



IChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Rozprawa doktorska realizowana w ramach Warszawskiej Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i BioMedycznych Warsaw-4-PhD w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk ul. Kasprzaka 44/52, 01-224, Warszawa, Polska.

Plazmonowe sprzężenie kropek kwantowych z nanodrutami srebra w układach o kontrolowanej geometrii

Maciej Biały

Rozprawa doktorska napisana pod kierunkiem:

Prof. dr hab. inż. Joanny Niedziółki-Jönsson

Instytut Chemii Fizycznej

Polskiej Akademii Nauk

oraz

Prof. dra hab. Sebastiana Maćkowskiego

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej,

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.589/25



10000000117866

Warszawa 2025



Instytut Chemii Fizycznej PAN
ul. Kasprzaka 44, 01-224 Warszawa
tel. (22) 832 32 00, fax (22) 832 32 01
e-mail: iohf@ichf.edu.pl

Plazmoneowe sprzężenie kropki kwantowych z nanodroptami srebra w układach o kontrolowanej geometrii

Marek Biały



B. 589/25

Pragnę podziękować wszystkim osobom, które wspierały mnie w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do mojej promotorki, prof. dr hab. inż. Joanny Niedziółki-Jönsson, za nieocenione wsparcie merytoryczne, cierpliwość oraz wyrozumiałość podczas naszej współpracy. Dziękuję również za umożliwienie mi rozpoczęcia studiów doktoranckich w zespole badawczym Nanoinżynierii powierzchni do chemo- i bioczuJNIKÓW.

Wyrazy szczególnej wdzięczności składam także mojemu promotorowi, prof. dr hab. Sebastianowi Maćkowskiemu, za pomoc w planowaniu eksperymentów, konstruktywne dyskusje oraz liczne wskazówki, które odegrały kluczową rolę w powstawaniu niniejszej rozprawy doktorskiej. Jego cenne uwagi i sugestie były nieocenione na każdym etapie realizacji doktoratu.

Dziękuję wszystkim obecnym i byłym członkom zespołu prof. dr hab. inż. Joanny Niedziółki-Jönsson oraz Katedry Nanofotoniki – w szczególności Michałowi, Dorocie, Ewie, Karolinie, Martynie, Kamilowi, Marcinowi oraz prof. dr hab. Andersowi Martinowi Jönsson-Niedziółce za wszelkie dyskusje i przyjazną atmosferę pracy.

Mojej Karolinie dziękuję za obecność, cierpliwość i wsparcie, które były dla mnie bezcenne w trakcie pracy nad rozprawą.

Moim przyjaciółom – Mariuszowi, Magdalenie, Marcie, Aleksandrowi, Rafałowi i Michałom – za wsparcie i nieustające próby zrozumienia moich naukowych rozważań.

Szczególne słowa wdzięczności kieruję do mojej rodziny za nieustające wsparcie i wiarę w moje możliwości przez cały okres trwania doktoratu.

Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów	8
Dorobek naukowy	10
Wstęp	11
1 Nanostrukturalne układy hybrydowe	14
1.1 Nanocząstki metaliczne	17
1.2 Nanodrut srebrowy	20
1.3 Kropki kwantowe	23
2 Efekt oddziaływania nanomateriałów w układach hybrydowych	26
2.1 Försterowski rezonansowy przekaz energii	26
2.2 Wpływ rezonansu plazmonowego na fluorescencję emiterów	28
3 Propagacja polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra	32
4 Geometryczna kontrola położenia układów hybrydowych	35
4.1 Chemiczna hydrofobizacja powierzchni szklanych	36
4.2 Przestrzenna organizacja nanodrutów	38
4.3 Przestrzenna organizacja pojedynczych nanodrutów	40
4.4 Przestrzenna organizacja emiterów	42
4.5 Konstruowanie układów hybrydowych	45
5 Inspiracje literaturowe	48
5.1 Lokalne osadzanie kropeł emitera z wykorzystaniem szklanych nanokapilar	48
5.2 Przestrzenna organizacja nanodrutów srebra za pomocą mikromanipulatora	49
5.3 Wyznaczanie współczynnika długości propagacji w nanodrutach srebra w układzie hybrydowym	50
5.4 Badanie oddziaływania w układzie hybrydowym nanodrut srebra – kropka kwantowa	52
6 Materiały i techniki eksperymentalne	54
6.1 Materiały	54
6.2 Synteza krótkich nanodrutów srebra	54
6.3 Synteza długich nanodrutów srebra	55
6.4 Właściwości kropek kwantowych CdTe	56
6.5 Hydrofobizacja szkiełka nakrywkowego	56
6.6 Pomiary kąta zwilżania szklanych powierzchni	57
6.7 Absorpcyjna spektroskopia UV/VIS	57
6.8 Spektroskopia fluorescencyjna	58
6.9 Przestrzenna organizacja nanomateriałów z wykorzystaniem precyzyjnego układu manipulującego i mikroskopii optycznej	58
6.10 Fluorescencyjna mikroskopia konfokalna i fluorescencyjna spektroskopia czasowo-rozdzielcza	60

7	Cele projektu doktorskiego.....	64
8	Synteza nanodrutów srebra metodą polyol.....	69
	8.1 Morfologia i właściwości optyczne nanodrutów srebra o długości kilkunastu mikrometrów	69
	8.2 Analiza morfologii i właściwości optycznych nanodrutów srebra o długości powyżej 100 μm	71
	8.3 Podsumowanie rozdziału	76
9	Przestrzenna organizacja nanodrutów srebra	77
	9.1 Przygotowanie szklanych mikroprętów.....	77
	9.2 Przestrzenna organizacja pojedynczych nanodrutów srebra	77
	9.3 Podsumowanie rozdziału	81
10	Przestrzenna organizacja i badanie właściwości optycznych kropek z kropek kwantowych.....	82
	10.1 Wpływ chemicznej modyfikacja szklanej powierzchni na rozkład kropek kwantowych w kropli	83
	10.2 Wpływ hydrofilowej powierzchni mikrokapilary na jakość osadzanych kropek z kropek kwantowych	86
	10.3 Wpływ silanizacji powierzchni szkiełka nakrywkowego na lokalne osadzanie kropek z kropek kwantowych.....	89
	10.4 Wpływ modyfikacji powierzchni i średnicy mikrokapilary na rozkład kropek kwantowych w kropli	90
	10.5 Badanie stabilności natężenia emisji kropek z kropek kwantowych.....	94
	10.6 Wpływ rozcieńczenia zawiesiny na jednorodność kropek oraz proces przesuwania ich po powierzchni.....	95
	10.7 Osadzanie kropek zawierających pojedyncze kropki kwantowe w wyznaczonych miejscach na podłożu	99
	10.8 Podsumowanie rozdziału	101
11	Zdalne wzbudzenie kropek z kropek kwantowych wykorzystując pojedynczy nanodrut srebra.....	103
	11.1 Ułożenie układu hybrydowego AgNW-QDs.....	105
	11.2 Badanie właściwości optycznych układu hybrydowego AgNW-QDs	106
	11.3 Podsumowanie rozdziału	108
12	Nieinwazyjny pomiar długości propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra	109
	12.1 Przygotowanie układu hybrydowego AgNW-QDs.....	109
	12.2 Badanie wytrzymałości mechanicznej przysuwanej do nanodrutu srebra kropli z kropek kwantowych.....	110
	12.3 Badanie zależności spektralnej propagacji polarytonu powierzchniowego w nanodrucie srebra z wykorzystaniem kropli z kropek kwantowych	112
	12.4 Zależność spektralna długości propagacji w nanodrucie srebra	114

12.5 Podsumowanie rozdziału	115
13 Propagacja energii pomiędzy nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych.....	116
13.1 Przestrzenna organizacja układu nanodrut srebra – kropla z kropek kwantowych – nanodrut srebra	116
13.2 Badanie propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra	118
13.3 Wpływ geometrii nanodrutów srebra na propagację energii w układach hybrydowych AgNW-QDs-AgNW.....	122
13.4 Dwukierunkowa propagacja energii pomiędzy nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych.....	125
13.5 Mechanizm propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra w układzie hybrydowym	127
13.6 Podsumowanie rozdziału	130
Podsumowanie rozprawy.....	131
Bibliografia.....	133
Streszczenie w języku angielskim	145

Wykaz stosowanych skrótów

Akronim	Termin anglojęzyczny	Termin polskojęzyczny
AgNP	<i>Silver nanoparticle</i>	Nanocząstka srebra
AgNW	<i>Silver nanowire</i>	Nanodrut srebra
APD	<i>Avalanche photodiode</i>	Fotodioda lawinowa
CMOS	<i>Complementary Metal–Oxide–Semiconductor</i>	Komplementarny układ scalony MOS
CNT	<i>Carbon Nanotube</i>	Nanorurka węglowa
DF	<i>Dark-Field Microscopy</i>	Mikroskopia ciemnego pola
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i>	Kwas deoksyrybonukleinowy
EMCCD	<i>Electron Multiplying Charge-Coupled Device</i>	Specjalny typ detektora z matrycą CCD, umożliwiający wzmocnienie sygnału fluorescencyjnego
FRET	<i>Förster Resonance Energy Transfer</i>	Försterowski rezonansowy transfer energii
GE	<i>Ethylene Glycol</i>	Glikol etylenowy
IR	<i>Infrared</i>	Podczerwień
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>	Tlenek indu cyny
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>	Dioda elektroluminescencyjna
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>	Zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>	Szkielet metalo-organiczny
NA	<i>Numeric aperture</i>	Apertura numeryczna
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i>	Organiczna dioda elektroluminescencyjna
OTMS	<i>Octadecyltrimethoxysilane</i>	Oktadecylotrimetoksyloksan
PDMS	<i>Polydimethylsiloxane</i>	Polidimetylosiloksan
PL	<i>Photoluminescence</i>	Fotoluminescencja
PVA	<i>Polyvinyl Alcohol</i>	Polioktanu winylu
PVP	<i>Polyvinylpyrrolidone</i>	Poli(winylopirolidon)
QD	<i>Quantum Dot</i>	Kropka kwantowa

QLED	<i>Quantum dot light-emitting diode</i>	Dioda elektroluminescencyjna z kropkami kwantowymi
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>	Skaningowy mikroskop elektronowy
SERS	<i>Surface-enhanced Raman Scattering</i>	Powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana
SPCM	<i>Single-Photon Counting Module</i>	Moduł zliczania pojedynczych fotonów
SPP	<i>Surface plasmon polariton</i>	Powierzchniowy polaryton plazmonowy
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i>	Rezonans plazmonów powierzchniowych
TCSPC	<i>Time-Correlated Single Photon Counting</i>	System zliczania pojedynczych fotonów skorelowanych czasowo
WF	<i>Widefield Microscopy</i>	Mikroskopia szerokopolowa

Dorobek naukowy

Publikacje, w których skład wchodzi wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej:

M. Biały, K. Sulowska, K. Wiwatowski, M. Ćwik, D. Buczyńska, W. Nogala, M. Jönsson-Niedziółka, D. Piątkowski, S. Maćkowski, J. Niedziółka-Jönsson „Optical Interfacing of Plasmonic Waveguides with Colloidal Quantum Dots” J. Phys. Chem. C (2025), 129, 2, 1260–1269

M. Biały, M. Jankowska, K. Sulowska, M. Szalkowski, J. Niedziółka-Jönsson, S. Maćkowski „Controlled encapsulation of colloidal semiconductor quantum dots in a microdroplet” Phys. Chem. Chem. Phys., (2024), 27, 346-354

Publikacje, których wyniki są związane z tematyką niniejszej rozprawy doktorskiej:

A. Jakimińska, K. Sulowska, M. Biały, M. Jankowska, K. Wiwatowski, W. Macyk, S. Maćkowski, J. Niedziółka-Jönsson „Remote Photocatalysis—The Photocatalytic Activity of TiO₂ Excited Via Surface Plasmon Polariton Propagation in a Single Silver Nanowire” J. Phys. Chem. C (2024), 128, 50, 21343–21348

Wstęp

Postępujący rozwój technologii kwantowych związany jest z powstawaniem coraz to nowszych układów złożonych ze sprzężonych nanomateriałów. Jedynym z takich układów są układy Majorany, w których wykorzystywane są pojedyncze kropki kwantowe precyzyjnie umieszczone na końcach nanodrutu. Ze względu na wzajemne oddziaływanie nanomateriałów, konstruowane układy powinny być przygotowywane w sposób powtarzalny i dokładny, aby efekt sprzężenia przełożył się na funkcjonalność danego układu. Układy, w których obserwowany jest efekt sprzężenia pomiędzy dwoma lub większą ilością nanomateriałów nazywamy układem hybrydowym. W związku z obserwowanym efektem oddziaływania pomiędzy nanomateriałami opracowano szereg technik przestrzennej organizacji układów hybrydowych o kontrolowanej geometrii. Niedawno firma Microsoft zaprezentowała układ hybrydowy Majorana 1, który ma być wykorzystywany do konstrukcji komputerów kwantowych, co podkreśla rosnące znaczenie precyzyjnej kontroli ułożenia nanomateriałów w skali nanometrycznej.

Projektowanie i badanie układów hybrydowych jest przykładem badań interdyscyplinarnych. W eksperymentach wykorzystuje się wiedzę z zakresu chemii (modyfikacja powierzchni), fizyki (badanie oddziaływania pomiędzy nanomateriałami), nanotechnologii (synteza nanomateriałów) oraz mechaniki (kontrola położenia nanomateriałów w układzie hybrydowym). Połączenie wspomnianych dziedzin pozwala na konstrukcję układów hybrydowych i badanie dotąd nieznanych oddziaływań pomiędzy wybranymi nanomateriałami.

Wynikiem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie innowacyjnej techniki budowy układów hybrydowych o kontrolowanej geometrii składających się z nanodrutów srebra oraz kropek kwantowych. Za pomocą tej techniki w pierwszej kolejności zbudowano układ hybrydowy składający się z pojedynczego, przesuwanego nanodrutu srebra i kropek z kropek kwantowych różnym stężeniu. Wykorzystując techniki mikroskopii fluorescencyjnej potwierdzono możliwość zdalnego wzbudzania różnie stężonych kropek z kropek kwantowych wykorzystując ten sam nanodrut srebra. Eksperyment ten wykazał również, że przesuwanie nanodrutu nie prowadzi do jego deformacji, ani uszkodzenia struktury. Kolejny układ hybrydowy składał się z długiego nanodrutu srebra oraz przesuwanej wzdłuż jego struktury kropli z kropkami kwantowymi. W trakcie eksperymentu za pomocą technik mikroskopii fluorescencyjnej zbadano długość propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrucie srebra w funkcji długości fali wzbudzenia. Konstrukcja układu hybrydowego pozwoliła na zbadanie długości propagacji polarytonów powierzchniowych bez konieczności osadzania

warstwy fluoroforu na metalicznej nanostrukturze. Precyzyjność i swoboda konstruowania układów hybrydowych pozwoliła na zbudowanie układu składającego się z dwóch odseparowanych na mikrometr nanodrutów srebra przysuniętych do tej samej kropli z kropek kwantowych. Ten układ hybrydowy stanowi pierwszą na świecie demonstrację transferu energii pomiędzy nanodrutami srebra na odległość powyżej jednego mikrometra, która została zarejestrowana za pomocą technik mikroskopii fluorescencyjnej.

Z punktu widzenia nanomateriałów wykorzystywanych do konstrukcji układów hybrydowych interesującym materiałem są nanodrutu srebra, które pod wpływem światła wykazują wzbudzenia plazmonowe. Jest to spowodowane średnicą nanodrutów srebra będącą w granicy 100 nm. Ponadto ich długość, będąca w granicach kilkudziesięciu mikrometrów, pozwala na obserwowanie ich za pomocą techniki mikroskopii optycznej. Zaletą nanodrutów srebra, poza możliwością transferu energii na odległości mierzone w mikrometrach, jest również ich wytrzymałość mechaniczna, która pozwalała na swobodne przesuwanie nanodrutów srebra po powierzchni. Drugim nanomateriałem wykorzystywanym do konstrukcji układów hybrydowych są kropki kwantowe. Zmieniając średnicę rdzenia kropki kwantowej, można modyfikować wielkość przerwy energetycznej, co wpływa na obserwowaną długość fali emisji podczas wzbudzenia QD. Dzięki temu możliwy jest wybór kropek kwantowych, których długość fali emisji będzie dopasowana do rezonansu plazmonowego nanodrutów srebra. Tak dobrane właściwości optyczne obu nanomateriałów sprzyjają efektywnemu sprzężeniu i transferowi energii w układach hybrydowych.

Głównym celem pracy było zbadanie plazmonowego sprzężenia układów hybrydowych o kontrolowanej geometrii składających się z kropek kwantowych i nanodrutów srebra z wykorzystaniem technik optycznych. Kluczowym aspektem w kontekście badania sprzężenia w tych układach była powtarzalność wzajemnego ułożenia nanodrutów srebra i kropek z kropek kwantowych w pożądanym konfiguracjach. W ramach rozprawy doktorskiej opracowano również technikę osadzania pojedynczych kropek kwantowych w wybranych miejscach na powierzchni.

Praca składa się z trzynastu rozdziałów i została podzielona na dwie główne części: część teoretyczną oraz wyniki własne. W rozdziałach od pierwszego do szóstego przedstawiono podstawy teoretyczne związane z syntezą i właściwościami wykorzystywanych nanomateriałów oraz przykłady metod wytwarzania układów hybrydowych. W rozdziale pierwszym przedstawiono przykładowe nanomateriały wykorzystywane do konstrukcji układów hybrydowych oraz opisano metody syntezy i właściwości optyczne nanostruktur metalicznych oraz kropek kwantowych. Rozdział drugi opisuje wpływ nanostruktury metalicznej na właściwości optyczne sprzężonego z nim emitera. W rozdziale trzecim

przedstawiono właściwości optyczne nanodrutów srebra pozwalające na transfer energii wzdłuż struktury nanomateriału. Kolejny, czwarty rozdział obrazuje przykładowe metody tworzenia układów o kontrolowanej geometrii z wykorzystaniem szerokiej gamy nanomateriałów. W piątym rozdziale opisano aktualny stan wiedzy związany z przestrzenną organizacją nanodrutów srebra oraz osadzania pojedynczych emiterów. Ponadto przedstawiono efekt sprzężenia pomiędzy kropką kwantową i nanodrutem srebra. W szóstym rozdziale opisano materiały i techniki eksperymentalne wykorzystywane w trakcie badania konstruowanych układów hybrydowych składających się z nanodrutów srebra i kropek kwantowych.

Druga część pracy przedstawia wyniki własne, które zostały opisane w pozostałych siedmiu rozdziałach. W rozdziale siódmym przedstawiono cel rozprawy doktorskiej. W rozdziale ósmym opisano syntezę nanodrutów srebra, które były wykorzystane w eksperymentach. Rozdział dziewiąty poświęcony jest metodzie wykorzystywanej do przestrzennej organizacji nanodrutów srebra. W rozdziale dziesiątym opisano technikę osadzania kropek z kropek kwantowych w wybranych miejscach na powierzchni. Ponadto przedstawiono wpływ rozcieńczenia koloidu na ilość osadzanych kropek kwantowych. W rozdziale jedenastym przedstawiono właściwości optyczne skonstruowanego układu hybrydowego składającego się z pojedynczego, przesuwanego w trakcie eksperymentu, nanodrutu srebra sprzężonego do wielu kropek z kropek kwantowych. W kolejnym rozdziale zaprezentowano innowacyjny sposób bezinwazyjnego pomiaru długości propagacji w wybranym nanodrucie srebra z wykorzystaniem kropli z kropek kwantowych w zależności od długości fali lasera wzbudzającego. Trzynasty rozdział opisuje transfer energii w układzie hybrydowym składającym się z dwóch odseparowanych nanodrutów srebra sprzężonych do tej samej kropli z kropek kwantowych. Ostatni rozdział rozprawy doktorskiej jest podsumowaniem przedstawionych wyników. Zaprezentowano w nim najważniejsze rezultaty, które wskazują na możliwość wykorzystania przedstawionych metod do konstruowania nowych układów hybrydowych o kontrolowanej geometrii.

Prace prowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej powstały w ramach projektów: „Przestrzenna organizacja nanodrutów metalicznych dla zaawansowanej fotoniki” (OPUS 11, Nr 2016/21/B/ST3/02276), „Zdalne kontrolowanie światłem aktywności barwników, białek i katalizatorów: obrazowanie, sensoryka i konwersja energii” (OPUS 14, Nr 2017/27/B/ST3/02457), „Aktywne optycznie sieci plazmonowe: transport energii w nanoskali” (Sonata Bis, Nr 2017/26/E/ST3/00209), „Ultradługie nanodruły metaliczne jako plazmonowe falowody – most pomiędzy nano- i makroświatem” (Sonata Bis, Nr 2016/22/E/ST5/00531).

1 Nanostrukturalne układy hybrydowe

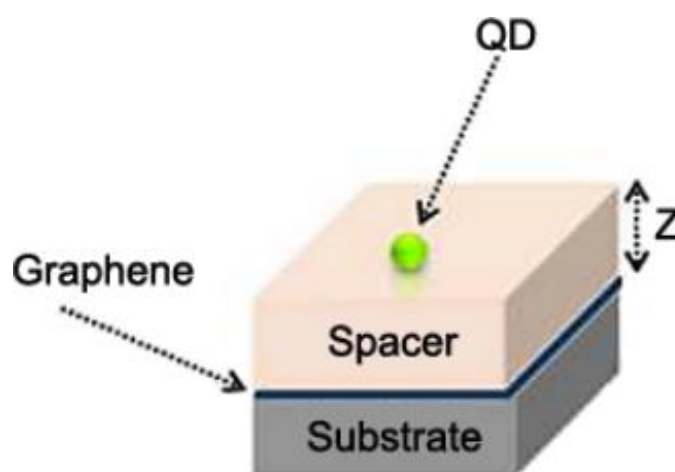
Nanotechnologia stanowi jeden z kluczowych kierunków rozwoju nauki, co zostało potwierdzone poprzez przyznanie Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki za odkrycie grafenu [1], konstrukcję wydajnych LEDów o niebieskiej barwie [2] oraz w dziedzinie chemii za odkrycie fulerenów [3] czy kropek kwantowych [4]. Nanomateriały charakteryzują się tym, że przynajmniej jeden z ich wymiarów (szerokość, długość lub wysokość) nie przekracza 100 nm. W zależności od liczby wymiarów przekraczających 100 nm wyróżniamy zero- (0D), jedno- (1D), dwu- (2D) i trójwymiarowe (3D) nanomateriały. Dla kropek kwantowych żaden z wymiarów nie przekracza 100 nm, przez co stanowią one klasę nanomateriałów zerowymiarowych [5]. Nanodruty stanowią materiały jednowymiarowe ze względu na to, że ich długość przekracza 100 nm [6]. W nanomateriałach dwuwymiarowych wyróżniamy np. grafen, w których długości i szerokości mogą przekraczać 100 nm, natomiast jego przyporządkowanie do grupy materiałów dwuwymiarowych wynika z grubości odpowiadającej pojedynczej warstwy atomowej [7]. Struktury porowate, takie jak MOFy, stanowią grupę nanomateriałów trójwymiarowych, w których wymiary długości, szerokości i wysokości przekraczają 100 nm [8]. Jednakże ze względu na wymiary porów mieszczących się w przedziale do 100 nm zaliczane są one do klasy nanomateriałów.

Wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów poszczególnych materiałów do wymiarów nanometrycznych następuje zmiana przerwy energetycznej pomiędzy pasmem walencyjnym i przewodnictwa. Zjawisko to umożliwia precyzyjne dostrajanie właściwości optycznych nanomateriałów, takich jak absorpcja i emisja światła, poprzez kontrolę ich rozmiaru [9]. Jednymi z takich nanomateriałów są kropki kwantowe [10]. W celu wzmocnienia lub osłabienia właściwości optycznych wybrane nanomateriały, zwane blokami budulcowymi, łączy się ze sobą tworząc układy hybrydowe [11], [12]. Układy takie składają się z dwóch lub większej ilości nanomateriałów wpływających na swoje właściwości optyczne, takie jak wzmocnienie fluorescencji w przypadku kryształów upkonwertujących znajdujących się w bliskim sąsiedztwie nanodrutów srebra [13].

W poniższym rozdziale zostaną przedstawione wybrane nanomateriały wykorzystywane do budowy układów hybrydowych. W układach składających się z dwóch nanomateriałów przedstawiono efekty wynikające z oddziaływania pomiędzy nimi. Ponadto opisano właściwości nanodrutów srebra oraz kropek kwantowych, które były wykorzystane do konstruowania układów hybrydowych opisanych w części wynikowej w tej rozprawie doktorskiej.

Jednym z nanomateriałów wykorzystywanych do budowy układów hybrydowych jest grafen. W celu otrzymania monowarstwy grafenu stosuje się metody osadzania z fazy gazowej

[14], wzrost epitaksjalny [15] czy szybkie wyżarzanie termiczne [16]. Ze względu na swoją budowę, grafen jest klasyfikowany jako materiał dwuwymiarowy, tworzący heksagonalną monowarstwę z atomów węgla o hybrydyzacji sp². Jego wysoka przewodność elektryczna sprawia, że znajduje on zastosowanie w elektronice [17]. Ze względu na absorpcję promieniowania w całym spektrum widzialnym, grafen może być sprzężony z większością emiterów. W układach hybrydowych, ze względu na swoją strukturę elektronową, grafen wykorzystywany jest do badań wygaszania poszczególnych fluoroforów [18]. Przykład układu hybrydowego, składającego się z pojedynczej kropki kwantowej i warstwy grafenu, został przedstawiony na rysunku 1 [19]. W badaniu tym sprawdzano efekt transferu energii pomiędzy emiterem, a warstwą grafenu w funkcji odległości między nanomateriałami.



Rysunek 1. Schemat dwuskładnikowego układu hybrydowego warstwa grafenu – pojedyncza kropka kwantowa [19]. Z – odległość pomiędzy kropką kwantową a warstwą grafenu.

Kolejnym często wykorzystywanym materiałem do budowy układów hybrydowych są nanorurki węglowe. Nanomateriały te syntezuje się przy użyciu różnorodnych technik, takich jak wyładowanie łukowe [20], ablacja laserowa [21] czy chemiczne osadzanie z fazy gazowej z ang. *chemical vapor deposition* [22]. Nanorurki węglowe stanowią materiał jednowymiarowy, który można podzielić na struktury jednościenne, dwuścienne i wielościenne. Ponadto wyróżniamy różne formy nanorurek węglowych, które w zależności od osi skręcenia warstwy grafenu, obejmują struktury krzesłowe, zygzakowate i chiralne [23]. W zależności od chiralności i średnicy, nanorurki węglowe mogą wykazywać właściwości metaliczne lub półprzewodnikowe, wynikające ze zmiennej przerwy energetycznej [24]. Dzięki ich właściwościom elektronowym, jednościenne nanorurki węglowe stanowią kluczowy element w układach optoelektronicznych i mogą być wykorzystane do konstrukcji fototranzystorów [25].

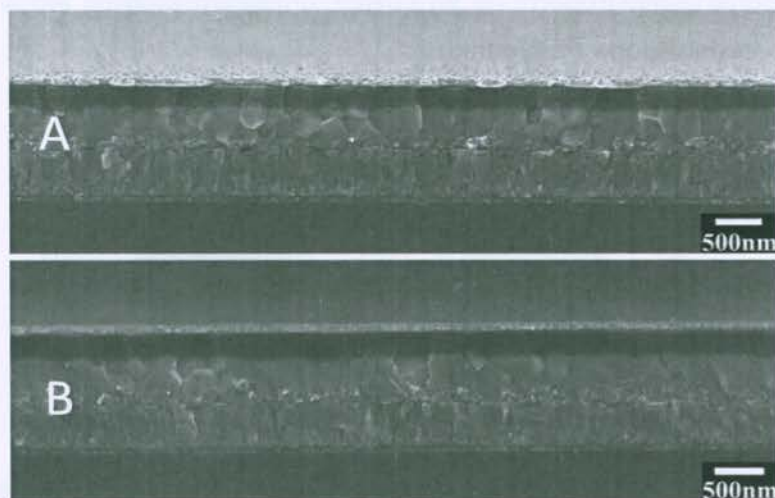
Kryształy upkonwertujące stanowią unikalną grupę emiterów, charakteryzującą się zjawiskiem upkonwersji. Efekt ten opiera się na sekwencyjnej absorpcji dwóch niskoenergetycznych fotonów oraz emisji fotonu o energii wyższej niż energia pojedynczego

zaabsorbowanego fotonu. W przypadku kryształów domieszkowanych lantanowcami zjawisko to zachodzi ze względu na długi czas życia fluorescencji (rzędu milisekund) w stanie wzbudzonym, wynikający z zabronionego przejścia pomiędzy stanami $4f - 4f$. Syntezę nanokryształów upkonwertujących prowadzi się przy użyciu metod takich jak: dysocjacja termiczna z wykorzystaniem prekursora metaloorganicznego [26], metoda dojrzewania Oswalda, w której większe kryształy o niższym stosunku powierzchni do objętości rosną kosztem mniejszych kryształów [27], oraz metoda hydrotermalna [28]. Mnogość technik syntezy pozwala na uzyskanie nanokryształów różniących się wielkością kryształitów, morfologią czy właściwościami optycznymi. Ze względu na absorpcję niskoenergetycznych fotonów z zakresu fal podczerwonych kryształy upkonwertujące znalazły zastosowanie między innymi, w medycynie do obrazowania komórek [29] oraz w fotochemoterapii [30], czy w układach hybrydowych, pełniąc rolę absorbera długości fal podczerwonych.

Kolejnym nanomateriałem wykorzystywanym w układach hybrydowych są nanocząstki półprzewodnikowe z dwutlenku tytanu (TiO_2). W celu syntezy tego nanomateriału stosuje się różne techniki takie jak: metoda zol-żel [31], metoda hydrotermalna [32], osadzanie z fazy gazowej [33] oraz metoda mikrofalowa [34]. Ze względu na swoją białą barwę, nanomateriały te znajdują zastosowanie w kremach i farbach. Optyczne właściwości TiO_2 , w tym absorpcja światła ultrafioletowego, umożliwiają proces fotokatalitycznego rozkładu wody [35]. Ponadto ta właściwość otwiera możliwość wykorzystania nanocząstek TiO_2 w dziedzinach takich jak fotokataliza czy sensoryka. W odpowiedzi na rosnące zapotrzebowanie na wodór jako czyste źródło energii, rozwijane są różnorodne układy hybrydowe zdolne do efektywnego rozkładu wody pod wpływem promieniowania świetlnego. Jednym z takich układów jest układ składający się z warstwy nanocząstek złota z nanocząstkami TiO_2 , na powierzchni którego podczas wzbudzenia światłem podczerwonym obserwowany jest proces fotoredukcji wody do wodoru [36].

Coraz większym zainteresowaniem cieszą się technologie fotowoltaiczne oparte na perowskitach stanowiących materiał fotoaktywny, ze względu na wysoki współczynnik absorpcji światła [37] oraz mikrometryczny zasięg dyfuzji ładunków [38]. Efektywność ogniw na bazie perowskitów wynosi 25%, a prace nad dalszym zwiększaniem ich efektywności są w toku [39]. Do wytworzenia perowskitów stosuje się techniki bottom-up, takie jak ścieranie prekursorów [40] metodę z ang. *hot-injection* [41] czy rekrytalizacja [42]. W celu zwiększenia efektywności ogniw słonecznych, tworzone są układy hybrydowe składające się z mieszaniny absorberów o różnej długości fal absorpcji pokrywających pełen zakres światła słonecznego. Jednym z takich układów jest warstwa składająca się z perowskitów zmieszanych z kropkami kwantowymi o szerokim widmie absorpcji [43]. W rezultacie zaobserwowano efekt synergii

między nanomateriałami w postaci poszerzenia widma absorpcji osadzonej warstwy. Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcie SEM warstwy perowskitów i kropek kwantowych.



Rysunek 2. Obraz SEM warstwy perowskitowej (A) oraz układu hybrydowego składającego się z mieszaniny perowskitów i kropek kwantowych (B) [43].

Ze względu na absorpcję promieniowania podczerwonego przez kropki kwantowe, nowe ogniwa słoneczne na bazie układu hybrydowego perowskitów i kropek kwantowych zdolne są absorbować energię spoza zakresu długości fal widzialnych, co dodatkowo zwiększa sprawność paneli słonecznych.

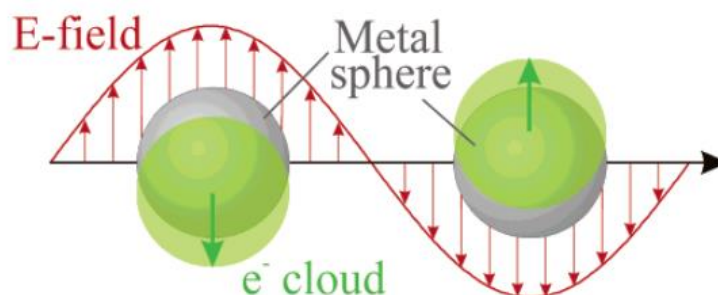
Układy hybrydowe dzięki obserwowanym efektom synergii, wynikającym z interakcji pomiędzy wykorzystywanymi nanomateriałami, odgrywają kluczową rolę w rozwoju nowoczesnych technologii. W kolejnej części rozdziału zostaną omówione nanodruły srebra oraz kropki kwantowe, które ze względu na morfologię i właściwości optyczne były wykorzystane do konstrukcji układów hybrydowych badanych w niniejszej rozprawie doktorskiej.

1.1 Nanocząstki metaliczne

Nanocząstki metaliczne stanowią jedną z grup nanostruktur metalicznych, które definiowane są jako struktury wykonane z metalu, w których przynajmniej jeden z wymiarów jest poniżej 100 nm. Nanomateriały te mogą być wykonane z szeregu metali takich jak: żelazo [44], kobalt [45], nikiel [46], miedź [47] oraz metali szlachetnych takich jak: złoto [48] czy srebro [49]. W zależności od liczby wymiarów poniżej 100 nm wyróżniamy struktury zerowymiarowe takie jak nanocząstki, jednowymiarowe w postaci nanodrutów oraz dwuwymiarowe w formie nanowarstwy metalicznej.

W zależności od kształtu, rozmiaru i materiału, z którego wykonana jest nanostruktura metaliczna, obserwujemy oddziaływanie metalu ze światłem w postaci zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego, z ang. *Localized Surface Plasmon Resonance*

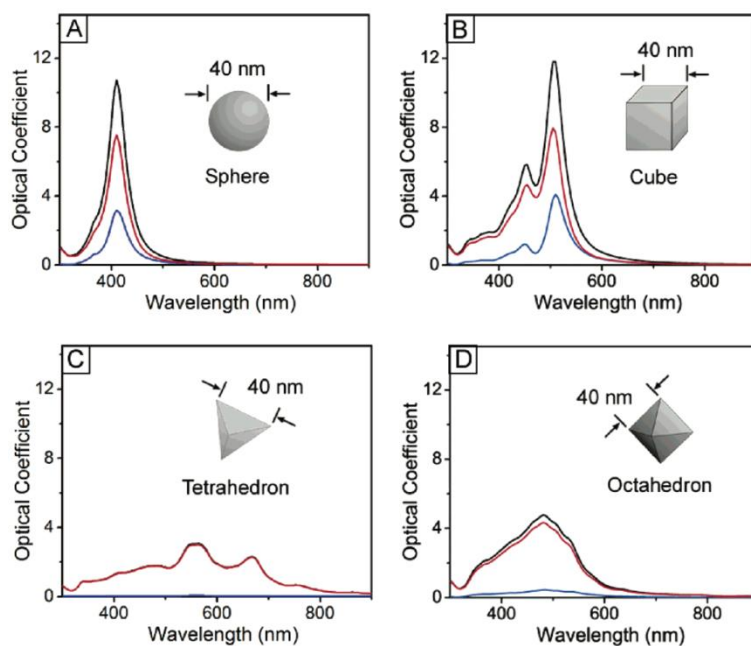
(LSPR). Zjawisko to występuje w momencie, gdy na nanocząstkę metaliczną pada fala elektromagnetyczna o długości fali zgodnej z pasmem rezonansu plazmonowego przez co następuje sprzężenie z elektronami na jej powierzchni i wprowadzenie ich w ruch oscylacyjny [50], co zostało przedstawione na rysunku 3.



Rysunek 3. Graficzna reprezentacja oscylacji elektronów w oświetlanej nanocząstce metalicznej [50].

