaływanie z polem laserowym

Na podstawie danych uzyskanych dla setek hybrydowych zapalek zaobserwowano, że rozkład przestrzenny map fotoluminescencji otrzymanych dla polaryzacji lasera prostopadłej do nanostruktury (składowa pola $E_{0,x}$) może się różnić w sposób jakościowy w zależności od badanego przypadku. Wyróżnić można dwa charakterystyczne rozkłady powtarzające się wielokrotnie dla różnych nanostruktur, które przedstawiono na Rys. 4.17. Rozkład przestrzenny natężenia fotoluminescencji znajdujący się na Rys. 4.17a odpowiada przypadkowi opisanemu w poprzednim podrozdziale. W ogólności powstaje wskutek superpozycji pól składowych $E_{0,x}$ i $E_{0,z}$. Drugim najczęściej pojawiającym się przypadkiem jest rozkład natężenia zamieszczony na Rys. 4.17b. Opisać go można jako dwie symetryczne plamki, a więc jest on całkowicie różny od przypadku



Rys. 4.17. Różne rozkłady przestrzennego natężenia fotoluminescencji zarejestrowane z dolnych końców hybrydowej zapalki dla nanostruktury ułożonej prostopadle do polaryzacji lasera ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

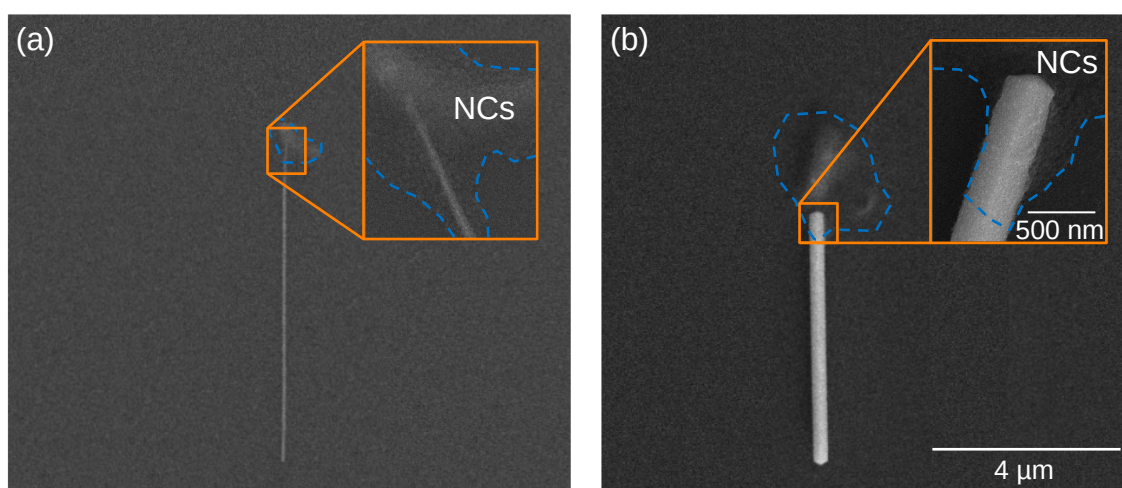
omawianego do tej pory. Jednakże powtarzalność występowania tego rozkładu sugeruje, że nie jest to efekt błędu pomiarowego bądź artefaktu, tylko rzeczywista cecha badanej nanostruktury.

W celu wyjaśnienia tego zjawiska przeprowadzono pomiary, w których do konstrukcji hybrydowych zapalek użyto nanodrutu srebra o średnicach w przedziale od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów. W tym wypadku hybrydowe zapalki charakteryzowane były najpierw z użyciem mikroskopu konfokalnego, a następnie te same obszary próbki odnaleziono i zbadano na układzie SEM celem wyznaczenia średnicy nanodrutów. Z tego względu, próbki przygotowane zostały z wykorzystaniem szkiełek przewodzących ITO.

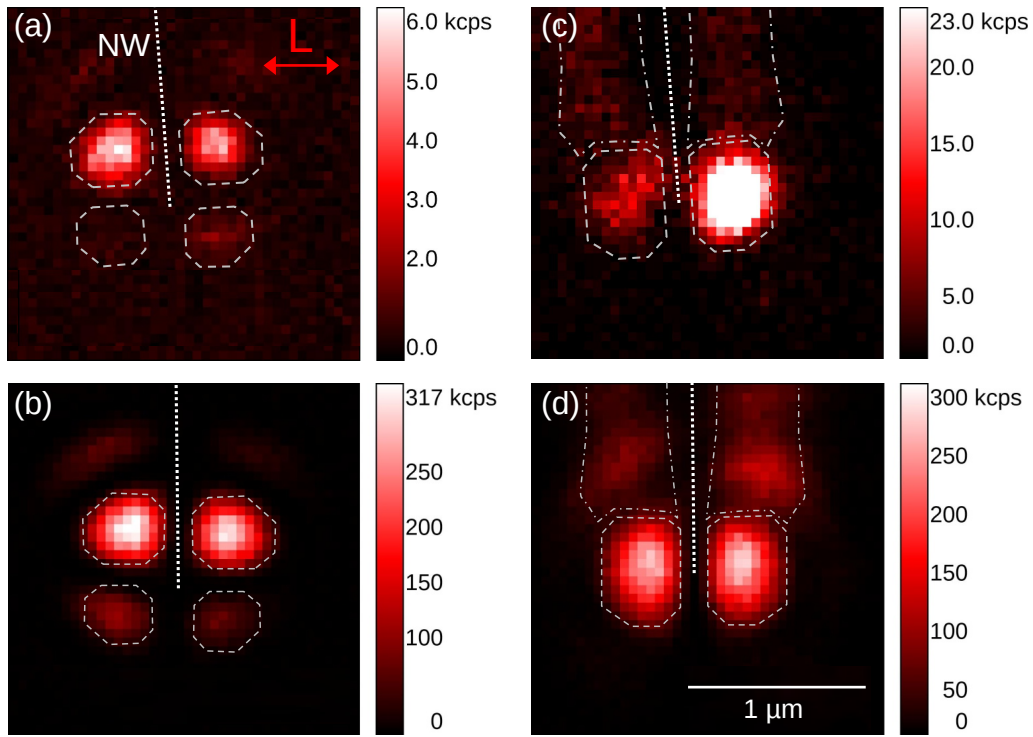
Aby obserwowane zmiany w rozkładzie natężenia fotoluminescencji były jak największe do dalszej analizy wybrano nanodrutu o możliwie różnych średnicach. Obrazy SEM wybranych hybrydowych zapalek, przedstawiających dwa takie skrajne przypadki, tj. o małej (85 nm) i dużej (370 nm) średnicy nanodrutu zamieszczono na Rys. 4.18. Na obu obrazach widać również kroplę nanokryształów naniesioną na górny koniec nanodrutu.

Mapę fotoluminescencji zarejestrowaną z końca nanodrutu o średnicy 85 nm przedstawiono na Rys. 4.19a. Składa się ona z dwóch symetrycznych względem siebie listków o maksymalnym natężeniu około 6 kcps. Poniżej głównej części rozkładu zauważyć można jeszcze jeden listek o natężeniu około 2 kcps. Ze względu na dodatkowe tłumienie SPPs wprowadzone przez ITO, rejestrowane mapy fotoluminescencji były niższej jakości niż te mierzone na szkle. Mimo to, zaobserwowano podobny rozkład natężenia do map fotoluminescencji otrzymanych dla nanostruktur na szkle (Rys. 4.19b), a wzajemna relacja położenia widocznych listków jest ściśle zachowana.

Mapę fotoluminescencji zmierzoną z końca nanodrutu o średnicy 370 nm przedstawiono na Rys. 4.19c. Składa się ona z dwóch plamek o maksymalnych natężeniach około 20 i 60 kcps oraz z rozświetlonych obszarów zlokalizowanych wzdłuż nanostruktury o średnim natężeniu około 5 kcps. Należy zaznaczyć, że podobny rozkład był też obserwowany w pomiarach hybrydowych zapalek na szkle (Rys. 4.19d). Również w tym przypadku relacja położenia dwóch plamek, jak i rozświetlonych obszarów jest zachowana między obiema mapami.



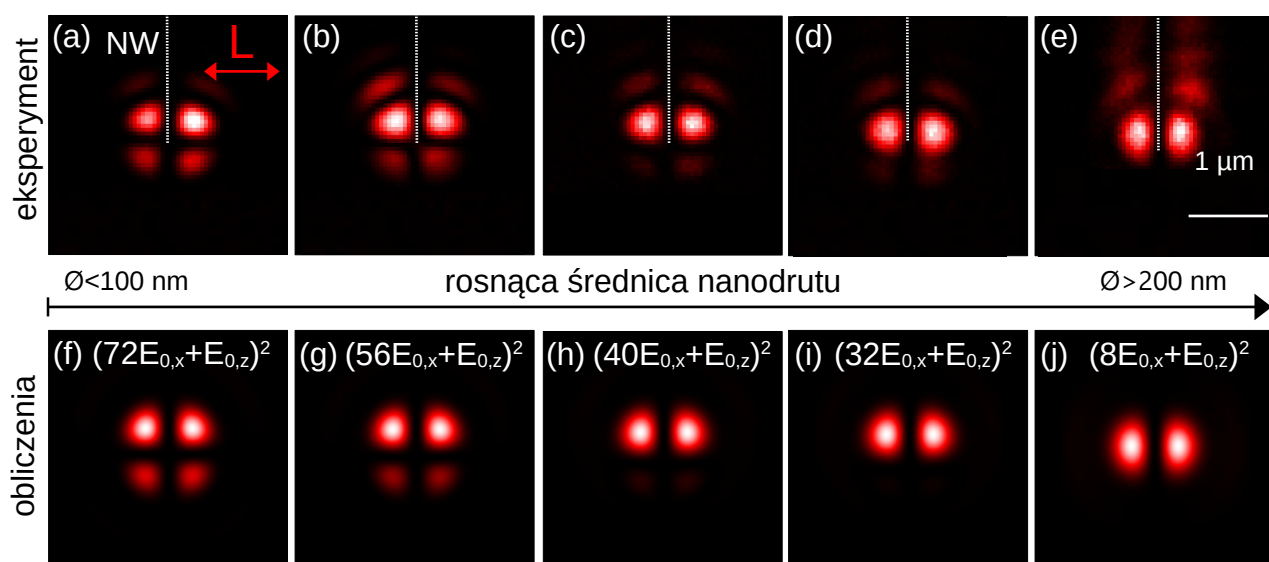
Rys. 4.18. Obraz SEM hybrydowej zapalki o średnicy nanodrutu około (a) 85 i (b) 370 nm.



Rys. 4.19. Mapa natężenia fotoluminescencji zarejestrowana dla hybrydowej zapalki o średnicy nanodrutu (a) 85 nm oraz (c) 370 nm umieszczonej na podłożu ITO. (b,d) Referencyjne mapy zarejestrowane dla podobnej nanostruktury umieszczonej na szkle ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

Widać, że mapy rozkładu natężenia fotoluminescencji zarejestrowane z końca cienkiego i grubego nanodrutu są od siebie jakościowo różne. Zmiana z rozkładu posiadającego cztery listki na rozkład opisany przez dwie plamki jest prawdopodobnie spowodowana geometrią nanodrutu. Można przypuszczać, że wraz ze wzrostem średnicy zmienia się efektywność z jaką składowa $E_{0,z}$ pola laserowego oddziałuje z nanodrutem. Wówczas może to prowadzić do zmiany wag składowych pola, których superpozycję w praktyce obserwuje się podczas obrazowania.

Mapy fotoluminescencji otrzymane dla serii hybrydowych zapalek o rosnącej średnicy nanodrutu zostały uszeregowane i przedstawione na Rys. 4.20a-e. Natomiast mapy ilustrujące superpozycje pól $E_{0,x}$ oraz $E_{0,z}$, obliczone dla rosnącej wagi składowej pola $E_{0,z}$ przedstawiono odpowiednio na Rys. 4.20f-j. Jak widać otrzymano dobre odwzorowanie eksperymentalnych rozkładów pól w szerokim zakresie zmienności średnicy nanodrutu. Otrzymany stosunek wag składowych $E_{0,x}$ oraz $E_{0,z}$ pola laserowego zmienia się od 72:1 do 8:1. Obserwowany jest więc coraz większy wpływ składowej $E_{0,z}$ pola, co oznacza, że wraz ze wzrostem nanodrutu odgrywa ona coraz ważniejszą rolę w procesie aktywacji polarytonów. Manifestuje się to jako stopniowe zanikanie modów przypominających listki koniczyny, w miejsce których pojawia się zupełnie nowy rozkład, który można opisać za pomocą dwóch wydłużonych, symetrycznych względem siebie plamek zbliżonych do rozkładu natężenia składowej $E_{0,z}$ pola. Średnice nanodrutów, powyżej których obserwowano dominujący wkład składowej $E_{0,z}$ wynosiły około 200 nm. Okazuje się, że średnica nanodrutu jest parametrem krytycznym, determinującym efektywność aktywacji polarytonów w