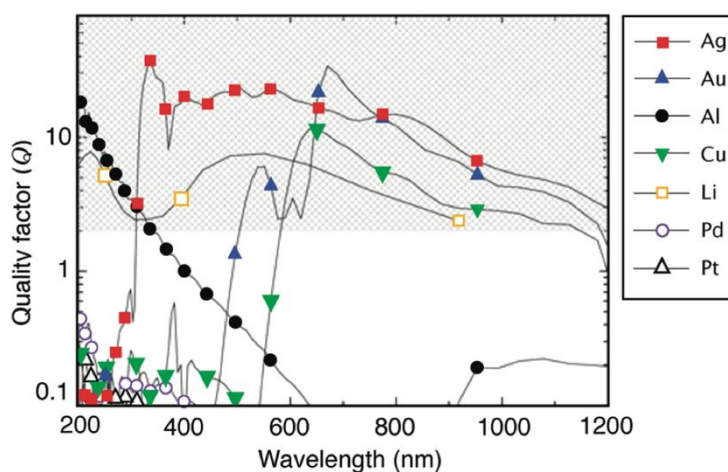
Oddziaływanie światła z nanocząstką metaliczną prowadzi do wytworzenia rzeczywistej, negatywnej oraz urojonej pozytywnej części stałej dielektrycznej. W trakcie tego procesu, z jednej strony nanocząstki gromadzą się elektrony, tworząc ładunek ujemny, podczas gdy z drugiej strony pozostają nieruchome jony dodatnie, co skutkuje powstaniem dipola elektrycznego. Taki układ prowadzi do znacznego wzmocnienia lokalnego pola elektrycznego wokół nanocząstki, co umożliwia wykorzystanie tych struktur jako optycznych nanoanten [51].

Efektywność oddziaływania pomiędzy światłem a nanostrukturami metalicznymi zależy od położenia pasm rezonansu plazmonowego zdefiniowanego przez kształt i materiał, z którego wytworzone są nanocząstki. W przypadku nanocząstek srebra wyróżniamy różne kształty takie jak: sferyczny [52], kubiczny [53], tetraedryczny [54] czy oktaedryczny [55]. Właściwości optyczne nanocząstek metalicznych przedstawiane są w postaci widm ekstynkcji, które stanowią sumę widm absorpcji i rozproszenia. Różnice kształtu i natężenia widm ekstynkcji poszczególnych nanocząstek metalicznych wynikają z różnic oddziaływania swobodnych elektronów ze światłem. Wpływ kształtu nanocząstek metalicznych na widmo ekstynkcji został przedstawiony na rysunku 4 [56].



Rysunek 4. Teoretyczne widma ekstynkcji nanocząstek metalicznych o różnej morfologii w postaci nanocząstki (A), sześcianu (B), tetraedronu (C), oktaedronu (D) [56].

Jednym z wykorzystywanych materiałów do syntezy nanostruktur metalicznych, jest srebro. Przewaga srebra względem innych metali wynika z zakresu oddziaływania ze światłem od światła ultrafioletowego (300 nm) do światła podczerwonego (1200 nm). Ponadto, spośród wykorzystanych metali srebro posiada jeden z najwyższych współczynników jakości, z ang. *quality factor* (Q), przekładający się na niższą tłumienność rezonansu plazmonowego (rysunek 5).



Rysunek 5. Współczynnik jakości nanostruktur metalicznych względem długości fali wzbudzenia [57].

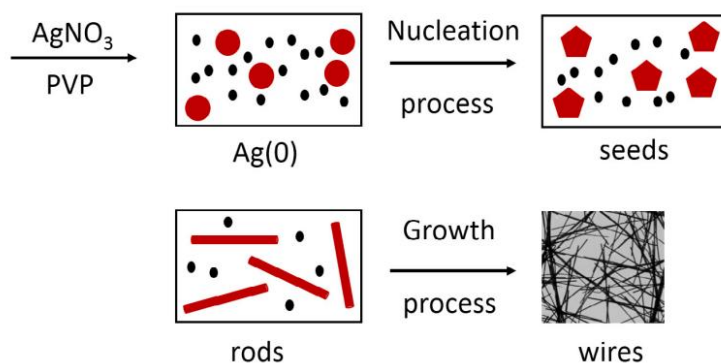
Kolejną przewagą nanostruktur metalicznych ze srebra jest szeroka gama metod otrzymywania, począwszy od syntez nanocząstek o różnej morfologii, aż do nanodrutów srebra (AgNWs) o wysokim współczynniku długości do średnicy [58].

1.2 Nanodrutu srebra

Nanodrutu srebra klasyfikowane są do materiałów 1D ze względu na strukturę przekraczającą 100 nm długości. Ze względu na średnicę w granicy 100 nm, tak jak w przypadku nanocząstek metalicznych, nanodrutu srebra oddziałują ze światłem. Podczas oświetlania nanodrutów srebra długościami fali w zakresie od światła widzialnego do podczerwieni, poza zjawiskiem zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego, obserwowane jest również zjawisko rezonansu plazmonów powierzchniowych, z ang. *Surface Plasmon Resonance (SPR)*. Oscylujące elektrony sprzężone z falą elektromagnetyczną propagują wzdłuż granicy metal – dielektryk i nazywane są polarytonami plazmonowymi. W odróżnieniu od zlokalizowanego wzbudzenia plazmonowego, oscylujące elektrony zdolne są przenosić energię na odległości sięgające kilkunastu mikrometrów [59]. Dokładny mechanizm propagacji energii w nanodrutach srebra zostanie opisany w dalszej części rozprawy.

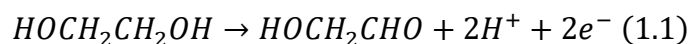
W literaturze można znaleźć wiele metod syntezy nanodrutów srebra. W zależności od użytej techniki i parametrów syntezy, uzyskane nanodrutu srebra mogą różnić się długością oraz średnicą. W przypadku metod fizycznych można wymienić metody takie jak: naparowywanie srebra na uprzednio przygotowaną matrycę uzyskaną na drodze procesu fotolitografii [60], fotoredukcja azotanu srebra z wykorzystaniem światła ultrafioletowego [61] czy ogrzewanie zawiesiny reakcyjnej z wykorzystaniem mikrofal [62]. Z racji niskiej skalowalności i wysokiego skomplikowania metod fizycznych, nanodrutu srebra są głównie syntezowane za pomocą metod chemicznych. Popularnymi metodami syntezy chemicznej są: metoda polyol [63], metoda hydrotermalna [64], synteza z wykorzystaniem matryc porowatych w formie silanów, membran czy związków kierujących wzrost struktury takich jak surfaktanty czy polimery [65]. W porównaniu do metod fizycznych, metody chemiczne charakteryzują się większą prostotą syntezy nanodrutów srebra. Jednakże mogą one wymagać sporych nakładów czasowych, tak jak w przypadku metody hydrotermalnej, w której synteza nanodrutów srebra może trwać 24 godziny. W przypadku metod z wykorzystaniem matryc, aby uzyskać materiał o żądanych wymiarach należy wykorzystać matryce o odpowiednich parametrach morfologicznych, a po wykształceniu nanodrutów srebra należy je usunąć, co może znacząco wpłynąć na jakość otrzymywanych nanodrutów srebra.

Spośród metod chemicznych ze względu na niski koszt syntezy, dużą skalowalność i prostotę, najpopularniejszą metodą syntezy nanodrutów srebra jest metoda polyol [63].



Rysunek 6. Schemat syntezy nanodrutów srebra metodą polyol [65].

Na rysunku 6 przedstawiono poszczególne etapy syntezy nanodrutów srebra metodą polyol. Jako rozpuszczalnika używa się glikolu etylenowego, który w podwyższonej temperaturze i obecności tlenu w roztworze przekształca się w aldehyd glikolowy, pełniąc dodatkowo funkcję związku redukującego (1.1).

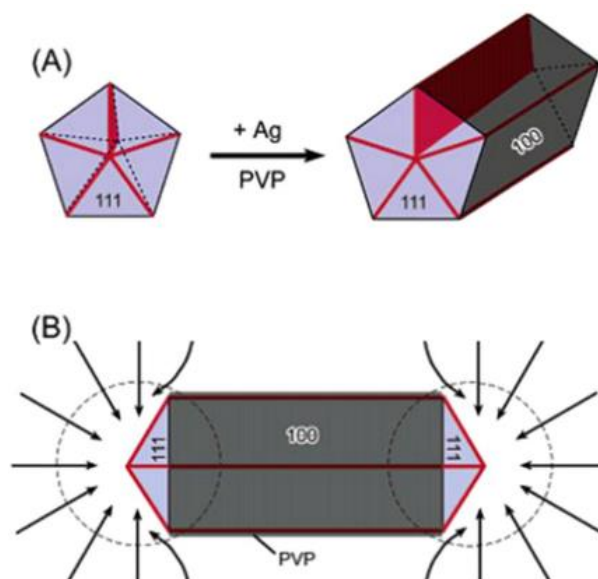


W wyniku dodania azotanu srebra do aldehydu następuje reakcja redukcji jonów srebra prowadząca do powstania zarodków srebra (1.2).



W trakcie syntezy dodaje się związki, które w sposób specyficzny przyłączają się do wybranych ścian krystalograficznych. Jednym z takich związków jest poliwinylpirolidon (PVP).

W pierwszym etapie syntezy wytwarzane są zarodki fazy krystalicznej. Odbywa się to poprzez dodanie do aldehydu glikolowego chlorku metalu, na przykład PtCl_2 , który jest prekursorem zarodków platyny. Następnie po dodaniu azotanu srebra na powierzchni wytworzonych zarodków następuje proces redukcji jonów srebra (1.2). W wyniku redukcji jonów srebra powstają zarodki w kształcie zbliżonych pentagonów. Ponadto obecne w zawiesinie kationy platyny wspierają wzrost nanostruktur poprzez redukcję atomowego tlenu, który osadza się na wzrastających ścianach krystalograficznych [66]. Aniony chlorkowe odpowiadają za stabilizację elektrostatyczną powstających zarodków.



Rysunek 7. Mechanizm wzrostu nanodrutów srebra o przekroju pentagonalnym [67].

Na ścianach krystalograficznych $[1,0,0]$ wzrastających pentagonalnych bliźniaczych zarodków srebra adsorbuje się poliwinylpirolidon, który umożliwia anizotropowy wzrost nanostruktury spowodowany redukcją jonów srebra na ścianie krystalograficznej $[1,1,1]$, co zostało przedstawione na rysunku 7. Proces ten prowadzi do powstania nanoprętów srebra, które podczas dalszej redukcji jonów srebra na powierzchni wydłużają się i przekształcają się w nanodruty. Różnica między nanorodami a nanodrutami leży w stosunku ich średnicy od długości z ang. *Aspect Ratio*, gdzie dla nanodrutów stosunek ten jest wyższy.

Na morfologię syntezowanych nanodrutów srebra istotny wpływ mają parametry takie jak temperatura reakcji czy prędkość dodawania roztworu azotanu srebra, modyfikujące wartość średnicy [68]. Dodatkowo wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej poliwinylpirolidonu wzrasta stosunek długości nanodrutu do jego średnicy, ze względu na większy kontakt PVP o wyższej masie cząsteczkowej z wybraną ścianą krystalograficzną zarodków srebra skutkujący zwiększeniem efektywności anizotropowego wzrostu nanodrutów srebra [69]. Długość otrzymywanych nanodrutów srebra istotnie zależy od rodzaju soli metalu dodawanej podczas syntezy. Wybrane kationy metali, ze względu na swój potencjał elektrochemiczny, wpływają na wzrost nanostruktur poprzez redukcję adsorbowanych atomów tlenu na powierzchni reakcyjnej, ograniczając tym samym procesy wytrawiania oksydacyjnego [70].

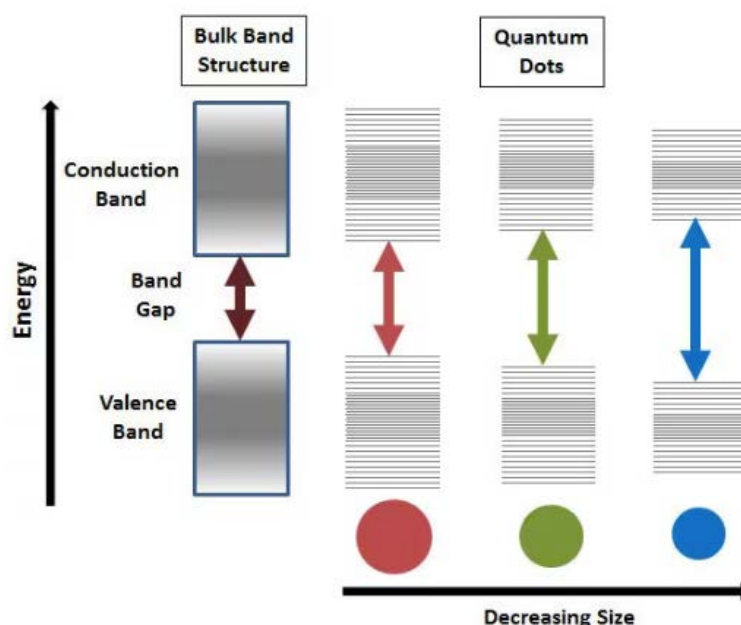
Ze względu na możliwość precyzyjnego dostosowania długości i średnicy, nanodruty srebra zostały wykorzystane jako kluczowy komponent w badanych układach hybrydowych. Ich unikalne właściwości optyczne, w tym zdolność do propagacji polarytonów powierzchniowych, umożliwiają efektywny transfer energii wzdłuż struktury nanodrutu.

Właściwości te zostały wykorzystane, w połączeniu z kropkami kwantowymi tworząc układy hybrydowe, które zostały skonstruowane i zbadane w niniejszej rozprawie doktorskiej.

1.3 Kropki kwantowe

Kropki kwantowe definiowane są jako nanometryczne kryształy półprzewodnikowe. Jedną z właściwości charakteryzujących półprzewodniki jest ich przerwa energetyczna oddzielająca pasmo walencyjne od pasma przewodnictwa, która wynika ze struktury danego materiału. Wartość przerwy energetycznej determinuje właściwości optyczne półprzewodników w kontekście długości fali absorpcji czy emisji. W przypadku półprzewodników objętościowych, z ang. *bulk* wartość przerwy energetycznej jest stała dla określonego składu materiału znajdującego się w danej temperaturze. Dla tego typu materiałów wartość przerwy energetycznej nie zależy od rozmiaru materiału.

W przypadku zmniejszania średnicy rdzenia półprzewodników do rozmiarów nanometrycznych wartość przerwy energetycznej zaczyna ulegać zmianie. Pierwszym przybliżeniem struktury elektronowej kropki kwantowej jest model cząstki w pudle potencjału. Dla kropki o średnicy R model ten przewiduje, że zmiana przerwy energetycznej jest odwrotnie proporcjonalna i wynosi $1/R^2$, implikując, że wraz ze wzrostem średnicy kropki kwantowej jej przerwa energetyczna maleje. Efekt ten nazywany jest kwantowym efektem rozmiaru i charakteryzują się nim półprzewodnikowe kropki kwantowe, co zostało przedstawione na schemacie na rysunku 8.



Rysunek 8. Schemat przedstawiający zmiany wielkości przerwy energetycznej w zależności od wielkości rdzenia półprzewodnika [71].

Struktura kropek kwantowych składa się głównie z półprzewodnikowego rdzenia, co klasyfikuje je jako struktura typu z ang. *core-type*. Dodatkowo możemy wyróżnić struktury typu z ang. *core-shell* charakteryzujące się dodatkową otoczką wykonaną z innego materiału. Właściwości optyczne kropek kwantowych zależne są od materiału, z którego składa się rdzeń jak i materiału, z którego wytworzona jest otoczka zewnętrzna przy kropkach typu z ang. *core-shell* [72].

Na powierzchni kropek kwantowych znajduje się organiczna otoczka, która przeciwdziała agregacji podczas syntezy nanomateriału oraz odpowiada za właściwości takie jak reaktywność chemiczna. Struktura samego ligandu pozwala na zdyspergowanie kropek kwantowych w rozpuszczalnikach polarnych oraz niepolarnych, co ma znaczenie w przypadku budowy układów hybrydowych. Wybrane ligandy znajdujące się na powierzchni kropek kwantowych mogą prowadzić do otrzymania nanomateriałów o niskim współczynniku fotowysielania [73] oraz wysokiej odporności chemicznej i termicznej [74]. Ze względu na swoje właściwości elektronowe i optyczne [5], kropki kwantowe znalazły zastosowanie w fotowoltaice [75], odzieży [76] czy matrycach QLED [77], [78].

Najpopularniejszymi materiałami, z których składa się rdzeń kropek kwantowych są CdTe [79] oraz CdSe [80] charakteryzujące się długością fali emisji w zakresie 400-700 nm. Innymi materiałami, z których zbudowane są kropki kwantowe są CuInSe [81], PbS [82] czy Ag₂S [83]. Wraz ze wzrostem zainteresowania tego typu materiałem powstały liczne ścieżki chemicznej syntezy kropek kwantowych, takie jak pionierska metoda syntezy z ang. *hot-injection organometallic synthesis* opublikowana przez Murray i inni polegająca na szybkim dodaniu prekursora kadmowego oraz selenowego do rozpuszczalnika organicznego (tlenek trioktylofosfiny) w podwyższonej temperaturze, który dodatkowo stanowił otoczkę organiczną powstających kropek kwantowych [84]. Innymi metodami są również: niskotemperaturowa (50 °C – 150 °C) synteza wykorzystująca metaloorganiczny prekursor dodawany bezpośrednio do rozpuszczalnika organicznego [85] czy metoda syntezy w środowisku wodnym [86]. W przypadku kropek kwantowych otrzymywanych w reaktorach przepływowych możemy wymienić metodę syntezy w mikroprzepływie, w której prekursory metaloorganiczne zostały rozpuszczone w rozpuszczalniku organicznym, a sama synteza prowadzona była w sposób ciągły w reaktorze o podwyższonej temperaturze [87]. W zależności od czasu przebywania substratów w reaktorze, powstawały kropki kwantowe różniące się średnicą rdzenia. Do innych metod syntezy kropek kwantowych zaliczamy: technikę reaktywnego strącania w warunkach wysokiej grawitacji [88] czy natrysk wysokotemperaturowy [89]. Niezależnie od wykorzystywanej metody, wynikiem syntezy są kropki kwantowe o zdefiniowanej morfologii przekładającej się na ich właściwości optyczne i stabilność.

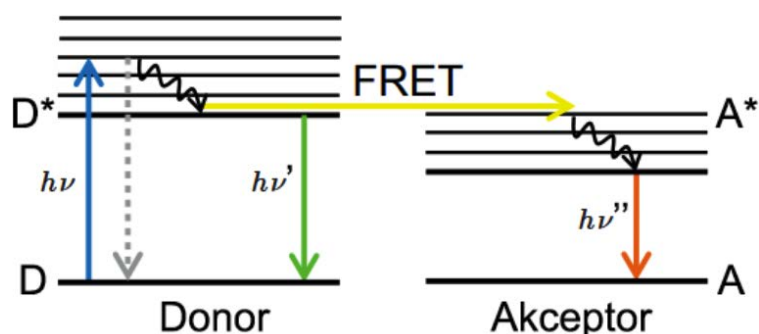
Kropki kwantowe ze względu na swoje właściwości optyczne oraz hydrofobowo-hydrofilowe zostały wykorzystane w badaniach przedstawionych w poniższej rozprawie doktorskiej. Ze względu na swoje właściwości hydrofilowe pozwalające na zdyspergowanie ich w wodzie, opracowano metodę kontrolowanego osadzania kropeł z kropek kwantowych na hydrofobowej powierzchni. Ze względu na szerokie widmo absorpcji i wąskie widmo emisji kadmowo-tellurowe kropki kwantowe zostały wykorzystane jako jeden z dwóch nanomateriałów w konstruowanych układach hybrydowych składających się z kropek kwantowych i nanodrutów srebra.

2 Efekt oddziaływania nanomateriałów w układach hybrydowych

Ideą układów hybrydowych składających się z nanostruktur metalicznych, materiałów węglowych, półprzewodników czy chromoforów jest uzyskanie efektu oddziaływania pomiędzy sprzężonymi materiałami. W poniższym rozdziale zostaną opisane mechanizmy oddziaływania w układach hybrydowych w formie Försterowskiego rezonansowego przekazu energii (FRET) oraz oddziaływania rezonansu plazmonowego na fluorescencję emiterów.

2.1 Försterowski rezonansowy przekaz energii

FRET jest procesem polegającym na bezpromienistym transferze energii pomiędzy dwoma chromoforami. Efektywny przekaz energii pomiędzy molekułami możliwy jest, gdy odległość między nimi jest w granicy kilku nanometrów. Zjawisko zachodzi pomiędzy parą molekuł, z których jedna z nich pełni funkcję donora natomiast druga akceptora. Mechanizm transferu energii pomiędzy molekułami jest następujący: donor w stanie podstawowym D absorbuje foton o energii $h\nu$, a następnie przechodzi w stan wzbudzony D^* . Następnie donor w stanie wzbudzonym może w sposób promienisty wyemitować foton o energii równej $h\nu'$. W innym wypadku, jeżeli zostaną spełnione odpowiednie warunki, takie jak odległość pomiędzy akceptorem i donorem w granicach 10 – 100 Å oraz przekrywanie się widma emisji donora z widmem absorpcji akceptora, może nastąpić bezpromienisty transfer energii do znajdującego się odpowiednio blisko akceptora. Na skutek oddziaływania dipol – dipol następuje wzbudzenie akceptora do stanu A^* . Wzbudzony akceptor A^* emituje foton o energii $h\nu''$ i powraca do stanu podstawowego A. W przypadku zjawiska FRET obserwuje się wzbudzenie donora, a następnie wygaszenie fluorescencji oraz skrócenie czasu życia fluorescencji wzbudzonego donora. Ponadto w układzie, gdzie występuje zjawisko FRET, podczas wzbudzenia molekuł za pomocą długości fali absorbowanej przez cząsteczkę donora, obserwuje się emisję pochodzącą od cząsteczki akceptora. Schemat procesu FRET został przedstawiony na rysunku 9.



Rysunek 9. Schemat bezpromienistego transferu energii pomiędzy dwoma molekułami (donor i akceptor) [90].

Wydajność procesu FRET określana jest wzorem (1.3) [91].

$$k_T(r) = \frac{Q_d \kappa^2}{\tau_D r^6} \left(\frac{9000(\ln 10)}{128\pi^5 n^4} \right) J(\lambda) \quad (1.3)$$

Q_d – wydajność kwantowa fluorescencji donora

τ_d – czas życia stanu wzbudzonego donora

r – odległość pomiędzy oddziaływującymi molekułami

n – współczynnik załamania światła dla ośrodka, w którym następuje proces

κ - wzajemna orientacja momentów dipolowych donora i akceptora w przestrzeni

$J(\lambda)$ – całka przekrycia

Całka przekrycia odnosi się do pola pomiędzy widmem emisji donora i absorpcji akceptora. Im jest ona większa tym większa jest wydajność procesu FRET pomiędzy molekułami [90].

Kolejnym istotnym parametrem w procesie FRET jest odległość pomiędzy oddziaływującymi molekułami ze względu na silną zależność transferu od odległości (r^{-6}). Im niższa odległość pomiędzy molekułami tym wydajność procesu jest wyższa. Wyróżnia się odległość r_0 , dla której wydajność procesu wynosi 50%. Jest ona określana mianem promienia Förstera.

Trzecim czynnikiem wpływającym na wydajność procesu FRET jest orientacja przestrzenna molekuł określana parametrem κ . Efektywność procesu FRET jest proporcjonalna do κ^2 . Wartość Kappa zawiera się w przedziale od 0 do 4, gdzie 0 oznacza orientację ortogonalną dipoli, uniemożliwiającą przekaz energii, natomiast wartość 4 odpowiada idealnemu ułożeniu dipoli w linii prostej. W momencie, gdy momenty dipolowe donora i akceptora są równoległe względem siebie efektywność procesu FRET jest najwyższa.

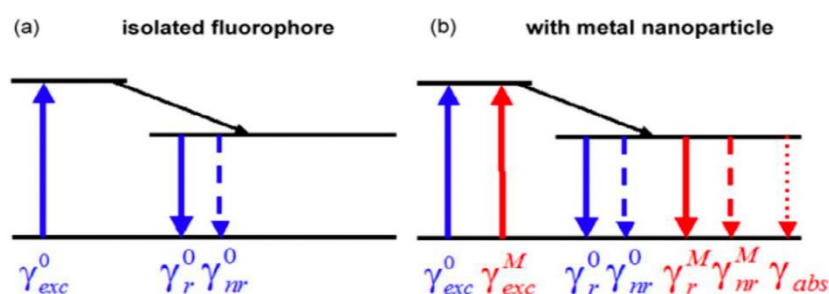
Proces FRET obserwowany jest dla układów hybrydowych takich jak: para fluoroforów na przykład kryształu upkonwertującego pełniącego funkcję donora i kropki kwantowej pełniącej funkcję akceptora [92] lub w układach z wykorzystaniem fluoroforu osadzonego na warstwie grafenu [93] lub sprzężonego z nanocząstką złota [94].

W ramach poniższej rozprawy doktorskiej przeprowadzono badania układów hybrydowych składających się z nanodrutów srebra i kropek kwantowych, gdzie istotny był wybór emitera o właściwościach optycznych pozwalających na maksymalizację przekazu energii pomiędzy wzbudzonym nanodrutem srebra, a sprzężonym emitерem. Ze względu na szerokie widmo absorpcji i wąskie widmo emisji, do badań wykorzystano kropki kwantowe, w których obserwowano proces HOMO-FRET pomiędzy samymi kropkami kwantowymi. Ponadto, ze względu na silną zależność wydajności przekazu energii od odległości pomiędzy donorem a akceptorem energii, opracowano precyzyjną technikę osadzania kropek kwantowych w okolicy nanodrutów srebra minimalizującą straty energii podczas procesu FRET.

2.2 Wpływ rezonansu plazmonowego na fluorescencję emitерów

W przypadku układów hybrydowych składających się z emitera znajdującego się w odległości od 5 nm do 90 nm [95] od nanostruktury metalicznej obserwuje się efekt sprzężenia fluoroforu z plazmonami powierzchniowymi. Gdy fluorofor znajduje się w bliskiej odległości od powierzchni metalu, poniżej 5 nm, dochodzi do efektywnego wygaszenia fluorescencji. Zjawisko to wynika z niepromienistego transferu energii z fluoroforu do metalu, co prowadzi do tłumienia emisji światła. W przypadku większych odległości, obserwuje się zjawisko wzmocnienia fluorescencji. Jest to spowodowane sprzężeniem fluoroforu z lokalnym polem elektromagnetycznym generowanym przez nanocząstkę metaliczną, szczególnie gdy długość fali oświetlenia odpowiada rezonansowi plazmonowemu metalu. To sprzężenie prowadzi do zwiększenia efektywności wzbudzenia fluoroforu oraz jego emisji.

Na rysunku 10 przedstawiono uproszczony diagram Jabłońskiego dla odizolowanego fluoroforu (a) oraz dla fluoroforu sprzężonego z nanocząstką metaliczną (b) [96].



Rysunek 10. Uproszczony diagram Jabłońskiego przedstawiający procesy w (a) izolowanym fluoroforze oraz (b) fluoroforze umieszczonym w pobliżu nanocząstki metalicznej [96].

W przypadku odizolowanego fluoroforu (rysunek 10a) wyróżniamy proces wzbudzenia (γ_{exc}), w którym elektron przechodzi ze stanu podstawowego, do stanu wzbudzonego. Następnie podczas powrotu elektronu ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego

obserwowany jest proces promienisty, w którym następuje emisja fotonu, opisanego szybkością γ_r lub występuje proces bezpromienisty, w którym powrót do stanu podstawowego następuje poprzez oddziaływanie z otoczeniem najczęściej w formie zderzeń z innymi atomami lub cząsteczkami, opisanego szybkością γ_{nr} . Dla odizolowanego fluoroforu można wyznaczyć parametry takie jak wydajność kwantowa (Q_0) (1.4) czy czas życia stanu wzbudzonego (τ_0) (1.5) [97]:

$$Q_0 = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr}} \quad (1.4)$$

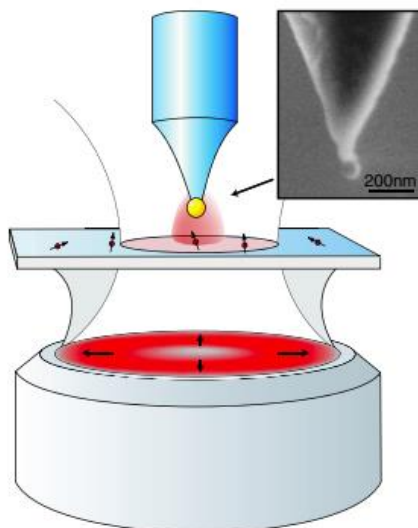
$$\tau_0 = \frac{1}{\gamma_r + \gamma_{nr}} \quad (1.5)$$

W przypadku fluoroforu znajdującego się w odległości od 5 do 20 nm od nanocząstki metalicznej (rysunek 10b), występuje efekt wzmocnienia absorpcji fluoroforu, opisanego szybkością wzbudzenia (γ_{exc}^M). Ponadto może również nastąpić wzmocnienie zjawisk związanych z dyssypacją energii, opisanych szybkością radiacyjną (γ_r^M) i szybkością nieradiacyjną (γ_{nr}^M). W momencie sprzężenia fluoroforu z nanocząstką metaliczną występuje efekt plazmonowego wzmocnienia fluorescencji z ang. *Metal-Enhanced Fluorescence* [98]. Efekt ten wynika z rezonansu plazmonowego, który zwiększa lokalną gęstość stanów optycznych wokół fluoroforu, co prowadzi do skrócenia czasu życia stanu wzbudzonego i zwiększenia wydajności emisji. Ponadto, gdy odległość pomiędzy nanocząstką metaliczną a fluoroforem wynosi mniej niż 5 nm, pojawia się nieradiacyjny kanał przekazywania energii do metalicznej nanostruktury, opisany szybkością γ_{abs} . Proces ten prowadzi do wygaszenia fluorescencji emitera i rozgrzania struktury metalicznej. Dla fluoroforu oddziałującego z nanostrukturą metaliczną parametry wydajności kwantowej (Q_m) (1.6) oraz czasu życia stanu wzbudzonego (τ_m) (1.7) przyjmują postać:

$$Q_m = \frac{\gamma_r + \gamma_r^M}{\gamma_r + \gamma_r^M + \gamma_{nr} + \gamma_{nr}^M + \gamma_{abs}} \quad (1.6)$$

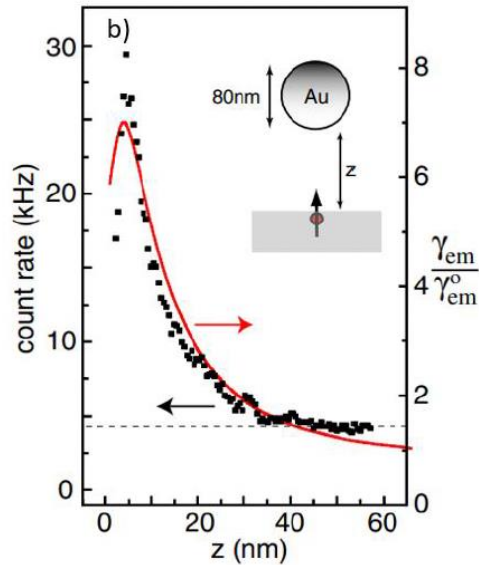
$$\tau_m = \frac{1}{\gamma_r + \gamma_r^M + \gamma_{nr} + \gamma_{nr}^M + \gamma_{abs}} \quad (1.7)$$

Oddziaływania pomiędzy emiterym a nanostrukturą metaliczną zależą od odległości między nimi, właściwości optycznych emitera, kształtu i wielkości nanocząstki metalicznej, położenia widma emisji emitera względem widma ekstynkcji nanostruktury metalicznej lub widma absorpcji względem pasmem rezonansu plazmonowego. Zależności te zostały udowodnione w doświadczeniu, w którym autorzy porównali obliczenia teoretyczne z wynikami eksperymentalnymi zmiany natężenia fluorescencji pojedynczej molekuly błękitu nilu w funkcji odległości od wzbudzonej laserem pojedynczej nanocząstki złota. W części eksperymentalnej na szkiełku nakrywkowym autorzy osadzili pojedyncze molekuly błękitu nilu w warstwie polimeru. Następnie do końca światłowodu przyczepili pojedynczą nanocząstkę złota, którą oświetlali w trakcie zbliżania i oddalania się od pojedynczej molekuly błękitu nilu. W trakcie eksperymentu za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej, rejestrowali mapę natężenia fluorescencji błękitu nilu w zależności od odległości pomiędzy emiterym a nanocząstką złota. Schemat eksperymentu przedstawiono na rysunku 11 [99].



Rysunek 11. Schemat układu eksperymentalnego z nanocząstką złota przyczepioną do końca światłowodu, znajdującej się nad pojedynczą molekulą błękitu nilu [99].

Na rysunku 12 przedstawiono wykres natężenia fluorescencji w funkcji odległości nanocząstki złota od warstwy błękitu nilu [99]. Czerwoną linią przedstawiono teoretyczną wartość natężenia fluorescencji błękitu nilu, natomiast punkty odpowiadały wynikom otrzymanym w trakcie eksperymentu. Maksymalna wartość natężenia fluorescencji emitera była obserwowana, gdy odległość pomiędzy nanocząstką, a fluoroforem wynosiła około 5 nm. Poniżej tej wartości autorzy obserwowali spadek natężenia emisji błękitu nilu, co odpowiadało pojawieniu się dodatkowego kanału bezpromienistej dyssypacji energii. Powyżej wartości odległości 40 nm, autorzy nie obserwowali wzmocnienia fluorescencji emitera.



Rysunek 12. Wykres natężenia fluorescencji emitera w zależności od odległości nanocząstki metalicznej. Czerwona linia odpowiada wartościom teoretycznym natężenia fluorescencji w funkcji odległości wzbudzonej laserem nanocząstki złota względem emitera, natomiast punkty reprezentują wyniki eksperymentu [99].

Ze względu na możliwość sprzężenia nanostruktur metalicznych z fluoroforami, w niniejszej rozprawie doktorskiej skoncentrowano się na badaniu układów hybrydowych złożonych z nanodrutów srebra i kropek kwantowych. Biorąc pod uwagę kluczowy aspekt jakim jest odległość pomiędzy nanomateriałami opracowano technikę umożliwiającą precyzyjną kontrolę odległości pomiędzy QDs a AgNWs. Pozwoliło to na przeprowadzenie eksperymentu bezinwazyjnego wyznaczenia współczynnika długości propagacji w wybranym nanodrucie srebra. Dodatkowo przekaz energii pomiędzy kropkami kwantowymi o różnych średnicach pozwolił na zaobserwowanie transferu energii pomiędzy odseparowanymi nanodrutami srebra w układzie AgNW–QDs–AgNW.

3 Propagacja polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra

Polarytony powierzchniowe w nanomateriałach metalicznych powstają w wyniku sprzężenia fal elektromagnetycznych z kolektywnymi oscylacjami elektronów na powierzchni metali. W zależności od rozmiaru i kształtu nanostruktury metalicznej wyróżnia się dwa główne typy wzbudzeń. Pierwszym z nich to zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy, który występuje w nanocząstkach metalicznych o rozmiarach znacznie mniejszych od długości fali padającej. Drugim typem wzbudzenia są powierzchniowe polarytony plazmonowe z ang. *Surface Plasmon Polaritons* (SPP). Zjawisko to pojawia się w nanostrukturach, gdzie przynajmniej jeden z wymiarów jest porównywalny lub większy od długości fali padającego światła. SPP to fale elektromagnetyczne sprzężone z oscylacjami elektronów, które propagują wzdłuż interfejsu metal – dielektryk [100]. Ponadto, aby doszło do wzbudzenia polarytonów powierzchniowych, muszą zostać spełnione warunki dopasowania energii i pędu padającego fotonu z wektorem falowym polarytonu powierzchniowego propagującego wzdłuż granicy metal - dielektryk. W praktyce zjawisko to jest obserwowane, gdy następuje absorpcja fotonu przez wydłużoną strukturę metaliczną, taką jak nanodrut oraz występuje dopasowanie wektora falowego światła padającego z wektorem falowym fali powierzchniowej oscylacji swobodnych elektronów metalu.

Ze względu na własności propagacyjne, polarytony plazmonowe mogą przenosić energię na odległości sięgające rzędu kilkudziesięciu mikrometrów [101]. W celu obliczenia współczynnika propagacji stosuje się następujący wzór (1.8):

$$I(x) = I_0 \times e^{\frac{-x}{L_{SPP}}} \quad (1.8)$$

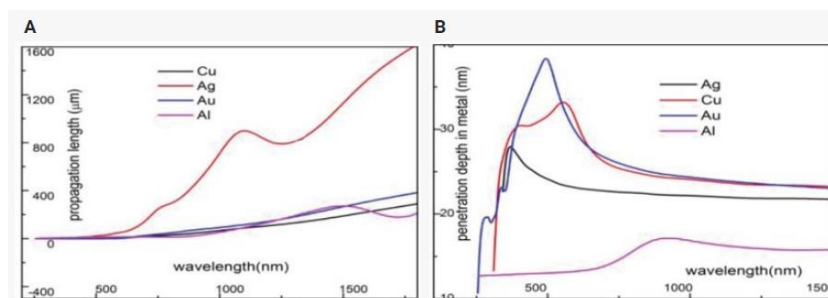
I_0 – początkowe natężenie światła w miejscu wzbudzenia SPP na nanodrucie

$I(x)$ – natężenie światła w punkcie oddalonym o odległość x od miejsca wzbudzenia SPP na nanodrucie

x – odległość wybranego punktu na nanodrucie od miejsca wzbudzenia polarytonów powierzchniowych

L_{SPP} – współczynnik propagacji

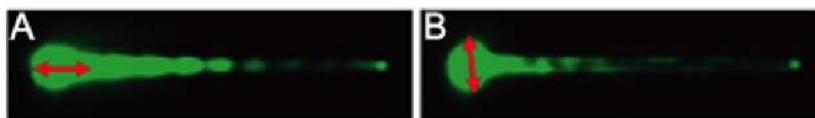
Współczynnik propagacji określa się jako odległość, przy której mierzona wartość natężenia światła wynosi $\frac{1}{e}$ początkowej wartości natężenia. Tłumienność polarytonów powierzchniowych zależy od czynników takich jak: straty omowe wewnątrz nanodrutu, średnica nanodrutu, współczynnik załamania światła podłoża powodującego wyciekanie modów plazmonowych, odbicia światła oraz częstotliwości padającej fali na nanostrukturę metaliczną [102].