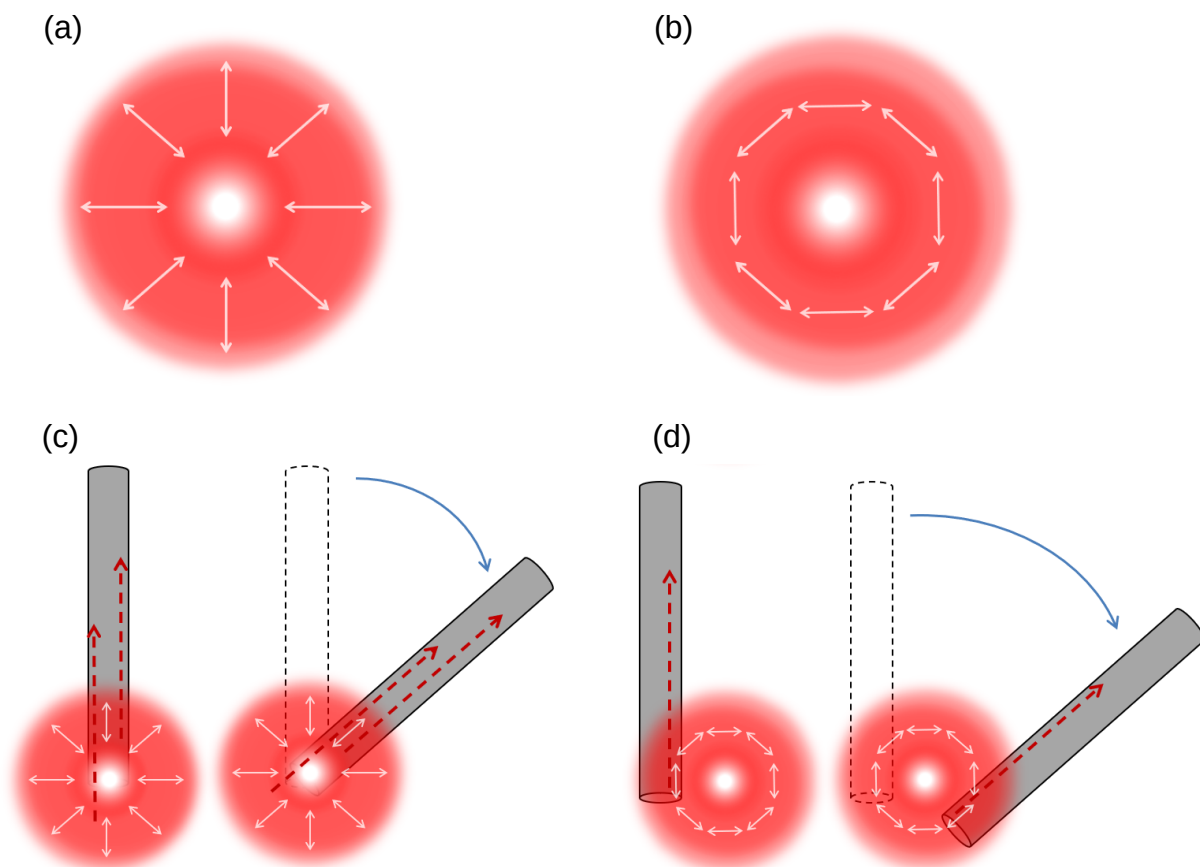
Rys. 4.20. (a-e) Mapy fotoluminescencji zmierzone z dolnego końca hybrydowych zapalek o rosnącej średnicy nanodrutu oraz (f-j) odpowiadające im obliczone superpozycje składowych pola $E_{0,x}$ i $E_{0,z}$ ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

srebrnym nanodrucie, a także wydajności tzw. bumerangu plazmonowego. Z drugiej strony, na podstawie przedstawionego modelu, możliwe jest dość precyzyjne oszacowanie średnicy nanodrutu poprzez analizę map fotoluminescencji.

4.2.4. Oddziaływanie hybrydowej zapalki z wiązką donut

Mając świadomość różnorodności efektów towarzyszących oddziaływaniu silnie skupionej wiązki gaussowskiej z nanodrutem, postanowiono zbadać oddziaływanie hybrydowej zapalki z wiązką lasera o innym rozkładzie pola. Wybrano wiązki donut typu azymutalnego i radialnego ze względu na ich unikalny rozkład natężenia pola przypominający kształtem odmianę pączka z dziurką, od którego wywodzi się ich nazwa. Jednak z punktu widzenia oddziaływania z hybrydową zapalką, niezwykle interesujący jest kierunek polaryzacji pola elektrycznego, co pokazano na Rys. 4.21a-b. Zarówno w przypadku donuta radialnego jak i azymutalnego, wektory określające polaryzację pola elektrycznego rozmieszczone są dookoła modu, zmieniając swój kierunek tak, że są one zorientowane odpowiednio wzdłuż lub prostopadłe do promienia geometrycznego plamki. Sprawia to, że niezależnie od orientacji nanodrutu, zawsze dostępna jest składowa pola, która będzie do niego równoległa. Prowadzić to może do sytuacji, w której efektywność oddziaływania pola elektrycznego z nanodrutem będzie niezależna od jego orientacji, co ilustruje Rys. 4.21c-d.

Podobnie jak w przypadku obrazowania hybrydowej zapalki wiązką gaussowską, eksperymenty przeprowadzono w konfiguracji konfokalnej z wykorzystaniem obiektywu o aperturze numerycznej 1.49. Rozkład przestrzenny natężenia pól elektrycznych silnie skupionej

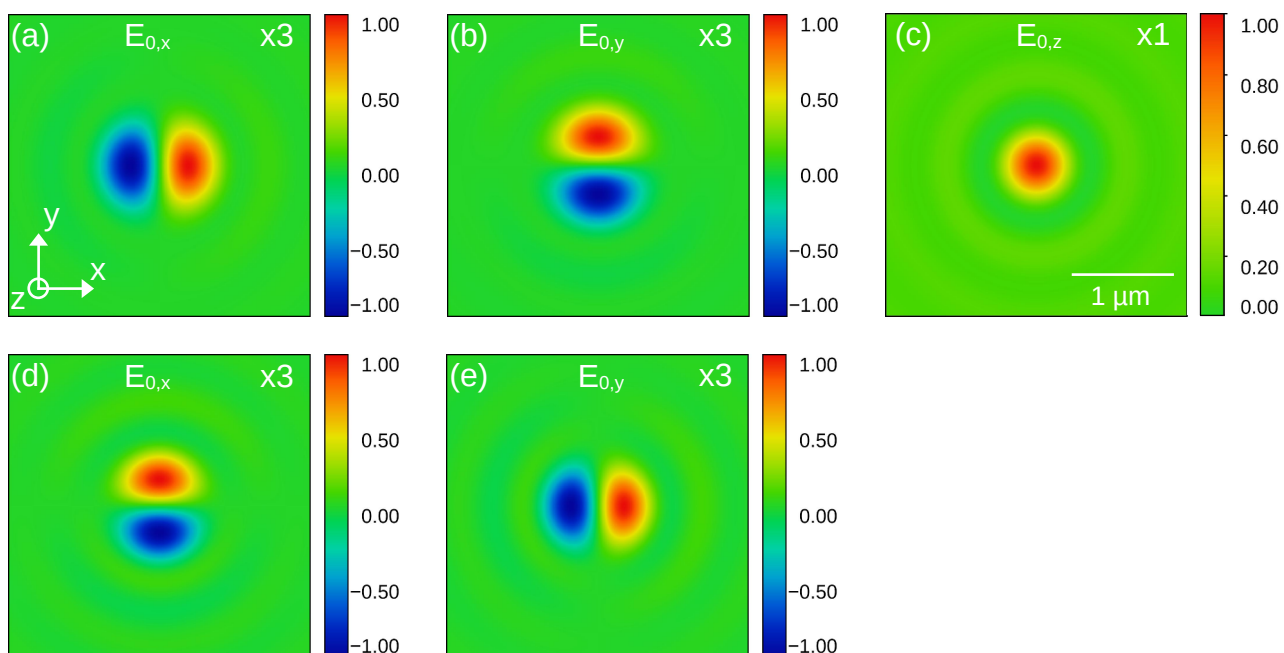


Rys. 4.21. Ilustracja rozkładu przestrzennego pola elektrycznego wiązki donut typu (a) radialnego i (b) azymutalnego. Aktywacja polarytonów wiązką donut typu (c) radialnego i (d) azymutalnego dla różnych orientacji nanodrutu względem składowych pola.

wiązki donut typu azymutalnego i radialnego zamieszczono dla przypomnienia na Rys. 4.22. Składowe pola $E_{0,x}$ i $E_{0,y}$ obu typów donutów są identyczne z dokładnością do obrotu o 90° oraz charakteryzuje je zbliżony poziom natężenia. Wyjątkowo, wiązka donut typu radialnego posiada składową $E_{0,z}$ pola elektrycznego w postaci pojedynczej plamki zlokalizowanej symetrycznie w centrum modu.

Tak jak to zostało pokazane w poprzednich rozdziałach, najwyższa efektywność oddziaływania lasera z nanodrutem występuje zawsze dla składowej pola, której polaryzacja jest równoległa do długiej osi nanodrutu. Ewentualny wkład pozostałych, prostopadłych do nanodrutu składowych zależy przede wszystkim od ich natężenia, reorientacji wektora natężenia pola na końcu nanodrutu oraz jego średnicy.

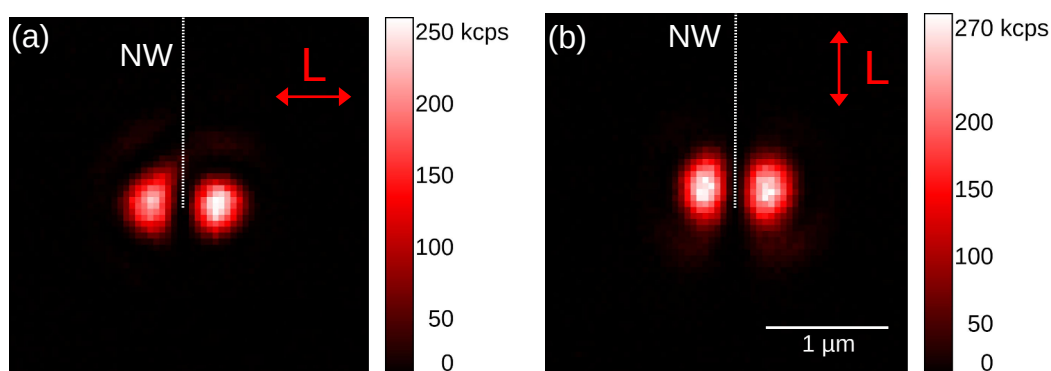
Wyniki obrazowania hybrydowej zapalki wykonane przy pobudzeniu wiązką donut typu azymutalnego przedstawiono na Rys. 4.23. W tym przypadku, niezależnie od polaryzacji lasera względem nanodrutu, obserwuje się podobną mapę fotoluminescencji dolnego końca nanostruktury. Zarówno dla polaryzacji lasera prostopadłej (Rys. 4.23a) jak i równoległej (Rys. 4.23b) do nanostruktury obserwuje się rozkład natężenia fotoluminescencji składający się z dwóch plamek o



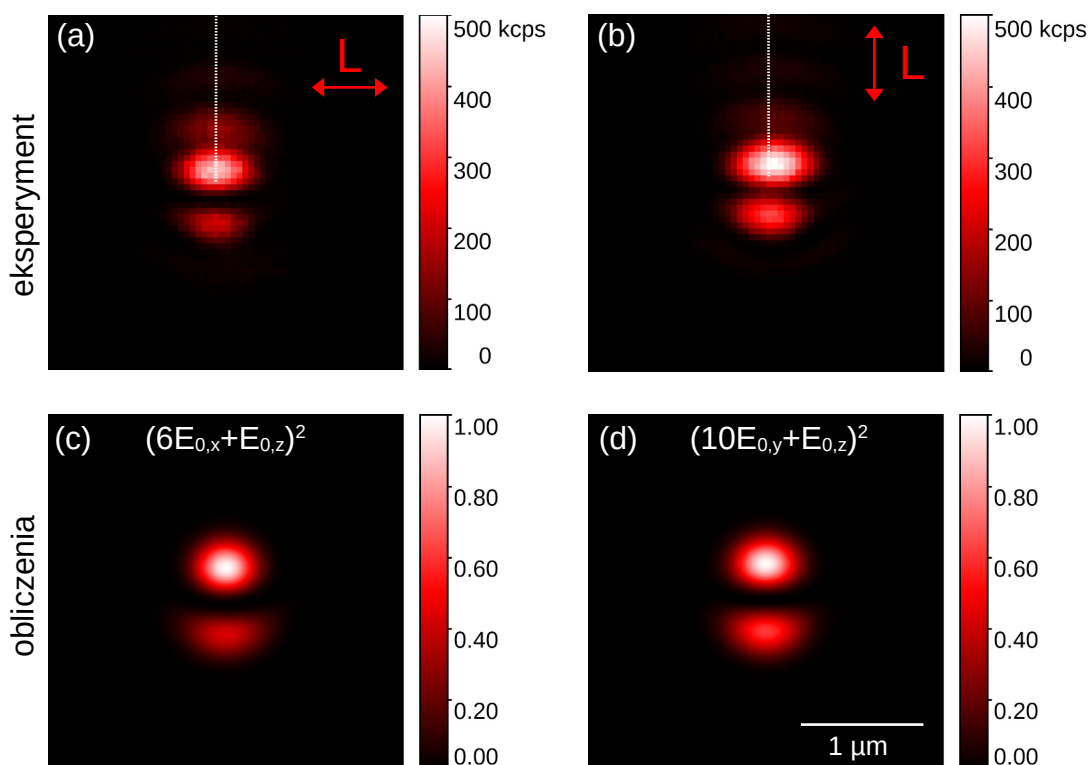
Rys. 4.22. Obliczony rozkład przestrzenny natężenia składowych pola elektrycznego skupionej wiązki donut typu (a-c) radialnego i (d-e) azymutalnego. Składowa (a,d) $E_{0,x}$, (b,e) $E_{0,y}$ i (c) $E_{0,z}$ pola.

porównywalnym maksymalnym natężeniu około 250 kcps ułożonych symetrycznie względem długiej osi nanodrutu. Struktura ta odpowiada pokazanym wcześniej rozkładom teoretycznym składowych pola $E_{0,x}$ i $E_{0,y}$ donuta typu azymutalnego.