Rysunek 13. (A) Teoretyczna wartość współczynnika propagacji dla nanodrutów wykonanych z miedzi, srebra, złota i glinu. (B) Teoretyczna wartość penetracji pola elektromagnetycznego w zależności od długości fali padającej na różne nanodruły metaliczne [103].

Na rysunku 13 przedstawione są teoretyczne wartości współczynnika propagacji oraz penetracji pola elektrycznego dla nanodrutów wykonanych z glinu, miedzi, złota i srebra. Spośród nanodrutów wykonanych z różnych metali wynika, że nanodruły srebra charakteryzują się najwyższą wartością współczynnika propagacji, co przedstawia czerwona linia na rysunku 13A [103]. Jednym z powodów niskiej tłumienności w nanodrutach srebra jest relatywnie niskie wnikanie pola elektromagnetycznego w głąb metalicznej nanostruktury w porównaniu do innych metali (rysunek 13B).

W celu wzbudzenia polarytonów powierzchniowych wykorzystuje się elektrony [104], fotony [105] oraz emitery sprzężone z nanodrutami srebra, takie jak kropki kwantowe [106]. W przypadku wykorzystania lasera jako źródła wzbudzenia ważnym parametrem wpływającym na wzbudzenie polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra jest polaryzacja światła wzbudzającego. W celu wizualizacji rozkładu pola elektrycznego wzdłuż wzbudzonego nanodrutu został przeprowadzony eksperyment, w którym nanodruły srebra zostały pokryte warstwą kropek kwantowych i na jednym końcu skupiono wiązkę lasera [107]. W zależności od polaryzacji światła laserowego rozkład pola elektrycznego w nanodrucie jest różny. W przypadku polaryzacji równoległej widoczny jako ciąg oscylujących dipoli wzdłuż nanodrutu (Rys. 14A). W przypadku polaryzacji prostopadłej, widoczny jest ciąg oscylujących dipoli zakumulowany po dwóch stronach nanodrutu srebra (Rys. 14B).

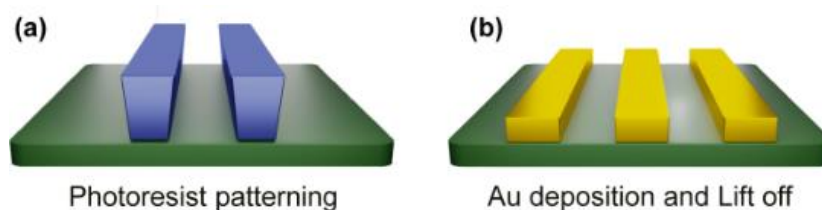


Rysunek 14. Mapa natężenia fluorescencji kropek kwantowych wzbudzonych za pomocą wiązki lasera o polaryzacji (A) równoległej i (B) prostopadłej do nanodrutu srebra [107].

W rozprawie doktorskiej jednym z nanomateriałów wykorzystywanych do konstruowania układów hybrydowych były nanodrutu srebra. Ze względu na zdolność propagacji plazmonów powierzchniowych wzdłuż nanodrutów możliwe było zdalne wzbudzenie sprzężonych kropek kwantowych, oddalonych o kilkanaście mikrometrów od miejsca oświetlania nanodrutu. Konstrukcja układu hybrydowego, gdzie wzdłuż nanodrutu srebra przesuwano kroplę z kropek kwantowych pozwoliła na zmierzenie współczynnika propagacji w wybranym nanodrucie bez degradacji jego struktury.

4 Geometryczna kontrola położenia układów hybrydowych

Współczesna nauka i technologia coraz częściej wykorzystują układy hybrydowe, które łączą różne materiały w celu uzyskania efektu synergii. Charakter tych układów wymaga precyzyjnego rozmieszczenia ich elementów względem siebie. Dlatego, aby uzyskać zamierzony efekt, konieczna jest kontrola i powtarzalność w osadzaniu oraz pozycjonowaniu nanomateriałów. Pierwszym podejściem do precyzyjnego osadzania nanomateriałów w wybranych miejscach na powierzchni było opracowanie technik tworzenia precyzyjnych wzorów na dedykowanej powierzchni. Do metod tych można zaliczyć: fotolitografię [108], trawienie plazmowe [109], chemiczne napyłania z fazy gazowej [110]. Efektem powyższych technik było przygotowanie na powierzchni maski o zaprojektowanej strukturze i żądanej wielkości. Następnie na całej powierzchni w sposób zorganizowany i odpowiadający przygotowanemu kształtowi maski osadza się docelowe nanomateriały np. w postaci równoległych pasków wykonanych ze złota, co zostało przedstawione na rysunku 15 [111].



Rysunek 15. Schemat osadzania pasków ze złota na waflu krzemowym. (a) Osadzenie maski o danym kształcie za pomocą techniki fotolitografii. (b) Osadzenie warstwy złota i oderwanie uprzednio przygotowanej maski [112].

Atutem nanostruktur osadzanych za pomocą fotolitografii jest możliwość ich jednoczesnego tworzenia na dużych powierzchniach z zachowaniem średnicy osadzanego materiału w zakresie nanometrycznym [113]. Technika fotolitografii jest procesem szeroko stosowanym, jednakże jest to proces wieloetapowy i skomplikowany.

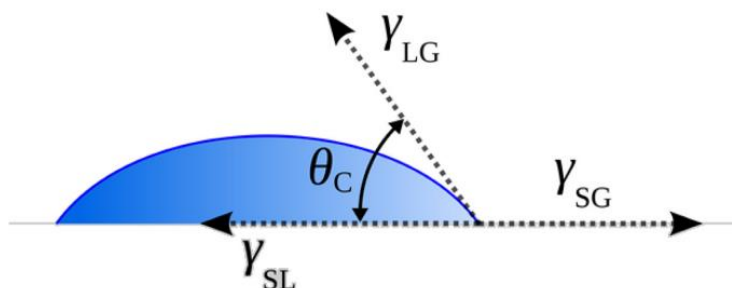
W literaturze możemy również znaleźć techniki, za pomocą których osadzano nanostruktury w wybranym miejscu na powierzchni bez konieczności przygotowywania maski. Jedną z nich jest technologia ultra precyzyjnego osadzania nanocząstek srebra, złota lub miedzi w formie linii czy okręgów [114]. W celu precyzyjnego osadzania nanocząstek wykorzystuje się głowicę wypełnioną nienewtonowską pastą zawierającą wspomniane nanocząstki metaliczne. Średnice drukowanych struktur były w zakresie od 1 do 10 mikrometrów. Kolejną techniką osadzania nanomateriałów w wybranym miejscu na powierzchni jest drukowanie elektrohydrodynamiczne, z ang. *electrohydrodynamic printing* [115]. Technika ta wykorzystuje głowicę wypełnioną cieczą, która pod wpływem pola elektromagnetycznego tworzy stożek Taylora, z którego osadzany jest dedykowany materiał na wybranej powierzchni.

Powyżej opisane techniki umożliwiają osadzanie nanostruktur srebra, które można wykorzystać jako elementy przewodzące w układach hybrydowych. Jednakże ze względu na swoją polikrystaliczną strukturę, efektywność transferu energii wzdłuż takich nanostruktur jest obniżona z powodu rozpraszania energii na granicach ziaren, co skutkuje zmniejszeniem efektywności całego układu hybrydowego [116]. Dodatkowo, metoda wytwarzania polikrystalicznych nanostruktur uniemożliwia zmianę ich położenia po procesie osadzania. Z tego względu w niniejszej rozprawie wykorzystano nanodruły srebra o strukturze monokrystalicznej, która jest korzystna w kontekście efektywności transferu energii wzdłuż nanostruktury.

4.1 Chemiczna hydrofobizacja powierzchni szklanych

Właściwości powierzchniowe nanomateriałów, takie jak hydrofobowość czy hydrofilowość, odgrywają kluczową rolę w adhezji i rozmieszczeniu osadzanych nanostruktur na podłożu. Ponadto kontrola tych właściwości na osadzonej powierzchni ma również istotny wpływ na efektywność procesu osadzania [117].

Stopień hydrofobowości powierzchni określa się na podstawie wartości kąta zwilżania.



Rysunek 16. Graficzna reprezentacja składowych równania Younga, działających na osadzoną kroplę pomiarową [118].

W celu obliczenia wartości zwilżalności wykorzystuje się równanie Young'a (1.9) [119]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.9)$$

θ – kąt zwilżania

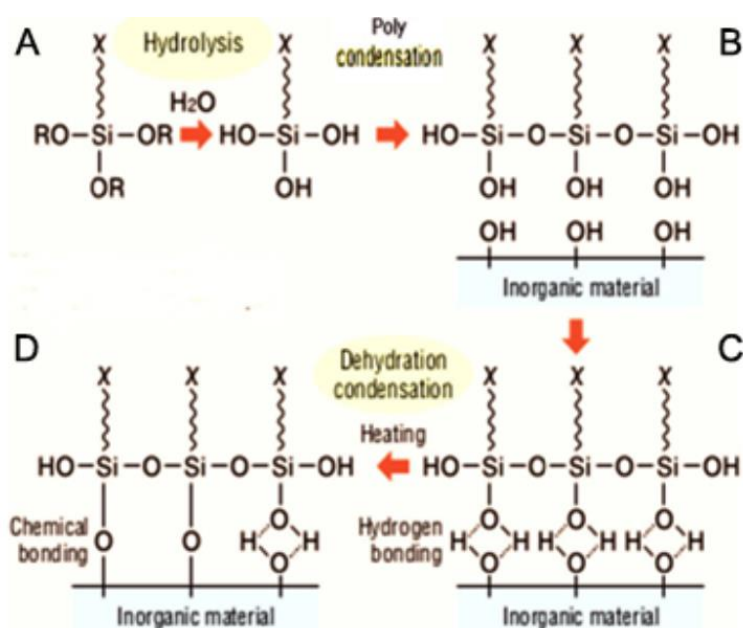
γ_{SV} – wartość napięcia powierzchniowego na granicy ciało stałe - gaz

γ_{SL} - wartość napięcia powierzchniowego na granicy ciało stałe - ciecz

γ_{LV} - wartość napięcia powierzchniowego na granicy ciecz – gaz

Na rysunku 16 przedstawiono graficzną zależność kąta zwilżania kropli pomiarowej względem składowych równania Young'a. Wartość kąta zwilżania określana jest jako kąt jaki tworzy styczna do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie styku trzech faz stałej, ciekłej i gazowej.

Jedną z popularnych metod hydrofobizacji powierzchni jest chemiczna modyfikacja za pomocą silanów w procesie silanizacji. Proces ten można przeprowadzić na powierzchniach, na których znajdują się terminalne grupy $-OH$ jak w przypadku szkła, kwarcu czy tlenków metali [120]. Substancją modyfikującą właściwości powierzchniowe podłoża są silany o wzorze sumarycznym $(RO)_3-Si-X$. Grupy $-RO$, takie jak metoksyłowe czy etoksyłowe, stanowią grupy odchodzące podczas procesu wiązania się silanu z powierzchnią. Grupa X może reprezentować grupę winylową, epoksydową, aminową lub merkaptonową. W zależności od struktury grupy $-X$ zmienia się wartość kąta zwilżania modyfikowanej powierzchni [121]. Na wartości kąta zwilżania wpływa również długość łańcucha węglowego, która rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w strukturze silanu [122].



Rysunek 17. Procedura silanizacji powierzchni. (A) Proces hydrolizy grup odchodzących. (B) Proces polikondensacji pomiędzy silanami. (C) Proces wytwarzania wiązań wodorowych. (D) Proces dehydratacji i utworzenie wiązania silanu z powierzchnią [123].

Na rysunku 17 przedstawiono kolejne etapy chemicznej modyfikacji podłoża za pomocą organicznego silanu. W pierwszej kolejności następuje hydroliza grup odchodzących (Rys. 17A), przez co w konsekwencji tworzą się grupy silanolowe ($X-Si-O-H$). Dodatkowo następuje częściowa polikondensacja pomiędzy utworzonymi silanami (Rys. 17B). W następnym etapie pomiędzy grupami silanolowymi a grupami $-OH$ na podłożu tworzy się wiązanie wodorowe (Rys. 17C). W ostatnim procesie dehydratacji po odejściu cząsteczki wody

rezultatem jest utworzenie wiązania chemicznego pomiędzy podłożem a użytym silanem (Rys. 17D). Efektywność procesu silanizacji wzrasta wraz z ilością grup OH na modyfikowanej powierzchni [124].

W literaturze można znaleźć wiele metod chemicznej silanizacji podłoża. Jedną z najpopularniejszych jest chemiczne naporowywanie warstw silanów na powierzchnię [125]. Do tego procesu użyto układ, w którym jedna komora była wypełniona roztworem oktadecylotrimetoksyluksanu (OTMS), a w drugiej znajdowało się modyfikowane podłoże. Następnie komorę z substancją modyfikującą podgrzano i wytworzone opary zostały przeniesione przy pomocy strumienia gazowego helu do komory z modyfikowaną powierzchnią. Kontrolując czas, temperaturę oraz prędkość przepływu oparów OTMSu do komory z modyfikowaną powierzchnią, otrzymywano warstwy silanu o grubości do 2 nm. Wartość kąta zwilżania tak przygotowanej powierzchni wynosiła powyżej 100 stopni.

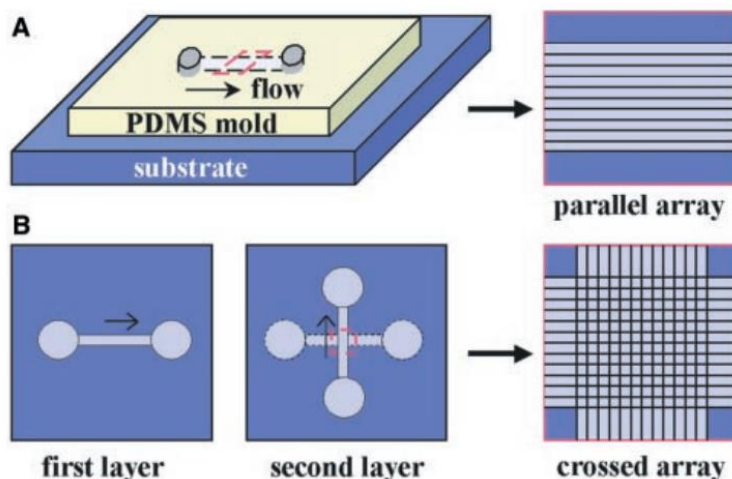
Kolejna metoda wykorzystuje zjawisko samoorganizacji warstw silanu na modyfikowanej powierzchni [126]. W tej metodzie oczyszczoną powierzchnię umieszczono w szczelnym teflonowym pojemniku wypełnionym roztworem silanu rozpuszczonego w toluenie. Tak przygotowany roztwór pozostawiono na kilka godzin, podczas których następowała samoorganizacja monowarstwy silanu o grubości do 2 nm. Na tak przygotowanej powierzchni kąt zwilżania wynosił około 110 stopni.

W celu hydrofobizacji szkła do badań opisanych w tej rozprawie zdecydowano się wykorzystać metodę samoorganizacji warstw silanu ze względu na prostotę, powtarzalność modyfikowania powierzchni i szybkość zachodzenia procesu. Ponadto, ze względu na hydrofilowy charakter nanodrutów srebra oraz kropek kwantowych wykorzystywanych do budowy układów hybrydowych, właściwości hydrofobowe powierzchni pozwoliły na opracowanie techniki precyzyjnego osadzania tych nanomateriałów.

4.2 Przestrzenna organizacja nanodrutów

Ze względu na swoje właściwości optyczne oraz wysokie przewodnictwo termiczne i elektryczne, nanodrutu srebra znalazły szerokie zastosowanie w elektronice [127] przy produkcji ogniw słonecznych [128] czy e-tekstyliów [129]. W niektórych zastosowaniach wymagane jest, aby nanodrutu srebra były przestrzennie zorientowane względem siebie. W literaturze możemy wyszczególnić metody przestrzennej organizacji AgNWs takie jak: drukowanie atramentowe [130], nanodrukowanie litograficzne [131] czy osadzenie z wykorzystaniem lasera impulsowego [132]. Zawiesinę chemicznie zsyntezowanych nanodrutów srebra można również osadzić wykorzystując techniki druku elektrohydrodynamicznego [133], nanoczesania [134] czy ułożenia warstwy AgNWs za pomocą wanny Langmuira-Blodgett [135].

Jedną z popularniejszych metod ukierunkowywania nanodrutów jest przepuszczenie zawiesiny zawierającej metaliczne nanodruły przez specjalnie zaprojektowany kanał mikrofluidyczny wykonany z polidimetoksy-siloksanu (PDMS) [136].



Rysunek 18. Schemat kierunkowego osadzenia zawiesiny nanodrutów w granicy wyznaczonej przez kanał wykonany z PDMSu [136].

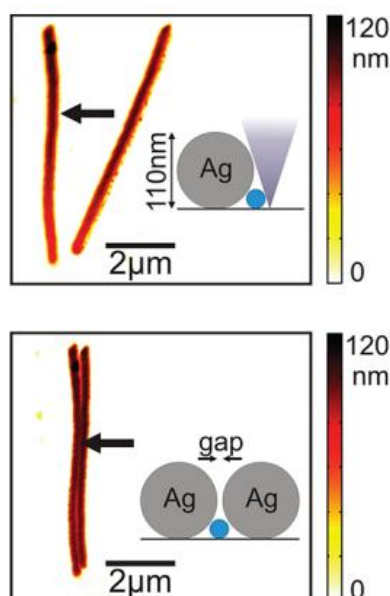
Na rysunku 18 przedstawiono schemat procesu ukierunkowanego osadzania nanodrutów z wykorzystaniem kanału PDMSu. W celu osadzania nanodrutów w pierwszej kolejności należy umieścić kanał na wybranej powierzchni. Za pomocą pompy strzykawkowej ze stałą prędkością należy przepuścić zawiesinę zawierającą nanodruły srebra. W efekcie na podłożu osadzają się nanodruły, które w 80% są ułożone równolegle względem kierunku przepływającej zawiesiny. Szybkość przepływu i stężenie zawiesiny wpływa na kierunkowość ułożonych nanostruktur metalicznych. Przedstawiona technika pozwala na osadzenia ścieżek nanodrutów w wybranym kierunku i pod żądanym kątem, przez co możliwe jest uzyskanie na przykład ortogonalnych sieci nanodrutów metalicznych przecinających się w wybranym miejscu na powierzchni.

W badaniach przedstawionych w poniższej rozprawie doktorskiej pierwszym krokiem w konstruowaniu układów hybrydowych było osadzanie nanodrutów srebra na szklanym podłożu. Kontrolując stężenie zawiesiny AgNWs przepływającej przez kanał mikrofluidyczny można było modyfikować liczbę osadzonych nanodrutów srebra na podłożu. Nieliczne osadzone i odseparowane od siebie AgNWs pozwoliły w następnym etapie konstruowania układów hybrydowych na selekcję i przestrzenną organizację pojedynczych, wybranych nanodrutów srebra.

4.3 Przestrzenna organizacja pojedynczych nanodrutów

Ze względu na swoje unikalne właściwości optyczne, pojedyncze nanodrutki wykonane z metali, półprzewodników lub izolatorów elektrycznych stają się przedmiotem rosnącego zainteresowania w badaniach naukowych [137]. Pojedyncze struktury metaliczne mogą być wykorzystane do budowy różnorodnych układów fonicznych [138] lub tranzystorów polowych [139]. Precyzyjna organizacja nanodrutów jest kluczowa w projektowaniu układów, w których oczekuje się efektywnego sprzężenia pomiędzy nanomateriałami, zwłaszcza w kontekście oddziaływań plazmonowych. Badania wykazały, że odpowiednie rozmieszczenie nanodrutów srebra umożliwia efektywne sprzężenie z emiterami światła, takimi jak kropki kwantowe, co prowadzi do długozasięgowego transferu energii fluorescencyjnej za pośrednictwem plazmonów powierzchniowych. Poniżej opisano szereg technik wykorzystywanych do przestrzennej organizacji pojedynczych nanodrutów.

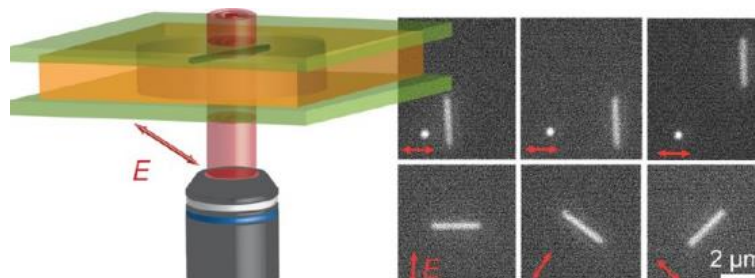
W pierwszej z opisywanych technik wykorzystuje się mikroskop sił atomowych. Za pomocą mikrodźwigni możliwe jest kontrolowanie położenia pojedynczych nanodrutów srebra [140]. W trakcie eksperymentu autorzy zmienili położenie nanodrutów z losowego do pozycji, w której znajdowały się one równoległe względem siebie. Ponadto wykorzystując ostrze mikrodźwigni możliwe było przecinanie wybranych AgNWs. Wynik przesuwania nanodrutów srebra został przedstawiony na rysunku 19.



Rysunek 19. Efekt przestrzennej organizacji nanodrutów srebra z zastosowaniem mikroskopu sił atomowych [140].

Metoda wykorzystująca mikroskop sił atomowych pomimo swojej skuteczności kontrolowania geometrii pojedynczych nanodrutów jest metodą czasochłonną.

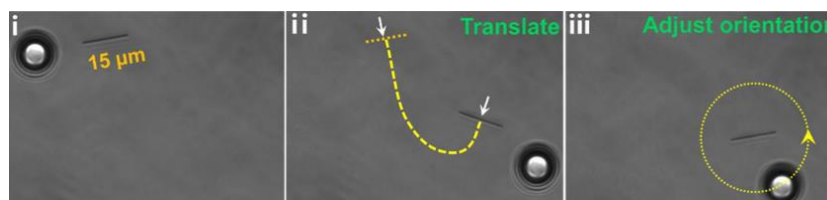
Następna technika charakteryzuje się bezkontaktową i swobodną organizacją pojedynczych nanodrutów srebra, wykorzystując światło lasera [141]. W zależności od polaryzacji światła wybrany AgNW był przesuwany lub obracany w żądanym kierunku (rysunek 20).



Rysunek 20. Schemat przestrzennej manipulacji nanodrutem srebra w zależności od użytej polaryzacji światła laserowego [141].

W celu przestrzennej manipulacji pojedynczym AgNW wykorzystano laser o długości fali 800 nm. W pierwszej kolejności nanodrut został zawieszony w wodzie i umieszczony pomiędzy dwoma szkiełkami nakrywkowymi w celu zniwelowania oddziaływań pomiędzy AgNWs a podłożem. W celu przesuwania oraz zmiany orientacji nanodrutów na powierzchni wykorzystywano wiązkę lasera. Tak przygotowana pułapka optyczna pozwalała na przesuwanie nanodrutów względem siebie w zależności od pozycji maksimum wiązki. Zmiana polaryzacji światła lasera z liniowej na kołową skutkowała obracaniem się wybranego nanodrutu srebra. Eksperyment ten pokazał możliwość ułożenia dwóch nanodrutów srebra w odległości około 500 nm od siebie. Metoda ta pomimo wysokiej precyzji wymaga stworzenia pułapki optycznej w środowisku wodnym.

Kolejna metoda kontrolowania położenia nanodrutów srebra polegała na wykorzystaniu optycznie pułpkiwanej mikrosfery krzemowej do przesuwania wybranego AgNW [142].

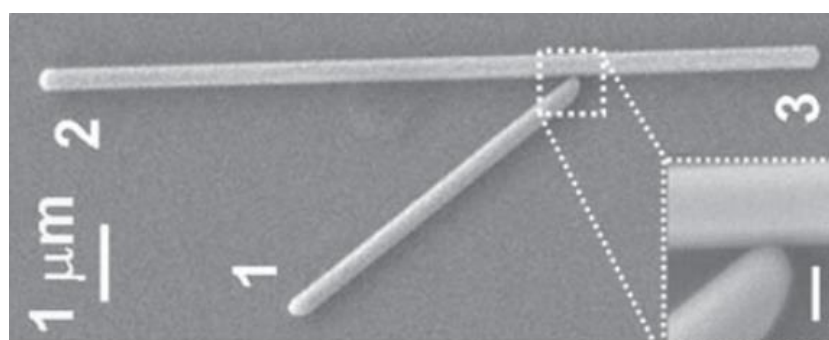


Rysunek 21. Proces translacji i obrotu pojedynczego nanodrutu srebra z wykorzystaniem pułpkiwanej mikrosfery krzemowej [142].

Na rysunku 21 przedstawiono etapy przesuwania i obracania pojedynczego nanodrutu srebra. W pierwszej kolejności do komory ograniczonej dwoma szkiełkami nakrywkowymi dodano wodną zawiesinę zawierającą nanodrut srebra i mikrosfery SiO₂. Następnie na wybranej mikrosferze skupiono wiązkę lasera, co pozwoliło na zmianę jej położenia względem

miejsca skupienia wiązki lasera. W wyniku poruszania mikrosferą, wybrany nanodrut srebra przemieszczał się zgodnie z kierunkiem ruchu mikrosfery. Przedstawiona metoda wykorzystująca mikrosferę jest niezależna od długości fali i mocy lasera oraz materiału, z którego wykonany był nanodrut. Jednakże, metoda ta jest efektywna jedynie w przypadku zastosowania wody jako medium umożliwiające swobodną kontrolę położenia AgNWs.

W celu wyeliminowania potrzeby używania ciekłego medium podczas procesu przestrzennej manipulacji, wykorzystując powłokacz obrotowy, rozwirowano zawiesinę zawierającą nanodruły srebra. Następnie wykorzystując mikroskop optyczny przeszukiwano cały obszar do momentu znalezienia odpowiednio ułożonych struktur metalicznych [143], [144].



Rysunek 22. Przestrzennie zorganizowana struktura osadzona za pomocą powłokacza obrotowego [144].

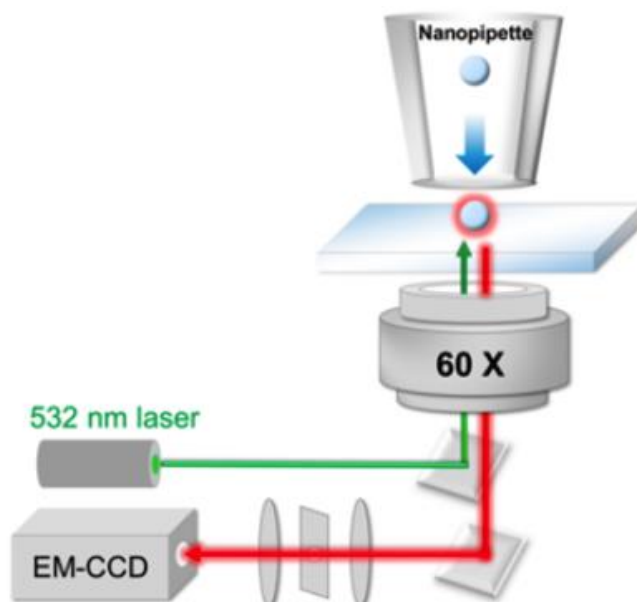
Na rysunku 22 przedstawiono przestrzennie ułożoną strukturę złożoną z dwóch AgNWs, które były ze sobą w fizycznym kontakcie. Metoda ta pozwala na uzyskanie przestrzennie zorganizowanych nanostruktur metalicznych, których powtarzalność w kontekście ułożenia drugiej identycznej struktury jest znikoma.

4.4 Przestrzenna organizacja emiterów

Warstwy fluoroforów charakteryzujące się przewodnictwem elektrycznym lub właściwościami fluorescencyjnym znalazły szereg zastosowań w ogniwach słonecznych [145], wysoce selektywnych fluorescencyjnych platformach sensorycznych do detekcji np. DNA [146] czy w materiałach wykorzystywanych przy produkcji matryc OLED [147]. Do kontrolowania położenia i ułożenia chromoforów opracowano wiele technik osadzania takich jak: fotolitografia [148], osadzanie cienkich warstw [149] czy wzrost epitaksjalny [150]. Metody osadzania odnoszą się do materiałów takich jak perowskity [151], kryształy upkonwertujące [152] czy półprzewodniki używane do produkcji microLEDów [153]. Jednym z takich półprzewodników są kropki kwantowe, które ze względu na swoje właściwości optyczne stanowią istotny element budowy urządzeń elektronicznych [154].

Do osadzania kropek kwantowych opracowano szereg techniki takich jak: osadzanie cienkich warstw z wykorzystaniem powlekania obrotowego [155], drukowanie elektrohydrodynamiczne [156], elektronolitografia [157], druk atramentowy [158], litografia typu dip-pen [159] czy drukowanie mikrokontaktowe [160]. Za pomocą powyższych technik kropki kwantowe mogą zostać osadzone w formie warstwy, pasków lub matryc kropek z kropek kwantowych. Struktury te charakteryzują się tym, że składają się z wielu kropek kwantowych. Oprócz tego, prowadzone są badania nad metodami umożliwiającymi osadzanie pojedynczych kropek kwantowych. W tym aspekcie możemy wyróżnić takie metody jak osadzanie cienkich warstw w matrycy polimerowej [161] czy specyficzne wiązanie się kropek kwantowych do sfunkcjonalizowanej powierzchni [162], [163]. Za pomocą powyższych metod możliwe jest osadzanie wielu pojedynczych kropek kwantowych na wybranych powierzchniach.

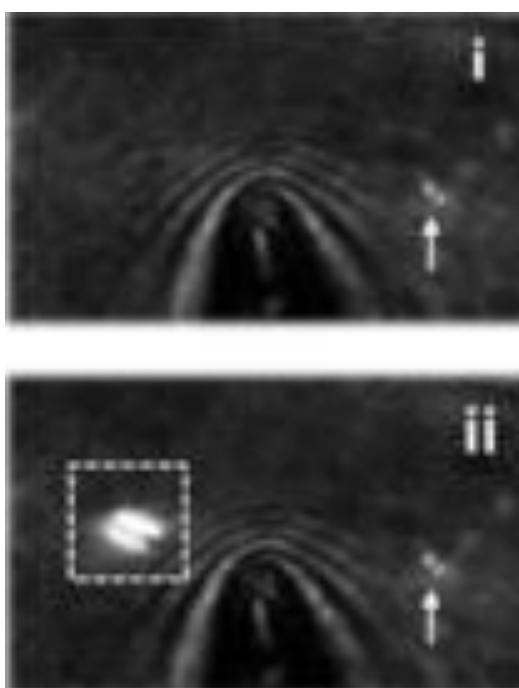
Przytoczone metody osadzania emiterów odnoszą się do procesów wielkopowierzchniowych, które wymagają skomplikowanej aparatury oraz podzielone są na wiele etapów. W celu osadzania pojedynczych kropek emitera w wybranych miejscach na powierzchni, opracowano metody osadzania z wykorzystaniem mikrokapilar [164], [165]. Za pomocą zmiany średnicy kapilary możliwe jest osadzanie określonej ilości molekuł emitera, z dokładnością do pojedynczej molekuly [166].



Rysunek 23. Schemat procesu osadzania i detekcji pojedynczych nanocząstek fluorescencyjnych w czasie rzeczywistym [167].

Metoda detekcji oraz osadzania pojedynczych emiterów z wykorzystaniem nanopipety została przedstawiona na rysunku 23 [167]. W pierwszej kolejności nanokapilara została wypełniona koloidem zawierającym fluorescencyjne nanocząstki polistyrenu o ujemnym

ładunku powierzchniowym. Następnie nanokapilara została zanurzona w roztworze i spozycjonowana nad powierzchnią ITO. Za pomocą ciśnienia wewnątrz nanokapilary autorzy wypuszczali pojedyncze nanocząstki. Ponadto, w trakcie wypuszczania nanocząstki, na powierzchni ITO generowano dodatki ładunek powierzchniowy, który przyciągał ujemnie naładowaną nanocząstkę, co powodowało osadzenie nanocząstki w wybranym miejscu na powierzchni. W trakcie procesu osadzania wybrany obszar próbki był w sposób ciągły oświetlany laserem w celu detekcji fluorescencji wskazującej na proces wypuszczenia nanocząstki. Proces uwalniania nanocząstki z nanokapilary został zilustrowany na rysunku 24. Na rysunku 24i nie zaobserwowano obecności nanocząstki, podczas gdy na rysunku 24ii, w zaznaczonym białym prostokącie, widoczna jest wypuszczona nanocząstka.



Rysunek 24. Procesu wypuszczania nanocząstki z nanopipety. (i) Brak wypuszczonej nanocząstki. (ii) Wypuszczenie i detekcja nanocząstki z nanopipety w czasie rzeczywistym [167]. Białą strzałką zaznaczono punkt referencyjny nanopipety względem podłoża.

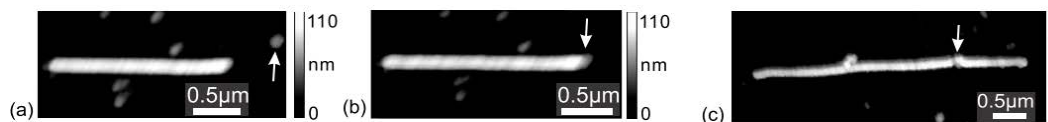
Metody lokalnego osadzania z wykorzystaniem kapilar pozwalają na dużą kontrolę osadzania materiałów pod względem miejsca i ilości osadzonego materiału. Ponadto proces ten jest kontrolowany w czasie rzeczywistym. Technika ta charakteryzuje się wysokim stopniem skomplikowania ze względu na pracę z nanokapilarami oraz koniecznością wytwarzania ładunku powierzchniowego na podłożu w celu osadzenia fluoroforu. Opisana technika wymaga pracy w roztworze wraz z nanocząstkami posiadającymi określony ładunek powierzchniowy. Ponadto powierzchnia, na której osadzane były fluorofory musiała być przewodząca.

4.5 Konstruowanie układów hybrydowych

Układy hybrydowe składające się z dwóch lub więcej nanomateriałów mogą zostać wykorzystane w nowoczesnych urządzeniach plazmowych, takich jak układy fotoniczne bazujące na nanodrutach [168] lub innych nanostrukturach w formie nanopasków metalicznych czy siatek nanootworów [169], [170], [171], [172], [173]. Konstruowane są również układy hybrydowe składające się z nanostruktur metalicznych sprzężonych z fluoroforami. Takie układy pozwalają na badanie efektu oddziaływania pomiędzy materiałami [174], [175], [176]. Układy hybrydowe znalazły szereg zastosowań przy konstrukcji bramek logicznych [177], [178], jedno fotonowych tranzystorów [179] i (bio)sensorów [180], [181].

Na przestrzeni lat prowadzone były badania oddziaływań w układach hybrydowych składających się z nanodrutów metalicznych oraz różnych emiterów w postaci kropek kwantowych [182], [183], [184], nanodiamentów [185], [186], [187], barwników [188], białek [189], [190], polimerów [191] czy nanokryształów upkonwertujących [192], [193]. Poniżej zostaną opisane techniki pozwalające na budowę układów hybrydowych o kontrolowanej geometrii.

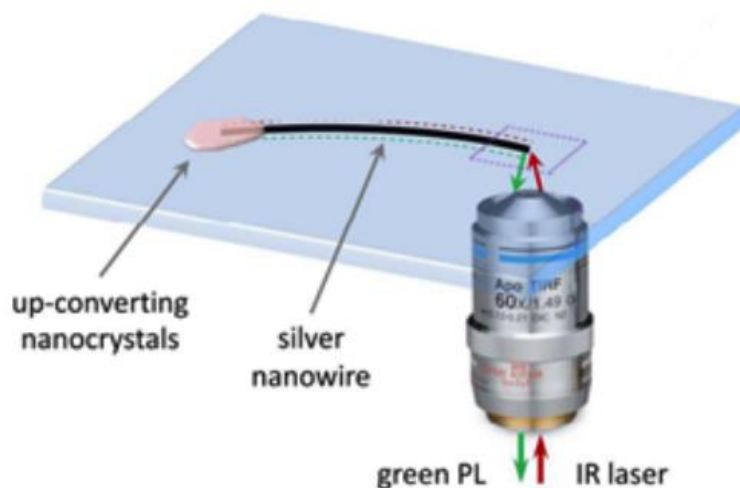
W pierwszej technice wykorzystano mikroskop sił atomowych, z pomocą którego skonstruowano układ nanodrutów srebra sprzężonych z nanodiamentem [194].