Mapy fotoluminescencji dolnego końca hybrydowej zapalki pobudzone wiązką o konfiguracji donuta typu radialnego przedstawiono na Rys. 4.24a-b. Rozkład przestrzenny map jest podobny dla obu polaryzacji i składa się z dwóch plamek ułożonych symetrycznie względem krótkiej osi nanodrutu. Zarejestrowane mapy charakteryzują się również zbliżoną wartością natężenia fotoluminescencji na poziomie około 500 kcps. Choć geometria otrzymanych obrazów jest podobna do obliczonych składowych $E_{0,x}$ i $E_{0,y}$ pola, to w obu przypadkach górna plamka charakteryzuje się mniej więcej dwukrotnie wyższą, średnią wartością natężenia fotoluminescencji



Rys. 4.23. Mapy fotoluminescencji dolnego końca hybrydowej zapalki pobudzone wiązką donut typu azymutalnego i polaryzacji lasera (a) prostopadłej i (b) równoległej do nanostruktury ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).



Rys. 4.24. Mapy fotoluminescencji zmierzone z dolnego końca hybrydowej zapalki przy pobudzeniu wiązką donut typu radialnego i polaryzacji lasera (a) prostopadłej i (b) równoległej do nanostruktury oraz odpowiadające im obliczone superpozycje składowych pola (c) $E_{0,x}$ z $E_{0,z}$ oraz (d) $E_{0,y}$ z $E_{0,z}$ ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

niż reszta rozkładu. Można założyć, że asymetria ta jest spowodowana obecnością składowej pola $E_{0,z}$, którą posiada donut typu radialnego, podobnie jak to miało miejsce w przypadku modu gaussowskiego. Obliczone superpozycje składowych $E_{0,x}$ z $E_{0,z}$ oraz $E_{0,y}$ z $E_{0,z}$ pola w stosunkach kolejno 6:1 oraz 10:1, przedstawiono na Rys. 4.24c-d, a otrzymany rozkład przestrzenny natężenia sygnału dobrze odwzorowuje mapy fotoluminescencji dla obu polaryzacji. Oznacza to, że podobnie jak dla wiązki gaussowskiej, składowa $E_{0,z}$ pola ulega przeorientowaniu wskutek dyfrakcji na końcu nanodrutu i może modyfikować efektywne pole elektryczne aktywujące polarytony. Co ciekawe, oddziaływanie składowej $E_{0,z}$ pola donuta typu radialnego z nanodrutem prowadzi do takiej samej superpozycji pól, niezależnie od orientacji nanodrutu względem polaryzacji lasera.

Przedstawione wyniki badań pokazują, że wzbudzenie hybrydowej zapalki modami donut prowadzi do otrzymania map fotoluminescencji, których jakościowa rekonstrukcja jest możliwa poprzez wykreślenie superpozycji składowych pól wiązki pobudzającej. Podobnie jak w przypadku wiązki gaussowskiej, udowodniono udział składowej prostopadłej pola elektrycznego w procesie aktywacji polarytonów w nanodrucie za pomocą donuta typu radialnego. Ponadto, pobudzenie nanostruktur hybrydowych wiązką donut umożliwia bardzo efektywne obrazowanie próbek o losowym przestrzennym rozkładzie materiału. Z uwagi na wysoką symetrię modu laserowego, odpowiedź optyczna nanostruktur jest bowiem niezależna od ich orientacji.

4.2.5. Pomiar tłumienności pojedynczego srebrnego nanodrutu

W ostatnich latach duży nacisk kładzie się na rozwój technologii zintegrowanych układów optoelektronicznych. Ich ciągła miniaturyzacja wiąże się z koniecznością opracowania nowych materiałów i technologii pozwalających na transport sygnałów optycznych między ich poszczególnymi elementami. Ze względu na limit dyfrakcyjny dla światła, istnieje nieprzekraczalna granica definiująca minimalny przekrój falowodów dielektrycznych. Dalsze dążenie do miniaturyzacji wymaga więc nietypowych rozwiązań pozwalających na obejście tego ograniczenia.

Jedną z propozycji jest wykorzystanie srebrnych nanodrutów, które dzięki swoim właściwościom fizycznym są w stanie transportować światło na względnie duże odległości. W zależności od średnicy nanodrutu, która i tak jest kilkukrotnie mniejsza niż długość fali światła, odległość ta może wynosić nawet kilkadziesiąt mikrometrów. Wykorzystanie falowodów plazmonicznych w zintegrowanych układach optoelektronicznych wymaga opracowania rzetelnych technik eksperymentalnych pozwalających na ich charakteryzację. Jednym z podstawowych parametrów transmisyjnych falowodów jest tłumienność, która określa straty propagującego sygnału. Natężenie pola maleje wykładniczo wraz z przebytym dystansem w wyniku absorpcji materiału i rozproszenia na defektach. Spadek natężenia opisuje formuła:

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\frac{x}{L_0}\right) \quad (4.1)$$

gdzie I_0 określa wartość natężenia pola w punkcie wzbudzenia, a L_0 odległość, po którym natężenie propagującego sygnału zmaleje do $1/e$ wartości początkowej. Wartość L_0 związana jest z tzw. tłumiennością falowodu relacją [144]:

$$\alpha = \frac{-10 \log(1/e)}{L_0} \approx \frac{4.343}{L_0} \quad (4.2)$$

Tak więc znając wartość natężenia I_0 w miejscu wzbudzenia i w dowolnym innym miejscu x wzdłuż falowodu teoretycznie możliwe jest wyznaczenie jego tłumienności. Tak jak zostało to opisane w poprzednich rozdziałach, w przypadku cienkich nanodrutów, wartość $I(x)$ można zmierzyć jedynie z jego końca, gdzie następuje rozpad polarytonu i uwolnienie światła. Natomiast nie jest możliwe bezpośrednie określenie I_0 .

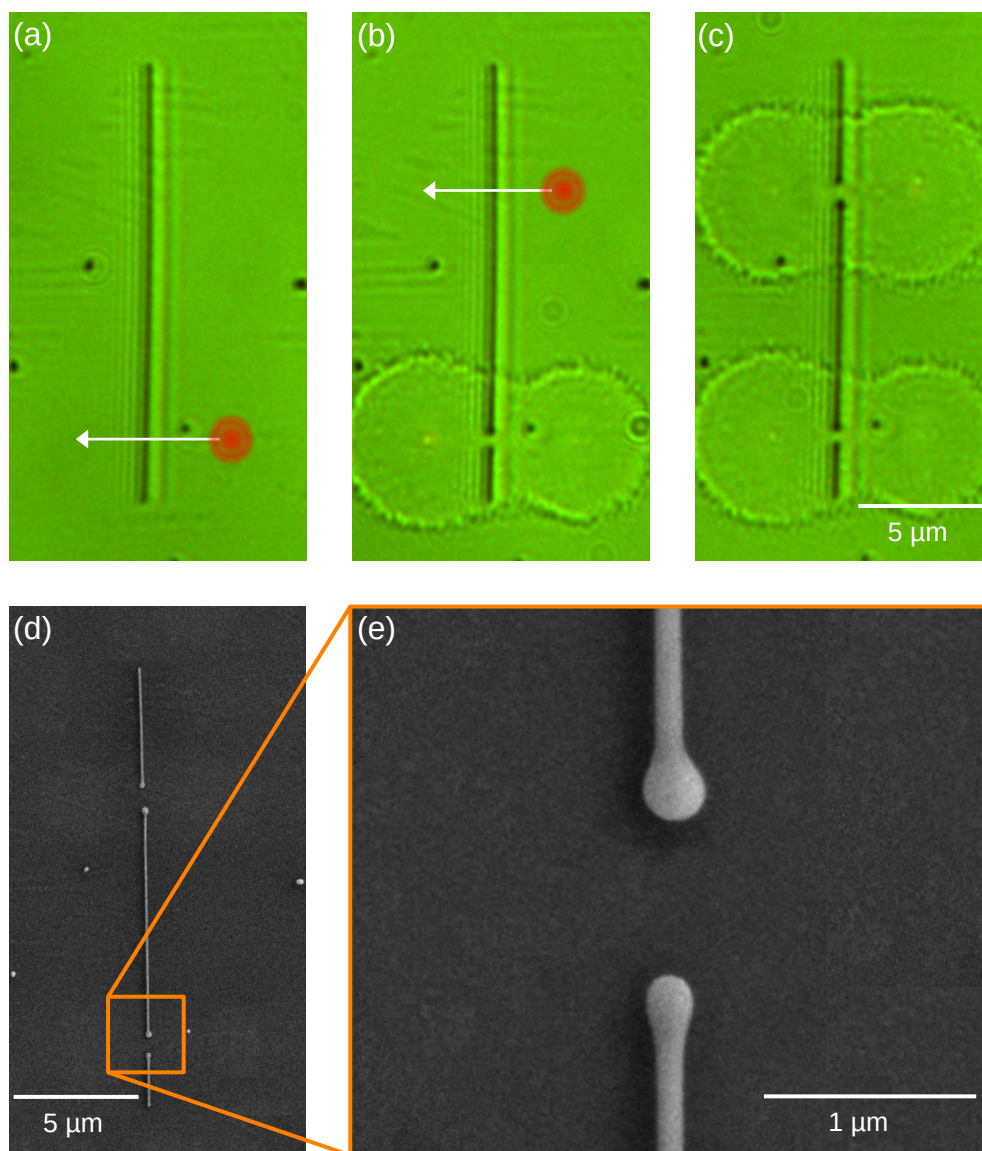
W literaturze fachowej problem pomiaru tłumienności SPPs propagujących w pojedynczych nanodrutach nie jest szeroko opisany. Inspiracją do opracowania nowej metody pomiaru opisanej w tym rozdziale była technika wykorzystująca sondę bliskopolową, która umożliwia aktywowanie SPPs w dowolnym punkcie nanodrutu [60]. Przesuwając miejsce wzbudzenia wzdłuż nanodrutu i mierząc dla każdej wartości położenia natężenie światła wychodzące z końca nanodrutu otrzymano dane pozwalające na wyznaczenie tłumienności. Metoda ta jest skuteczna, ale niezwykle złożona eksperymentalnie, dlatego opracowano alternatywne rozwiązanie wykorzystujące hybrydową zapalkę opisaną w poprzednich podrozdziałach.

Zastosowanie wzoru (4.1) do pomiaru tłumienności nanodrutów jest o tyle kłopotliwe, że nie znamy wartości początkowej I_0 , względem której wyznaczany jest spadek natężenia sygnału. W praktyce, znalezienie I_0 nie jest możliwe ze względu na skomplikowany proces wzbudzania polarytonów. Nawiązując do geometrii hybrydowej zapalki, nie da się precyzyjnie oszacować ile z naniesionych nanokryształów oddziałuje z nanodrutem i z jaką efektywnością są one w stanie aktywować polarytony, które rejestrowane na dolnym końcu nanodrutu pozwalają wyznaczyć wartość tłumienności.

Problem ten można częściowo rozwiązać mierząc kilka wartości natężenia $I(x)$ dla nanodrutów o różnej długości ($x=L_1, \dots, L_n$) i tej samej średnicy. Wówczas możliwe jest wyznaczenie długości propagacji (L_0) i natężenia początkowego (I_0) jako parametrów dopasowania do równania (4.1). Jednak znalezienie wielu nanodrutów o dokładnie tych samych średnicach jest zadaniem trudnym i wymagającym stałego dostępu do wysokorozdzielczych technik obrazowania. Ponadto, ze względu na pewną niepowtarzalność procesu preparatyki próbki, nie da się przygotować idealnie takiej samej hybrydowej zapalki wykorzystując różne nanodrut.

Dobrym sposobem na uniknięcie powyższych trudności jest przeprowadzenie pomiarów z wykorzystaniem jednego nanodrutu. W tym celu opracowano autorską technikę kontrolowanego modyfikowania długości srebrnych nanodrutów, która pozwoli na pomiar kilku wartości natężenia $I(x)$ dla tej samej nanostruktury. Zaproponowana metoda wykorzystuje wiązkę lasera o długości fali 980 nm, która skupiona na powierzchni próbki za pomocą obiektywu o wysokiej aperturze numerycznej ($NA=1.49$) gwarantuje gęstość mocy na poziomie $8 \times 10^2 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. Jak pokazuje doświadczenie, taka gęstość mocy jest wystarczająca, aby przeciąć nanodrut, na którym laser zostanie skupiony. Przykładowy proces kontrolowanej modyfikacji nanodrutu znajdującego się na podłożu ITO przedstawiono na Rys. 4.25a. Skupiona wiązka laserowa wykonała pojedyncze skanowanie powierzchni próbki, prostopadle do nanostruktury. Fragment nanodrutu, który podczas ruchu został oświetlony ulega ablacji, co skutkuje jego przecięciem. Proces ten można wielokrotnie powtarzać, tak jak to przedstawiono na Rys. 4.25b-c.

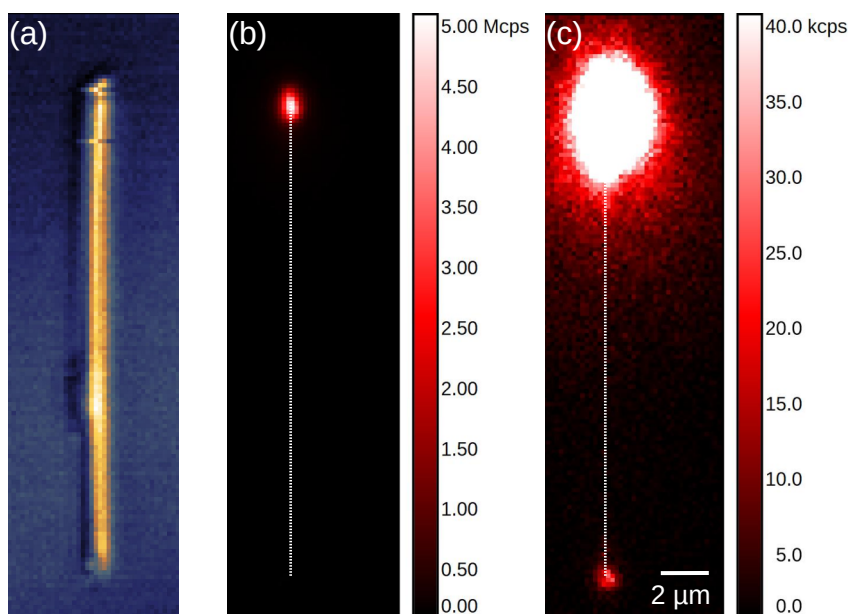
Obrazy SEM nanodrutu oraz jego zmodyfikowanego obszaru przedstawiono kolejno na Rys. 4.25d-e. Widać na nich, że zniszczeniu uległo około 700 nm nanodrutu, które zostało bezpośrednio oświetlone laserem. Powstały w wyniku ablacji zmodyfikowany koniec nanodrutu posiada średnicę około 250 nm. Systematyczne wykorzystanie tego efektu do kontrolowanej modyfikacji długości nanodrutów wymagało zoptymalizowania wielu parametrów, np. czasu oświetlania nanostruktury potrzebnego do zainicjowania procesu, który zależy od średnicy nanodrutu i mocy lasera. Wraz ze wzrostem średnicy metalu rośnie jego pojemność cieplna, co skutkuje koniecznością wydłużenia czasu ekspozycji. Na przykład, dla nanodrutów o średnicy do 100 nm czas ten wynosi kilkadziesiąt milisekund, podczas gdy nanodrut o średnicach rzędu 200-300 nm wymagają naświetlania danego miejsca przez kilka sekund. Dla nanodrutów o średnicach większych niż 400 nm dostępna moc lasera była niewystarczająca do ich zmodyfikowania, niezależnie od czasu naświetlania.



Rys. 4.25. (a-c) Obrazy jasnego pola ilustrujące proces ablacji laserowej fragmentu srebrnego nanodrutu oraz (d, e) obrazy SEM zmodyfikowanej nanostruktury.

W celu praktycznej realizacji zaproponowanej metody pomiaru tłumienności wykorzystano nanostrukturę przygotowaną w formie hybrydowej zapalki naniesionej na nieprzewodzące szkło nakrywkowe. Dodatkowy, górny obiektyw skupiający laser bezpośrednio na kropki wzbudzał nanokryształy, które stanowiły stabilne źródło aktywacji polarytonów. W zależności od zastosowanego emitera, możliwe jest aktywowanie polarytonów o różnych częstotliwościach.

Należy dodać, że metody tej nie da się zastosować w konfiguracji konfokalnej, ponieważ pierwszy etap procesu, związany ze zdalnym pobudzeniem nanokryształów, wymagałby propagacji energii lasera w nanodrucie o różnej długości. Doprowadziłoby to do zmieniających się podczas przebiegu eksperymentu warunków wzbudzenia nanokryształów. Dodatkowo, tak jak pokazano na Rys. 4.25e, geometria końca nanodrutu, na którym skupiany jest laser również się zmienia w kolejnych krokach pomiaru, co prowadzić może do zmian efektywności oddziaływania wiązki lasera z nanodrucie, a w konsekwencji zmiany natężenia aktywowanych SPPs_L.

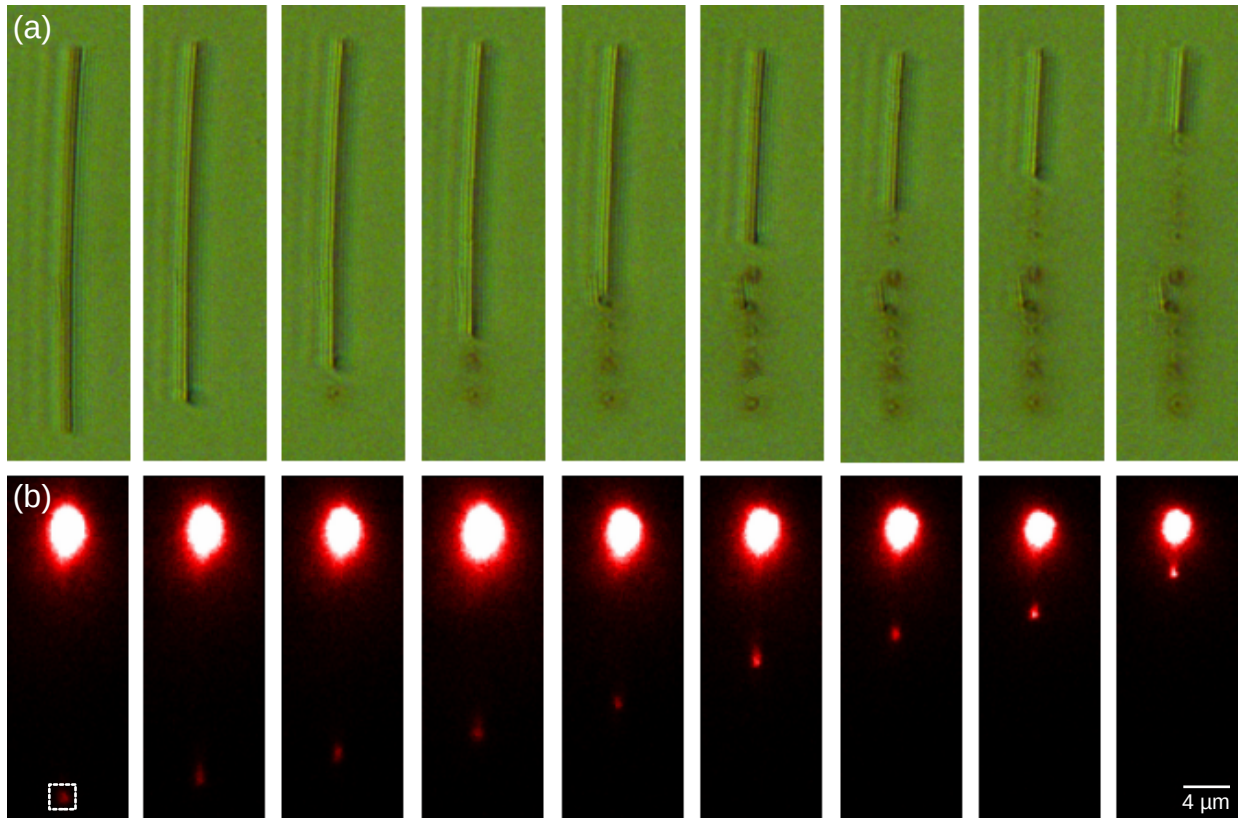


Rys. 4.26. Mapa (a) rozproszenia oraz (b, c) fotoluminescencji hybrydowej zapalki wykorzystanej do pomiaru tłuńienności nanodrutu ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

Mapy rozproszenia oraz fotoluminescencji hybrydowej zapalki, którą przygotowano do pomiarów tłuńienności nanodrutu, przedstawiono na Rys. 4.26. Wybrano srebrny nanodrut o długości około 24 μm , na którego górnym końcu naniesiono kroplę nanokryształów. Średnie natężenie fotoluminescencji rejestrowane z kropli wynosi około 2.3 Mcps, co pokazano na Rys. 4.26b. Obserwowany jest również sygnał pochodzący z dolnego końca nanodrutu o średnim natężeniu około 14 kcps, który widoczny jest na Rys. 4.26c.

Pomiar tłuńienności SPPs_{em} przebiegał w następujący sposób: najpierw obrazowano przestrzenny rozkład natężenia fotoluminescencji, tak jak to pokazano na Rys. 4.26b, a następnie używając laser zmniejszono długość hybrydowej zapalki. Po skróceniu nanodrutu o około 2 μm przerywano proces ablacji i powtarzano pomiar mapy fotoluminescencji, tym razem dla krótszego nanodrutu. Procedurę pomiaru mapy i cięcia nanodrutu powtarzano do momentu uzyskania długości nanostruktury rzędu 3 μm , poniżej której separacja sygnałów pochodzących z miejsca wzbudzenia i detekcji była niemożliwa. Pełny zestaw danych pomiarowych przedstawiono na Rys. 4.27, gdzie pokazano zarówno stopniowe skracanie nanodrutu, jak i odpowiadające każdemu etapowi obrazy jasnego pola nanostruktury wraz z mapami fotoluminescencji. Widać, że wraz ze skracaniem nanodrutu, natężenie sygnału rejestrowanego z dolnego końca jest coraz wyższe. Zaobserwowano zmianę średniego natężenia z 14 do 127 kcps przy zmianie długości nanodrutu o 20 μm .

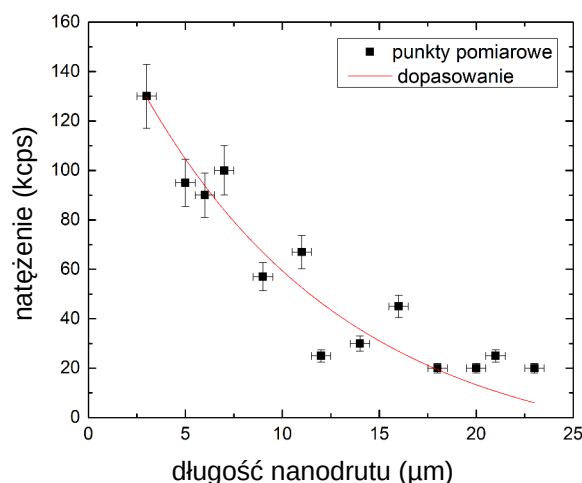
Wartość natężenia sygnału rejestrowanego z końca nanodrutu w kolejnych etapach pomiaru oszacowano na podstawie map fotoluminescencji hybrydowej zapalki. Metoda polegała na przestrzennym całkowaniu sygnału z obszaru mapy o wymiarach 2x2 μm , który zaznaczono poglądowo białym kwadratem na Rys. 4.27b. Pozwala to na uwzględnienie całego sygnału pochodzącego z dolnego końca nanodrutu, niezależnie od tego jak zmieniona w procesie ablacji geometria końca nanodrutu wpływa na kierunek emisji światła.



Rys. 4.27. (a) Obrazy jasnego pola srebrnego nanodrutu wykonane po każdym procesie ablacji oraz (b) odpowiadające im mapy fotoluminescencji ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

Średnie wartości natężenia fotoluminescencji zarejestrowane z dolnego końca nanodrutu zebrano na Rys. 4.28. Obserwowany spadek natężenia sygnału w funkcji rosnącej długości nanodrutu ma charakter wykładniczy i można go opisać korzystając z równania (4.1). Najlepsze dopasowanie otrzymano dla parametrów $I_0=210\pm30$ kcps oraz $L_0=6.6\pm1.5$ μm . I_0 można interpretować jako natężenie początkowe fali polarytonowej w miejscu aktywacji, której źródłem są nanokryształy naniesione na górny koniec nanodrutu. Co ciekawe, zmierzone lokalnie (z obszaru kropli) średnie wartości natężenia fotoluminescencji nanokryształów wyniosły około 2 Mcps. Różnica między wyznaczoną wartością I_0 , a lokalnym natężeniem emisji sugeruje, że tylko niewielka ich część jest w stanie aktywować SPPs_{em}. Większość emiterów znajdująca się w kropli nie jest sprzężona z nanodrutem i emituje światło lokalnie, bez możliwości aktywacji polarytonów.

Wyznaczona w ramach tego eksperymentu wartość tłumienności pojedynczego srebrnego nanodrutu wynosi $\alpha_{650\text{nm}}=0.65\pm0.15$ dB/ μm dla polarytonów aktywowanych promieniowaniem o długości fali 650 nm. W literaturze, najbardziej zbliżone pomiary wykonano aktywując polarytony falą o długości 633 nm, a otrzymana wartość tłumienności nanodrutu wyniosła $\alpha_{633\text{nm}}=0.41$ dB/ μm . Pewne różnice w otrzymanych wartościach wynikają z faktu badania nanodrutów o innych średnicach. Opisany w tym rozdziale eksperyment wykonany był z użyciem nanodrutu o średnicy poniżej około 100 nm, natomiast pomiary przedstawione w literaturze dotyczyły nanodrutu

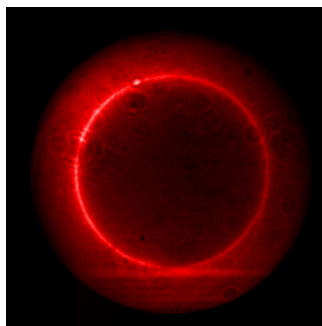


Rys. 4.28. Natężenie fotoluminescencji rejestrowane z końca hybrydowej zapalki w funkcji długości nanodrutu.

o średnicy 260 nm. Tak jak to zostało pokazane w poprzednich rozdziałach, średnica nanodrutu ma znaczący wpływ na jego właściwości transmisyjne, czego również dowodzi przedstawiony eksperyment.