Rysunek 25. Etapy przestrzennej organizacji układu hybrydowego nanodrut srebra - nanodiament - nanodrut srebra [194].

Na rysunku 25 przedstawiono poszczególne etapy tworzenia układu AgNW – nanodiament - AgNW przy pomocy mikrodźwigni pracującej w trybie kontaktowym. W pierwszej kolejności na powierzchni kwarcu rozwirowano zawiesinę zawierającą nanodiamenty i chemicznie zsyntezowane nanodruły srebra. Następnie za pomocą ostrza mikrodźwigni przesunięto pojedynczy nanodiament do końcówki wybranego nanodrutu srebra. W kolejnym kroku, przysunięto drugi AgNW w taki sposób, aby jego koniec był w fizycznym kontakcie jedynie z nanodiamentem. Pomiedzy dosuwaniem kolejnych elementów układu hybrydowego, za pomocą mikroskopu sił atomowych rejestrowano topografię powierzchni wybranego obszaru. Przedstawiona metoda charakteryzuje się dużą dokładnością ułożonych nanostruktur, jednakże można za jej pomocą jedynie przesuwac nanodruły srebra mające kilka mikrometrów długości.

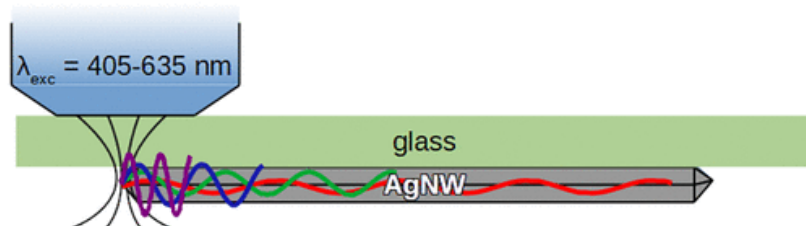
Kolejna metoda przestrzennej organizacji układu hybrydowego skupia się na lokalnym osadzeniu emitera za pomocą mikrokapilary na wybranym końcu nanodrutu [193].



Rysunek 26. Schemat układu hybrydowego składającego się z nanodrutu srebra i kroplą z kryształów upkonwertujących [193].

Na rysunku 26 przedstawiono schemat układu hybrydowego składającego się z pojedynczego nanodrutu srebra sprężonego z kroplą z kryształów upkonwertujących. W celu wytworzenia układu hybrydowego nad wybranym nanodrutem srebra umiejscowiono mikrokapilarę wypełnioną koloidem nanokryształów upkonwertujących. Następnie poprzez zwiększenie ciśnienia w mikrokapilarze, kropla zawierająca kryształy upkonwertujące została osadzona na wybranym końcu AgNW tworząc układ hybrydowy.

Układy hybrydowe składające się z nanodrutu srebra oraz kropek kwantowych o szerokim widmie absorpcji pozwalają na zbadanie spektralnej zależności współczynnika propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra [195].



Rysunek 27. Schemat eksperymentu badania zależności spektralnej współczynnika propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrucie srebra [195].

Na rysunku 27 przedstawiono schemat eksperymentu pozwalającego na zbadanie współczynnika propagacji polarytonów powierzchniowych w zależności od długości fali wzbudzenia. W pierwszym kroku przygotowano zawiesinę zawierającą nanodrutu srebra, kropki kwantowe i alkohol poliwinylowy. Tak przygotowany koloid naniesiono w formie warstwy na powierzchnię szkiełka nakrywkowego za pomocą powlekania obrotowego. Wynikiem rozwirowania przygotowanej zawiesiny było osadzenie na podłożu odseparowanych układów hybrydowe składających się z AgNWs jednorodnie pokrytych warstwą kropek kwantowych.

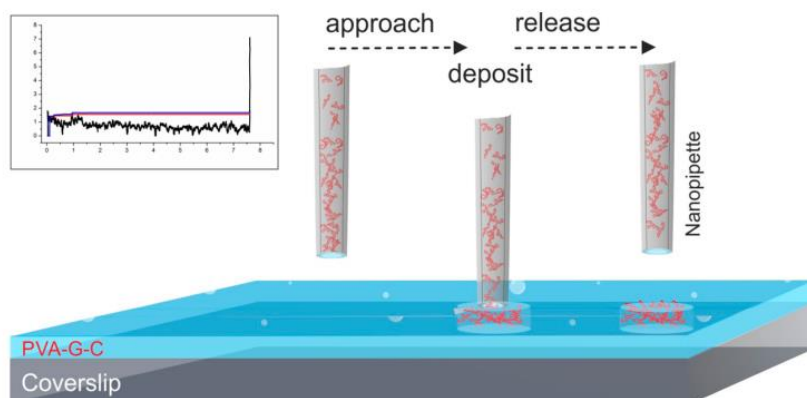
Układy hybrydowe składające się z nanodrutów srebra i emiterów pozwalają na badanie właściwości optycznych nanomateriałów, co może prowadzić do ich przyszłego wykorzystania w urządzeniach fotonicznych. Jednakże pomimo pomyślnego skonstruowania układów hybrydowych z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych, technika ta charakteryzuje się długim i wieloetapowym procesem tworzenia układów o kontrolowanej geometrii. W przypadku alternatywnych technik sprzęgania nanodrutu srebra z fluoroforami, poprzez nakładanie kropli z kryształami upkonwertującymi lub warstwy kropek kwantowych, powstają układy hybrydowe, które w sposób nieodwracalny sprzęgają nanodrutu srebra z emiterami. W związku z tym w rozprawie doktorskiej skupiono się na opracowaniu technik pozwalających w sposób odwracalny na sprzęganie i odsuwanie nanodrutów srebra i kropek kwantowych bez wpływu na ich morfologię.

5 Inspiracje literaturowe

W tym rozdziale, zostaną opisane prace, które miały znaczący wpływ na poszczególne kamienie milowe opisane w niniejszej pracy doktorskiej. Na szczególną uwagę zasługują przeprowadzone eksperymenty związane z: lokalnym i ilościowym osadzaniem emitera za pomocą mikrokapilary, przestrzenną organizacją nanostruktur metalicznych na powierzchni, badaniem długości propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach z wykorzystaniem układu hybrydowego oraz oddziaływaniem pomiędzy nanodrutami srebra a kropkami kwantowymi.

5.1 Lokalne osadzanie kropeł emitera z wykorzystaniem szklanych nanokapilar

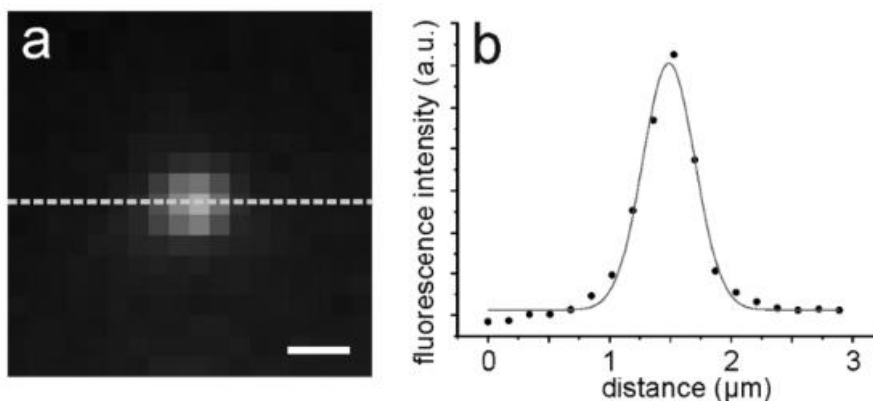
W pracy Hennig i inni przedstawiono metodę ilościowego osadzania emitera w wybranych miejscach na szklanym podłożu [196].



Rysunek 28. Schemat procesu lokalnej depozycji emitera z wykorzystaniem nanokapilary [196].

Na rysunku 28 przedstawiono schemat lokalnego i ilościowego osadzania emitera z dokładnością do pojedynczej molekuly. W ramach tego procesu wykorzystano nanokapilarę, która została wypełniona ujemnie naładowanymi polinukleotydami z przyłączonym fluoroforem Alexa 647. Do osadzania emitera użyto zmodyfikowanego mikroskopu elektrochemicznego, w ramieniu którego umieszczona była nanokapilara. Następnie na szkiełko nakrywkowe została naniesiona warstwa alkoholu poliwinylowego. Ostatnim etapem przygotowywania układu eksperymentalnego było umieszczenie dwóch elektrod, z których pierwsza znajdowała się w pipecie wypełnionej roztworem emitera, natomiast druga umieszczona była w przewodzącej warstwie alkoholu poliwinylowego. Następnie podczas obniżania nanokapilary monitorowano natężenie prądu, które zmieniało się, gdy następował fizyczny kontakt pomiędzy nanopipetą a podłożem. W celu osadzenia molekuł emitera na powierzchni, w trakcie eksperymentu zmieniano ładunek elektrod co skutkowało wypuszczeniem ujemnie naładowanych molekuł

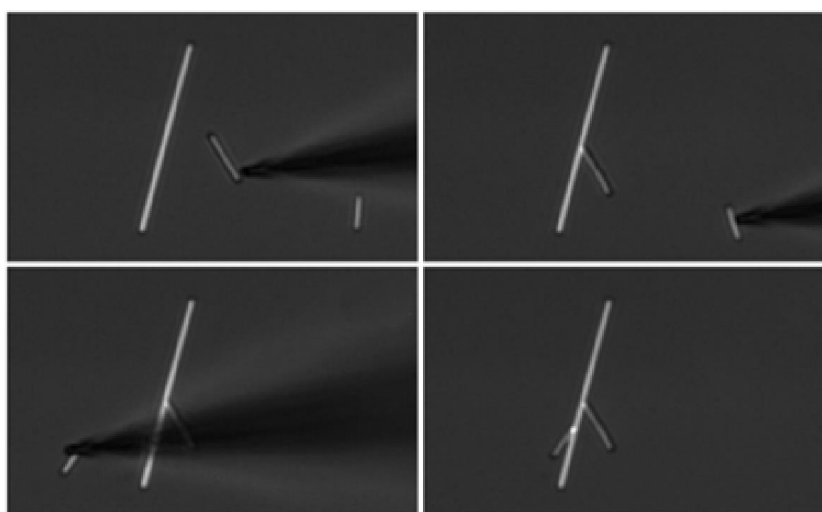
oligonukleotydów z pipety i osadzeniem ich w miejscu kontaktu pipety i powierzchni. W ostatnim kroku nanokapilara była oddalana od powierzchni i przemieszczana w inne miejsce na próbce. Ilość osadzonego emitera była kontrolowana przez wartość aplikowanego ładunku podczas procesu osadzania. Przy doborze optymalnych parametrów procesu autorom udało się osadzić pojedynczą molekułą fluorescencyjną na podłożu, co zostało przedstawione na rysunku 29.



Rysunek 29. (a) Mapa natężenia fluorescencji pojedynczej molekuły Alexa Fluor 647 wzbudzonej za pomocą długości fali 647 nm (b) Przekrój natężenia fluorescencji osadzonej molekuły [196].

5.2 Przestrzenna organizacja nanodrutów srebra za pomocą mikromanipulatora

W pracy Wei i inni przedstawiono metodę układania bramek logicznych składających się z przestrzennie zorganizowanych nanodrutów srebra pokrytych warstwą kropek kwantowych [178].

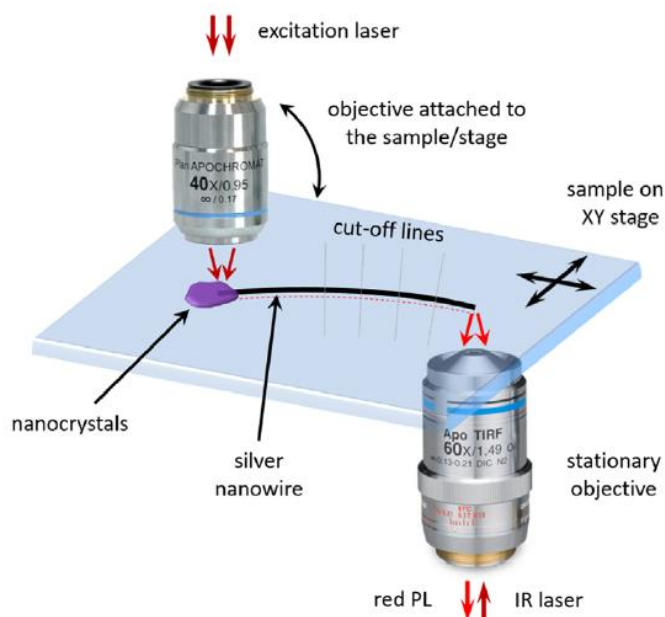


Rysunek 30. Etapy przestrzennej organizacji nanodrutów srebra [178].

Na rysunku 30 przedstawiono kolejne etapy fizycznego przesuwania chemicznie zsyntezowanych nanodrutów srebra. W celu przemieszczania AgNWs wykorzystano mikromanipulator z umiejscowioną w ramieniu mikrokapilarą. W pierwszej kolejności wykorzystując mikroskop optyczny zlokalizowano osadzone na szkle AgNWs. Następnie w ich okolicy obniżono mikrokapilarę i poprzez fizyczny kontakt pomiędzy nanodrutem a kapilarą, przesuwano krótszy nanodrut srebra w kierunku dłuższego nanodrutu srebra. Tak przeprowadzony proces przestrzennej organizacji AgNWs o średnicach w granicach od 200 nm do 350 nm i długościach sięgających kilku mikrometrów nie niszczył struktur przesuwanych nanodrutów.

5.3 Wyznaczanie współczynnika długości propagacji w nanodrutach srebra w układzie hybrydowym

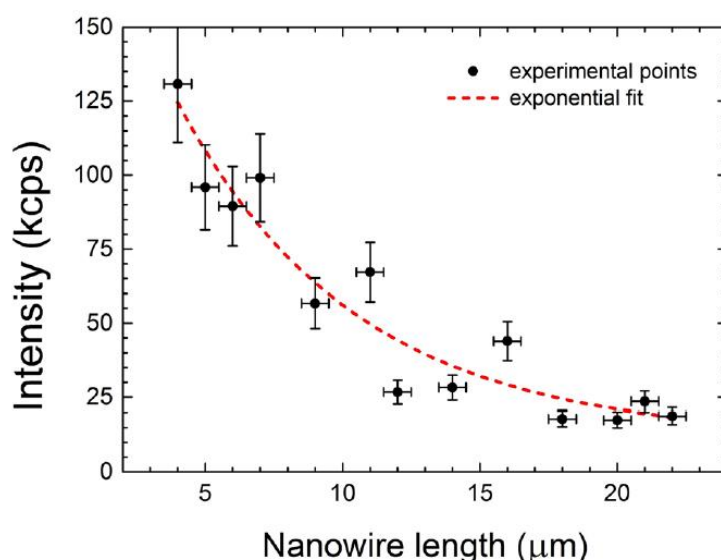
W pracy Ćwierzona i inni skonstruowano układ hybrydowy składający się z pojedynczego nanodrutu srebra sprzężonego z kroplą z kryształów upkonwertujących, w którym zbadano wartość współczynnika długości propagacji polarytonów powierzchniowych nanodrutu srebra [197].



Rysunek 31. Konfiguracja eksperymentu wykorzystywana do pomiaru długości propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrucie srebra w układzie hybrydowym sprzężonym z kroplą z kryształów upkonwertujących [197].

Na rysunku 31 przedstawiono schemat eksperymentu, którego celem było wyznaczenie długości propagacji polarytonów powierzchniowych dla badanego nanodrutu srebra. Autorzy skonstruowali układ hybrydowy składający się z pojedynczego nanodrutu srebra z osadzoną na wybranym końcu kroplą z kryształów upkonwertujących. W pierwszej

kolejności na szklaną powierzchnię została rozwirowana zawiesina zawierająca AgNWs. Następnie wykorzystując mikroskop optyczny dokonano wyboru pojedynczego nanodrutu. Kolejnym etapem przygotowania eksperymentu było osadzenie kryształów upkonwertujących $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. W tym celu do ramienia urządzenia piezoelektrycznego przyłączono mikrokapilarę szklaną wypełnioną zawiesiną emitera, którą spozycjonowano nad wybranym końcem AgNW. Następnie obniżano mikrokapilarę do momentu, w którym osadzono kroplę z kryształów upkonwertujących na końcówce nanodrutu srebra. Następnie na kropli z kryształów upkonwertujących skupiono wiązkę lasera podczerwonego o długości fali absorbowanej przez kryształy. Oddziaływanie pomiędzy wzbudzonymi kryształami sprzężonymi z nanodrutem srebra skutkowało wzbudzeniem polarytonów powierzchniowych, które docierając do wolnego od fluoroforu końca AgNW rozpraszają się, co było rejestrowane na mapach natężenia fluorescencji. W kolejnym kroku za pomocą wiązki lasera podczerwonego o wyższej mocy, ten sam nanodrut srebra był topiony w wybranym miejscu, co powodowało jego skrócenie. Następnie powtarzany był etap wzbudzania kryształów upkonwertujących i rejestracji map natężenia fluorescencji. Wartości natężenia promieniowania pochodziły z wolnego od kryształów upkonwertujących końca nanodrutu srebra i zostały przedstawione w funkcji długości nanodrutu srebra (rysunek 32).



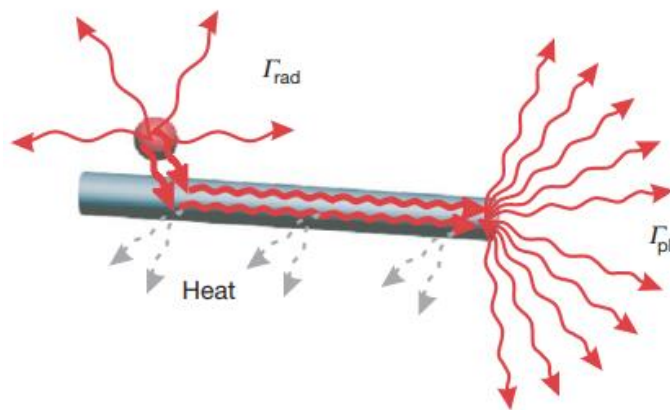
Rysunek 32. Natężenie rozpraszania promieniowania w miejscu wolnego końca nanodrutu srebra w funkcji długości badanego nanodrutu srebra [197].

Następnie stosując wzór 1.8 wyznaczono współczynnik propagacji polarytonów powierzchniowych dla badanego nanodrutu srebra. Eksperyment ten pokazał, że możliwe jest oszacowanie długości propagacji polarytonów powierzchniowych dla nanodrutów srebra z wykorzystaniem kropli emitera bezpośrednio z nim sprzężonej. W przypadku długości fali 980

nm, wartość długości propagacji polarytonów powierzchniowych dla badanego nanodrutu srebra wyniosła $6,6 \mu\text{m} \pm 1,5 \mu\text{m}$.

5.4 Badanie oddziaływania w układzie hybrydowym nanodrut srebra – kropka kwantowa

W pracy Akimov i inni przedstawiony został efekt sprzężenia pojedynczej kropki kwantowej z nanodrutem srebra [198].



Rysunek 33. Mechanizm oddziaływania pojedynczej kropki kwantowej z nanodrutem srebra w kontekście wzbudzenia i propagacji polarytonów powierzchniowych [198].

Na rysunku 33 przedstawiono mechanizm oddziaływania kropki kwantowej sprzężonej z nanodrutem srebra. W trakcie oddziaływania QD z AgNW możliwe są trzy główne kanały relaksacji energii. Po pierwsze, emisja kropki kwantowej może zostać wzmocniona na skutek sprzężenia z lokalnym polem elektromagnetycznym generowanym przez nanodrut. Po drugie, oddziaływanie może zostać nieradiacyjnie stłumione w AgNW ze względu na straty omowe. Trzecim scenariuszem jest efektywne sprzężenie emitera z nanodrutem, skutkujące wzbudzeniem propagujących polarytonów powierzchniowych, które mogą przemieszczać się wzdłuż nanodrutu aż do jego końców. W przeprowadzonym eksperymencie wykazano, że wzbudzona kropka kwantowa może efektywnie sprzęgać się z nanodrutem srebra. Zjawisko to stanowiło podstawę do konstrukcji hybrydowych układów optycznych, łączących właściwości emisyjne kropek kwantowych z możliwością transferu energii wzdłuż nanodrutów metalicznych.

Przedstawione wyniki eksperymentów z tego rozdziału wywarły istotny wpływ na przeprowadzone badania w ramach poniższej rozprawy doktorskiej. Koncepcja wykorzystania mikrokapilary do osadzania kropek chromoforów oraz przestrzenna organizacja nanodrutów srebra za pomocą mikromanipulatora stanowiły podstawę do opracowania nowych technik

konstruowania układów hybrydowych. Wyniki eksperymentów badania długości propagacji w nanodrutach srebra oraz efekt sprzężenia kropek kwantowych z nanodrutami srebra przełożyły się na główny cel pracy, którym było zbadanie sprzężenia układów hybrydowych o kontrolowanej geometrii składających się z kropek kwantowych i nanodrutów srebra z wykorzystaniem technik optycznych. Idea lokalnego osadzania znanej ilości emitera w postaci kropek kwantowych została udoskonalona do tego stopnia, że nie wymagała ona wykorzystania przewodzącego podłoża oraz konieczności wykorzystania elektrochemicznego mikroskopu skaningowego. Pomysł z przestrzenną organizacją pojedynczych nanodrutów srebra za pomocą mikrokapilary został usprawniony o tyle, że możliwe było horyzontalne zetknięcie dwóch końców nanodrutów srebra o średnicach w granicy 200 nm. Badanie współczynnika długości propagacji w wybranych nanodrutach srebra w układzie hybrydowym zostało przeprowadzone w sposób nie naruszający struktury AgNW. Ponadto skonstruowany układ pozwolił na zbadanie współczynnika w zależności od długości fali wzbudzenia polarytonów powierzchniowych. Wiedza związana z oddziaływaniem pomiędzy nanodrutami srebra, a kropkami kwantowymi została wykorzystana do konstrukcji układu hybrydowego mającego na celu wykazanie transferu energii pomiędzy nanodrutami srebra oddalonymi o mikrometry z pomocą platformy optycznej na kropli kropek kwantowych.

6 Materiały i techniki eksperymentalne

6.1 Materiały

Materiały używane do eksperymentów przeprowadzanych w ramach rozprawy doktorskiej były wykorzystane bez dodatkowego procesu oczyszczania. Azotan srebra (AgNO_3 , 99,9999%), polywinylopirolidon (PVP, masa cząsteczkowa 55 000 i 1 300 000), dihydrat chlorku miedzi (II) ($\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, 99,999%), toluen (99,8%, bezwodny), chlorek chromu (III) (CrCl_3 , 99,99%) były zakupione w Sigma Aldrich. Kropki kwantowe kadmowo tellurowe (CdTe QDs, maksimum emisji $720 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$) kupiono w firmie PlasmaChem GmbH. Glikol etylenowy (GE, 99,5%) i gliceryna (99%) zostały pozyskane od firmy ACROS organics. Aceton (99,5%), woda amoniakalna ($\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, 25%), 1,2-dichloroetan (cz.d.a.) i chlorek sodu (NaCl , cz.d.a.) zostały zakupione w firmie Chempur. Etanol (96%) i chlorek kobaltu (II) (CoCl_2 , cz.d.a) zostały kupione w firmie POCHBASIC. Oktadecylotrimetoksylan (OTMS, 97%) pozyskano z firmy abcr GmbH. Nadtlenek wodoru (H_2O_2 , 30%) kupiono w firmie Stanlab. Woda dejonizowana o przewodności $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ była pozyskiwana z układu oczyszczania sartorius.

6.2 Synteza krótkich nanodrutów srebra

W ramach budowy układów hybrydowych składających się z nanodrutów srebra i kropek kwantowych, jednym z kluczowych aspektów była możliwość swobodnego przesuwania nanodrutów srebra po powierzchni szkła w wybrane miejsca. Taką funkcję spełniały krótkie ok. $15 \mu\text{m}$ nanodruły srebra, których synteza została opisane poniżej. Nanodruły srebra zostały zsyntezowane chemiczną metodą polyol na podstawie pracy Xia et al. [199]. W łaźni olejowej o temperaturze $155 \text{ }^\circ\text{C}$ umieszczono fiolki ze szkła oranżowego i dodano 5 ml glikolu etylenowego (GE). Przy obrotach elementu mieszającego (500 obrotów na minutę) pozostawiono roztwór na godzinę w celu ustabilizowania temperatury. W kolejnym kroku do fiolki dodano roztwór $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczonego w GE (40 μl , 4 mM). Po 10 minutach za pomocą pomp strzykawkowych (NEMESYS, NEM-B101-02-E) z prędkością 27 ml/h dodawano roztwory AgNO_3 (3 ml, 94 mM) i PVP (3 ml, 114 mM, masa cząsteczkowa = 55 000) rozpuszczone w GE. Po wkropieniu roztworów całość pozostawiono w łaźni na godzinę. W rezultacie uzyskano opalizującą zawiesinę, którą następnie rozdzielono do 4 falkonów. Do każdej z probówek dodano 5,5 ml acetonu i odwirowano zawiesiny za pomocą wirówki (2000 obrotów na minutę, 20 minut). Następnie odlano supernatant i osad dwukrotnie zdyspergowano w 6 ml wody destylowanej i odwirowano (2000 obrotów na minutę, 20 minut). Po usunięciu supernatantu, osad zdyspergowano w wodzie destylowanej i przelano do fiolki ze szkła oranżowego. Uzyskany koloid był przetrzymywany w lodówce (w temperaturze $8 \text{ }^\circ\text{C}$) do momentu użycia. Nanodruły zsyntezowane przy użyciu tej metody wykorzystano do konstruowania układów hybrydowych składających się z nanostruktur metalicznych i kropek kwantowych.

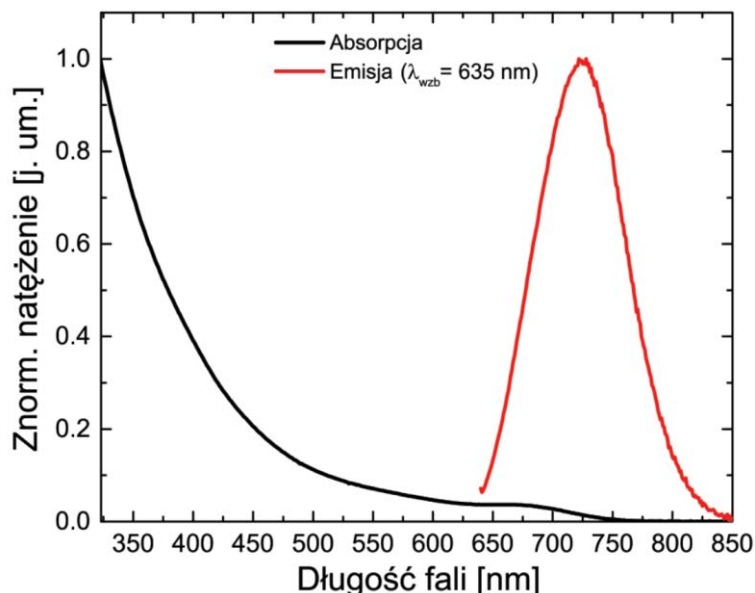
6.3 Synteza długich nanodrutów srebra

W ramach badania długości propagacji polarytonów powierzchniowych w układzie hybrydowym składającym się z nanodrutu srebra i sondy fluorescencyjnej w formie kropli z kropek kwantowych, kluczowym aspektem była długość i wytrzymałość badanego AgNW. W tym celu opracowano metodę syntezy długich i szerokich nanodrutów srebra, która została opisana poniżej. Długie nanodrutu srebra ok 60 μm zostały chemicznie zsyntezowane na podstawie protokołów opisanych w pracach Zhang et al. [70] i Zhang et al. [200]. W pierwszym kroku do kolby stożkowej dodano PVP (980 mg, masa cząsteczkowa = 1 300 000) wraz z elementem mieszającym i 30 ml gliceryny. Prędkość obrotu elementu mieszającego wynosiła 900 obrotów na minutę. Następnie roztwór w kolbie został podgrzany do 90 °C w celu rozpuszczenia dodanego PVP. Następnie, do kolby dodano 250 mg AgNO_3 i 8,4 mg CrCl_3 oraz zwiększono temperaturę do 210 °C i wyłączono mieszanie. W trakcie syntezy zawiesina stawała się opalizująca co świadczyło o powstawaniu nanostruktur metalicznych. Po syntezie wlało koloid do 30 ml wody destylowanej i całość przelano do falkonów, w których zawiesina została pozostawiona na tydzień. Po tym czasie usunięto supernatant i dodano roztwór 25 ml etanolu z wodą (w stosunku objętościowym 1:1) i odwirowano (4500 obrotów na minutę, 10 minut). Następnie zlano supernatant i dwukrotnie oczyszczono osad używając 12,5 ml wody destylowanej z wykorzystaniem tych samych ustawień wirówki. W ostatnim kroku osad zalano 20 ml wody destylowanej i pozostawiono w lodówce w temperaturze 8 °C. Nanostruktury te zostały wykorzystane podczas badania długości propagacji otrzymanych nanodrutów srebra z wykorzystaniem sondy fluorescencyjnej w postaci kropli z kropek kwantowych.

Istotną różnicą w porównaniu do syntezy, w wyniku której uzyskano krótsze nanodrutu srebra, była zmiana rozpuszczalnika z glikolu etylenowego na glicerynę. Taki zabieg pozwolił na podwyższenie temperatury reakcji z 155 °C do 210 °C. Na podstawie doniesień literaturowych wraz ze zwiększeniem temperatury reakcji, skutkującym dostarczeniem nadmiarowej energii termicznej, w trakcie formowania powstawało więcej wielozbliźniaczonych nanocząstek srebra, których nadmierna ilość przekładała się na zwiększenie długości uzyskiwanych nanodrutów srebra [68]. Ponadto ze względu na podwyższenie temperatury, zwiększyła się szybkość konwersji jonów Ag^+ do Ag^0 , co skutkowało skróceniem czasu reakcji z 60 do 25 minut. Zmianie uległa również masa cząsteczkowa dodawanego PVP, z 55 000 na 1 300 000. Na podstawie doniesień literaturowych wraz ze zwiększeniem masy cząsteczkowej polimeru, dłuższe łańcuchy zaadsorbowanego polimeru utrudniały dyfuzję jonów Ag^0 do nowo powstających zarodków nanodrutów, co w konsekwencji zwiększyło długości wzrastających już nanodrutów srebra [201].

6.4 Właściwości kropek kwantowych CdTe

W eksperymentach opisanych w rozprawie jako emiter wykorzystano koloidalne kropki kwantowe posiadające rdzeń kadmowo-tellurowy (CdTe), a ligandem stabilizującym powierzchnię był kwas 3-merkaptopropionowy, który nadawał kropkom CdTe właściwości hydrofilowe. Zgodnie z opisem producenta średnica rdzenia CdTe wynosiła 5 nm.



Rysunek 34. Właściwości optyczne koloidu hydrofilowych kropek kwantowych CdTe zdyspergowanych w wodzie. Linia czarna przedstawia znormalizowane widmo absorpcji QDs. Linia czerwona przedstawia znormalizowane widmo emisji kropek kwantowych wzbudzonych za pomocą długości fali 635 nm. Maksimum emisji obserwowane było przy długości fali 720 nm. Reprinted with permission from M. Biały et al., J. Phys. Chem. C, 2025, 129, 1234. Copyright 2025 American Chemical Society.

Na rysunku 34 przedstawiono widma absorpcji i emisji kropek kwantowych CdTe wykorzystywanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. Ze względu na szerokie widmo absorpcji i wąskie pasmo emisji, kropki kwantowe zostały wybrane jako modelowy materiał w budowanych układach hybrydowych składających się z nanodrutów srebra i kropek kwantowych. Ponadto wybór ten był podyktowany ich wysoką fotostabilnością [202] przekładającą się na możliwość pomiaru danego układu hybrydowego po kilku dniach od jego ułożenia. Ze względu na swoje właściwości hydrofilowe, wynikające z użytego liganda stabilizującego, możliwe było prowadzenie badań z wykorzystaniem hydrofobowych powierzchni szklanych.

6.5 Hydrofobizacja szkiełka nakrywkowego

W celu kontroli procesu osadzania kropek CdTe, szkiełka nakrywkowe zostały chemicznie zmodyfikowane za pomocą okta-decylo-trimetoksy-silanu (OTMS). Monowarstwa silanu została przygotowana na podstawie pracy Zhen et al. [203]. W pierwszej kolejności

szkiełka nakrywkowe zostały umieszczone w polipropylenowym stojaku. Następnie całość została wstawiona na 10 minut do zlewki wypełnionej acetonem umieszczonej w płuczce ultradźwiękowej. Po tym czasie aceton został zastąpiony 1,2-dichloroetanem i ponownie szkiełka były poddane działaniu ultradźwięków przez 10 minut. W ostatnim kroku podłoża były trzykrotnie zanurzone w wodzie destylowanej i poddane działaniu ultradźwięków przez 2 minuty. Następnie szkiełka w stojaku zostały umieszczone w zlewce zawierającej roztwór $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ w stosunku objętościowym 5:1:1, który był podgrzany do $70\text{ }^\circ\text{C}$. Modyfikowane podłoża zostały pozostawione w roztworze na godzinę. Po godzinie szkiełka zostały splukane wodą destylowaną i wstawione do pieca o temperaturze $100\text{ }^\circ\text{C}$ na 4 godziny. Następnie stojak ze szkiełkami nakrywkowymi został umieszczony w 4% roztworze OTMSu w toluenie i pozostawiony na 7 dni w eksykatorze. Po modyfikacji stojak został wstawiony do zlewki z tolueniem w płuczce ultradźwiękowej na 20 minut. Następnie toluen został zastąpiony 1,2-dichloroetanem i całość pozostawiono w płuczce ultradźwiękowej na 30 minut. Ostatecznie szkiełka były osuszane gazem obojętnym i przechowywane w szalkach Petriego.

6.6 Pomiary kąta zwilżania szklanych powierzchni

W celu określenia właściwości powierzchniowych wykorzystywanych szkiełek nakrywkowych, przeprowadzono pomiary kąta zwilżania. Za pomocą goniometru (Theta Lite TL 100, attension) zbadano powierzchnie hydrofilowe, niemodyfikowane, oraz hydrofobowe, modyfikowane roztworem OTMS. W pierwszym kroku na stoliku, który z jednej strony był oświetlany lampą LED, umieszczono wybrane szkiełko nakrywkowe. Następnie na wybraną powierzchnię nakrapiano kroplę wody o objętości około $13\text{ }\mu\text{l}$. Za pomocą kamery o rozdzielczości 640×480 pikseli zrobiono zdjęcie kropli wody na podłożu. Na podstawie zarejestrowanego obrazu zmierzono kąt pomiędzy krzywizną kropli a powierzchnią, zwany kątem zwilżania.

6.7 Absorcyjna spektroskopia UV/VIS

W celu analizy właściwości optycznych kropek kwantowych CdTe oraz nanodrutów srebra zastosowano spektroskopię absorcyjną w zakresie UV-Vis, wykorzystując dwuwiązkowy spektrofotometr Evolution 300 (Thermo Electron Corporation). Urządzenie to wyposażone jest w lampę ksenonową jako źródło światła oraz siatkę dyfrakcyjną, umożliwiającą modyfikację długości fali światła padającego na próbki. Pomiar polegał na porównaniu natężenia światła przechodzącego przez kuwetę referencyjną, zawierającą czysty rozpuszczalnik oraz kuwetę z zawiesiną wodną badanego nanomateriału. Detekcja sygnału była realizowana za pomocą fotodiody krzemowej, zapewniającej wysoką czułość pomiaru.

Dzięki tej metodzie uzyskano widma absorpcji dla kropek kwantowych CdTe oraz widma ekstynkcji dla nanodrutów srebra. Analiza tych widm pozwoliła na określenie położenia

pasm rezonansowych w nanodrutach srebra oraz zakresu absorpcyjnego kropek kwantowych. Pomiar widm prowadzono z prędkością skanowania 1 nm/s, co umożliwiło precyzyjne odwzorowanie charakterystyk optycznych badanych materiałów.

6.8 Spektroskopia fluorescencyjna

W celu zmierzenia widma emisji kropek kwantowych CdTe wykorzystano technikę spektroskopii fluorescencyjnej. Do tego eksperymentu wykorzystano spektrofluorometr (FS5 spectrofluorometer, Edinburgh Instruments) składający się ze źródła światła w postaci lampy ksenonowej o mocy 150 W, dwóch monochromatorów oraz fotopowielacza. W pierwszej kolejności wiązka światła białego kierowana była na pierwszy monochromator, który umożliwiał wybór długości fali wzbudzenia. Podczas pomiaru wiązka światła o długości fali 635 nm padała na kuwetę wypełnioną koloidem kropek kwantowych. Sygnał emisji wzbudzonego emitera był rejestrowany przez detektor, przed którym znajdował się drugi monochromator. W wyniku pomiaru otrzymano wykres natężenia emisji kropek kwantowych w funkcji długości fali.