Dokładna analiza geometrii hybrydowej zapalki sugeruje, że wyznaczona w ten sposób wartość tłumienności mogłaby zostać zaburzona z uwagi na proces odbicia SPPs_{em} od zmodyfikowanego końca nanodrutu. Taki hipotetyczny efekt zaniżałby natężenie światła uwalnianego z dolnego końca nanodrutu. W celu wykluczenia występowania takiego zjawiska pomiary uzupełniono o eksperyment BFP, którego wynik zamieszczono na Rys. 4.29. Obraz zarejestrowany w przestrzeni fourierowskiej pozwala jednoznacznie określić kierunek propagacji polarytonów w tak przygotowanej nanostrukturze. Obecność prążków ułożonych prostopadle do długiej osi nanodrutu jedynie w dolnej części rozkładu oznacza, że obecne są tylko polarytony propagujące w kierunku jego dolnego końca. W tym przypadku, nawet jeżeli odbicie polarytonu występuje, to jest to efekt niemierzalny, więc można założyć, że wszystkie polarytony docierające do dolnego końca nanodrutu ulegają rozpadowi i uwalniają światło, które następnie zbierane jest przez dolny obiektyw.

Zaletą zaproponowanej w tym rozdziale techniki pomiaru tłumienności względem innych metod opisanych w literaturze, jest prostota implementacji w układzie odwróconego mikroskopu konfokalnego, z której wynika również jej relatywnie niski koszt. Moduł dodatkowego obiektywu można zbudować z typowych elementów, które dostępne są w każdym laboratorium optycznym. Podobnie moduł głowicy kroplującej, który również składa się z ogólnodostępnych elementów optomechanicznych, a jedyny dodatkowy koszt jego implementacji to zakup mikrokapilar do nanoszenia materiału. Umieszczenie nanokryształów w postaci kropli na końcu nanodrutu stanowi bardzo stabilne źródło wzbudzeń plazmonowych, które w przeciwieństwie do polarytonów aktywowanych bezpośrednio laserem, nie wymaga precyzyjnej optyki. W ogólności, stosując nanoemitery o różnych właściwościach spektralnych można aktywować SPPs_{em} o różnych



Rys. 4.29. Obraz BFP hybrydowej zapalki pobudzonej laserem ustawionym na dolnym końcu nanodrutu ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

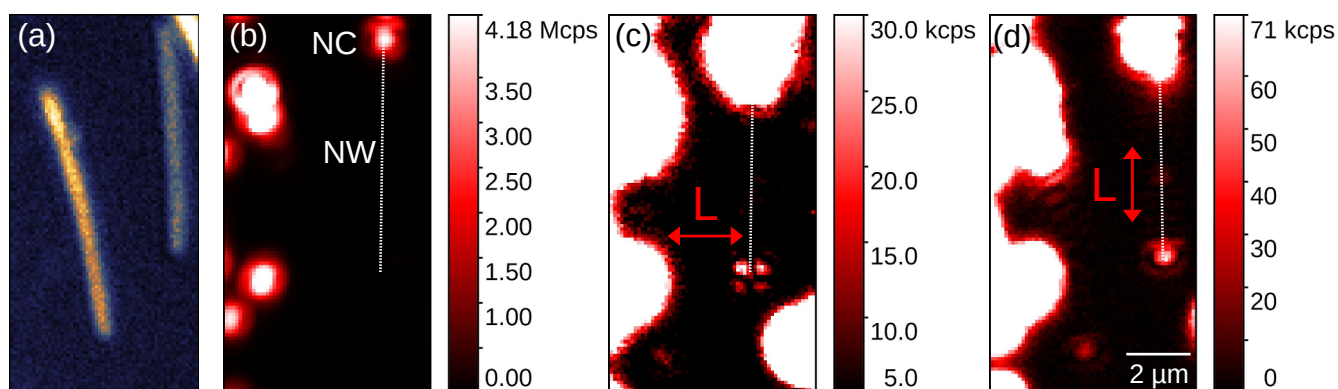
częstotliwościach, co pozwala na wyznaczenie tłumienności w różnorodnym zakresie długości fal. Wykorzystany proces ablacji nanodrutów przebiega w sposób kontrolowany, co pozwala na ich precyzyjne skracanie. Co do zasady, technika może zostać zastosowana do modyfikowania długości nanodrutów o dowolnej średnicy, co sprawia, że jest bardzo uniwersalna.

4.3. Bardziej zaawansowane konfiguracje próbki

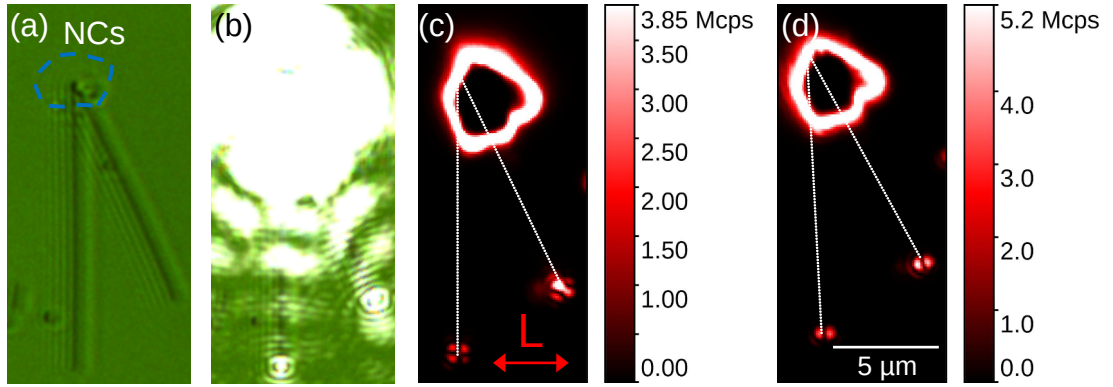
W tym miejscu warto przytoczyć przykłady nieco bardziej zaawansowanych nanostruktur powstałych na bazie hybrydowej zapałki i stanowiące jej rozwinięcie. Okazuje się, że nawet niewielka modyfikacja takiej nanostruktury wprowadza często zupełnie nową funkcjonalność, a nawet wskazuje na potencjalnie nowe możliwości aplikacyjne. Jednym z takich przykładów jest hybrydowa zapałka, w której efekt bumerangu plazmonowego zrealizowany został z wykorzystaniem dosłownie pojedynczego nanokryształu. Inspiracją do przygotowania takiej nanostruktury były względnie niewielkie wartości natężenia emisji nanokryształów aktywujących polarytony, oszacowane podczas analizy tłumienności nanodrutu.

W tym celu przygotowano próbkę pomiarową składającą się ze srebrnych nanodrutów oraz pojedynczych nanokryształów. Proces nanoszenia nanokryształów zoptymalizowano tak, aby otrzymać skrajnie małą gęstość powierzchniową nanocząstek rozmieszczonych na powierzchni preparatu, rzędu kilku NCs/100 μm^2 . Dla tak przygotowanej próbki udało się znaleźć nanostrukturę składającą się dokładnie z jednego nanokryształu przyległego do końca nanodrutu, co ilustruje Rys. 4.30a-b. Ponadto, obecność sygnału fotoluminescencyjnego w obszarze dolnego końca nanodrutu dowodzi efektywnego oddziaływania nanokryształu z nanodrutem, co pokazano na Rys. 4.30c-d. Obserwacja efektu bumerangu plazmonowego dla nanostruktury złożonej z jednego nanokryształu oraz jednego nanodrutu napawa optymizmem, co do kierunków dalszego rozwoju takich układów oraz ich potencjalnych aplikacji. W ogólności, możliwe jest zastąpienie nanokryształu pojedynczą kropką kwantową umożliwiając wykorzystanie hybrydowej zapałki jako źródła pojedynczych fotonów w technologiach kwantowych.

Innym przykładem bardziej złożonej nanostruktury bazującej na geometrii hybrydowej zapałki jest konfiguracja, w skład której wchodzi dwa srebrne nanodrutu, których górne końce znajdują się bardzo blisko siebie i pokryte są kropką nanokryształów (Rys. 4.31a). Skupienie lasera w obszarze styku końców umożliwia jednoczesną aktywację polarytonów propagujących w dwóch nanodrutach, w różnych kierunkach, jak to pokazano na Rys. 4.31b. Jednocześnie możliwe jest



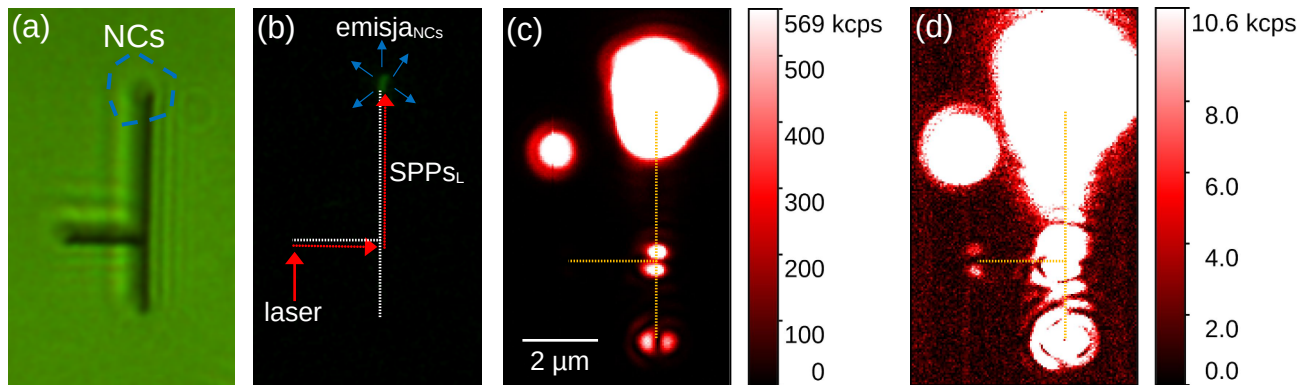
Rys. 4.30. Mapa (a) rozproszenia oraz (b-d) fotoluminescencji hybrydowej zapałki zrealizowanej z wykorzystaniem pojedynczego nanodrutu oraz pojedynczego nanokryształu ($\lambda_{\text{wzb}}=980$ nm, $\lambda_{\text{det}}=650/40$ nm).



Rys. 4.31. (a,b) Obrazy jasnego pola nanostruktury hybrydowej oraz mapy fotoluminescencji zmierzone przy pobudzeniu wiązką lasera o rozkładzie (c) podstawowego modu gaussowskiego oraz (d) donuta typu azymutalnego ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

aktywowanie bumerangu plazmonowego w każdym z nanodrutów, a efektywność procesu zależy od orientacji każdego z nich względem wiązki lasera (Rys. 4.31c-d).

Równie interesującą nanostrukturę można uzyskać poprzez wprowadzenie dodatkowego nanodrutu, ułożonego prostopadłe blisko hybrydowej zapalki, jak to przedstawiono na Rys. 4.32a-b. Co ciekawe, miejsce styku obu nanodrutów staje się bardzo efektywnym punktem zdalnej aktywacji fotoluminescencji, widocznym na Rys. 4.32c. Natomiast, obecność sygnału w obszarze lewego końca dodatkowego nanodrutu dowodzi, że możliwy jest również transfer polarytonów ($SPPs_L$, $SPPs_{em}$) pomiędzy sąsiadującymi nanodrutami (Rys. 4.32d).



Rys. 4.32. (a,b) Obrazy jasnego pola nanostruktury hybrydowej oraz (c,d) mapy fotoluminescencji zmierzone przy pobudzeniu wiązką lasera o rozkładzie donuta typu azymutalnego ($\lambda_{wzb}=980$ nm, $\lambda_{det}=650/40$ nm).

5. Zakończenie

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona została problematyce tzw. nielokalnych procesów fotoluminescencyjnych, w których wzbudzenie pojedynczych emiterów realizowane jest za pomocą polarytonów plazmonowych propagujących w srebrnych nanodrutach. Ponadto, pokazano, że fotoluminescencja tychże obiektów również może zostać zaobserwowana pośrednio przez polarytony propagujące wstecznie w tym samym nanodrucie. Eksperymentalna charakteryzacja takich procesów wymagała przede wszystkim zbudowania bardzo czułego mikroskopu konfokalnego, zdolnego do rejestrowania sygnałów fotoluminescencyjnych pochodzących z pojedynczych nanoemiterów. W jednym z pierwszych eksperymentów zbadano nanostrukturę hybrydową składającą się ze srebrnych nanodrutów oraz nanokryształów losowo rozmieszczonych na powierzchni próbki. Opracowano technikę umożliwiającą wprowadzenie polimerowego separatora precyzyjnie definiującego odległość dzielącą te nanoobiekty. Umożliwiło to m.in. znalezienie optymalnej odległości nanokryształ-nanodrut pozwalającej na aktywację polarytonów poprzez wzbudzone nanokryształy.

Szczegółowe zbadanie tego zjawiska wymagało przygotowania nanostruktury o uporządkowanym rozmieszczeniu nanocząstek. W tym celu opracowano technikę precyzyjnego nanoszenia ekstremalnie małych objętości nanomateriałów (ułamki attolitrow) w formie kropeł bezpośrednio na powierzchnię próbki. Umożliwiło to przygotowanie unikalnej nanostruktury nazwanej hybrydową zapalką, w której mała populacja nanokryształów została umieszczona precyzyjnie na jednym końcu nanodrutu. Pokazano, że w takiej nanostrukturze można dokonać zdalnej aktywacji oraz detekcji fotoluminescencji nanokryształów za pośrednictwem polarytonów propagujących w nanodrucie. Szczegółowo opisano wpływ średnicy nanodrutu oraz kompozycji pola laserowego na efektywność aktywowania polarytonów i zaproponowano prosty model opisujący modyfikację pola laserowego przez sam nanodrut, prowadzącą do zintensyfikowania oddziaływania z polem pobudzającym. Pokazano również, że zaprezentowany model interpretacji map fotoluminescencji hybrydowej zapalki zmierzonej przy pobudzeniu laserem spolaryzowanym prostopadle do nanodrutu pozwala na wstępne określenie jego średnicy z dokładnością do kilkudziesięciu nanometrów. Praktyczne zastosowanie nanostruktury o geometrii hybrydowej zapalki zademonstrowano wykonując pomiar tłumienności pojedynczego srebrnego nanodrutu. Opracowano w tym celu technikę precyzyjnego modyfikowania długości nanodrutu w procesie ablacji laserowej. Wyznaczona na podstawie eksperymentu wartość tłumienności nanodrutu jest zgodna z dostępnymi danymi literaturowymi. Zaprezentowane zostały pokrótce również bardziej zaawansowane nanostruktury, stworzone na bazie hybrydowej zapalki, wskazujące nowe kierunki badań nad nielokalnymi procesami fotoluminescencyjnymi o potencjalne aplikacyjnym.

6. Bibliografia

- [1] M. Kokarneswaran *i in.*, „Discovery of carbon nanotubes in sixth century BC potteries from Keeladi, India”, *Scientific Reports*, t. 10, nr 1, s. 19786, lis. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-76720-z.
- [2] M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, i D. C. Meyer, „Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre”, *Nature*, t. 444, nr 7117, s. 286–286, lis. 2006, doi: 10.1038/444286a.
- [3] J. Pérez-Arantequi *i in.*, „Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Thin Metallic Film”, *Journal of the American Ceramic Society*, t. 84, s. 442–46, luty 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00674.x.
- [4] S. Padovani *i in.*, „Copper in glazes of Renaissance luster pottery: Nanoparticles, ions, and local environment”, *Journal of Applied Physics*, t. 93, nr 12, s. 10058–10063, cze. 2003, doi: 10.1063/1.1571965.
- [5] W. Kochmann *i in.*, „Nanowires in ancient Damascus steel”, *Journal of Alloys and Compounds*, t. 372, nr 1, s. L15–L19, cze. 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2003.10.005.
- [6] F. A. Khan, *Biotechnology Fundamentals*, 1. wyd. Boca Raton: CRC Press, 2020. [Online]. Dostępne na: <https://doi.org/10.1201/9781003024750>
- [7] J. Schneider, „Transistor-Level Layout of Integrated Circuits”. epubli GmbH.
- [8] A. C. Bliton i J. D. Lechleiter, „Optical Considerations at Ultraviolet Wavelengths in Confocal Microscopy”, w *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, J. B. Pawley, Red., Boston, MA: Springer US, 1995, s. 431–444. doi: 10.1007/978-1-4757-5348-6_27.
- [9] C. Sun, Y. Wang, H. Zhang, i J. Qian, „Near-infrared laser scanning confocal microscopy and its application in bioimaging”, *Optical and Quantum Electronics*, t. 50, nr 1, Art. nr 1, 2017, doi: 10.1007/s11082-017-1309-8.
- [10] H. C. Ishikawa-Ankerhold, R. Ankerhold, i G. P. C. Drummen, „Advanced Fluorescence Microscopy Techniques—FRAP, FLIP, FLAP, FRET and FLIM”, *Molecules*, t. 17, nr 4, Art. nr 4, 2012, doi: 10.3390/molecules17044047.
- [11] A. D. Elliott, „Confocal Microscopy: Principles and Modern Practices”, *Current Protocols in Cytometry*, t. 92, nr 1, Art. nr 1, 2020, doi: 10.1002/cpcy.68.
- [12] L. Novotny i B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2012. [Online]. Dostępne na: 10.1017/CBO9780511794193
- [13] E. Hecht, *Optyka*, 1. wyd. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2018.
- [14] L. Dai, I. Gregor, I. von der Hocht, T. Ruckstuhl, i J. Enderlein, „Measuring large numerical apertures by imaging the angular distribution of radiation of fluorescing molecules”, *Opt. Express*, t. 13, s. 9409–9414, 2005, doi: 10.1364/OPEX.13.009409.
- [15] R. Chance, A. Prock, i R. Silbey, *Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces*. w *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Inc, 1978.
- [16] W. Lukosz i R. E. Kunz, „Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. I. Total radiated power”, *J. Opt. Soc. Am.*, t. 67, s. 1607–1615, 1977, doi: 10.1364/JOSA.67.001607.
- [17] M. Pluta, *Mikroskopia optyczna*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1982.
- [18] M. A. Lieb, J. M. Zavislan, i L. Novotny, „Single-molecule orientations determined by direct emission pattern imaging”, *J. Opt. Soc. Am. B*, t. 21, s. 1210–1215, 2004, doi: 10.1364/JOSAB.21.001210.
- [19] A. Hartschuh, „Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy”, *Angewandte Chemie International Edition*, t. 47, nr 43, s. 8178–8191, paź. 2008, doi: 10.1002/anie.200801605.
- [20] N. Mauser, D. Piatkowski, T. Mancabelli, M. Nyk, S. Mackowski, i A. Hartschuh, „Tip Enhancement of Upconversion Photoluminescence from Rare Earth Ion Doped Nanocrystals”, *ACS Nano*, t. 9, nr 4, Art. nr 4, 2015, doi: 10.1021/nn504993e.
- [21] L. Tonks i I. Langmuir, „Oscillations in Ionized Gases”, *Phys. Rev.*, t. 33, nr 2, Art. nr 2, 1929, doi: 10.1103/PhysRev.33.195.

- [22] D. Pines i D. Bohm, „A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions”, *Phys. Rev.*, t. 85, nr 2, Art. nr 2, 1952, doi: 10.1103/PhysRev.85.338.
- [23] S. Raimes, „The theory of plasma oscillations in metals”, *Rep. Prog. Phys.*, t. 20, nr 1, Art. nr 1, 1957, doi: 10.1088/0034-4885/20/1/301.
- [24] E. L. Albuquerque i M. G. Cottam, „Chapter 1 - Basic Properties of Excitations in Solids”, w *Polaritons in Periodic and Quasiperiodic Structures*, E. L. Albuquerque i M. G. Cottam, Red., Amsterdam: Elsevier Science, 2004, s. 1–23. doi: 10.1016/B978-044451627-5/50001-8.
- [25] F. Wooten, „Chapter 3 - Absorption and Dispersion”, w *Optical Properties of Solids*, F. Wooten, Red., Academic Press, 1972. doi: 10.1016/B978-0-12-763450-0.50008-8.
- [26] G. Ruthemann, „Diskrete Energieverluste schneller Elektronen in Festkörpern”, *Naturwissenschaften*, t. 29, nr 42, s. 648–648, paź. 1941, doi: 10.1007/BF01485870.
- [27] L. Marton i L. B. Leder, „Energy Loss of Electrons in Passage Through Thin Films”, *Phys. Rev.*, t. 94, nr 1, Art. nr 1, 1954, doi: 10.1103/PhysRev.94.203.
- [28] R. H. Ritchie, „Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films”, *Phys. Rev.*, t. 106, nr 5, Art. nr 5, 1957, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.874>.
- [29] D. Pines, *Elementary Excitations In Solids*. New York: W.A. Benjamin, 1963.
- [30] T. Turbadar, „Complete Absorption of Light by Thin Metal Films”, *Proc. Phys. Soc.*, t. 73, nr 40, Art. nr 40, 1959, doi: 10.1088/0370-1328/73/1/307.
- [31] E. Kretschmann i H. Raether, „Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light”, *Zeitschrift für Naturforschung A*, t. 23, nr 12, Art. nr 12, 1968, doi: 10.1515/zna-1968-1247.
- [32] E. N. Economou, „Surface Plasmons in Thin Films”, *Phys. Rev.*, t. 182, nr 2, Art. nr 2, 1969, doi: 10.1103/PhysRev.182.539.
- [33] A. Otto, „Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection”, *Z. Physik*, t. 216, s. 398–410, 1968, doi: 10.1007/BF01391532.
- [34] A. Estroff i B. W. Smith, „Tuning Metamaterials for Applications at DUV Wavelengths”, *International Journal of Optics*, t. 2012, s. 603083, 2012, doi: 10.1155/2012/603083.
- [35] K. A. Willets i R. P. Van Duyne, „Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, t. 58, nr 1, Art. nr 1, 2007, doi: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607.
- [36] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, i G. C. Schatz, „The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment”, *J. Phys. Chem. B*, t. 107, nr 3, Art. nr 3, 2003, doi: 10.1021/jp026731y.
- [37] J. Zhang, L. Zhang, i W. Xu, „Surface plasmon polaritons: physics and applications”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, t. 45, nr 11, Art. nr 11, luty 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/11/113001.
- [38] M. Xia, P. Zhang, K. Qiao, Y. Bai, i Y.-H. Xie, „Coupling SPP with LSPR for Enhanced Field Confinement: A Simulation Study”, *J. Phys. Chem. C*, t. 120, nr 1, Art. nr 1, sty. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08847.
- [39] P. Mulvaney, „Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles”, *Langmuir*, t. 12, nr 3, Art. nr 3, 1996, doi: 10.1021/la9502711.
- [40] M. Rycenga i in., „Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications”, *Chem. Rev.*, t. 111, nr 6, Art. nr 6, 2011, doi: 10.1021/cr100275d.
- [41] E. Le Ru i P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*, 1. wyd. Elsevier Science, 2008.
- [42] H. Ditlbacher i in., „Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 95, nr 25, Art. nr 25, 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.257403.
- [43] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. w Springer Tracts in Modern Physics. Heidelberg: Springer Berlin, 2006.
- [44] T. Shegai i in., „Unidirectional Broadband Light Emission from Supported Plasmonic Nanowires”, *Nano Lett.*, t. 11, nr 2, Art. nr 2, 2011, doi: 10.1021/nl103834y.

- [45] M. Allione, V. V. Temnov, Y. Fedutik, U. Woggon, i M. V. Artemyev, „Surface Plasmon Mediated Interference Phenomena in Low-Q Silver Nanowire Cavities”, *Nano Lett.*, t. 8, nr 1, Art. nr 1, 2008, doi: 10.1021/nl071763o.
- [46] B. Wiley, Y. Sun, i Y. Xia, „Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties”, *Acc. Chem. Res.*, t. 40, nr 10, Art. nr 10, 2007, doi: 10.1021/ar7000974.
- [47] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, i Y. Xia, „Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone)”, *Chem. Mater.*, t. 14, nr 11, Art. nr 11, 2002, doi: 10.1021/cm020587b.
- [48] M. Olejnik, M. Twardowska, W. Zaleszczyk, i S. Mackowski, „Bioconjugation of Silver Nanowires with Photosynthetic Light-Harvesting Complexes”, *Acta Physica Polonica A*, t. 122, nr 2, Art. nr 2, 2012, doi: 10.12693/APhysPolA.122.357.
- [49] H. Mao i in., „Halide-Salt-Free Synthesis of Silver Nanowires with High Yield and Purity for Transparent Conductive Films”, *ACS Omega*, t. 8, nr 8, Art. nr 8, luty 2023, doi: 10.1021/acsomega.2c07164.
- [50] D. Piatkowski, N. Hartmann, T. Macabelli, M. Nyk, S. Mackowski, i A. Hartschuh, „Silver nanowires as receiving-radiating nanoantennas in plasmon-enhanced up-conversion processes”, *Nanoscale*, t. 7, nr 4, Art. nr 4, 2015, doi: 10.1039/C4NR05209A.
- [51] B. Abel, S. Coskun, M. Mohammed, R. Williams, H. E. Unalan, i K. Aslan, „Metal-Enhanced Fluorescence from Silver Nanowires with High Aspect Ratio on Glass Slides for Biosensing Applications”, *J. Phys. Chem. C*, t. 119, nr 1, Art. nr 1, sty. 2015, doi: 10.1021/jp509040f.
- [52] M. W. Knight, N. K. Grady, R. Bardhan, F. Hao, P. Nordlander, i N. J. Halas, „Nanoparticle-Mediated Coupling of Light into a Nanowire”, *Nano Lett.*, t. 7, nr 8, Art. nr 8, 2007, doi: 10.1021/nl071001t.
- [53] A. V. Akimov i in., „Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots”, *Nature*, t. 450, nr 7168, Art. nr 7168, 2007, doi: 10.1038/nature06230.
- [54] C.-H. Dong i in., „Coupling of light from an optical fiber taper into silver nanowires”, *Applied Physics Letters*, t. 95, nr 22, Art. nr 22, 2009, doi: 10.1063/1.3270530.
- [55] E. Verhagen, M. Spasenović, A. Polman, i L. (Kobus) Kuipers, „Nanowire Plasmon Excitation by Adiabatic Mode Transformation”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 102, nr 20, Art. nr 20, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.203904.
- [56] M. Song i in., „Selective excitation of surface plasmon modes propagating in Ag nanowires”, *Opt. Express*, t. 25, nr 8, Art. nr 8, 2017, doi: 10.1364/OE.25.009138.
- [57] P. Johns, G. Beane, K. Yu, i G. V. Hartland, „Dynamics of Surface Plasmon Polaritons in Metal Nanowires”, *J. Phys. Chem. C*, t. 121, nr 10, s. 5445–5459, mar. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b12748.
- [58] H. Yang, M. Qiu, i Q. Li, „Identification and control of multiple leaky plasmon modes in silver nanowires”, *Laser & Photonics Reviews*, t. 10, nr 2, Art. nr 2, 2016, doi: 10.1002/lpor.201500192.
- [59] Q. Li i M. Qiu, „Plasmonic wave propagation in silver nanowires: guiding modes or not?”, *Opt. Express*, t. 21, nr 7, Art. nr 7, 2013, doi: 10.1364/OE.21.008587.
- [60] Y. Ma, X. Li, H. Yu, L. Tong, Y. Gu, i Q. Gong, „Direct measurement of propagation losses in silver nanowires”, *Opt. Lett.*, t. 35, nr 8, Art. nr 8, 2010, doi: 10.1364/OL.35.001160.
- [61] H. Wei i H. Xu, „Nanowire-based plasmonic waveguides and devices for integrated nanophotonic circuits”, t. 1, nr 2, Art. nr 2, 2012, doi: 10.1515/nanoph-2012-0012.
- [62] B. Wild i in., „Propagation Lengths and Group Velocities of Plasmons in Chemically Synthesized Gold and Silver Nanowires”, *ACS Nano*, t. 6, nr 1, Art. nr 1, 2012, doi: 10.1021/nn203802e.
- [63] C. D. Geddes i J. R. Lakowicz, „Editorial: Metal-Enhanced Fluorescence”, *Journal of Fluorescence*, t. 12, nr 2, Art. nr 2, 2002, doi: 10.1023/A:1016875709579.
- [64] W. Deng, F. Xie, H. T. M. C. M. Baltar, i E. M. Goldys, „Metal-enhanced fluorescence in the life sciences: here, now and beyond”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, t. 15, nr 38, s. 15695–15708, 2013, doi: 10.1039/C3CP50206F.