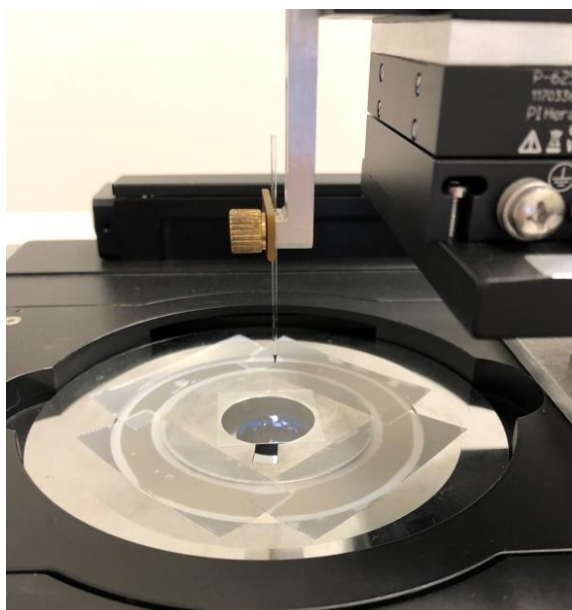
6.9 Przestrzenna organizacja nanomateriałów z wykorzystaniem precyzyjnego układu manipulującego i mikroskopii optycznej

W celu przestrzennej organizacji nanodrutów srebra i kropek z kropek kwantowych wykorzystano odwrócony mikroskop optyczny wyposażony w precyzyjny układ manipulujący.



Rysunek 35. Zdjęcie układu optycznego wykorzystywanego do przestrzennej kontroli położenia nanodrutów srebra oraz kropek z kropkami kwantowymi CdTe.

Na rysunku 35 przedstawiono układ wykorzystywany do osadzania kropek z kropek kwantowych oraz przesuwania nanomateriałów w wybrane miejsca na szklanym podłożu. Narzędziami wykorzystywanymi do przestrzennej organizacji było urządzenie piezoelektryczne (E-727 Digital Piezo Controller, Physical Instruments) oraz mikromanipulator (MT3-Z8, Thorlabs) pozwalający na ruch urządzenia piezoelektrycznego w osiach XYZ. W ramieniu urządzenia piezoelektrycznego umieszczano mikrokapilarę wykorzystywaną podczas procesu osadzania kropek z kropek kwantowych, lub szklany mikropręt wykorzystywany do przesuwania, po szklanej powierzchni, nanodrutów srebra lub osadzonych kropek. Dodatkowo przy procesie osadzania kropek z kropek kwantowych, do wypełnionej zawiesiną kropek kwantowych mikrokapilary poprzez wąż silikonowy przyłączano strzykawkę umieszczoną w pompie strzykawkowej. Za jej pomocą generowano ciśnienie przepychające koloid do końca mikropipety tworząc na jej końcu menisk wypukły, który po kontakcie z powierzchnią pozostawiał kroplę z kropek kwantowych w wybranym miejscu. Szklane podłoże znajdowało się poniżej ramienia urządzenia piezoelektrycznego i było umieszczone na stoliku automatycznym (V31XYZE, Prior).



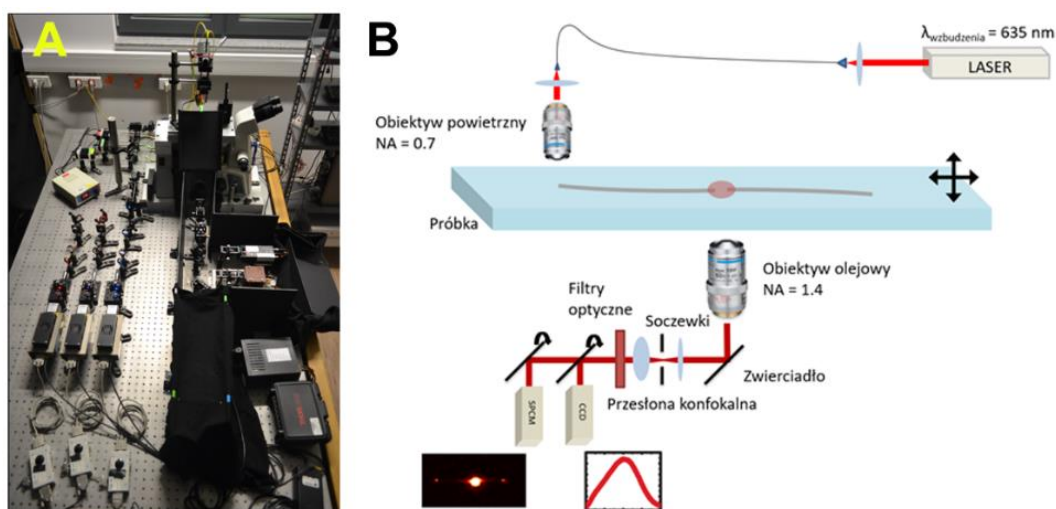
Rysunek 36. Zdjęcie ramienia urządzenia piezoelektrycznego z zamontowanym szklanym mikroprętem nad szkiełkiem nakrywkowym.

Na rysunku 36 przedstawiono zdjęcie ramienia urządzenia piezoelektrycznego z zamontowanym szklanym mikroprętem wykorzystywanym do przesuwania nanodrutów srebra i kropek z kropek kwantowych. Do tworzenia układów hybrydowych wykorzystano nanodruły srebra charakteryzujące się długością do 15 μm i szerokością od 150 nm. Takie parametry morfologiczne pozwalały na fizyczne przesuwanie nanostruktur metalicznych po powierzchni bez ich deformacji czy łamania. W przypadku układów hybrydowych składających się z dłuższych i cieńszych nanodrutów srebra (z syntezy opisanej w punkcie 6.3), w trakcie badań

przesuwano krople z kropek kwantowych do nanostruktury metalicznej. W procesie dokładnego przesuwania nanomateriałów wykorzystano kontroler Xbox pozwalający na symultaniczny ruch mikropręta szklanego w osiach X i Y. W celu rejestracji zmian położenia poszczególnych materiałów w czasie rzeczywistym, wykorzystano odwrócony mikroskop optyczny pracujący w trybie ciemnego pola (Nikon Eclipse MA200) wyposażony w dwa obiektywy powietrzne (TU Plan Fluor 20x, NA = 0,45 i LU Plan 100x, NA = 0,8, Nikon).

6.10 Fluorescencyjna mikroskopia konfokalna i fluorescencyjna spektroskopia czasowo-rozdzielcza

Techniki fluorescencyjnej mikroskopii konfokalnej i spektroskopii czasowo-rozdzielczej zostały wykorzystane w celu rejestrowania map natężenia fluorescencji, mierzenia widm fluorescencji w skonstruowanych układach hybrydowych oraz krzywych zaniku. Skonstruowany układ charakteryzował się możliwością pomiaru punkt po punkcie co przekładało się na zarejestrowanie mapy natężenia fluorescencji oraz pozwalał na pomiar widm fluorescencji i krzywych zaniku fluorescencji w wybranych miejscach na próbce.



Rysunek 37. (A) Zdjęcie fluorescencyjnego mikroskopu konfokalnego. (B) Schemat fluorescencyjnego mikroskopu konfokalnego w trybie pomiaru map natężenia fluorescencji i widm emisji. Reprinted with permission from M. Biały et al., *J. Phys. Chem. C*, 2025, 129, 1234. Copyright 2025 American Chemical Society.

Na rysunku 37 przedstawiono zdjęcie mikroskopu konfokalnego (znajdującego się na wyposażeniu Katedry Nanofotoniki UMK) (rys. 37A) wraz z uproszczonym schematem układu eksperymentalnego badanym za pomocą fluorescencyjnego mikroskopu konfokalnego (rys. 37B). Mikroskop konfokalny został zbudowany wykorzystując korpus Nikon Eclipse Ti-S. Źródłem promieniowania był laser półprzewodnikowy (635nm, LS635-150, Spectra Laser). Układ ten był wyposażony w dolny, nieruchomy obiektyw immersyjny (Plan Apo VC 60x, Nikon), który rejestrował sygnał fluorescencyjny oraz górny obiektyw powietrzny (S Plan Fluor

ELWD 60x, NA = 0,7, Nikon), za pomocą którego w wybranym miejscu na próbce skupiano wiązkę lasera. Próbka jak i górny obiektyw były umieszczone na stoliku piezoelektrycznym, przesuwanym się w osiach X i Y. Sygnał fluorescencyjny rejestrowany przez dolny obiektyw immersyjny przechodził przez filtr przestrzenny, składający się z dwóch soczewek oraz przesłony konfokalnej o aperturze 25 μm znajdującej się pomiędzy nimi. Dodatkowo sygnał padał na filtr górnoprzepustowy (HQ655LP, Chroma), aby usunąć promieniowanie pochodzące od lasera 635 nm. Tak przygotowany układ optyczny umożliwił rejestrację sygnału fluorescencyjnego z wybranego punktu na próbce. W przypadku pomiaru mapy natężenia fluorescencji wybranego obszaru, urządzeniem rejestrującym była fotodioda lawinowa (SPCM-AQRH-16, PerkinElmer). W układzie przeznaczonym do pomiarów widma emisji w wybranym punkcie na uprzednio zarejestrowanej mapie natężenia fluorescencji detektorem była kamera CCD (DV 420A-BV-CCD, Andor iDus) posiadająca matrycę 1024 x 255 pikseli, o wymiarze piksela 26 x 26 μm .

Zdolność rozdzielcza mikroskopu jest definiowana przez średnicę plamki lasera i została obliczona na podstawie rozdzielczości Rayleigh'a, która określa minimalną odległość na jaką muszą być oddalone dwa punkty, aby zostały rozróżnione. Punkty uznaje się za rozróżnione, kiedy minimum pierwszego dysku Airy'ego znajduje się w maksimum drugiego. Na podstawie wzoru (1.11), obliczono średnicę plamki wychodzącą z górnego obiektywu:

$$x = 0,61 \times \frac{\lambda}{NA} \quad (1.11)$$

x – rozdzielczość mikroskopu [nm]

λ – długość fali wzbudzenia [nm]

NA – apertura numeryczna, charakterystyczna dla obiektywu rejestrującego mapę natężenia fluorescencji

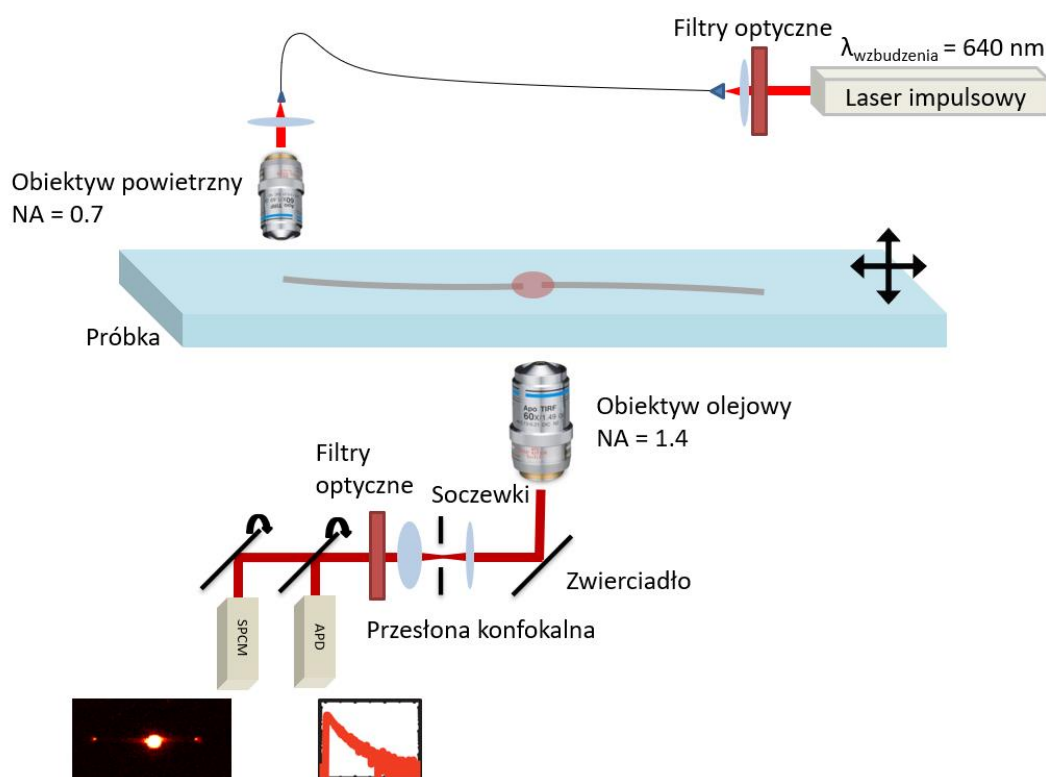
Wykorzystując długość fali wzbudzenia 635 nm i zbierając sygnał za pomocą obiektywu olejowego o aperturze numerycznej 1.4 uzyskano rozdzielczość mikroskopu rzędu 276 nm.

Pierwszym pomiarem wykonanym za pomocą fluorescencyjnego mikroskopu konfokalnego było rejestrowanie map natężenia fluorescencji. W trakcie eksperymentu, wiązka lasera 635 nm była skupiona na wybranym końcu nanodrutu srebra w układzie hybrydowym nanodrut srebra – kropla z kropek kwantowych – nanodrut srebra. Podczas pomiaru mapy natężenia fluorescencji badanego układu hybrydowego, próbka umieszczona na stoliku piezoelektrycznym była przesuwana w osiach X i Y, co pozwalało na punktowe skanowanie powierzchni i rejestrację sygnału z wybranego obszaru. Wykorzystując fotodiodę lawinową rejestrowano natężenia pojedynczych punktów na próbce. W tym układzie fluorescencyjnego

mikroskopu konfokalnego, przed samą fotodiodą dodatkowo zamontowano soczewkę oraz filtr pasmowy (FB700-40, Thorlabs) odpowiadający długości fali emisji kropek kwantowych. Maksymalny wymiar uzyskiwanej mapy wynosił 100 x 100 μm , ze względu na ograniczenia stolika piezoelektrycznego.

Po zarejestrowaniu mapy natężenia fluorescencji następował pomiar widma emisji z wybranych punktów badanego układu hybrydowego. W tym celu do rejestracji widm emisji wykorzystywanym detektorem była kamera CCD. Przed kamerą padający sygnał, z wybranego punktu, ulegał dyspersji na pryzmacie Amiciego, zbudowanego z trzech pryzmatów o różnym współczynniku załamania światła. Rozszczepiana wiązka była skupiana poprzez soczewkę na matrycy. Sumowanie sygnałów na różnych kolumnach kamery CCD było przetwarzane na widmo fluorescencji. Tak skonstruowany mikroskop pozwolił na sprawdzenia długości fali emisji w wybranych punktach układu składającego się z nanodrutów srebra sprzężonych z kroplą z kropek kwantowych.

Do pomiarów czasu życia fluorescencji wykorzystano ten sam układ mikroskopu konfokalnego z różnicą w postaci lasera impulsowego 640 nm jako źródła promieniowania oraz fotodiody lawinowej stosowanej jako detektor do pomiaru zaników natężenia fluorescencji.



Rysunek 38. Schemat mikroskopu konfokalnego z rysunku 37 działający w trybie pomiaru map natężenia fluorescencji i krzywych zaniku fluorescencji. Reprinted with permission from M. Biały et al., *J. Phys. Chem. C*, 2025, 129, 1234. Copyright 2025 American Chemical Society.

Schemat zmienionego układu został przedstawiony na rysunku 38. Wykorzystywany moduł czasowo-skorelowanego zliczania pojedynczych fotonów (TCSPC) umożliwiał pomiar czasu życia fluorescencji. Źródło promieniowania pochodzące z lasera impulsowego o długości fali 640 nm i częstotliwości 20 MHz było wstępnie filtrowane za pomocą filtra dolnoprzepustowego (FES0650, Thorlabs i 640/14 BrightLine HC, Semrock). W trakcie eksperymentu, wiązka lasera impulsowego była skupiona na wybranym końcu nanodrutu srebra w układzie hybrydowym nanodrut srebra – kropla z kropek kwantowych – nanodrut srebra. Sygnał, z wybranego punktu układu hybrydowego, był mierzony za pomocą detektora, którą była szybka fotodiody lawinowej idQuantique id100-50 (APD). Przed nią umiejscowiono filtry wykorzystywane do pomiaru map natężenia fluorescencji. W trakcie pomiaru laser impulsowy generował impuls światła oraz impuls elektryczny, doprowadzony do karty pomiarowej (Becker&Hickl SPC-150). Rozdzielczość czasowa używanego detektora wynosiła 40 ps. Pomiar polegał na porównaniu różnicy czasu pomiędzy rejestracją na karcie pomiarowej impulsu elektrycznego pochodzącego z lasera impulsowego i impulsu pochodzącego z fotodiody lawinowej pracującej w trybie zliczania pojedynczych fotonów. Wielokrotny pomiar czasów generował ich histogram, z którego możliwe było wyznaczenie czasu zaniku fluorescencji.

7 Cele projektu doktorskiego

Głównym celem pracy było zbadanie sprzężenia w układach hybrydowych o kontrolowanej geometrii składających się z kropek kwantowych i nanodrutów srebra z wykorzystaniem technik optycznych. Kluczowym aspektem w kontekście badania sprzężenia w tych układach była powtarzalność wzajemnego ułożenia nanodrutów srebra i kropek z kropek kwantowych w pożądanym konfiguracjach. W pierwszej kolejności zsyntezowano nanodruły srebra, które w zależności od warunków reakcji różniły się morfologią. Kolejnym krokiem było opracowanie metody kontroli ułożenia tych nanodrutów w sposób pozwalający na ich powtarzalne i swobodne pozycjonowanie. Następną procedurą było lokalne i powtarzalne osadzanie kropek z kropek kwantowych. Podczas przeprowadzanych eksperymentów skupiono się na aspekcie chemicznej modyfikacji powierzchni wykorzystywanej mikrokapilary, podłoża, jak i zmiany stężenia osadzonej zawiesiny wpływającej na kształt i rozkład kropek kwantowych w osadzonej kropli. Układ wykorzystywany do przestrzennej organizacji nanodrutów srebra pozwolił także na fizyczne przesuwanie osadzonych kropek z kropek kwantowych po podłożu. Po opracowaniu powyższych technik w pierwszej kolejności wykorzystując ten sam nanodrut srebra zdalnie wzbudzano krople z kropek kwantowych o różnym stężeniu zawiesiny. Ponadto przeprowadzono eksperyment nieinwazyjnego pomiaru długości propagacji polarytonów powierzchniowych w długich nanodrutach srebra wykorzystując przesuwaną kroplę z kropek kwantowych, pełniącą funkcję sondy fluorescencyjnej. W ostatnim eksperymencie zbadano propagację energii pomiędzy dwoma odseparowanymi na mikrometr nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych. Istotą tej rozprawy doktorskiej było opracowanie nowej metody powtarzalnego konstruowania układów hybrydowych składających się z nanodrutów srebra i kropek z kropek kwantowych, co pozwoliło na zbadanie sprzężenia w nieznanym wcześniej konfiguracjach tych nanomateriałów.

Opis kroków składających się na realizację założonego celu:

- Synteza nanodrutów srebra chemiczną metodą polyol

Jednym z nanomateriałów wykorzystywanych do budowy układów hybrydowych były nanodruły srebra, ze względu na swoje właściwości transportu energii, za pomocą propagacji polarytonów powierzchniowych. Aby uzyskać nanodruły srebra różniące się długością przy zachowaniu podobnej średnicy, zostały one zsyntezowane za pomocą chemicznej metody polyol. Zmiana czynników takich jak: masa cząsteczkowa poli(winylo-pirolidonu), temperatura

reakcji, rodzaj związku redukującego oraz dodatek soli metalu, pozwoliła na uzyskanie nanodrutów srebra o różnej morfologii.

- Przestrzenna organizacja nanodrutów srebra

Jednym z kluczowych aspektów pracy była przestrzenna organizacja nanodrutów srebra. W pierwszym kroku na hydrofobowej powierzchni szkła, z uprzednio osadzonymi nanodrutami srebra, następowała selekcja pojedynczych AgNW nadających się przesuwania po powierzchni. Parametrami, które były brane pod uwagę była długość i średnica nanodrutu srebra. W celu kontroli położenia AgNWs w czasie rzeczywistym wykorzystano mikroskop optyczny. Nanodrutu srebra były fizycznie przesuwane w wybrane miejsca na próbce za pomocą szklanego mikropręta. Opracowana technika nie powodowała zmian morfologii lub niszczenia struktury przesuwanych nanodrutów srebra.

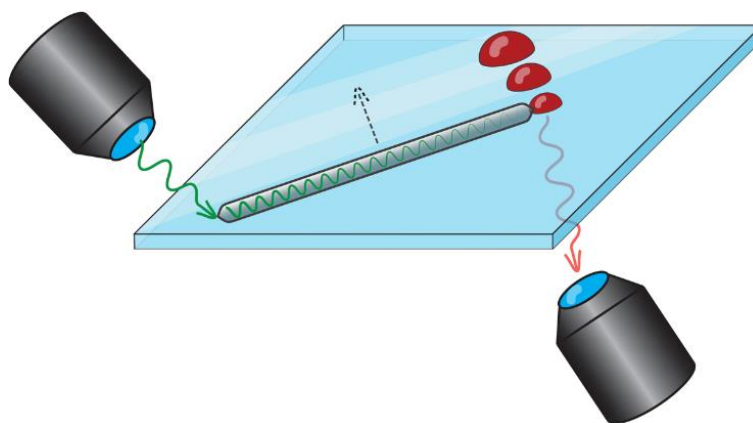
- Przestrzenna organizacja i badanie właściwości optycznych kropek z kropek kwantowych

Kolejnym krokiem było opracowanie metody osadzania hydrofilowych kropek kwantowych CdTe o długości fali emisji 720 nm w zorganizowany sposób na szklanym podłożu. Istotnym aspektem procesu była hydrofobizacja powierzchni szkła oraz mikrokapilar, co bezpośrednio przekładało się na powtarzalność i jednorodny kształt osadzanych kropek z kropek kwantowych. Ponadto przeprowadzono badania wpływu średnicy mikrokapilary oraz stężenia wykorzystywanej zawiesiny na morfologię osadzonych kropek kwantowych. W efekcie modyfikacji średnicy i stężenia zawiesiny osadzano krople zawierające nawet pojedyncze kropki kwantowe. Za pomocą szerokokątowej mikroskopii fluorescencyjnej zbadano zmianę natężenia fluorescencji osadzonych kropek z kropek kwantowych w czasie. Wykorzystując odwrócony mikroskop optyczny ze szklanym mikroprętem przyłączonym do ramienia urządzenia piezoelektrycznego, przesuwno krople z kropek kwantowych w wybrane miejsca na powierzchni szkła. Przy użyciu mikroskopu optycznego, w czasie rzeczywistym, sprawdzono mechaniczną wytrzymałość kropek z kropek kwantowych w trakcie przesuwania ich po szklanym podłożu.

- Zdalne wzbudzenie kropek z kropek kwantowych wykorzystując pojedynczy nanodrut srebra

Pierwszym eksperymentem dotyczącym sprzężenia w nanostrukturach hybrydowych o kontrolowanej geometrii było zbadanie układu składającego się z pojedynczego nanodrutu srebra i kilku kropek z kropek kwantowych o różnych stężeniach. Celem eksperymentu było przygotowanie układu hybrydowego pozwalającego na zdalne wzbudzenie pojedynczych kropek z kropek kwantowych z wykorzystaniem tego samego przesuwanego nanodrutu srebra.

Eksperyment polegał na tym, że w pierwszej kolejności w odległości kilku mikrometrów od siebie osadzono 5 kropek z kropek kwantowych o różnych stężeniach zawiesiny. Następnie zaczynając od najbardziej rozcieńczonej kropli przysuwano nanodrut srebra w taki sposób, aby jeden koniec znajdował się w kontakcie z kroplą. Po ułożeniu układu hybrydowego, wykorzystując dwuobiektywowy mikroskop fluorescencyjny, za pomocą skupionej wiązki lasera wzbudzano polarytony powierzchniowe na końcu AgNW, który nie miał kontaktu z kropkami kwantowymi. Kiedy polaryton powierzchniowy docierał do niewzbudzonego bezpośrednio laserem końca nanodrutu srebra, obserwowano fluorescencję kropek kwantowych w całej objętości kropli. Po zarejestrowaniu mapy natężenia fluorescencji QDs, nanodrut srebra był przesuwany do kropek o innych stężeniach. Zaobserwowano niższe natężenie fluorescencji mniej stężonych kropek podczas zdalnego wzbudzenia ich przez ten sam nanodrut srebra. Wyniki eksperymentu potwierdziły, że ilość kropek kwantowych w osadzanych kroplach zależy od początkowego stężenia zawiesiny. Schemat eksperymentu został przedstawiony na rysunku 39 poniżej.

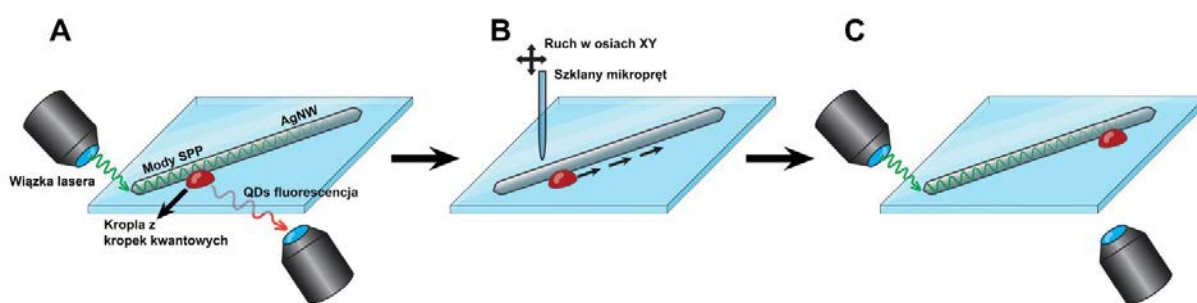


Rysunek 39. Koncepcja eksperymentu zdalnego wzbudzenia kropek z kropek kwantowych z wykorzystaniem pojedynczego nanodrutu srebra.

- Nieinwazyjny pomiar długości propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra

Drugi eksperyment polegał na badaniu sprzężenia w układzie hybrydowym zbudowanym z nanodrutu srebra, do którego przysuwana była ta sama kropla z kropek kwantowych. Głównym celem eksperymentu było wyznaczenie współczynnika propagacji polarytonów powierzchniowych w zależności od długości fali lasera oświetlającej koniec nanodrutu srebra. Eksperyment polegał na tym, że w pierwszej kolejności osadzono kroplę z kropek kwantowych w okolicy wybranego nanodrutu srebra. Wykorzystując odwrócony mikroskop optyczny ze szklanym mikroprętym przyłączonym do ramienia urządzenia piezoelektrycznego, przesuwano kroplę z kropek kwantowych do ściany wybranego nanodrutu srebra. Następnie za pomocą dwuobiektywowego mikroskopu fluorescencyjnego skupiano

wiązkę lasera na końcu nanodrutu. Propagujące polarytony powierzchniowe wzbudzały znajdujące się w pobliżu nanodrutu srebra kropki kwantowe, które pełniły funkcję sondy fluorescencyjnej. Po zarejestrowaniu mapy natężenia fluorescencji kropla z kropek kwantowych była przesuwana wzdłuż badanego AgNW i powtarzano eksperyment, aż do momentu zaniku fluorescencji z kropek kwantowych. Wyniki eksperymentu wykazały zależność długości propagacji polarytonów powierzchniowych od długości fali wzbudzenia. Wraz ze zwiększaniem długości fali lasera rósł współczynnik propagacji polarytonów powierzchniowych. Eksperyment ten wykazał również wytrzymałość mechaniczną przesuwanej kropli z kropek kwantowych oraz brak zmian strukturalnych badanego nanodrutu srebra. Schemat eksperymentu został przedstawiony na rysunku 40.

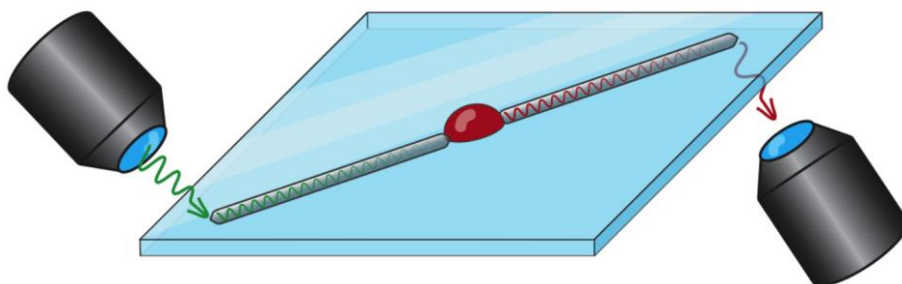


Rysunek 40. Koncepcja eksperymentu przesuwania kropli z kropek kwantowych w celu zmierzenia długości propagacji polarytonów powierzchniowych w wybranym nanodrucie srebra.

- Propagacja energii pomiędzy nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych

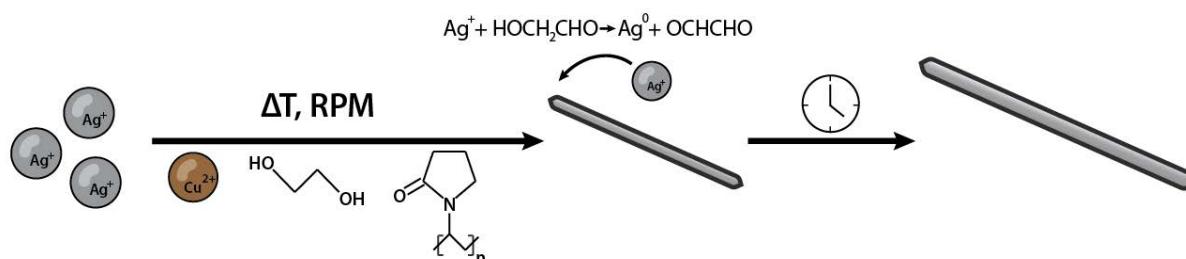
Trzecim eksperymentem opisanym w pracy jest zbadanie sprzężenia między dwoma odseparowanymi nanodrutami srebra połączonymi kroplą z kropek kwantowych. W wyniku wzbudzenia wybranego nanodrutu srebra obserwowano propagację energii pomiędzy dwoma odseparowanymi nanodrutami srebra z wykorzystaniem łącznika w postaci kropli z kropek kwantowych. Pierwszym etapem eksperymentu było osadzenie kropli z kropek kwantowych w okolicy dwóch nanodrutów srebra. Przy użyciu odwróconego mikroskopu optycznego ze szklanym mikroprętą przyłączonym do ramienia urządzenia piezoelektrycznego, przysunięto dwa nanodrutu w taki sposób, aby tylko jeden koniec każdego z nanodrutów srebra był w kontakcie z kroplą z kropek kwantowych, ale same nanodrutu były położone w pewnej odległości od siebie. Następnie za pomocą dwuobiektywowego mikroskopu fluorescencyjnego, wiązka lasera została skupiona na jednym z końców nanodrutu srebra. W wyniku propagacji polarytonów powierzchniowych wzdłuż wzbudzonego nanodrutu srebra następowało zdalne wzbudzenie kropek kwantowych w kropli. W konsekwencji transferu energii wewnątrz kropli zaobserwowano sprzężenie kropek kwantowych z drugim,

wzbudzonym laserem, nanodrutem srebra. Zjawisko to obserwowano w formie rozpraszania światła na końcu drugiego nanodrutu srebra niebędącego w bezpośrednim kontakcie z kroplą z kropek kwantowych. W wyniku analizy spektralnej i czasowo-rozdzielczej zaproponowano mechanizm transferu energii w układzie hybrydowym AgNW-QDs-AgNW. Schemat eksperymentu został przedstawiony na rysunku 41.



Rysunek 41. Koncepcja eksperymentu propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych.

8 Synteza nanodrutów srebra metodą polyol

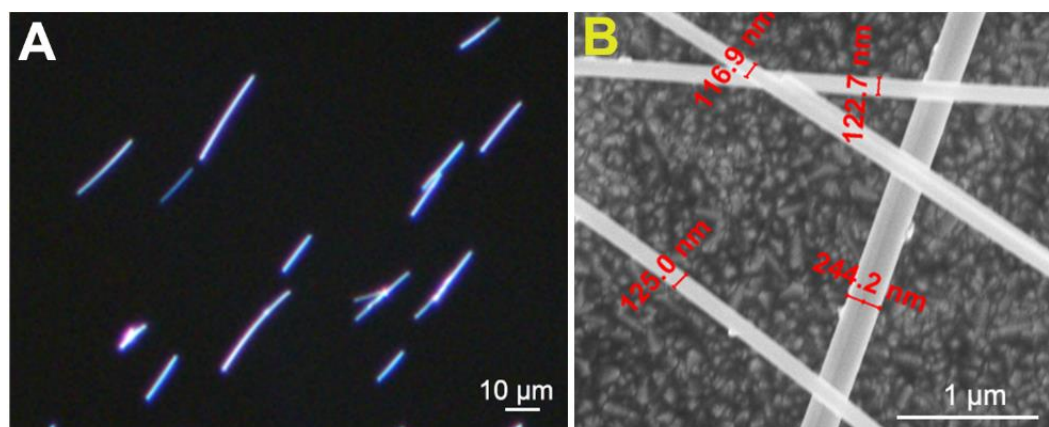


Rysunek 42. Schemat syntezy nanodrutów srebra metodą polyol.

Schemat syntezy nanodrutów srebra metodą polyol został przedstawiony na rysunku 42. Substratami wykorzystywanymi w tej metodzie są: azotan srebra, glikol etylenowy, poliwinylpiperolidon i chlorek miedzi (II). Alternatywnie zamiast chlorku miedzi (II) dodawano inne chlorki metali, takie jak: chlorek sodu, chlorek kobaltu (II) czy chlorek chromu (III). W zależności od przeprowadzanej syntezy zmianie ulegał również rozpuszczalnik z glikolu etylenowego na glicerynę. Po przeprowadzonych syntezach przeanalizowano właściwości optyczne i morfologię nanodrutów srebra, aby określić ich długość i średnicę.

8.1 Morfologia i właściwości optyczne nanodrutów srebra o długości kilkunastu mikrometrów

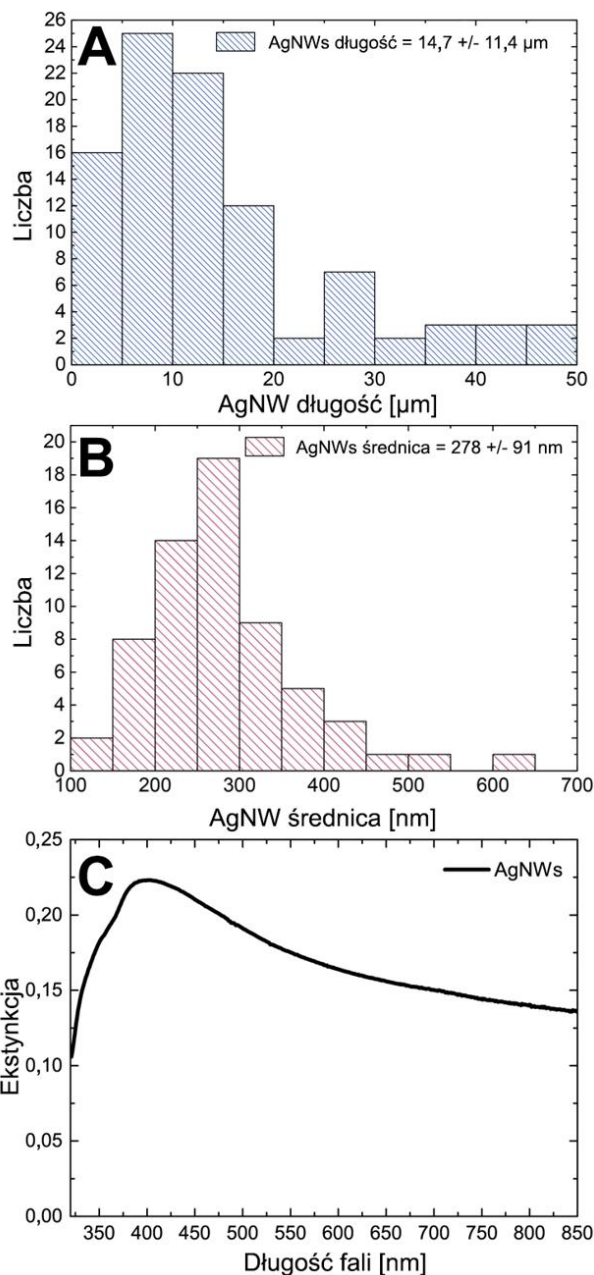
Proces syntezy nanodrutów srebra został opisany w punkcie 6.1. Długości nanodrutów srebra zostały określone za pomocą mikroskopii optycznej, średnice za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Właściwości optyczne AgNWs zostały określone poprzez pomiar widma ekstynkcji.



Rysunek 43. (A) Zdjęcie AgNWs na szklanym podłożu wykonane techniką mikroskopii ciemnego pola. (B) Obraz SEM nanodrutów srebra.

Na rysunku 43A wykonanym za pomocą mikroskopii ciemnego pola zauważyć można obiekty o wydłużonych kształtach, są to nanodruty srebra. Technika ta pozwala na określenie długości nanodrutów srebra.

Na rysunku 43B przedstawiono obraz z mikroskopu elektronowego, na którym również widać wydłużone struktury -nanodrutu srebra. Na podstawie zdjęć zmierzono średnice AgNWs.



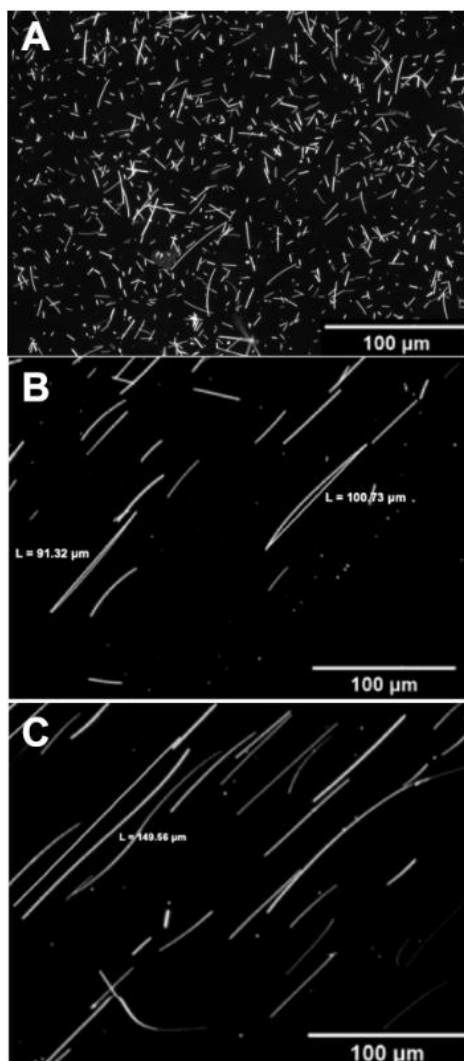
Rysunek 44. Morfologia i właściwości optyczne nanodrutów srebra zsyntezowanych metodą polyol. Histogram ilustrujący (A) długości oraz (B) średnice AgNWs. (C) Widmo ekstynkcji zawiesiny nanodrutów srebra.

Na rysunku 44 przedstawiono wyniki analizy morfologii i właściwości optycznych nanodrutów srebra. Analiza rozkładu średnic i długości została przedstawiona na histogramach (Rys. 44A i 44B). Średnia wartość długości z 95 nanodrutów wynosi 14,7 μm. Odchylenie standardowe wynosi 11,4 μm. Pomiar średnicy wykonano dla 63 nanodrutów. Średnia wartość średnicy wynosi 278 nm, a odchylenie standardowe wynosi 91 nanometrów.

Na rysunku 44C przedstawiono widmo ekstynkcji zawiesiny nanodrutów srebra zmierzone za pomocą spektrofotometru UV-VIS. Zaobserwowano maksimum ekstynkcji przy długości fali 400 nm. Wartość ta odpowiada rezonansowi dipolowemu charakterystycznemu dla nanodrutów srebra [204]. Ze względu na swoją morfologię, nanodruły srebra pochodzące z tej syntezy zostały wykorzystane w eksperymentach zdalnego wzbudzenia kilku kropek z kropek kwantowych za pomocą tego samego nanodrutu srebra, oraz w eksperymencie propagacji energii pomiędzy odseparowanymi nanodrutami srebra połączonymi przez kroplę z kropek kwantowych.

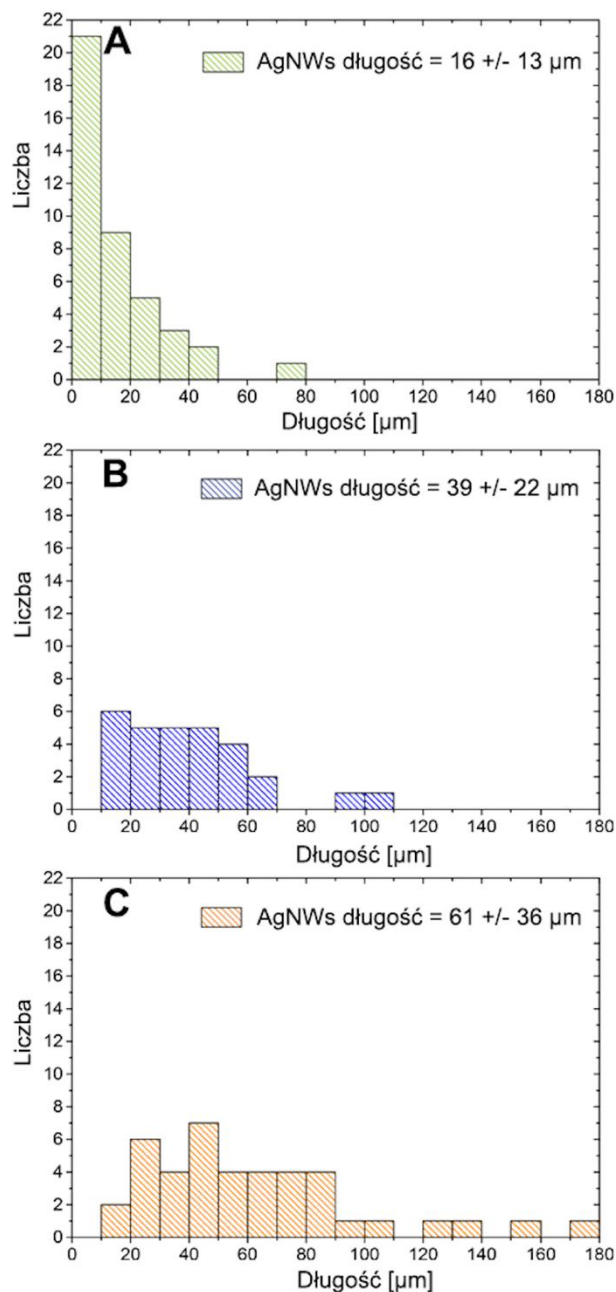
8.2 Analiza morfologii i właściwości optycznych nanodrutów srebra o długości powyżej 100 μm

W celu wydłużenia AgNWs przy zachowaniu ich średnicy w granicach 200 nm przeprowadzono modyfikację chemicznej metody syntezy polyol opisanej w punkcie 6.3. Kluczową zmianą było wykorzystanie różnych soli metali w trakcie syntezy. W przeprowadzonych syntezach dodawano sole zawierające kationy: Na^+ , Co^{2+} i Cr^{3+} , ze względu na różniący je potencjał elektrochemiczny i powinowactwo do atomów tlenu. Różna ilość inhibitora w postaci atomowego tlenu adsorbowała się na ścianie krystalograficznej [1,0,0], co przekładało się na różną ilość zaadsorbowanych jonów srebra na tej samej ścianie krystalograficznej. Dzięki temu otrzymywano nanodruły o różnej długości.



Rysunek 45. Zdjęcia AgNWs zsyntezowanych z dodatkiem różnych soli metali wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. (A) AgNWs z dodatkiem NaCl. (B) AgNWs z dodatkiem CoCl₂. (C) AgNWs z dodatkiem CrCl₃.

Na rysunku 45 przedstawiono zdjęcie wykonane techniką mikroskopii ciemnego pola pokazujące nanodruły srebra zsyntezowane z wykorzystaniem różnych soli metali dodawanych podczas syntezy: Na⁺ (Rys. 45A), Co²⁺ (Rys. 45B) i Cr³⁺ (Rys. 45C). W celu oszacowania wpływu kationu metalu na morfologię otrzymanych nanodrutów srebra wykonano analizę ich długości.

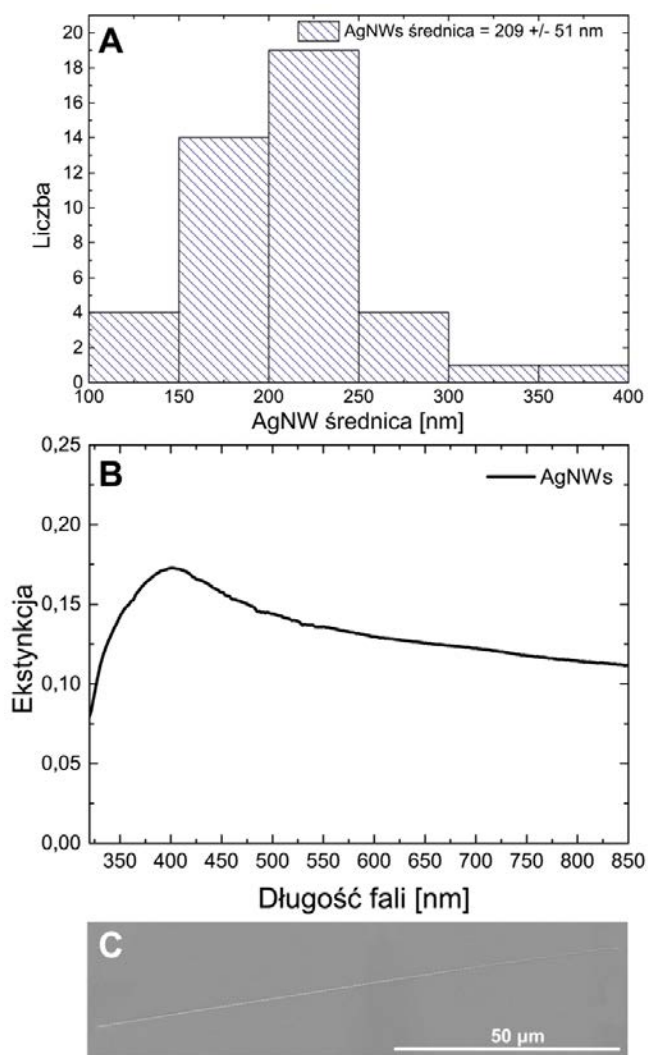


Rysunek 46. Histogram długości nanodrutów srebra z dodatkiem soli zawierających kationy: (A) Na⁺ (zielony), (B) Co²⁺ (niebieski), (C) Cr³⁺ (pomarańczowy).

Na rysunku 46 przedstawiono analizę ilościową długości nanodrutów srebra otrzymanych z dodatkiem trzech soli metali (NaCl (Rys. 46A), CoCl₂ (Rys. 46B) i CrCl₃ (Rys. 46C)) i przedstawiono ją w postaci trzech histogramów. Dla nanodrutów srebra z dodatkiem NaCl średnia wartość długości z przebadanych 42 nanodrutów wynosi 16 μm. Odchylenie standardowe wynosi 13 μm. W przypadku nanodrutów srebra z dodatkiem CoCl₂ średnia wartość długości z 30 nanodrutów srebra wyniosła 39 μm, a odchylenie standardowe wyniosło 22 μm. Dla syntezy nanodrutów srebra z dodatkiem CrCl₃ średnia długość na podstawie

pomiaru 42 nanodrutów wyniosła 61 μm . Odchylenie standardowe wyniosło 36 μm . W przypadku tej syntezy obserwowano nanodruły srebra o długości do 160 μm .

Na podstawie przeanalizowanych histogramów zauważono, że średnie długości nanodrutów srebra zależą od dodawanej soli metalu, najkrótsze nanodruły srebra otrzymano z dodatkiem kationu Na^+ , natomiast najdłuższe z dodatkiem kationu Cr^{3+} . Ze względu na niższy potencjał standardowy kationu Cr^{3+} w porównaniu do kationów Co^{2+} i Na^+ , większa ilość atomowego tlenu była redukowana ze ściany krystalicznej rosnącego nanodrutu, co w konsekwencji pozwoliło na znaczące wydłużenie syntetyzowanych nanodrutów srebra. Istotnym aspektem w kontekście budowy układów hybrydowych zawierających nanodruły srebra jest ich wytrzymałość mechaniczna, która zależy od średnicy. Na podstawie eksperymentów przeprowadzonych w niniejszej rozprawie doktorskiej oszacowano, że minimalna wartość średnicy AgNWs powinna wynosić 200nm. Średnia wartość średnicy nanodrutów srebra uzyskanych z dodatkiem soli CrCl_3 mieściła się w tym zakresie, i z tego powodu w analizie właściwości optycznych skupiono się tylko na nanodrutach srebra z tej syntezy.



Rysunek 47. (A) Histogram ilustrujący średnice AgNWs otrzymanych metodą polyol z dodatkiem soli zawierającej kationy chromu Cr^{3+} . (B) Widmo ekstynkcji zawiesiny nanodrutów srebra otrzymanych metodą polyol z dodatkiem soli zawierającej kationy chromu Cr^{3+} . (C) Obraz SEM nanodrutów srebra otrzymanych metodą polyol z dodatkiem soli zawierającej kationy chromu Cr^{3+} .

Na rysunku 47A przedstawiono histogram średnic nanodrutów srebra zsyntezowanych z dodatkiem soli zawierającej kation Cr^{3+} . Na podstawie danych uzyskanych dla 43 nanodrutów srebra wyznaczona średnia średnica wynosiła 209 nm, a odchylenie standardowe 51 nm. Z badań literaturowych wynika, że wraz ze zmniejszeniem średnicy nanodrutów srebra maleje długość propagacji polarytonów powierzchniowych [101]. Z perspektywy badania współczynnika propagacji polarytonów powierzchniowych, zsyntezowane AgNWs o średnicy 200 nm pozwalają na propagację plazmonów oraz posiadają wystarczającą wytrzymałość mechaniczną. Widmo ekstynkcji nanodrutów srebra z syntezy z dodatkiem soli zawierającej kation Cr^{3+} zostało przedstawione na rysunku 47B. Widać na nim charakterystyczny dla nanodrutów srebra pik rezonansowy przy wartości 400 nm. Zdjęcie SEM przykładowego nanodrutu z syntezy z dodatkiem soli zawierającej kation Cr^{3+} przedstawiono na rysunku 47C.

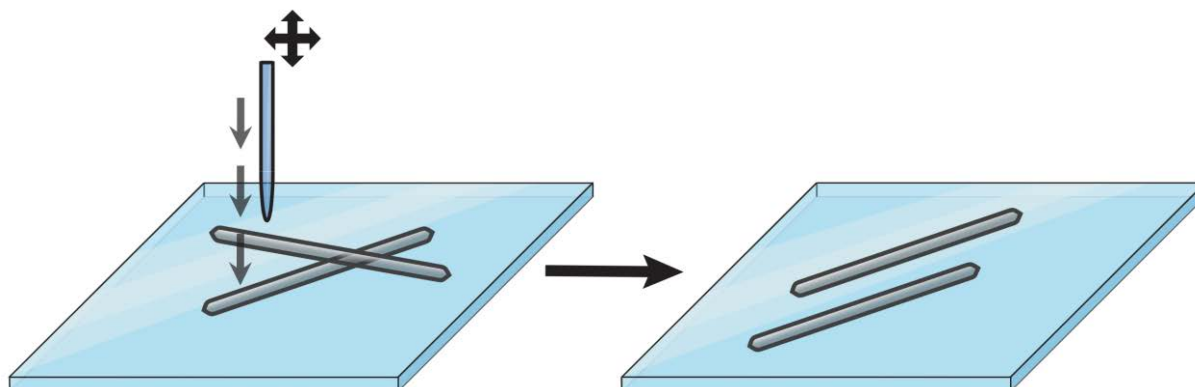
Ze względu na swoją długość powyżej 15 mikrometrów oraz średnicę w okolicy 200 nm, nanodruły z tej syntezy zostały wykorzystane w eksperymencie nieinwazyjnego pomiaru długości propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra.

8.3 Podsumowanie rozdziału

W powyższym rozdziale przedstawiono wyniki badań morfologii i właściwości optycznych nanodrutów srebra z dodatkiem Cu^{2+} , Na^+ , Co^{2+} i Cr^{3+} , rozpuszczalników: glikolu etylenowego lub gliceryny oraz PVP o różnych masach cząsteczkowych. W przypadku syntezy nanodrutów srebra z dodatkiem chlorku miedzi (II) uzyskano nanodruły o średniej długości 15 mikrometrów i średnicy ok. 270 nanometrów. Z kolei nanodruły otrzymane z dodatkiem soli chlorku chromu (III) charakteryzowały się średnią długością 63 mikrometrów i średnicą w granicach 200 nm. Nanodruły srebra z obu syntez charakteryzowały się maksimum absorpcji przy 400 nm, co jest typowe dla tego nanomateriału. Ze względu na średnicę w granicach 200 nm oba typy nanodrutów posiadały wysoką wytrzymałość mechaniczną, co pozwalało na wykorzystanie ich do budowy układów hybrydowych.

9 Przestrzenna organizacja nanodrutów srebra

W tym rozdziale opisano technikę pozwalającą na układanie pojedynczych nanodrutów srebra. Do procesu przesuwania nanodrutów srebra wykorzystywano szklany mikropręt zamontowany w ramieniu urządzenia piezoelektrycznego umieszczonego nad próbką znajdującą się na odwróconym mikroskopie optycznym pracującym w trybie ciemnego pola. Koncepcja przesuwania nanodrutów srebra w wybrane miejsce na próbce została przedstawiona na rysunku 48.



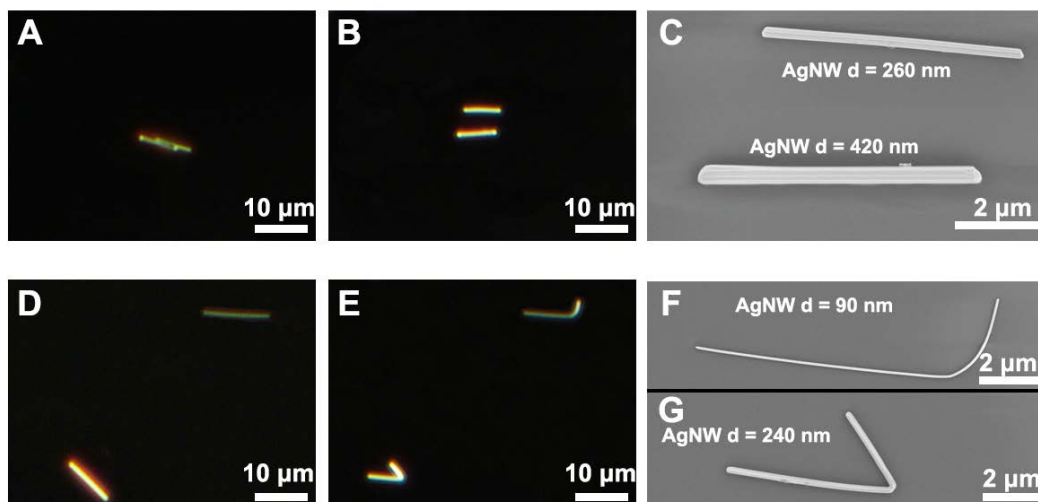
Rysunek 48. Koncepcja przesuwania pojedynczego nanodrutu srebra za pomocą szklanego mikropręta.

9.1 Przygotowanie szklanych mikroprętów

Materiałem wyjściowym do wytwarzania mikroprętów szklanych był pręt borokrzemianowy, który za pomocą wyciągarki laserowej był rozciągany w taki sposób, aby końcówka powstającego mikropręta miała średnicę w granicach 2 mikrometrów. Mikropręt montowany był w ramieniu urządzenia piezoelektrycznego znajdującego się nad próbką z nanodrutami, umiejscowioną na odwróconym mikroskopie optycznym. Przesuw mikropręta był możliwy za pomocą kontrolera w osiach X i Y.

9.2 Przestrzenna organizacja pojedynczych nanodrutów srebra

Pierwszym etapem przestrzennej organizacji nanodrutów srebra było naniesienie zawiesiny nanodrutów srebra na powierzchnię hydrofobowego szkiełka nakrywkowego. Następnie wybierano pojedyncze nanodrutu, które były fizycznie przesuwane w wybrane miejsca na szkle nakrywkowym za pomocą szklanego mikropręta. Pozwoliło to na przestrzenną orientację nanodrutów srebra. W trakcie selekcji nanodrutów srebra brano pod uwagę parametry morfologiczne takie jak średnica czy długość.



Rysunek 49. Przestrzenna organizacja nanodrutów srebra. (A,D) Zdjęcia przedstawiające po dwa AgNWs przed przestrzenną organizacją wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. (B,E) Zdjęcia przedstawiające po dwa AgNWs po przestrzennej organizacji wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. (C,F,G) Obrazy SEM ułożonych nanodrutów srebra.

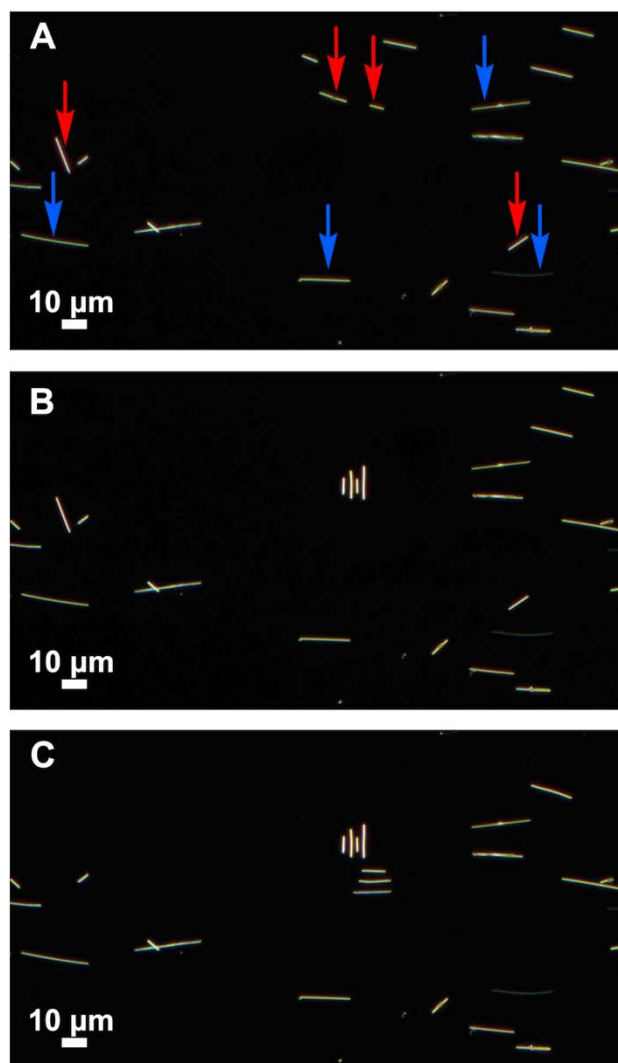
Wyniki przesuwania różniących się pod względem morfologicznym, nanodrutów srebra został przedstawiony na rysunku 49. Na rysunku 49A przedstawiono zdjęcie z mikroskopu optycznego pracującego w trybie ciemnego pola, na którym widać dwa AgNWs w bliskim kontakcie ze sobą. Proces układania rozpoczęto od górnego nanodrutu srebra. W celu przesunięcia wybranego AgNW do jego dolnej krawędzi przysunięto szklany mikropręt. Następnie podczas ruchu mikropręta w górę wybrany nanodrut srebra przesuwano w tym samym kierunku co szklany mikropręt. W momencie, kiedy przesuwany nanodrut znajdował się w pozycji horyzontalnej szklany mikropręt zostawał odsunięty w przeciwnym kierunku. W drugiej kolejności skupiono się na dolnym AgNW. W celu przesunięcia tego nanodrutu, szklany mikropręt został przysunięty do jego górnej krawędzi i zgodnie z kierunkiem ruchu mikropręta nanodrut srebra był przesuwany w dół próbki. Na rysunku 49B przedstawiono rezultat separacji i przesuwania nanodrutów srebra w wybrane miejsca na podłożu. W trakcie przesuwania nie zaobserwowano uszkodzeń w postaci złamania lub zagięcia przesuwanych nanodrutów. W celu zwymiarowania i scharakteryzowania struktury przesuwanych nanomateriałów, wykonano zdjęcie SEM (Rys. 49C). Długości nanodrutów wynosiły 6,2 μm i 6,7 μm o średnicach odpowiednio 260 nm i 420 nm. Na przedstawionych zdjęciach nie zaobserwowano zmian strukturalnych w postaci wgnieceń lub mikropęknięć. W kolejnym eksperymencie zbadano możliwość przesuwania dłuższych i cieńszych nanodrutów srebra.

Na rysunku 49D przedstawiono zdjęcie innego miejsca na szklanym podłożu, z dwoma odseparowanymi nanodrutami srebra. Podczas procesu przestrzennej organizacji nanodrutów srebra w pierwszej kolejności skupiono się na górnym, dłuższym AgNW. Przy próbie

przesuwania nanodrutu zaobserwowano wyginanie się prawej strony nanodrutu. Kolejne próby obrócenia nanodrutu skutkowały dalszą deformacją. Ruch mikropręta odbywał się od dołu do góry względem położenia nanodrutu. W przypadku przesuwania dolnego, grubszego nanodrutu, szklany mikropręt był zlokalizowany z jego prawej strony, podczas przesuwania mikropręta w lewą stronę obserwowano wyginanie się nanodrutu, co zostało przedstawione na rysunku 49E. W celu analizy struktury przesuwanych nanodrutów wykonano zdjęcia SEM. Na rysunku 49F przedstawiono cienki i wygięty nanodrut srebra o długości 11,7 μm i średnicy 90 nm, na powierzchni którego nie zaobserwowano mikroprętki w strukturze. W przypadku drugiego nanodrutu o długości 9 μm i średnicy 240 nm (Rys. 49G), zaobserwowano złamanie w środkowej części. W obu przypadkach nie udało się osiągnąć zamierzonego celu, jakim było przesunięcie cienkich nanodrutów srebra bez ich uszkodzenia.

Podczas pozycjonowania dłuższych i cieńszych nanodrutów srebra proces, w którym szklany mikropręt wywiera nacisk na ścianę nanodrutu skutkował deformacją i uszkodzeniem struktury [205], czego nie obserwowano przy krótszych i grubszych AgNWs. Ponadto ponieważ cienkie nanodrutki rozpraszają mniej światła, w porównaniu do grubszych, na podstawie zdjęć z mikroskopu optycznego działającego w trybie ciemnego pola, możliwa była wstępna selekcja przesuwanych nanostruktur [206].

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów zaobserwowano wpływ długości i średnicy nanodrutów srebra na możliwość ich przesuwania po podłożu. W przypadku krótkich i grubszych nanodrutów nie stwierdzono deformacji struktury pomimo kontaktu mikropręta szklanego ze ścianą nanodrutu. W kwestii długich i cieńszych nanodrutów srebra proces przesuwania skutkował ich deformacją. Na potrzeby badania dłuższych nanodrutów srebra zmieniono miejsce kontaktu mikropręta ze ścianą nanodrutów na ich końcówkę, co zmniejszyło skutki naprężenia mikropręta względem struktury przesuwanych nanodrutów.



Rysunek 50. Układanie nanodrutów srebra w kierunkach horyzontalnym i wertykalnym. (A) Zdjęcie przed procesem manipulacji nanodrutami srebra wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. Strzałką niebieską wskazano nieprzesuwalne nanodrut. Strzałką czerwoną wskazano przesuwalne nanodrut. (B) Zdjęcie po ułożeniu nanodrutów srebra w pozycji wertykalnej. (C) Zdjęcie po ułożeniu AgNWs w pozycji horyzontalnej.

Na rysunku 50 przedstawiono etapy przestrzennej organizacji nanodrutów srebra w pozycji horyzontalnej i wertykalnej. Celem eksperymentu było przesunięcie dłuższych nanodrutów srebra przy zmianie miejsca kontaktu szklanego mikropręta względem przesuwanej nanostruktury metalicznej. Na rysunku 50A przedstawiono zdjęcie AgNWs naniesionych na szkiełko nakrywkowe przed procesem układania wykonane za pomocą mikroskopu optycznego działającego w trybie ciemnego pola. W celu selekcji nanodrutów srebra zmierzono ich długości oraz natężenie rozproszenia światła. Niebieską strzałką zaznaczono nanodrut, które podczas procesu układania prawdopodobnie ulegałyby deformacji, natomiast strzałką czerwoną zaznaczono nanodrut, który odpowiadał przesuwaniu. Na podstawie zdjęć z mikroskopu optycznego możliwa była szybka ocena, który z nanodrutów srebra mógł być wykorzystany do budowania układów hybrydowych. Za pomocą szklanego

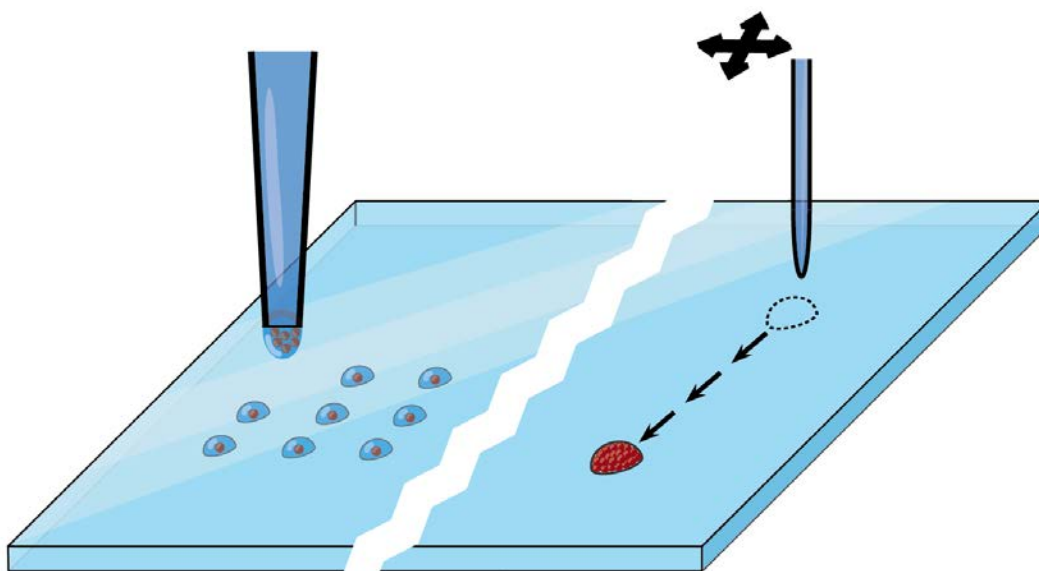
mikropręta przesuwano wybrane AgNWs do wyznaczonego miejsca na próbce. W tym przypadku przez cały czas przestrzennej organizacji szklany mikropręt był zlokalizowany przy końcówce nanodrutu. W celu przedstawienia kontroli nad pozycjonowaniem nanodrutów, 4 z nich zostały obrócone do pozycji wertykalnej (Rys. 50B), a pozostałe 3 do pozycji horyzontalnej (Rys. 50C). Długości przesuwanych nanodrutów wahały się od 6 μm do 15 μm . Podczas procesu przesuwania nanodrutów srebra nie zaobserwowano ich deformacji w postaci wyginania się czy łamania, w przeciwieństwie do nanodrutów przedstawionych na rysunku 50D, których struktura podczas układania była niszczone. Jedyną różnicą pomiędzy przesuwanymi nanodrutami było miejsce kontaktu mikropręta, które zostało zmienione ze ściany na końcówkę, co efektywnie pozwoliło na układanie dłuższych i cieńszych nanodrutów bez ich deformacji. Porównując do innych znanych metod organizacji nanodrutów srebra, cechą wyróżniającą przedstawioną technikę jest przesuwanie nanodrutów srebra o długości około 20 μm bez niszczenia ich struktury. Ponadto przestrzenna organizacja prowadzona jest w czasie rzeczywistym, co pozwala na przerwanie procesu w momencie zaobserwowania wyginania się lub złamania przesuwanego nanodrutu srebra. Ze względu na wykorzystanie mikroskopu optycznego możliwe jest selekcjonowanie wybranych nanodrutów na większej powierzchni, co znacząco przyspiesza cały proces układania AgNWs.

9.3 Podsumowanie rozdziału

W powyższym rozdziale przedstawiono technikę przestrzennej organizacji nanodrutów srebra w zależności od ich morfologii (długości i średnicy) oraz miejsca kontaktu szklanego mikropręta względem AgNWs. W efekcie przeprowadzonych eksperymentów opracowano technikę pozwalającą na manipulację dłuższymi nanodrutami srebra bez ich fizycznego uszkodzenia, co zostało zaprezentowane w postaci układania ich w pozycji horyzontalnej i wertykalnej. Kluczowym aspektem w procesie układania okazała się zmiana miejsca przyłożenia szklanego mikropręta ze ściany nanodrutu do jego końcówki. Opisana technika została zaimplementowana do eksperymentów polegających na budowaniu układów hybrydowych złożonych z nanodrutów srebra o odpowiednich średnicach i długościach oraz kropek z kropek kwantowych.

10 Przestrzenna organizacja i badanie właściwości optycznych kropek z kropek kwantowych

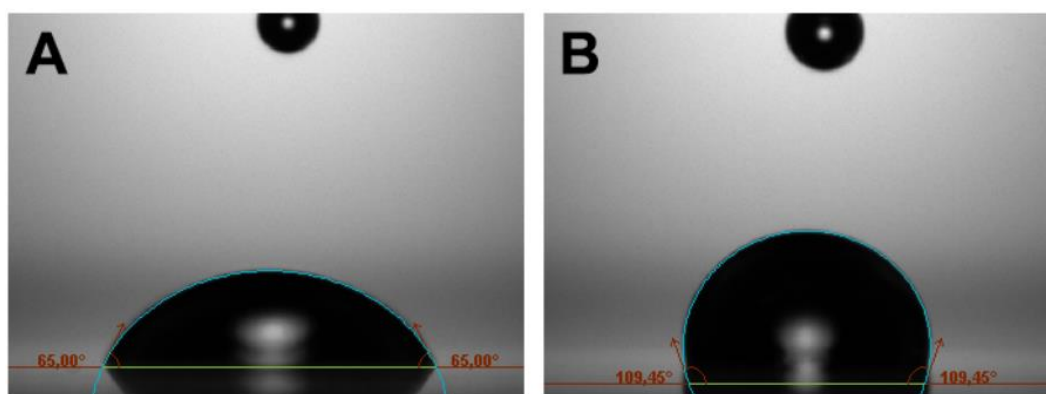
Drugim ważnym aspektem badań nad przestrzenną organizacją nanodrutów srebra z kropkami kwantowymi było opracowanie metody kontrolowanej i powtarzalnej techniki osadzania kropek z kropek kwantowych. W trakcie przeprowadzonych eksperymentów wykorzystywano zawiesinę hydrofilowych kropek kwantowych kadmowo tellurowych (CdTe), o długości fali emisji 720 nm, zdyspergowanych w wodzie. W trakcie opracowywania metody przeanalizowano wpływ takich parametrów jak: chemiczna modyfikacja szkła nakrywkowego, właściwości hydrofobowo-hydrofilowe, średnica mikrokapilar wykorzystywanych do osadzania kropek oraz początkowe stężenie koloidu. Celem tego projektu było odejście od koncepcji osadzania emitera w postaci jednorodnej warstwy na szklanym podłożu i zastąpienie jej metodą lokalnego osadzania kropek kwantowych. Dodatkowym aspektem opracowywanej techniki było swobodne przesuwanie kroplami z kropek kwantowych po wcześniejszym osadzeniu ich w danym miejscu. Pozwalało to na wielokrotne wykorzystywanie tej samej kropli w kilku miejscach na próbce. Na rysunku 51 przedstawiono schematy osadzania pojedynczych kropek kwantowych za pomocą mikrokapilary (lewa strona rysunku 51) oraz przesuwania kropli z kropek kwantowych za pomocą szklanego mikropręta (prawa strona rysunku 51).



Rysunek 51. Koncepcja osadzania pojedynczych kropek kwantowych za pomocą mikrokapilary (lewa strona rysunku) oraz przesuwania kropli z kropek kwantowych za pomocą szklanego mikropręta (prawa strona rysunku).

10.1 Wpływ chemicznej modyfikacji szklanej powierzchni na rozkład kropek kwantowych w kropli

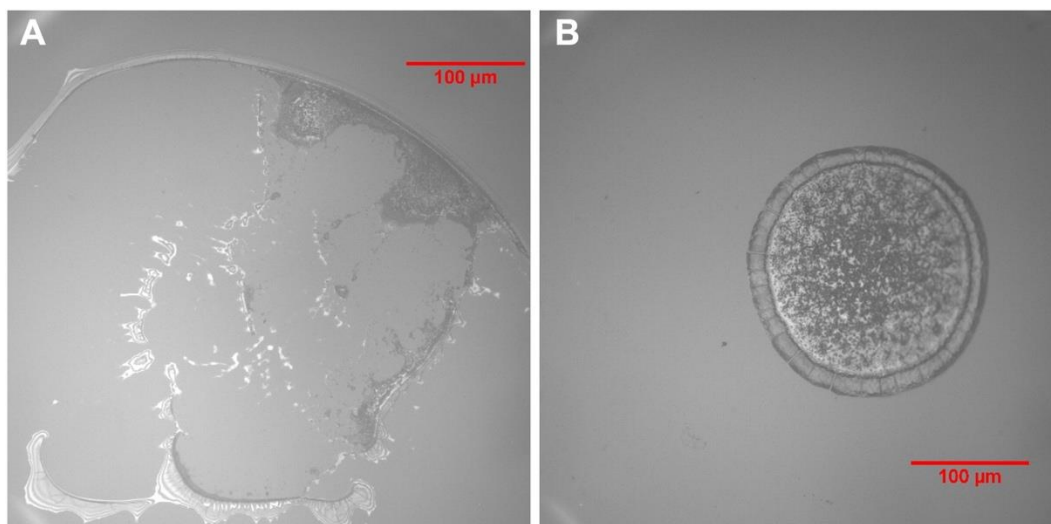
Pierwszym krokiem do realizacji postawionego celu było zbadanie wpływu właściwości hydrofilowo-hydrofobowych powierzchni szkła na rozkład powstającej kropli z kropek kwantowych podczas odparowywania rozpuszczalnika. Hydrofobizacja została przeprowadzona poprzez proces silanizacji, w którym oktadecylotrimetoksylan (OTMS) chemicznie wiązał się do powierzchni szkła, nadając mu właściwości hydrofobowe. Pomiar kąta zwilżania został przeprowadzony z wykorzystaniem goniometru opisanego w punkcie 6.6.