- [65] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, 3. wyd. Oxford Science Publications, 2000.
- [66] P. Anger, P. Bharadwaj, i L. Novotny, „Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 96, nr 11, Art. nr 11, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.113002.
- [67] V. V. Mainz, „The rare earth elements”, w *Discovery of the Elements*, C. J. Giunta, V. V. Mainz, i G. S. Girolami, Red., Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-67910-1_14.
- [68] A. G. Ekeberg, „Fernere Untersuchungen der schwarzen Steinart von Ytterby, und der in derselben gefundenen eigenthiimlichen Erde”, *Crell's Ann.*, nr 32, Art. nr 32, 1799.
- [69] A. J. Ihde, *The Development of Modern Chemistry*. Dover Publications, 1984.
- [70] J. A. Marinsky, L. E. Glendenin, i C. D. Coryell, „The Chemical Identification of Radioisotopes of Neodymium and of Element 611”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 69, nr 11, Art. nr 11, lis. 1947, doi: 10.1021/ja01203a059.
- [71] J.-C. Bünzli, „Lanthanides”, New York: Springer, 2013.
- [72] I. McGill, „Rare Earth Elements”, w *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000. doi: 10.1002/14356007.a22_607.
- [73] B. Henderson i G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford Science Publications, 2006.
- [74] P. Pyykko, „Relativistic effects in structural chemistry”, *Chem. Rev.*, t. 88, nr 3, Art. nr 3, maj 1988, doi: 10.1021/cr00085a006.
- [75] W. Brzyska, *Lantanowce i aktynowce*, 2. wyd. w Współczesna chemia nieorganiczna. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1996.
- [76] V. B. Pawade, V. Chopra, i S. J. Dhoble, „Introduction to electronic spectroscopy of lanthanide, properties, and their applications”, w *Spectroscopy of Lanthanide Doped Oxide Materials*, S. J. Dhoble, V. B. Pawade, H. C. Swart, i V. Chopra, Red., Woodhead Publishing, 2020. doi: 10.1016/B978-0-08-102935-0.00001-0.
- [77] W. Kołos i J. Sadlej, *Atom i cząsteczka*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2007.
- [78] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Interscience Publishers, 1965.
- [79] G. S. Ofelt, „Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions”, *The Journal of Chemical Physics*, t. 37, nr 3, Art. nr 3, 2004, doi: 10.1063/1.1701366.
- [80] B. R. Judd, „Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions”, *Phys. Rev.*, t. 127, nr 3, Art. nr 3, 1962, doi: 10.1103/PhysRev.127.750.
- [81] M. H. V. Werts, „Making sense of Lanthanide Luminescence”, *Science Progress*, t. 88, nr 2, Art. nr 2, 2005, doi: 10.3184/003685005783238435.
- [82] H. M. Pask, A. C. Tropper, i D. C. Hanna, „A Pr³⁺-doped ZBLAN fibre upconversion laser pumped by an Yb³⁺-doped silica fibre laser”, *Optics Communications*, t. 134, nr 1, Art. nr 1, sty. 1997, doi: 10.1016/S0030-4018(96)00549-4.
- [83] R. J. Mears, L. Reekie, I. M. Jauncey, i D. N. Payne, „Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54µm”, *Electronics Letters*, t. 23, nr 19, s. 1026-1028(2), wrz. 1987.
- [84] X. Zhu i R. Jain, „Watt-level Er-doped and Er-Pr-codoped ZBLAN fiber amplifiers at the 2.7-2.8 µm wavelength range”, *Opt. Lett.*, t. 33, nr 14, s. 1578–1580, lip. 2008, doi: 10.1364/OL.33.001578.
- [85] A. García, M. Llusar, J. Calbo, M. A. Tena, i G. Monrós, „Low-toxicity red ceramic pigments for porcelainised stoneware from lanthanide–cerianite solid solutions”, *Green Chem.*, t. 3, nr 5, Art. nr 5, 2001, doi: 10.1039/B105830B.
- [86] G. Gheno, M. Bortoluzzi, R. Ganzerla, i F. Enrichi, „Inorganic pigments doped with tris(pyrazol-1-yl)borate lanthanide complexes: A photoluminescence study”, *Journal of Luminescence*, t. 145, s. 963–969, sty. 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.09.027.
- [87] H. E. Emam, H. N. Abdelhamid, i R. M. Abdelhameed, „Self-cleaned photoluminescent viscose fabric incorporated lanthanide-organic framework (Ln-MOF)”, *Dyes and Pigments*, t. 159, s. 491–498, grudz. 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2018.07.026.

- [88] J. Xiang i in., „Sustainable and invisible anti-counterfeiting inks based on waterborne polyurethane and upconversion nanoparticles for leather products”, *Journal of Leather Science and Engineering*, t. 3, nr 1, Art. nr 1, grudz. 2021, doi: 10.1186/s42825-021-00076-x.
- [89] S. Y. Marzouk i M. A. Azooz, „Optical Properties of CeO₂ Doped SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅ Glasses”, *Silicon*, t. 4, nr 3, Art. nr 3, lip. 2012, doi: 10.1007/s12633-012-9117-z.
- [90] S. B. Kolavekar i N. H. Ayachit, „Impact of Pr₂O₃ on the physical and optical properties of multi-component borate glasses”, *Materials Chemistry and Physics*, t. 257, s. 123796, sty. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123796.
- [91] R. S. Gedam i D. D. Ramteke, „Electrical and optical properties of lithium borate glasses doped with Nd₂O₃”, *Journal of Rare Earths*, t. 30, nr 8, Art. nr 8, sie. 2012, doi: 10.1016/S1002-0721(12)60130-6.
- [92] B. Wu i in., „Design and development of a lanthanide-labeled immunochromatographic strip for simultaneous detection of morphine, methamphetamine and ketamine in hair”, *Anal. Methods*, t. 15, nr 42, Art. nr 42, 2023, doi: 10.1039/D3AY01280H.
- [93] A. K. Hagan i T. Zuchner, „Lanthanide-based time-resolved luminescence immunoassays”, *Anal Bioanal Chem.*, t. 400, nr 9, Art. nr 9, 2011, doi: 10.1007/s00216-011-5047-7.
- [94] L. Wang, P. Nawrocki, L. G. Nielsen, L. Grenier, i T. J. Sørensen, „A europium(iii)-based nanooptode for bicarbonate sensing – a multicomponent approach to sensor materials”, *Chem. Commun.*, t. 58, nr 66, Art. nr 66, 2022, doi: 10.1039/D2CC02956A.
- [95] H. Shen i in., „Lanthanide coordination polymer-based biosensor for citrate detection in urine”, *Anal. Methods*, t. 11, nr 10, Art. nr 10, 2019, doi: 10.1039/C8AY02694G.
- [96] Y. Kumar, S. Pradhan, S. Pramanik, R. Bandyopadhyay, D. K. Das, i P. Pramanik, „Efficient electrochemical detection of guanine, uric acid and their mixture by composite of nanoparticles of lanthanides ortho-ferrite XFeO₃ (X = La, Gd, Pr, Dy, Sm, Ce and Tb)”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, t. 830–831, s. 95–105, grudz. 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.10.021.
- [97] K. Boonin, J. Kaewkhao, T. Ratana, i P. Limsuwan, „Preparation and Properties of Bi₂O₃-B₂O₃-Nd₂O₃ Glass System”, *Procedia Engineering*, t. 8, s. 207–211, sty. 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.03.038.
- [98] R. E. Krebs, *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*. Bloomsbury Academic, 2006.
- [99] P. Tiamduangtawan, E. Wimolmala, R. Meesat, i K. Saenboonruang, „Effects of Sm₂O₃ and Gd₂O₃ in poly (vinyl alcohol) hydrogels for potential use as self-healing thermal neutron shielding materials”, *Radiation Physics and Chemistry*, t. 172, s. 108818, lip. 2020, doi: 10.1016/j.radphyschem.2020.108818.
- [100] N. Bloembergen, „Solid State Infrared Quantum Counters”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 2, nr 3, Art. nr 3, 1959, doi: 10.1103/PhysRevLett.2.84.
- [101] M. R. Brown, H. Thomas, J. M. Williams, R. J. Woodward, i W. A. Shand, „Experiments on Er³⁺ in SrF₂. III. Coupled-Ion Effects”, *The Journal of Chemical Physics*, t. 51, nr 8, Art. nr 8, 2003, doi: 10.1063/1.1672514.
- [102] F. Auzel, „History of upconversion discovery and its evolution”, *Journal of Luminescence*, t. 223, s. 116900, lip. 2020, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116900.
- [103] J.-C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, i J. A. Capobianco, „Synthesis of Colloidal Upconverting NaYF₄ Nanocrystals Doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺, Yb³⁺ via Thermal Decomposition of Lanthanide Trifluoroacetate Precursors”, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 128, nr 23, s. 7444–7445, cze. 2006, doi: 10.1021/ja061848b.
- [104] Brar Satinder Kaur, Zhang Tian C., Verma Mausam, Surampalli Rao Y., i Tyagi Rajeshwar D., *Nanomaterials in the Environment*. American Society of Civil Engineers, 2015. doi: 10.1061/9780784414088.
- [105] X. Zhu, H. Zhang, i F. Zhang, „Ligand-Based Surface Engineering of Lanthanide Nanoparticles for Bioapplications”, *ACS Materials Lett.*, t. 4, nr 9, Art. nr 9, wrz. 2022, doi: 10.1021/acsmaterialslett.2c00528.

- [106] Y. Fan, L. Liu, i F. Zhang, „Exploiting lanthanide-doped upconversion nanoparticles with core/shell structures”, *Nano Today*, t. 25, s. 68–84, kwi. 2019, doi: 10.1016/j.nantod.2019.02.009.
- [107] J. Seaberg, H. Montazerian, M. N. Hossen, R. Bhattacharya, A. Khademhosseini, i P. Mukherjee, „Hybrid Nanosystems for Biomedical Applications”, *ACS Nano*, t. 15, nr 2, Art. nr 2, luty 2021, doi: 10.1021/acsnano.0c09382.
- [108] S. Mehta, A. Suresh, Y. Nayak, R. Narayan, i U. Y. Nayak, „Hybrid nanostructures: Versatile systems for biomedical applications”, *Coordination Chemistry Reviews*, t. 460, s. 214482, cze. 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214482.
- [109] A. V. Povolotskaya, A. V. Povolotskiy, i A. A. Manshina, „Hybrid nanostructures: synthesis, morphology and functional properties”, *Russian Chemical Reviews*, t. 84, nr 6, s. 579, cze. 2015, doi: 10.1070/RCR4487.
- [110] S. Fateixa, H. I. S. Nogueira, i T. Trindade, „Hybrid nanostructures for SERS: materials development and chemical detection”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, t. 17, nr 33, s. 21046–21071, 2015, doi: 10.1039/C5CP01032B.
- [111] P. Singh, S. Kachhap, P. Singh, i S. K. Singh, „Lanthanide-based hybrid nanostructures: Classification, synthesis, optical properties, and multifunctional applications”, *Coordination Chemistry Reviews*, t. 472, s. 214795, grudz. 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214795.
- [112] A. Pilch i in., „Shaping Luminescent Properties of Yb³⁺ and Ho³⁺ Co-Doped Upconverting Core–Shell β -NaYF₄ Nanoparticles by Dopant Distribution and Spacing”, *Small*, t. 13, nr 47, Art. nr 47, grudz. 2017, doi: 10.1002/smll.201701635.
- [113] R. D. Teo, J. Termini, i H. B. Gray, „Lanthanides: Applications in Cancer Diagnosis and Therapy”, *J. Med. Chem.*, t. 59, nr 13, s. 6012–6024, lip. 2016, doi: 10.1021/acs.jmedchem.5b01975.
- [114] Q. Fan, C. Sun, B. Hu, i Q. Wang, „Recent advances of lanthanide nanomaterials in Tumor NIR fluorescence detection and treatment”, *Materials Today Bio*, t. 20, s. 100646, cze. 2023, doi: 10.1016/j.mtbio.2023.100646.
- [115] V. Marturano i in., „Photo-triggered capsules based on lanthanide-doped upconverting nanoparticles for medical applications”, *Coordination Chemistry Reviews*, t. 398, s. 213013, lis. 2019, doi: 10.1016/j.ccr.2019.213013.
- [116] M. Bottrill, L. Kwok, i N. J. Long, „Lanthanides in magnetic resonance imaging”, *Chem. Soc. Rev.*, t. 35, nr 6, s. 557–571, 2006, doi: 10.1039/B516376P.
- [117] R. Hussain i in., *Coherent manipulation of a molecular Ln-based nuclear qubit coupled to an electron qubit*. 2019.
- [118] G. Aromí i O. Roubeau, „Chapter 309 - Lanthanide molecules for spin-based quantum technologies”, w *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, t. 56, J.-C. G. Bünzli i V. K. Pecharsky, Red., Elsevier, 2019, s. 1–54. doi: 10.1016/bs.hpcr.2019.07.002.
- [119] F. Luis i in., „Molecular Prototypes for Spin-Based CNOT and SWAP Quantum Gates”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 107, nr 11, s. 117203, wrz. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.117203.
- [120] M. Gao i in., „Lanthanides-based security inks with reversible luminescent switching and self-healing properties for advanced anti-counterfeiting”, *Journal of Molecular Liquids*, t. 350, s. 118559, mar. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.118559.
- [121] S. D. Melgaard, A. R. Albrecht, M. P. Hehlen, i M. Sheik-Bahae, „Solid-state optical refrigeration to sub-100 Kelvin regime”, *Scientific Reports*, t. 6, nr 1, s. 20380, luty 2016, doi: 10.1038/srep20380.
- [122] G. Félix i in., „New Family of Luminescent Tetranuclear Lanthanide-Based Gersmesquioxanes: Luminescence and Temperature Sensing”, *Organometallics*, t. 42, nr 18, s. 2613–2622, wrz. 2023, doi: 10.1021/acs.organomet.3c00009.
- [123] B. Monteiro i in., „Lanthanide-based complexes as efficient physiological temperature sensors”, *Materials Chemistry and Physics*, t. 277, s. 125424, luty 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125424.