Rysunek 52. Zdjęcia transmisji wykonane za pomocą goniometru szkiełka nakrywkowego: (A) hydrofilowe, niemodyfikowane chemicznie. (B) Szkiełko nakrywkowe hydrofobowe, modyfikowane roztworem OTMS.

Na rysunku 52 przedstawiono zdjęcia kropek wody osadzonych na powierzchni szkiełka niemodyfikowanego (Rys. 52A) i zmodyfikowanego (Rys. 52B). Badanie polegało na pomiarze kąta pomiędzy krzywizną kropli a powierzchnią, co w konsekwencji dawało wartość kąta zwilżania. Dla powierzchni hydrofilowej kąt zwilżania wyniósł 65 stopni, natomiast dla powierzchni hydrofobowej kąt ten wyniósł około 109 stopni. Ze względu na rejestrowaną wartość kąta zwilżania powyżej 90 stopni stwierdzono, że powierzchnia szkiełka nakrywkowego została pomyślnie zmodyfikowana i jest hydrofobowa.

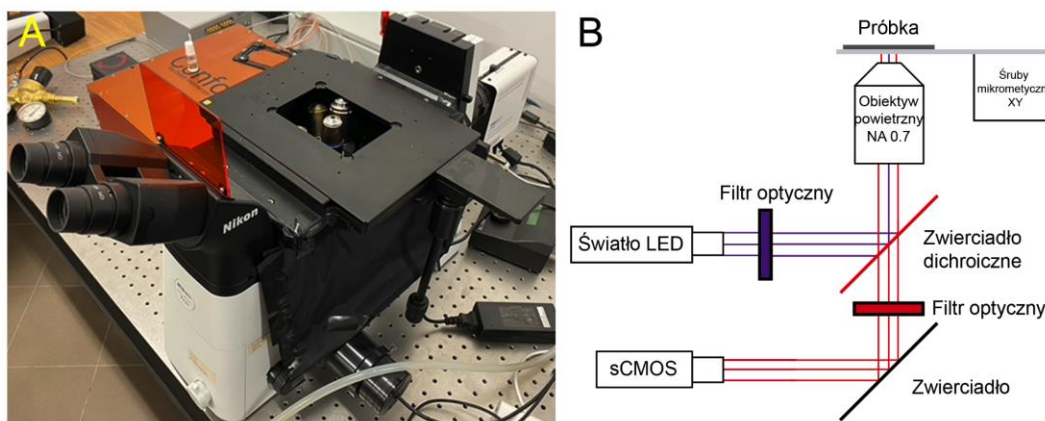
W następnym kroku zbadano wpływ zwilżalności powierzchni na kształt kropli z kropek kwantowych po odparowaniu rozpuszczalnika.



Rysunek 53. Zdjęcia transmisji wykonane za pomocą mikroskopu optycznego pokazujące wpływ chemicznej modyfikacji powierzchni na rozkład hydrofilowych kropek kwantowych CdTe o stężeniu 0,1 mg/ml po odparowaniu rozpuszczalnika. (A) Szkiełko nakrywkowe niemodyfikowane (hydrofilowe). (B) Szkiełko nakrywkowe zmodyfikowane OTMS (hydrofobowe).

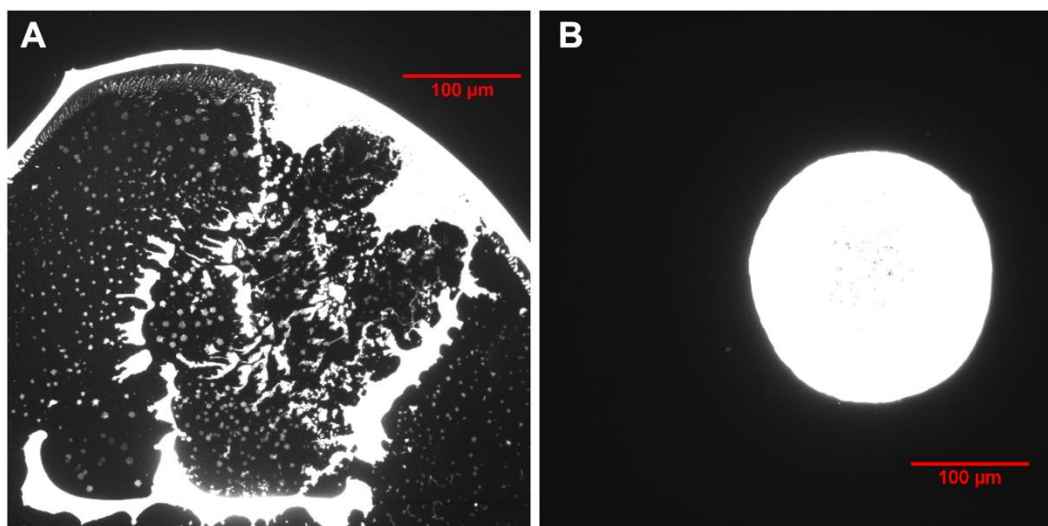
Na rysunku 53 przedstawiono kształt pozostałości kropli zawierającej kropki kwantowe w zależności od modyfikacji podłoża po odparowaniu rozpuszczalnika. W tym celu na hydrofilową i hydrofobową powierzchnię szkła nakroplono 1 µl zawiesiny kropek kwantowych o stężeniu 0,1 mg/ml. Następnie po odparowaniu rozpuszczalnika wykonano zdjęcia za pomocą mikroskopu optycznego w trybie jasnego pola z obszarów, w których osadziły się kropki kwantowe. Na powierzchni hydrofilowej (Rys. 53A) widoczne były nierównomiernie osadzone kropki kwantowe. W przypadku szkiełka hydrofobowego obserwowano kolistą kształt kropli (Rys. 53B). Zarejestrowana różnica wynikała z właściwości powierzchniowych podłoża, które przekładały się na inny rozkład koloidu w kropli odparowującego rozpuszczalnika. W przypadku szkła hydrofilowego, podczas odparowywania wody wyodrębniały się mniejsze krople. Powodowało to zwiększanie się stężenia kropek kwantowych wewnątrz nich i nierównomierne dochodzenie zawiesiny do wartości krytycznych krystalizacji skutkującej wytrącaniem kropek kwantowych z zawiesiny [207]. W przypadku powierzchni hydrofobowej, podczas odparowywania wody nie wyodrębniały się mniejsze krople, przez co agregacja kropek kwantowych rozpoczynała się równomiernie i jedynie na brzegach kropli.

Do zarejestrowania map natężenia fluorescencji kropek kwantowych na powierzchni szkiełek hydrofilowych i hydrofobowych, przedstawionych na rysunku 53, wykorzystano fluorescencyjny mikroskop szerokopółowy, należący do Zespołu 06 „Nanoelektrochemia” znajdujący się w Instytucie Chemii Fizycznej PAN.



Rysunek 54. (A) Zdjęcie układu fluorescencyjnego mikroskopu szerokopolewego. (B) Schemat fluorescencyjnego mikroskopu szerokopolewego.

Na rysunku 54 przedstawiono zdjęcie fluorescencyjnego mikroskopu szerokopolewego (Rys. 54A) wraz z jego schematem (Rys. 54B). Korpusem mikroskopu był Eclipse Ti2 (Nikon) wyposażony w obiektyw powietrzny (S Plan Fluor 60x, NA = 0,7, Nikon), do którego prowadzone było promieniowanie wzbudzające. Źródłem promieniowania było światło białe (pE-300, CoolLED) przechodzące przez filtr pasmowy (FF02-628/40 nm, Semrock) i odbijające się w stronę próbki za pomocą zwierciadła dichroicznego (FF660-DiO2, Semrock). Z obiektywu wychodziła wiązka równoległa, jednorodnie oświetlająca wybrany obszar próbki. Sygnał w postaci fluorescencji z kropek kwantowych był zbierany przez ten sam obiektyw, a następnie przechodził przez to samo zwierciadło dichroiczne i filtr pasmowy (FF01-692/40 nm, Semrock). Mapa natężenia fluorescencji była rejestrowana za pomocą kamery sCMOS (C13440-20CU, Hamamatsu) przy parametrach biningu 2x2.



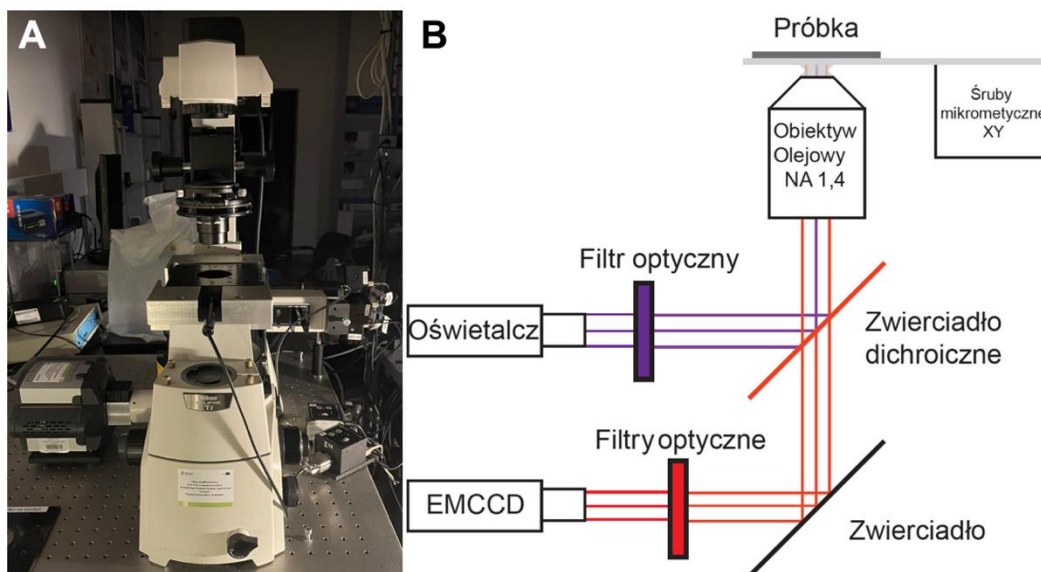
Rysunek 55. Mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych osadzonych na hydrofilowym (A) i hydrofobowym (B) szkiełku nakrywkowych. Długości fali wzbudzenia w zakresie spektralnym od 604 nm do 644 nm, pomiar natężenia fluorescencji w zakresie spektralnym (692/40 nm) za pomocą fluorescencyjnego mikroskopu optycznego.

Na rysunku 55 przedstawiono mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych pokazanych na rysunku 53. Miejsca osadzonych kropli na szkle hydrofilowym oraz hydrofobowym zostały wzbudzone szerokopółową długością fali w zakresie 624/40 nm, a mapy natężenia fluorescencji były rejestrowane w zakresie spektralnym 692/40 nm. Mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych uwiarygodniły różny rozkład kropek kwantowych w zależności od powierzchni, jednakże kształt kropek przedstawiony na rysunku 55 i rysunku 53 był tożsamy. W przypadku szkła hydrofilowego (Rys. 55A) zaobserwowano, że QDs były przypadkowo i niejednorodnie rozlane na badanym obszarze, w przeciwieństwie do szkła hydrofobowego (Rys. 55B), na którym silnie zagregowane kropki kwantowe znajdowały się w jednym miejscu, tworząc koło. Z tego względu w następnych badaniach zdecydowano się na korzystanie z hydrofobowych powierzchni. Lokalny charakter osadzania kropek kwantowych na hydrofobowym podłożu był kluczowym aspektem podczas projektowania następnych eksperymentów.

10.2 Wpływ hydrofilowej powierzchni mikrokapilary na jakość osadzanych kropek z kropek kwantowych

W celu lokalnego osadzania kropek z kropek kwantowych, wykorzystywano borokrzemianowe mikrokapilary o średnicach od 1 do 24 μm . Do wytworzenia mikrokapilar o porządkanej średnicy wewnętrznej używano wyciągarki laserowej, która umożliwiała zmianę parametrów takich jak: prędkość rozciągania szklanej kapilary czy temperatura rozgrzania wyciąganej kapilary. W pierwszym etapie umieszczono szklaną kapilarę w taki sposób, aby jej środek znajdował się w miejscu skupienia wiązki lasera CO_2 . Następnie ramiona urządzenia rozciągały oświetlaną i rozgrzewaną kapilarę do momentu rozerwania rurki, czego wynikiem były dwie symetryczne mikrokapilary. Ideą wykorzystania mikrokapilar do osadzania kropek z kropek kwantowych było ograniczenie kontaktu zawiesziny kropek kwantowych ze szklaną powierzchnią wyznaczoną przez średnicę wewnętrzną końcówki szklanej mikrokapilary oraz kontrola objętości powstającej kropli. Do procesu kontrolowanego osadzania kropek z kropek kwantowych, wybraną mikrokapilarę wypełniano zawiesiną o zadanym stężeniu, podłączano silikonowym wężykiem do pompy strzykawkowej i umiejscawiano w ramieniu urządzenia piezoelektrycznego. Osadzanie kropek z kropek kwantowych było możliwe z wykorzystaniem odwróconego mikroskopu optycznego opisanego w punkcie 6.9.

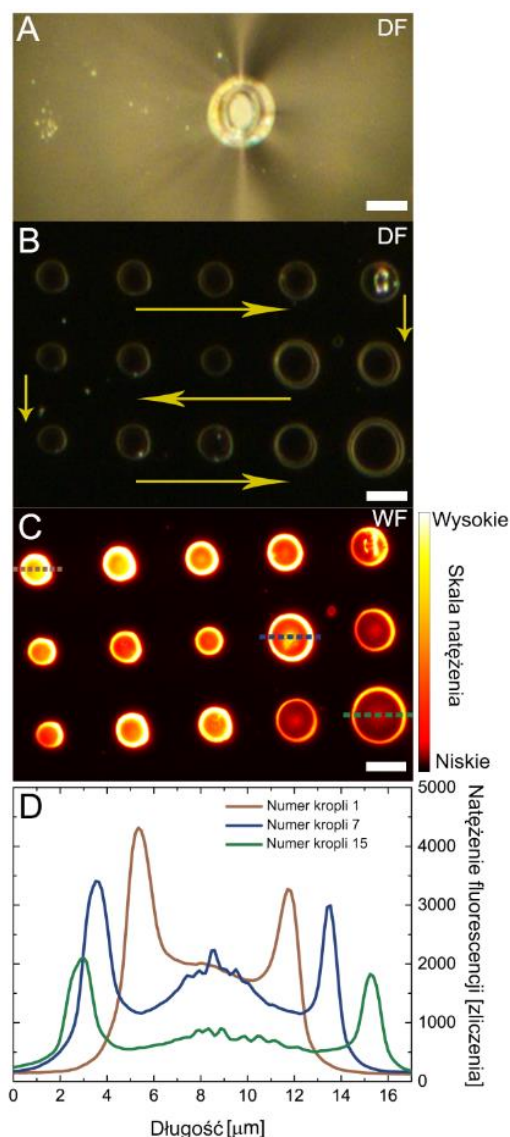
W celu zbadania właściwości optycznych kropek z kropek kwantowych wykorzystano fluorescencyjny mikroskop szerokopółowy należący do Katedry Nanofotoniki UMK.



Rysunek 56. (A) Zdjęcie układu fluorescencyjnego mikroskopu szerokopolewego. (B) Schemat fluorescencyjnego mikroskopu szerokopolewego.

Na rysunku 56 przedstawiono zdjęcie fluorescencyjnego mikroskopu szerokopolewego (Rys. 56A) wraz ze schematem (Rys. 56B). Konstrukcja oparta jest na korpusie mikroskopu Nikon Eclipse, z dodatkowymi elementami umożliwiającymi szerokopolewy pomiar map natężenia fluorescencji. Używanym źródłem światła był oświetlacz LED o zadawanych długościach fal: 365 nm, 405 nm, 480 nm, 535 nm bądź 630 nm. Światło o wybranej długości fali (405 nm), przechodząc przez filtr optyczny (ET 405/10, Chroma), padało na zwierciadło dichroiczne (FF665 DiO₂, Semrock). Następnie równoległa wiązka światła wzbudzającego odbijając się od powierzchni zwierciadła dichroicznego oświetlała za pomocą obiektywu olejowego (Plan Apo 100x, NA = 1,4, Nikon) wybrany obszar zawierający krople z kropek kwantowych. Następnie sygnał fluorescencyjny przechodząc przez ten sam obiektyw i zwierciadło dichroiczne, padał na kamerę EMCCD (Andor iXon3) umiejscowioną za filtrami optycznymi (FELH 650 i FB 700/40, Thorlabs). W rezultacie rejestrowano mapę natężenia fluorescencji oraz kinetykę fluorescencji z obszaru zawierającego badane struktury. Za pomocą kamery EMCCD można było wzmocnić rejestrowane sygnały poprzez system sterowania napięciami przyłożonymi do elektrod znajdujących się w układach elektronicznych tworzących piksele kamery. Przekłada się to na wzmocnienia sygnału, co zwiększa stosunek sygnału do szumu, pozwalając na zbadanie właściwości optycznych pojedynczych kropek kwantowych

Przy pierwszej próbie osadzania kropek z kropek kwantowych wykorzystano niemodyfikowaną, hydrofilową mikrokapilarę wypełnioną zawiesiną hydrofilowych kropek kwantowych o stężeniu 0,1 mg/ml.



Rysunek 57. Proces osadzania kropeł z kropek kwantowych za pomocą hydrofilowej mikrokapilary. (A) Zdjęcie przedstawiające hydrofilową mikrokapilarę o średnicy wewnętrznej $9 \mu\text{m}$ wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. (B) Zdjęcie przedstawiające 15 sukcesywnie osadzonych kropeł z kropek kwantowych wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. Żółte strzałki przedstawiają kierunek poruszania się mikrokapilary w trakcie procesu. (C) Mapa natężenia fluorescencji kropek kwantowych przedstawionych na rysunku 57B wzbudzonych za pomocą długości fali 405 nm i zmierzonych w zakresie spektralnym $700/40 \text{ nm}$ przy pomocy szerokopolewego mikroskopu fluorescencyjnego. (D) Przekroje natężenia fluorescencji wybranych kropeł z kropek kwantowych. Skala wynosiła $10 \mu\text{m}$, natomiast stężenie zawiesiny osadzanych kropeł wynosiło $0,1 \text{ mg/ml}$. Reproduced from M. Biały et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 27, 346 with permission from the Royal Society of Chemistry.

Na rysunku 57 przedstawiono kolejne etapy eksperymentu badającego jakość kropeł z kropek kwantowych osadzanych przy wykorzystaniu hydrofilowej mikrokapilary. Wykorzystując odwrócony mikroskop optyczny pracujący w trybie ciemnego pola kontrolowano zbliżanie się mikrokapilary do powierzchni w czasie rzeczywistym. W momencie

fizycznego kontaktu mikrokapilary z hydrofobowym szkiełkiem nakrywkowym (Rys. 57A) zaobserwowano osad, który układał się w kształt okręgu dookoła mikrokapilary o średnicy wewnętrznej końcówki 9 μm . Ważną obserwacją było to, że zawiesina dotarła do końcówki mikrokapilary bez dodatkowego ciśnienia generowanego w strzykawce umiejscowionej w pompie strzykawkowej. W następnym kroku podniesiono mikrokapilarę w osi Z w celu osadzenia kropli z QDs. Procedura ta została powtórzona 15 razy, a sekwencja osadzania kropeł została przedstawiona w postaci żółtych strzałek na rysunku 57B. W rezultacie, 15 kropeł w kształcie torusa o różnej średnicy, w których większość kropek kwantowych znajdowała się na obrzeżach, zostało osadzonych w wybranych miejscach. Kształt kropeł można wytłumaczyć brakiem napięcia powierzchniowego pomiędzy zawiesiną kropek kwantowych a mikrokapilarą, co skutkowało rozlaniem się koloidu dookoła mikrokapilary. Ponadto brak napięcia powierzchniowego mógł również wynikać z nierównomiernej hydrofobizacji powierzchni szkiełka nakrywkowego, na której osadzane były krople.

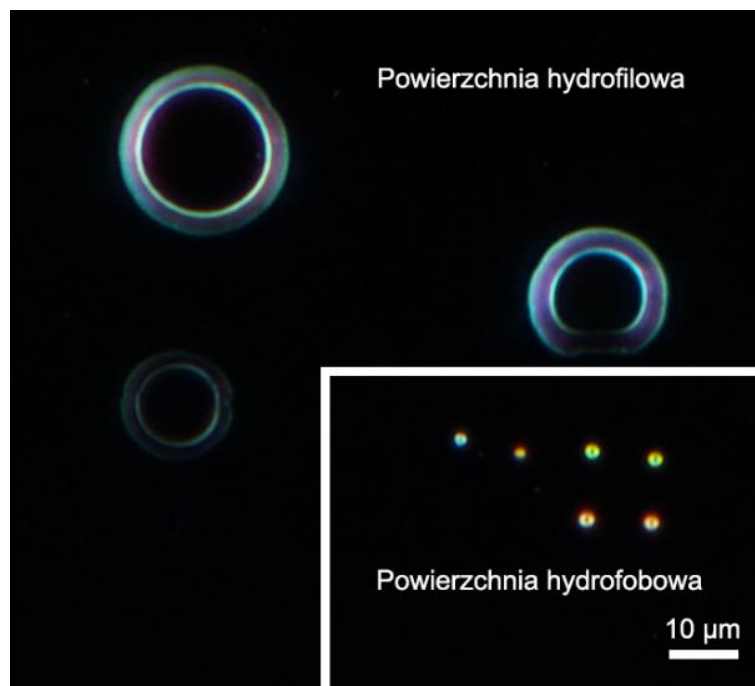
W celu analizy rozkładu kropek kwantowych osadzone krople zostały wzbudzone wykorzystując fluorescencyjny mikroskop szerokopółowy przedstawiony na rysunku 56. Obszar, na którym znajdowały się krople został oświetlony oświetlaczem o długości fali 405 nm, natomiast sygnał był rejestrowany w zakresie spektralnym 700/40 nm. Emisja pochodząca z kropeł została zapisana w formie mapy natężenia fluorescencji (Rys. 57C), która uwidoczniała nierównomierny rozkład kropek kwantowych we wszystkich 15 kroplach.

Dalsza interpretacja rozkładu kropek kwantowych została przeprowadzona z wykorzystaniem danych ilościowych w postaci przekrojów natężeń fluorescencji wzdłuż wzbudzonych kropeł z kropek kwantowych (Rys. 57D). We wszystkich kroplach obserwowano efekt z ang. *coffee ring*, potwierdzony zwiększonym natężeniem fluorescencji na brzegach kropeł. Średnica kropeł wahała się między 9 μm , a 16 μm . Zaobserwowano brak korelacji pomiędzy natężeniem fluorescencji a kolejnością osadzania kropeł.

Rozkład średnic osadzanych kropeł uwidaczniał brak powtarzalności oraz zawodność w podejściu z wykorzystaniem hydrofilowej mikrokapilary. W kolejnych badaniach sprawdzono wpływ chemicznej modyfikacji powierzchni mikrokapilary na jakość powstających kropeł z kropek kwantowych.

10.3 Wpływ silanizacji powierzchni szkiełka nakrywkowego na lokalne osadzanie kropeł z kropek kwantowych

W eksperymencie szklana powierzchnia szkiełka została poddana chemicznej modyfikacji w taki sposób, że część szkła pozostawała hydrofilowa, natomiast reszta powierzchni była zhydrofobizowana. Do procesu osadzania kropeł z kropek kwantowych wykorzystano odwrócony mikroskop optyczny pracujący w trybie ciemnego pola.



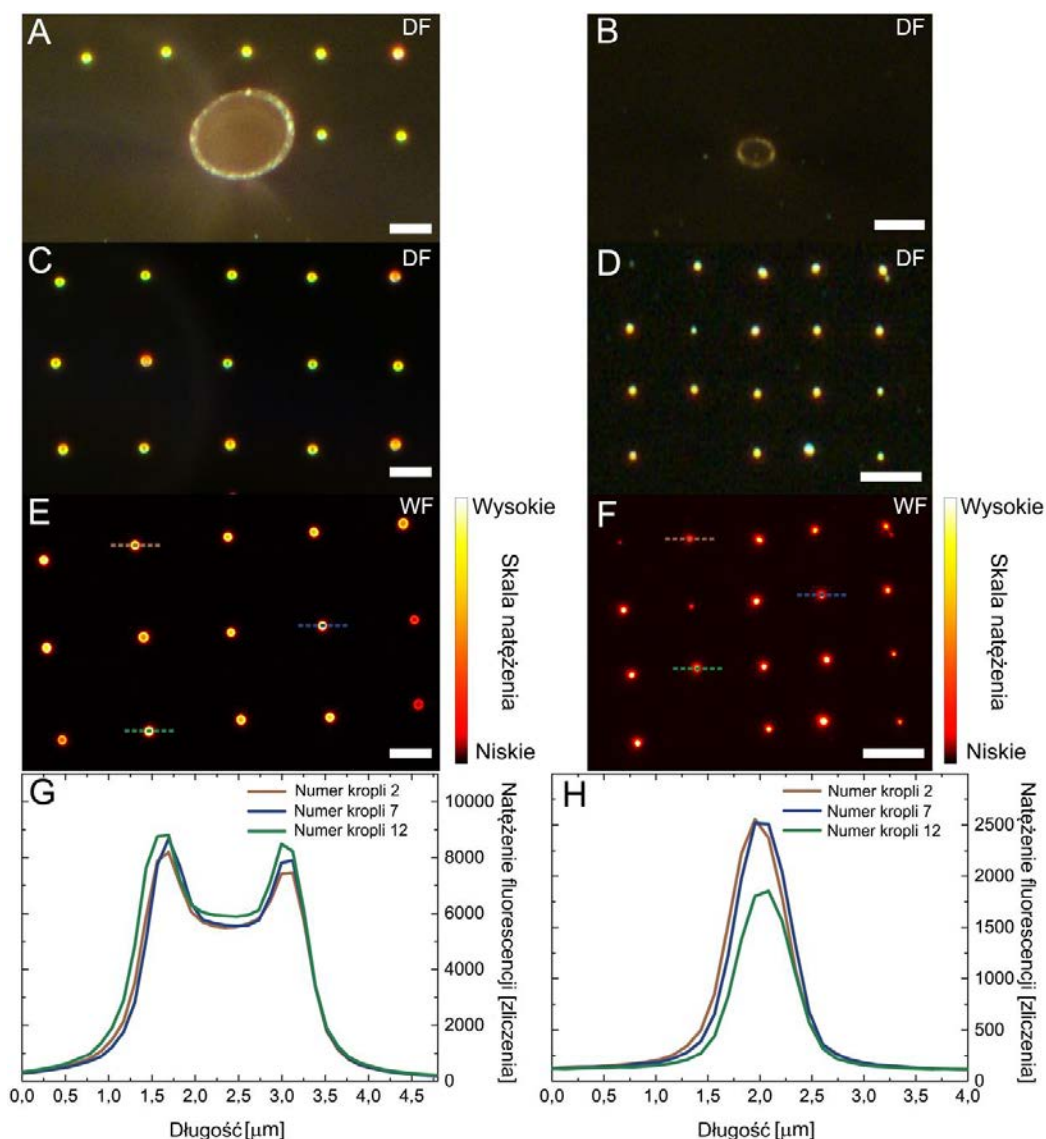
Rysunek 58. Zdjęcie przedstawiające wpływ chemicznej modyfikacji powierzchni szkiełka nakrywkowego na kształt osadzanych kropeł z QDs o stężeniu 0,1 mg/ml wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola.

Na rysunku 58 przedstawiono efekt lokalnego osadzania kropeł z kropek kwantowych na powierzchni o różnych właściwościach hydrofobowo-hydrofilowych. W pierwszym kroku hydrofobowa mikrokapilara wypełniona koloidem została obniżona do momentu, aż menisk z końcówki dotknął hydrofobową część powierzchni. Po osadzeniu 6 kropeł przesunięto mikrokapilarę nad część powierzchni hydrofilowej, gdzie powtórzono procedurę osadzania. W przypadku osadzania kropeł z kropek kwantowych na powierzchni hydrofilowej, obserwowano rozlewanie się zawiesiny. Podczas uniesienia mikrokapilary powstawały krople przypominające kształtem torus. W wyniku zaobserwowanych różnic wynikających z różnej zwilżalności wybranej części powierzchni potwierdzono konieczność kontynuacji badań z wykorzystaniem szkiełek nakrywkowych hydrofobowych zmodyfikowanych roztworem OTMS. W kolejnym kroku zhydrofobizowano powierzchnię mikrokapilary w celu zwiększenia napięcia powierzchniowego pomiędzy mikrokapilarą a zawiesiną.

10.4 Wpływ modyfikacji powierzchni i średnicy mikrokapilary na rozkład kropek kwantowych w kropli

Aby zapobiec swobodnemu przepływowi zawiesiny hydrofilowych kropek kwantowych zdyspergowanych w wodzie wzdłuż mikrokapilary przeprowadzono chemiczny proces silanizacji z fazy gazowej. Mikrokapilary o różnej średnicy umieszczono w silikonowym korku w szklanej fiolce zawierającej 25 μ l OTMS (końcówką skierowaną w kierunku roztworu) w piecu o temperaturze 150 °C i pozostawiono na 2 h. Do procesu osadzania kropeł z kropek

kwantowych zmodyfikowano mikrokapilary o różnej średnicy zostały wypełnione zawiesiną QDs o stężeniu 0,1 mg/ml.



Rysunek 59. Wpływ średnicy hydrofobowej mikrokapilary na kształt i natężenia fluorescencji osadzanych kropeł z kropek kwantowych. (A,B) Zdjęcia pokazujące hydrofobowe mikropipety o średnicach wewnętrznych 24 μm (A) i 6 μm (B) wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. (C,D) Zdjęcia pokazujące osadzone krople z kropek kwantowych za pomocą odpowiednich mikrokapilar wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. (E,F) Mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych przedstawionych na rysunkach C i D wzbudzonych za pomocą długości fali 405 nm i zmierzonych w zakresie spektralnym 700/40 nm przy pomocy szerokopółowego mikroskopu fluorescencyjnego. (G,H) Przekroje natężenia fluorescencji wybranych kropeł z kropek kwantowych. Skala 10 μm, stężenie zawiesiny 0,1 mg/ml. Reproduced from M. Biały et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2024, 27, 346 with permission from the Royal Society of Chemistry.

Wynik osadzania kropeł z QDs został przedstawiony na rysunku 59. W pierwszej kolumnie przedstawiono krople uzyskane przy pomocy mikrokapilary o średnicy wewnętrznej

24 μm (Rys. 59A). Tym razem, aby zawiesina znalazła się na końcu mikrokapilary, należało wytworzyć ciśnienie w silikonowym wężyu podłączonym do strzykawki. Wypływająca z kapilary zawiesina QDs tworzyła menisk wypukły i podczas kontaktu z hydrofobową powierzchnią szkła nie obserwowano rozlewania się koloidu dookoła mikrokapilary oraz osadu na zewnętrznej ścianie mikrokapilary. Uniesienie mikrokapilary powodowało osadzenie kropli z kropek kwantowych. Proces został powtórzony 15 razy, a mikrokapilara podążała wzdłuż ścieżki przedstawionej na rysunku 57B. Podczas podnoszenia mikrokapilary krople z QDs pozostawały w granicach wyznaczonych przez brzeg mikrokapilary (Rys. 59C). Najważniejszą obserwacją było to, że krople miały podobne średnice i powstawały w sposób powtarzalny. W tym przypadku napięcie powierzchniowe powierzchni mikrokapilary i podłoża utrzymywały zawiesinę w granicach końcówki mikrokapilary. Podczas unoszenia mikrokapilary powierzchnia kontaktu koloidu i podłoża zmniejszała się wraz ze zwiększaniem się odległości mikrokapilary od podłoża. W momencie zerwania kontaktu zawiesiny ze szkłem, w centralnej części powstawała kropla z QDs. Co ważne, nie zaobserwowano żadnych przypadkowo osadzonych kropek kwantowych w innych miejscach poza miejscem styku kropli z podłożem.

W następnym kroku, miejsce z osadzonymi kroplami z kropek kwantowych wzbudzono za pomocą szerokopółowego mikroskopu fluorescencyjnego przedstawionego na rysunku 56. Za pomocą oświetlacza o długości fali 405 nm wzbudzono krople z kropek kwantowych. Następnie detekcja sygnału fluorescencji była rejestrowana w zakresie spektralnym 700/40 nm, co zostało zapisane w formie mapy natężenia fluorescencji QDs (Rys. 59E). Pierwszą obserwacją było to, że emisja pochodziła jedynie z miejsc, gdzie znajdowały się krople z kropek kwantowych. Nie zarejestrowano innych sygnałów fluorescencyjnych poza miejscami osadzonych kropek.

Dokładniejsza analiza kształtu osadzonych kropek z kropek kwantowych wymagała wyznaczenia przekrojów natężenia fluorescencji wybranych kropek (Rys. 59G). Pierwszą obserwacją było to, że profil przekroju natężenia przedstawiał efekt z ang. *coffee ring*, w którym najwyższe natężenie fluorescencji znajdowało się na brzegach kropek. Z przekrojów natężenia fluorescencji można było wyznaczyć średnicę osadzonych kropek, która wynosiła około 3 μm . Pomimo usprawnienia techniki osadzania kropek z QDs w kontekście powtarzalności otrzymywanych średnic jak i porównywalnych wartości natężenia, nadal obserwowany był niepożądany efekt z ang. *coffee ring*. W następnym eksperymencie wybrano hydrofobową mikrokapilarę o mniejszej średnicy i powtórzono badania.

Druga kolumna na rysunku 59 przedstawia wyniki uzyskane dla kropek osadzanych za pomocą mikrokapilary o średnicy wewnętrznej końcówki wynoszącej 6 μm (Rys. 59B). W tym przypadku, podobnie do poprzedniego eksperymentu, w celu wytworzenia menisku wypukłego

na końcówce mikrokapilary wymagane było użycie ciśnienia zewnętrznego. Podczas kontaktu pomiędzy meniskiem i podłożem nie zaobserwowano rozlewania się zawiesiny poza granice wyznaczone przez brzeg mikrokapilary.

Mikrokapilara w procesie osadzania kropeł podążała tą samą ścieżką co w przypadku mikrokapilary o średnicy 24 μm . W trakcie eksperymentu osadzono 24 krople z QDs, co zostało przedstawione na zdjęciu wykonanym z wykorzystaniem odwróconego mikroskopu optycznego pracującego w trybie ciemnego pola (Rys. 59D). W tym wypadku osadzone krople również znajdowały się w centralnej części względem miejsca kontaktu zawiesiny i hydrofobowego szkła. Ze względu na wykorzystanie mikrokapilary o średnicy 6 μm , powierzchnia kontaktu zawiesiny i podłoża była mniejsza, co skutkowało osadzeniem kropeł o średnicy 1,5 μm .