- [124] J.-C. G. Bünzli, „Lanthanide-doped nanoscintillators”, *Light: Science & Applications*, t. 11, nr 1, s. 285, wrz. 2022, doi: 10.1038/s41377-022-00987-2.
- [125] H. Wei *i in.*, „Quantum Dot-Based Local Field Imaging Reveals Plasmon-Based Interferometric Logic in Silver Nanowire Networks”, *Nano Lett.*, t. 11, nr 2, Art. nr 2, 2011, doi: 10.1021/nl103228b.
- [126] N. Coca-López *i in.*, „Remote excitation and detection of surface-enhanced Raman scattering from graphene”, *Nanoscale*, t. 10, nr 22, s. 10498–10504, 2018, doi: 10.1039/C8NR02174K.
- [127] M. Stalder i M. Schadt, „Linearly polarized light with axial symmetry generated by liquid-crystal polarization converters”, *Opt. Lett.*, t. 21, nr 23, s. 1948–1950, grudz. 1996, doi: 10.1364/OL.21.001948.
- [128] G. Tessitore, G. A. Mandl, M. G. Brik, W. Park, i J. A. Capobianco, „Recent insights into upconverting nanoparticles: spectroscopy, modeling, and routes to improved luminescence”, *Nanoscale*, t. 11, nr 25, Art. nr 25, 2019, doi: 10.1039/C9NR02291K.
- [129] F. Auzel, „Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids”, *Chem. Rev.*, t. 104, nr 1, Art. nr 1, 2004, doi: 10.1021/cr020357g.
- [130] J. C. Goldschmidt i S. Fischer, „Upconversion for Photovoltaics – A Review of Materials, Devices and Concepts for Performance Enhancement”, *Advanced Optical Materials*, t. 3, nr 11, Art. nr 11, 2015, doi: 10.1002/adom.201500517.
- [131] A. Escudero *i in.*, „Rare earth based nanostructured materials: synthesis, functionalization, properties and bioimaging and biosensing applications”, t. 6, nr 5, Art. nr 5, 2017, doi: 10.1515/nanoph-2017-0007.
- [132] R. Kumar, M. Nyk, T. Y. Ohulchanskyy, C. A. Flask, i P. N. Prasad, „Combined Optical and MR Bioimaging Using Rare Earth Ion Doped NaYF₄ Nanocrystals”, *Advanced Functional Materials*, t. 19, nr 6, Art. nr 6, 2009, doi: 10.1002/adfm.200800765.
- [133] S. Wilhelm *i in.*, „Water dispersible upconverting nanoparticles: effects of surface modification on their luminescence and colloidal stability”, *Nanoscale*, t. 7, nr 4, Art. nr 4, 2015, doi: 10.1039/C4NR05954A.
- [134] G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, i X. Chen, „Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics”, *Chem. Rev.*, t. 114, nr 10, Art. nr 10, 2014, doi: 10.1021/cr400425h.
- [135] M. V. DaCosta, S. Doughan, Y. Han, i U. J. Krull, „Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: A review”, *Analytica Chimica Acta*, t. 832, s. 1–33, 2014, doi: 10.1016/j.aca.2014.04.030.
- [136] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, i C.-H. Yan, „Size- and Phase-Controlled Synthesis of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Nanocrystals from a Unique Delayed Nucleation Pathway Monitored with Upconversion Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, t. 111, nr 37, s. 13730–13739, wrz. 2007, doi: 10.1021/jp073919e.
- [137] M. Nyk, R. Kumar, T. Y. Ohulchanskyy, E. J. Bergey, i P. N. Prasad, „High Contrast in Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm³⁺ and Yb³⁺ Doped Fluoride Nanophosphors”, *Nano Lett.*, t. 8, nr 11, Art. nr 11, 2008, doi: 10.1021/nl802223f.
- [138] A. Prymaczek, M. Cwierzona, M. A. Antoniak, M. Nyk, S. Mackowski, i D. Piatkowski, „Silver nanowires as plasmonic compensators of luminescence quenching in single up-converting nanocrystals deposited on graphene”, *Scientific Reports*, t. 11, nr 1, s. 3557, luty 2021, doi: 10.1038/s41598-021-82699-y.
- [139] V. B. Pawade, S. J. Dhoble, R. L. Kohale, i H. C. Swart, *Phosphor Handbook*. w Electronic and Optical Materials. Woodhead Publishing, 2023.
- [140] F. Wang, J. Wang, i X. Liu, „Direct Evidence of a Surface Quenching Effect on Size-Dependent Luminescence of Upconversion Nanoparticles”, *Angewandte Chemie International Edition*, t. 49, nr 41, Art. nr 41, 2010, doi: 10.1002/anie.201003959.

- [141] C. Li i in., „Effect of PVA coating on the electric field intensity distribution and laser damage performance of fused silica optics surfaces”, *Opt. Express*, t. 26, nr 15, Art. nr 15, 2018, doi: 10.1364/OE.26.019707.
- [142] N. Hartmann, D. Piatkowski, R. Ciesielski, S. Mackowski, i A. Hartschuh, „Radiation Channels Close to a Plasmonic Nanowire Visualized by Back Focal Plane Imaging”, *ACS Nano*, t. 7, nr 11, s. 10257–10262, lis. 2013, doi: 10.1021/nn404611q.
- [143] Q. Li, S. Wang, Y. Chen, M. Yan, L. Tong, i M. Qiu, „Experimental Demonstration of Plasmon Propagation, Coupling, and Splitting in Silver Nanowire at 1550-nm Wavelength”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, t. 17, nr 4, s. 1107–1111, sie. 2011, doi: 10.1109/JSTQE.2010.2070061.
- [144] W. Wang, Q. Yang, F. Fan, H. Xu, i Z. L. Wang, „Light Propagation in Curved Silver Nanowire Plasmonic Waveguides”, *Nano Lett.*, t. 11, nr 4, s. 1603–1608, kwi. 2011, doi: 10.1021/nl104514m.

7. Dorobek naukowy

Publikacje naukowe

1. M. Ćwierzona, K. Sulowska, M. A. Antoniak, M. Żebrowski, M. Nyk, S. Maćkowski, D. Piątkowski, *Precise laser-cutting of single silver nanowires for direct measurement of SPPs propagation losses*, Applied Physics Letters, 2022, 120, 261108
2. M. Dudek, M. Szalkowski, M. Misiak, M. Ćwierzona, A. Skripka, Z. Korczak, D. Piątkowski, P. Woźniak, R. Lisiecki, P. Goldner, S. Maćkowski, E. M. Chan, P. J. Schuck, A. Bednarkiewicz, *Size-dependent photon avalanching in Tm³⁺ doped LiYF₄ nano, micro, and bulk crystals*, Advanced Optical Materials, 2022, 10, 2201052
3. A. Prymaczek, M. Cwierzona, M.A. Antoniak, M. Nyk, S. Maćkowski, D. Piątkowski, *Silver nanowires as plasmonic compensators of luminescence quenching in single up-converting nanocrystals deposited on graphene*, Scientific Reports, 2021, Volume: 11, Issue: 1, Pages: 1-8,
4. M.A. Antoniak, U. Bazylińska, D. Wawrzyńczyk, M. Ćwierzona, S. Maćkowski, D. Piątkowski, J. Kulbacka, M. Nyk, *Enhancing optical functionality by co loading NaYF₄: Yb, Er and CdSe QDs in a single core-shell nanocapsule*, Journal of Materials Chemistry C, 2020, Volume: 8, Issue: 42, Pages: 14796-14804
5. K. Sulowska, K. Wiwatowski, M. Ćwierzona, J. Niedziółka-Jönsson, S. Maćkowski, *Real-time fluorescence sensing of single photoactive proteins using silver nanowires*, Methods and Applications in Fluorescence, 2020, Volume: 8, Issue: 4, Pages: 1-7
6. A. Prymaczek, M. Ćwierzona, J. Grzelak, D. Kowalska, M. Nyk, S. Maćkowski, D. Piątkowski, *Remote activation and detection of up-converted luminescence via surface plasmon polaritons propagating in a silver nanowire*, Nanoscale, 2018, Volume: 10, Issue: 26, Pages: 12841-12847

Udział w konferencjach naukowych

1. 20th International Conference on Luminescence (ICL2023). Paryż, Francja, 2023
Referat, *Up-converting nanocrystals coupled to a single silver nanowire as a source of surface plasmon polaritons for direct measurement of propagation losses*
2. The 10th International Conference on Surface Plasmon Photonics (SPP10), Houston, USA, 2023
Plakat, *The new method of measuring SPPs propagation losses in a single silver nanowire*
3. Nanophotonics In Toruń, Toruń, Polska, 2022
Plakat, *A new method for measurement of surface plasmon polaritons propagation losses in a laser-cut single silver nanowire*

4. Laser-light and Interactions with Particles, Warszawa, Polska, 2022
Referat, *A new method for measurement of surface plasmon polaritons propagation losses in a laser-cut single silver nanowire*
5. The 7th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdańsk, Polska, 2022
Referat, *Up-converting nanocrystals coupled to a single silver nanowire as a source of surface plasmon polaritons for direct measurement of propagation losses*
6. Quantum Nanophotonics, Benasque, Hiszpania, 2020
Plakat, *Remote optical processes controlled by surface plasmon polaritons*
7. The 11th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Warszawa, Polska, 2020
Referat, *Up-conversion luminescence activated by surface plasmon polaritons*
8. PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference, Wrocław, Polska, 2020
Referat, *Polarization-dependent activation of nanocrystals through surface plasmon polaritons propagating in silver nanowires*
9. The 10th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Lizbona, Portugalia, 2019
Plakat, *Metal-enhanced up-conversion luminescence tuned by optically controlled orientation of dipoles*

Summary

The doctoral thesis was dedicated to the so-called nonlocal photoluminescence processes, in which the excitation of individual nanoemitters is achieved using surface plasmon polaritons propagating in a metallic nanoparticle. The experimental characterization of such processes required the construction of a highly sensitive confocal microscope of sensitivity sufficient for single nanoemitters detection. The experiment was realized using monocrystalline silver nanowires and rare-earths doped up-conversion nanocrystals.

In one of the initial experiments, the nanostructure consisting of silver nanowires covered with randomly positioned nanocrystals was used, and the influence of the nanowire-nanocrystal distance on the efficiency of the metal-enhanced up-conversion process was examined. For this purpose, a technique using a PVA layer (separator) to define the distance between these nano-objects was developed. This enabled, among other things, the finding of the optimal distance between the nanocrystals and nanowires, allowing for the activation of polaritons by excited nanocrystals.

A detailed examination of this phenomenon required the preparation of a unique nanostructure featuring a precise arrangement of nanoparticles. For this purpose, a new technique was developed for precisely depositing extremely small volumes of nanomaterials (fractions of attoliters) in the form of droplets directly onto the sample surface. This allowed for the preparation of a unique nanostructure called a hybrid matchstick, in which a small population of nanocrystals was precisely placed at one end of the nanowire.

For this nanostructure, remote photoluminescence activation and detection processes using plasmonic excitations propagating there and back in the nanowire were investigated. Moreover, the influence of the nanowire diameter and the laser field composition on the activation efficiency of such a process was described. It has been shown that in the presence of the nanowire, the laser field components interfere, leading to the intensification of interaction with the nanowire. A simple model describing the nanowire's modification of the laser field was also proposed.

Finally, the practical application of the nanostructure with hybrid matchstick geometry was demonstrated by measuring the attenuation of a single silver nanowire. For this purpose, a technique for precisely modifying the length of the nanowire using laser ablation was developed. Careful analysis of the light intensity transmitted through the gradually shortened nanowire allowed the nanowire propagation losses to be estimated.