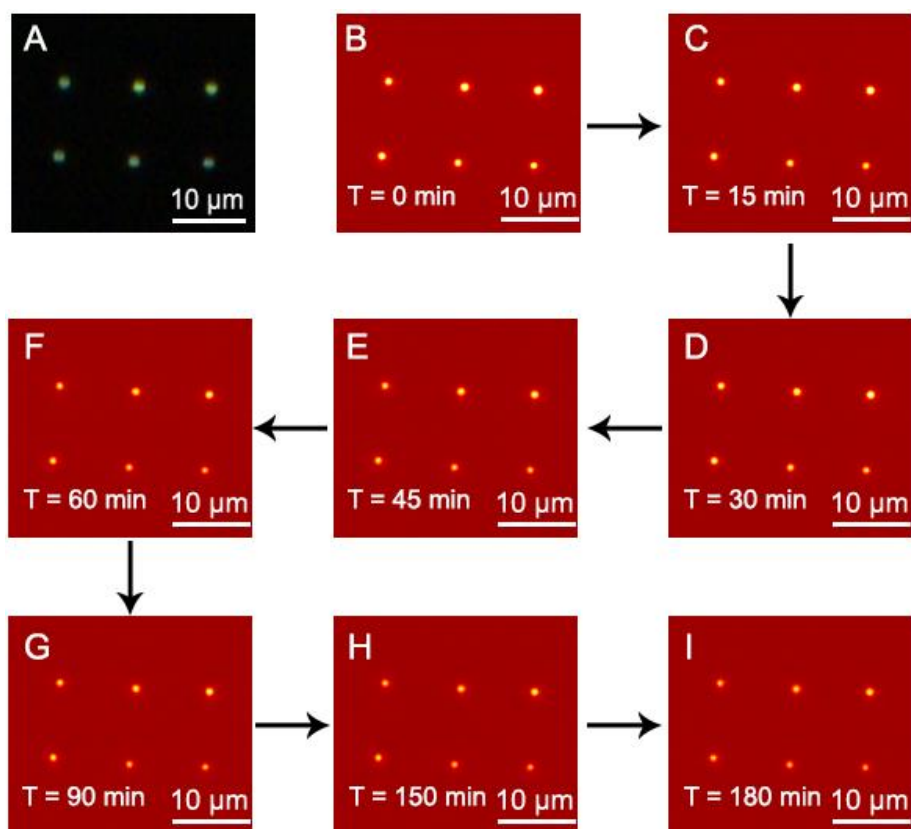
Właściwości fluorescencyjne osadzonych kropeł zostały zbadane za pomocą szerokopółowego mikroskopu fluorescencyjnego wykorzystującego oświetlacz o długości fali 405 nm w zakresie spektralnym 700/40 nm. Emisja z kropeł kwantowych została zarejestrowana w formie mapy natężenia fluorescencji (Rys. 59F). Zaobserwowano, że emisja pochodziła jedynie z miejsc, gdzie obserwowane były krople z kropeł kwantowych. Osadzone krople kształtem przypominały koło. Natężenie fluorescencji kropeł kwantowych w osadzonych kroplach było porównywalne.

W celu sprawdzenia rozkładu kropeł kwantowych i wartości natężenia fluorescencji wykonano przekroje natężenia fluorescencji przez wybrane krople z QDs (Rys. 59H). Zaobserwowano, że krople charakteryzowały się niższym natężeniem fluorescencji w porównaniu do kropeł osadzonych za pomocą mikrokapilary o średnicy wewnętrznej 24 μm , co można przypisać mniejszej ilości kropeł kwantowych pozostawianej podczas procesu osadzania. Dodatkowo średnice kropeł wynosiły około 1,5 μm . Rozkład kropeł kwantowych przypominał rozkład Gaussowski, gdzie najwyższe natężenie zlokalizowane było w centralnej części badanej kropli.

Przedstawione wyniki potwierdziły konieczność chemicznej modyfikacji mikrokapilar w celu powtarzalnego i lokalnego osadzania kropeł z kropeł kwantowych w wybranych miejscach na szkle w powtarzalny sposób. W zależności od średnicy używanych mikrokapilar zaobserwowano różnice w ilości oraz rozkładzie kropeł kwantowych wewnątrz kropli ze względu na różną powierzchnię kontaktu zawiesiny i podłoża. Wraz ze zmniejszaniem ilości osadzanych kropeł kwantowych, rozkład kropeł odbiegał od przekroju charakterystycznego dla efektu z ang. *coffee ring*. Kolejnym badaniem charakteryzującym krople z kropeł kwantowych był eksperyment sprawdzenia ich stabilności fluorescencyjnej w czasie.

10.5 Badanie stabilności natężenia emisji kropek z kropek kwantowych

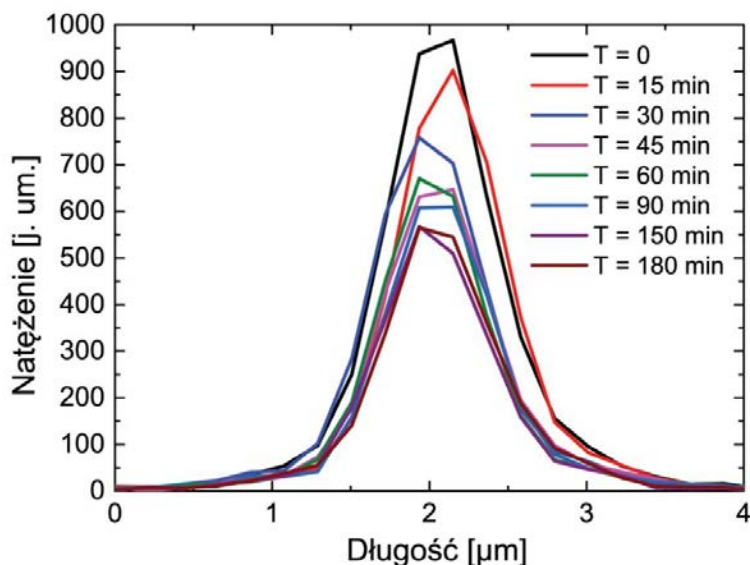
W celu zbadania stabilności osadzonych kropek z kropek kwantowych przeprowadzono eksperyment, w którym rejestrowano zmiany natężenia fluorescencji QDs w czasie.



Rysunek 60. Badanie stabilności fluorescencyjnej osadzonych kropek z kropek kwantowych w czasie. (A) Zdjęcie pokazujące krople z kropek kwantowych wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. (B-I) Mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych wzbudzonych za pomocą długości fali w zakresie 624/40 nm i zmierzonych w zakresie spektralnym 692/40 nm przy pomocy szerokopółowego mikroskopu fluorescencyjnego. Mapy zostały zarejestrowane w różnych interwałach czasowych.

Na rysunku 60 przedstawiono osadzone krople z QDs wraz z ich mapami natężeń fluorescencji w różnych interwałach czasowych. W pierwszym kroku za pomocą hydrofobowej mikrokapilary osadzono 6 kropek z kropek kwantowych o stężeniu 0,1 mg/ml (Rys. 60A). Następnie próbkę przeniesiono na szerokopółowy mikroskop fluorescencyjny, przedstawiony na rysunku 54, za pomocą którego rejestrowano mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych, wzbudzając obszar oświetlaczem o zakresie spektralnym 624/40 nm z detekcją w zakresie spektralnym 692/40 nm. W trakcie rejestrowania map natężenia fluorescencji kropek kwantowych w różnych interwałach czasowych, wraz z upływem czasu obserwowano spadek natężenia fluorescencji (Rys. 60B-I). W celu oszacowania wielkości spadku natężenia

fluorescencji w czasie i sprawdzenia rozkładu kropek kwantowych w kropli przeprowadzono badania ilościowe na podstawie analizy profilu natężenia fluorescencji poprzez kroplę.



Rysunek 61. Przekroje natężenia fluorescencji wybranej kropli z kropek kwantowych rejestrowanych w różnych interwałach czasowych zarejestrowanych na mapach natężenia fluorescencji kropek kwantowych (Rys. 60B-I).

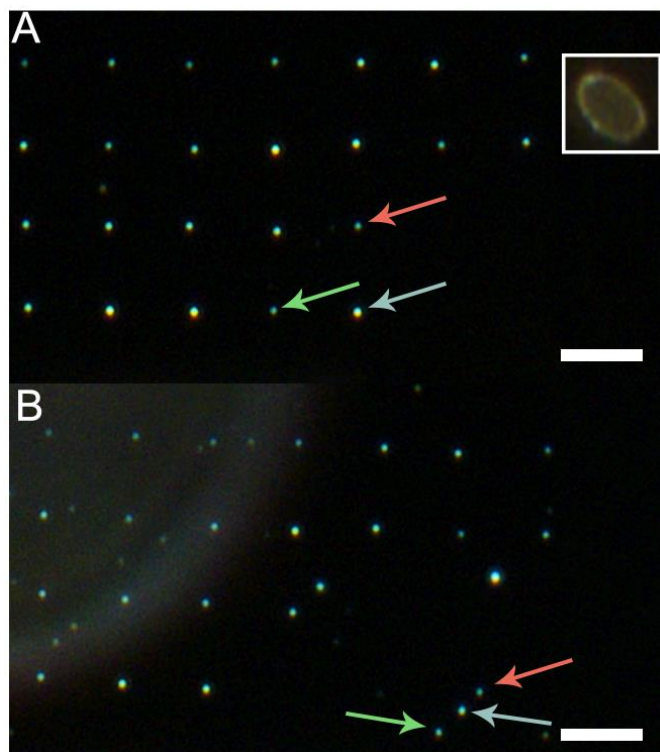
Na rysunku 61 przedstawiono wyniki badań ilościowych przeprowadzając przekroje natężenia fluorescencji wybranej kropli z kropek kwantowych zarejestrowanej na mapach w różnych interwałach czasowych przedstawionych na rysunkach 60B-I. Na podstawie przekrojów oszacowano, że średnica osadzonej kropli wynosiła około 2 μm oraz zaobserwowano Gaussowski rozkład fluorescencji kropek kwantowych w kropli (Rys. 61). Spadek natężenia fluorescencji kropek kwantowych w kropli w czasie 180 minut wyniósł 40%. Wartości natężenia fluorescencji kropli zarejestrowane w czasie 150 i 180 minut były zbliżone, co wskazuje na brak dalszej degradacji QDs w kropli.

W efekcie przeprowadzonych eksperymentów udało się opracować metodę osadzania jednorodnych kropek z kropek kwantowych w czasie rzeczywistym. Technika ta charakteryzuje się wysoką powtarzalnością osadzania oraz kontrolą położenia kropek z kropek kwantowych na powierzchni hydrofobowego szkła.

10.6 Wpływ rozcieńczenia zawiesiny na jednorodność kropek oraz proces przesuwania ich po powierzchni

Kolejnym krokiem w przeprowadzanych badaniach, było sprawdzenie wpływu początkowego stężenia zawiesiny QDs w celu uzyskania kropek o podobnej średnicy i natężeniu fluorescencji. Dodatkowo po procesie osadzania, zamieniono mikrokapilarę na

szklany mikropręt i przeprowadzono eksperyment przesuwania kropeł z kropek kwantowych po powierzchni.



*Rysunek 62. Przestrzenna organizacja kropeł z kropek kwantowych. (A) Zdjęcie przedstawiające krople z QDs przez fizyczną organizację wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. W białej ramce przedstawiono wykorzystywaną do procesu osadzania mikrokapilarę o wewnętrznej średnicy 7,5 μm . (B) Zdjęcie przedstawiające trzy przesunięte krople z kropek kwantowych wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. Skala wynosiła 10 μm , stężenie użytej zawiesiny wynosiło 0,01 mg/ml. Reproduced from M. Biały et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 27, 346 with permission from the Royal Society of Chemistry.*

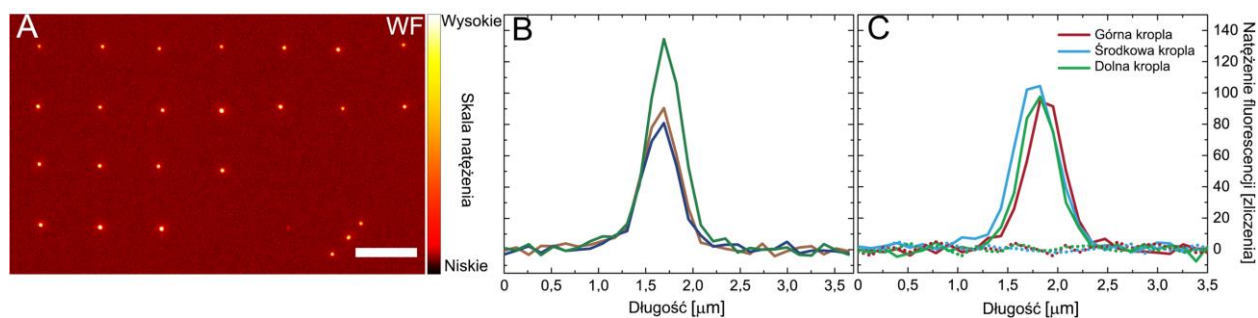
Na rysunku 62 przedstawiono proces osadzenia kropeł z zawiesiny kropek kwantowych o stężeniu 0,01 mg/ml, a następnie ich przesuwanie w wybrane miejsce na próbce za pomocą szklanego mikropręta.

W pierwszej kolejności osadzono krople z kropek kwantowych za pomocą hydrofobowej mikrokapilary o średnicy 7,5 μm (Rys. 62A). Proces nakładania kropeł został przeprowadzony tak jak w poprzednich eksperymentach. Zorganizowane przestrzennie krople z kropek kwantowych zostały pokazane na zdjęciu z mikroskopu optycznego wykonanym techniką ciemnego pola (Rys. 62A). Pierwszą obserwacją było to, że krople miały średnice około 1 μm i były mniejsze niż te zaprezentowane na rysunku 59D. Było to spowodowane dziesięciokrotnym rozcieńczeniem początkowego stężenia koloidu w porównaniu do stężenia używanego w poprzednich eksperymentach. Pomimo większego kontaktu koloidu z

powierzchnią, co wynika z użycia mikrokapilary o średnicy wewnętrznej 7,5 μm , uzyskano krople z QDs o średnicy w okolicach 1 μm , niż w przypadku mikrokapilar o mniejszej średnicy wykorzystywanych do nanoszenia kropli o wyższym stężeniu (Rys. 62).

Druga część eksperymentu związana była z układaniem osadzonych kropek z kropek kwantowych. Podczas tego zabiegu, szklany mikropręt został umieszczony w ramieniu urządzenia piezoelektrycznego podłączonego do kontrolera pozwalającego na swobodny ruch mikropręta w osi X i Y. Na wstępie szklany mikropręt został obniżony aż do momentu fizycznego kontaktu ze szklanym podłożem. Następnie został on przesunięty w kierunku wybranych kropek z QDs. W momencie fizycznego kontaktu pomiędzy kroplą i szklanym mikroprętem następowało przesunięcie kropli w pożądanym kierunku wyznaczonym przez kierunek poruszania się mikropręta. W rezultacie przemieszczono trzy krople z kropek kwantowych i utworzono z nich linię (Rys. 62B). Na zdjęciach z mikroskopu optycznego działającego w trybie ciemnego pola nie stwierdzono rozpadu przesuwanych kropek z kropek kwantowych oraz pozostałości QDs w miejscach, z których przesuwano krople.

Zaprezentowana wytrzymałość mechaniczna kropek z kropek kwantowych może wynikać z oddziaływań pomiędzy samymi kropkami kwantowymi. Do stabilizacji QDs zastosowano ligand w postaci kwasu 3-merkaptopropionowego w którym, ze względu na wysokie powinowactwo siarki do jonów kadmu, grupa tiolowa przyłączona jest do rdzenia kadmowo tellurowego, natomiast grupa karboksylowa stanowi negatywnie naładowaną zewnętrzną powłokę. W takiej strukturze, pojedyncze kropki kwantowe powinny być odpychane od siebie ze względu na efekty elektrostatyczne polegające na odpychaniu się grup karboksylowych. Jednakże, w trakcie odparowywania rozpuszczalnika, podczas osadzania QDs, odległości pomiędzy samymi kropkami kwantowymi zmniejszają się. Z dużym prawdopodobieństwem można założyć, że powierzchnia kropek kwantowych nie jest idealnie pokryta ligandem i istnieje możliwość oddziaływania grup karboksylowych jednych kropek kwantowych z wyeksponowanym rdzeniem innych kropek kwantowych. W rezultacie może stworzyć się oddziaływanie pomiędzy grupami karboksylowymi a jonami kadmu w postaci chemicznego wiązania metal – tlen [208]. Kolejnym czynnikiem, który może wpływać na oddziaływanie pomiędzy kropkami kwantowymi jest możliwość tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy zewnętrznymi grupami karboksylowymi otaczającymi rdzenie QDs. Ponadto poprzez siły van der Waalsa istnieje możliwość łączenia się kropek kwantowych w celu minimalizacji energii powierzchniowej. W konsekwencji tych oddziaływań prawdopodobne jest stworzenie się skupisk kropek kwantowych, których wytrzymałość mechaniczna pozwala na ich fizyczne przesuwanie po powierzchni szkła.



*Rysunek 63. Badanie natężenia fluorescencji osadzonych i przesuniętych kropeł z QDs. (A) Mapa natężenia fluorescencji kropeł kwantowych przedstawionych na rysunku 62B wzbudzonych za pomocą długości fali 405 nm i zmierzonych w zakresie spektralnym 700/40 nm przy pomocy szerokopolewego mikroskopu fluorescencyjnego. (B) Przekroje natężenia fluorescencji trzech wybranych, nieprzesuwanych kropeł z kropeł kwantowych. (C) Przekroje natężenia fluorescencji trzech fizycznie przesuniętych kropeł z kropeł kwantowych (linie ciągłe) oraz miejsc pierwotnego osadzenia przesuwanych kropeł (linie kropkowane). Kolory obu rodzajów linii odpowiadają danej kropli i miejsca jej pierwotnego osadzenia. Skala wynosiła 10 μm . Reproduced from M. Biały et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 27, 346 with permission from the Royal Society of Chemistry.*

Badania przedstawione na rysunku 63 miały na celu sprawdzenie potencjalnych zmian w natężeniu fluorescencji pomiędzy przesuniętymi i nienaruszonymi kroplami z kropek kwantowych oraz miejsc po przesuniętych kroplach. Za pomocą fluorescencyjnego mikroskopu szerokopolewego wzbudzano obszar, na którym znajdowały się nieprzesunięte i przesunięte krople z kropek kwantowych. Ich emisja została przedstawiona w postaci mapy natężenia fluorescencji QDs (Rys. 63A). Zaobserwowano, że natężenia fluorescencji badanych kropli, zarówno nieprzesuwanych i przesuwanych, były na zbliżonym poziomie. Ponadto nie obserwowano emisji fluorescencji pochodzącej z miejsc, z których zostały przesunięte krople z kropek kwantowych.

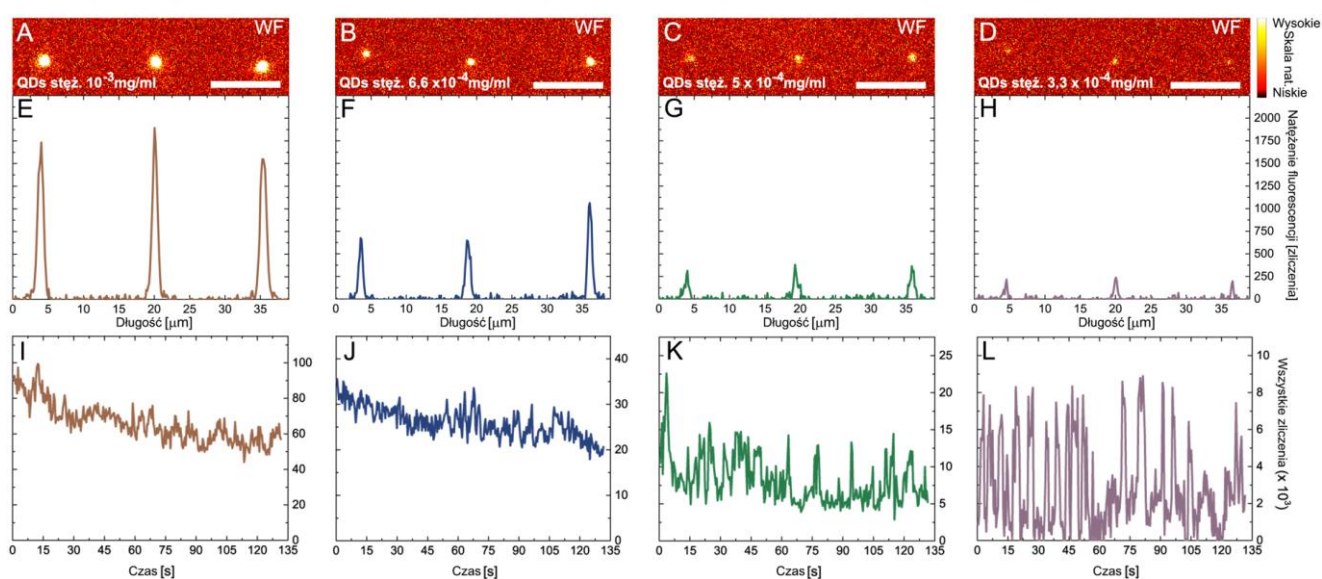
W celu analizy natężenia fluorescencji poprowadzono przekroje wzdłuż osadzonych i nieprzesuwanych kropeł z QDs. Na rysunku 63B natężenie fluorescencji QDs dla nieprzesuniętych kropeł z kropek kwantowych przypominało przekrój Gaussowski. Na podstawie przekrojów natężenia fluorescencji oszacowano, że średnica kropeł wynosiła około 1 μm .

W następnym kroku wykonano analizę ilościową miejsca osadzenia kropeł z kropek kwantowych oraz miejsca, gdzie ostatecznie przesunięto trzy krople z kropek kwantowych. Przekrój natężenia fluorescencji przesuniętych kropeł przypominał swoim kształtem rozkład Gaussowski (Rys. 63C). Kształt przekroju wskazywał na brak degradacji kropeł z kropek kwantowych podczas procesu przesuwania. Dodatkowo zaobserwowano, że wartości natężenia fluorescencji badanych kropeł z QDs były na podobnym poziomie względem nieprzesuwanych kropeł. W celu sprawdzenia potencjalnych pozostałości w miejscach, z

których krople były przesuwane, przeprowadzono przez te obszary przekroje natężenia fluorescencji, które zostały przedstawione w formie wykropkowanych linii na rysunku 63C. Brak emisji pochodzącej z tych punktów potwierdził tezę o stabilności kropek z kropek kwantowych w trakcie ich przesuwania. Przedstawiona technika pozwoliła na swobodną przestrzenną organizację poprzednio osadzonych kropek. Technika ta została wykorzystana podczas projektowania układów hybrydowych złożonych z nanodrutów srebra i kropek z QDs.

10.7 Osadzanie kropek zawierających pojedyncze kropki kwantowe w wyznaczonych miejscach na podłożu

W przeprowadzonym eksperymencie osadzano krople z zawiesin o różnym stężeniu aż do momentu, gdy w kropli znajdowała się pojedyncza kropka kwantowa.



*Rysunek 64. Badania właściwości fluorescencyjnych kropek zawierających różne stężenie kropek kwantowych. (A-D) Mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych wzbudzonych za pomocą długości fali 405 nm i zmierzonych w zakresie spektralnym 700/40 nm przy pomocy szerokopolewego mikroskopu fluorescencyjnego. Stężenia kropek wynosiły: (A) 10^{-3} mg/ml, (B) $6,6 \times 10^{-4}$ mg/ml, (C) 5×10^{-4} mg/ml, (D) $3,3 \times 10^{-4}$ mg/ml. (E-H) Przekroje natężenia fluorescencji przedstawionych kropek z kropek kwantowych. (I-L) Zmiany natężenia fluorescencji wybranych kropek z kropek kwantowych w czasie 135 sekund. Skala wynosiła 10 μ m. Reproduced from M. Biały et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 27, 346 with permission from the Royal Society of Chemistry.*

Na rysunku 64 przedstawiono analizę właściwości optycznych kropek z kropek kwantowych otrzymanych z zawiesin o stężeniach: 10^{-3} mg/ml, $6,6 \times 10^{-4}$ mg/ml, 5×10^{-4} mg/ml oraz $3,3 \times 10^{-4}$ mg/ml. Do osadzania wykorzystywano hydrofobowe mikrokapilary o średnicach od 6 do 8 mikrometrów.

Po osadzeniu kropek o różnych stężeniach początkowych zawiesin zbadano ich właściwości optyczne za pomocą fluorescencyjnego mikroskopu szerokopolewego (Rys. 56)

oświetlaczem o długości fali 405 nm. Fluorescencję zmierzono w zakresie spektralnym 700/40 nm. Zarejestrowane mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych w kroplach otrzymanych z zawiesin o różnych stężeniach zostały przedstawione na rysunku 64A-D. W celu zbadania ich właściwości fluorescencyjnych w czasie, krople z kropek kwantowych były oświetlane oświetlaczem o długości fali 405 nm przez 135 sekund. W wyniku tego badania zarejestrowano kinetykę fluorescencji kropek z QDs w formie zmiany natężenia fluorescencji w czasie (Rys. 64I-L). Podczas tych pomiarów parametr wzmocnienia na kamerze EMCCD wynosił 300, aby zwizualizować kinetyki dla pojedynczych kropek kwantowych.

Wyniki badań dla kropek z kropek kwantowych o nominalnym stężeniu zawiesiny 10^{-3} mg/ml zostały przedstawione na rysunku 64 A,E,I. Po osadzeniu kropek zarejestrowano mapę natężenia fluorescencji kropek kwantowych przedstawioną w rysunku 64A. Osadzone krople miały kolisty kształt, charakteryzujący się szerokością połówkową o wartości $0,8 \mu\text{m}$. Przekrój natężenia fluorescencji wzdłuż badanych kropek wykazywał w przybliżeniu Gaussowski rozkład (Rys. 64E). Wartość natężenia fluorescencji osadzonych kropek była w granicy 2000 zliczeń. Podczas analizy kinetyki fluorescencyjnej wybranej kropli z QDs (Rys. 64I), zaobserwowano spadek maksimum natężenia o około 30%. Ponadto nie zaobserwowano wzrostów natężenia fluorescencji w trakcie badania kinetyki fluorescencji kropli z kropek kwantowych. Spadek natężenia fluorescencji wynika z efektu fotowysbielania oraz fotoutleniania kropek kwantowych podczas oświetlania [209].

W kolejnym kroku osadzono i zbadano krople z kropek kwantowych z wykorzystaniem zawiesiny o stężeniu $6,6 \times 10^{-4}$ mg/ml. Na podstawie przeprowadzonej analizy mapy natężenia fluorescencji QDs (Rys. 64B) zaobserwowano w przybliżeniu Gaussowski rozkład kropek kwantowych w kropli charakteryzujący się wartością szerokości połówkowej $0,8 \mu\text{m}$. Wartość natężenia fluorescencji wynosiła 1000 zliczeń. Na podstawie analizy kinetyki fluorescencji (Rys. 64J) zaobserwowano spadek natężenia w czasie o około 40%.

Następne stężenie zawiesiny wykorzystywane do osadzania kropek wynosiło 5×10^{-4} mg/ml. Na mapie natężenia fluorescencji QDs (Rys. 64C) zaobserwowano krople o jednorodnym rozkładzie kropek kwantowych. Wartość szerokości połówkowej osadzonej kropli wynosiła $0,5 \mu\text{m}$. Wartość natężenia dla osadzonych kropek była na poziomie 600 zliczeń (Rys. 64G). Podczas analizy kinetyki fluorescencji (Rys. 64K) nie zaobserwowano spadku natężenia fluorescencji na przestrzeni 135 sekund, natomiast obserwowano wzrost i spadek natężenia fluorescencji w czasie, który jest charakterystyczny dla pojedynczych kropek kwantowych [209], [210]. Ze względu na podwyższone tło w trakcie badania stwierdzono, że osadzona kropla może zawierać kilka kropek kwantowych.

Ostatnim badanym stężeniem zawiesiny było $3,3 \times 10^{-4}$ mg/ml. Po osadzeniu kropeł z kropeł kwantowych zarejestrowano mapę natężenia fluorescencji kropeł kwantowych (Rys. 64D) z danego obszaru. Wartość maksymalnego natężenia fluorescencji wynosiła około 400 zliczeń (Rys. 64H), a szerokość połówkowa wynosiła $0,5 \mu\text{m}$. Podczas analizy kinetyki fluorescencji (Rys. 64L) zaobserwowano zero-jedynkową zmianę natężenia fluorescencji w czasie. Podczas prowadzenia eksperymentu obserwowano charakterystyczne miganie pojedynczych kropeł kwantowych w miejscach osadzonych kropeł z kropeł kwantowych. Takie zachowanie może być przypisane przejściu pomiędzy stanem ciemnym (nieemisyjnymi) i jasnym (fluorescencyjnymi), obserwowanym w kropkach kwantowych [211]. Opracowana technika pozwala na kontrolowane i lokalne osadzanie kropeł zawierających pojedyncze QD w wybranych miejscach na próbce.

Wraz z rozcieńczaniem stężenia początkowej zawiesiny obserwowano stopniowy spadek ilości osadzanych kropeł kwantowych w kropli. Podczas analizy kinetyki fluorescencji, w przypadku dwóch pierwszych stężeń, obserwowano spadek natężenia fluorescencji w czasie. Wynik ten potwierdza efekt fotowysyblania i fotoutleniania oświetlanych kropeł kwantowych. W przypadku kropeł z kropeł kwantowych o stężeniu 5×10^{-4} mg/ml zaobserwowano pierwszy efekt spadku i wzrostu natężenia fluorescencji w czasie, co potwierdziło osadzenie kilku pojedynczych kropeł kwantowych w wybranym miejscu na próbce. Dla stężenia zawiesiny $3,3 \times 10^{-4}$ mg/ml w trakcie pomiaru kinetyki fluorescencji obserwowano charakterystyczne dla pojedynczych kropeł kwantowych zero-jedynkowe przejścia pomiędzy stanami ciemnymi i jasnymi. Wynik ten potwierdza możliwość osadzania pojedynczych kropeł kwantowych w wybranym miejscu na próbce.

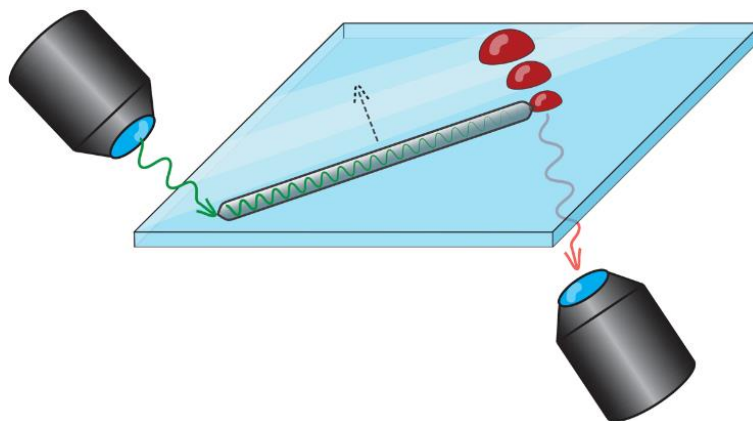
10.8 Podsumowanie rozdziału

W pierwszej części rozdziału zbadano wpływ kąta zwilżania szklanej powierzchni na rozkład kropeł kwantowych w osadzonej kropli zawiesiny. W przypadku szkła hydrofilowego QDs były przypadkowo i niejednorodnie rozlane na badanym obszarze, w przeciwieństwie do szkła hydrofobowego, na którym kropki kwantowe znajdowały się w jednym miejscu tworząc koło. Następnie sprawdzono wpływ hydrofobizacji mikrokapilar wykorzystywanych do osadzania kropeł z kropeł kwantowych. W przypadku mikrokapilar hydrofilowych powstające podczas osadzania krople były niepowtarzalne, niejednorodne i obserwowano w nich efekt z ang. *coffee ringu*. Wykorzystując hydrofobowe mikrokapilary osadzano jednorodne krople z kropeł kwantowych w obszarze wyznaczonym przez średnicę zewnętrzną mikrokapilary. Zaobserwowano również, że wraz ze zwiększaniem się średnicy wewnętrznej mikrokapilary osadzone krople zawierały większe ilości kropeł kwantowych. Ponadto krople te miały kształt torusa, co obserwowano w trakcie oświetlania osadzonych kropeł wykorzystując szerokopółkowy mikroskop fluorescencyjny. Zmniejszając średnicę mikrokapilary z 24 do 6

mikrometrów przekrój natężenia fluorescencji oświetlanych kropeł z kropek kwantowych przyjmował w przybliżeniu kształt rozkład Gaussowski. Zaobserwowano również spadek natężenia fluorescencji wynikający z mniejszej ilości kropek kwantowych w kropli ze względu na zmniejszenie kontaktu pomiędzy zawiesiną i powierzchnią. Następnie wykorzystując szklany mikropręt opracowano technikę fizycznego przesuwania osadzonych kropeł z kropek kwantowych w różne miejsca na próbce bez ich degradacji w wyniku rozpadu kropli czy spadku natężenia fluorescencji na skutek adhezji kropek kwantowych do mikropręta lub podłoża. W ostatnim eksperymencie, poprzez zmniejszanie stężenia osadzanej zawiesiny, uzyskano kontrolę nad ilościową kropek kwantowych w osadzonej kropli. Ostatecznie w sposób kontrolowany i powtarzalny osadzano kroplę zawierającą pojedyncze kropki kwantowe, co potwierdzono poprzez zero-jedynkową zmianę natężenia fluorescencji w czasie. Opracowaną metodę osadzania i przestrzennej organizacji kropeł z kropek kwantowych wykorzystano do budowy układów hybrydowych o kontrolowanej geometrii składających się z nanodrutów srebra sprzężonych z kroplami z kropek kwantowych.

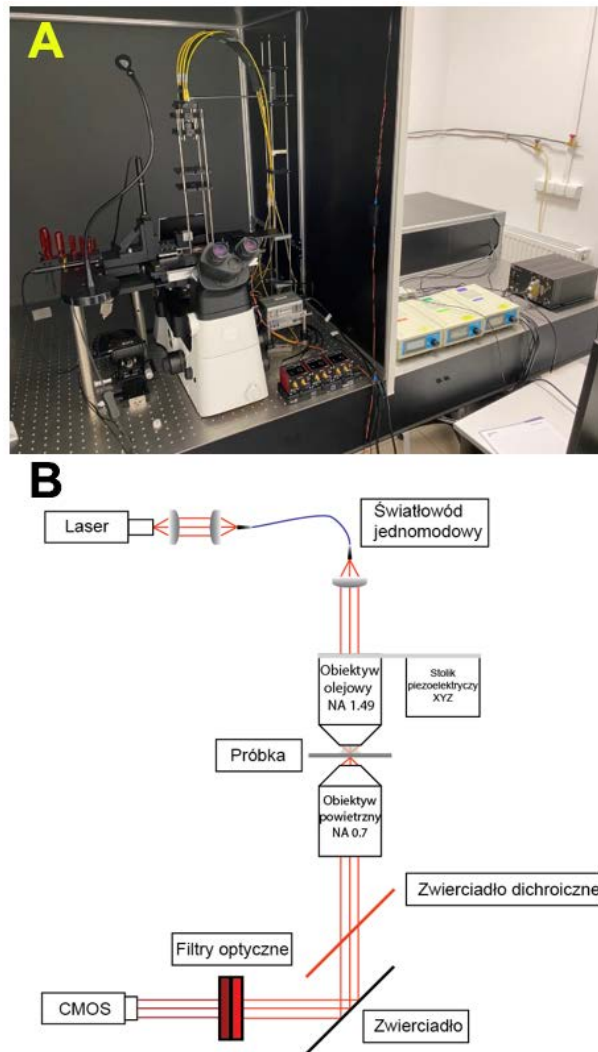
11 Zdalne wzbudzenie kropek z kropek kwantowych wykorzystując pojedynczy nanodrut srebra

Po opracowaniu technik powtarzalnego osadzania stężonych kropek z kropek kwantowych i przestrzennej organizacji pojedynczych nanodrutów srebra, przeprowadzono eksperyment, w którym zbudowano układ hybrydowy składający się z pojedynczego nanodrutu srebra i kropek z kropek kwantowych (AgNW-QDs).



Rysunek 39.1. Koncepcja eksperymentu zdalnego wzbudzania wybranych kropek z kropek kwantowych z wykorzystaniem pojedynczego nanodrutu srebra.

Idea eksperymentu została przedstawiona na rysunku 39.1. Badanie polegało na osadzeniu kropek z kropek kwantowych różniących się stężeniem użytej zawiesiny i ich zdalnym wzbudzeniu za pomocą tego samego nanodrutu srebra. Wykorzystując ten sam nanodrut srebra można wyeliminować wpływ morfologii i różnic w defektach badanych AgNWs na wzbudzenie powierzchniowego rezonansu plazmonowego. W celu zbadania właściwości optycznych układów hybrydowych składających się z nanodrutów srebra i kropek z kropek kwantowych wykorzystano dwuobiektywowy mikroskop fluorescencyjny.

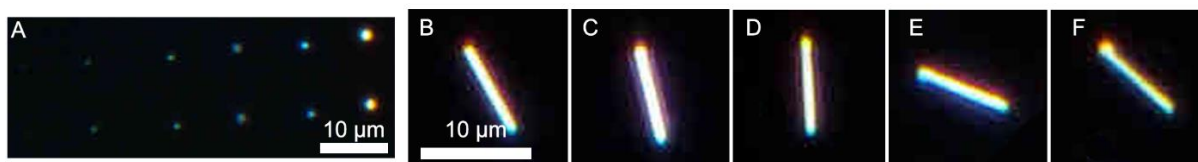


Rysunek 65. (A) Zdjęcie układu dwuobiektywowego mikroskopu fluorescencyjnego. (B) Schemat dwuobiektywowego mikroskopu fluorescencyjnego.

Na rysunku 65 przedstawiono zdjęcie dwuobiektywowego mikroskopu fluorescencyjnego (Rys. 65A) oraz jego schemat (Rys. 65B). Konstrukcja układu optycznego bazowała na odwróconym mikroskopie optycznym (Eclipse Ti2-U, Nikon). Lasery o długości fali 635 nm (LS635-150, Spectra Laser), 532 nm (LASER_GREEN_532_300, Spectra Laser) i 488 nm (BDL-SMN 488nm, Becker&Hickl) były wprowadzane od góry za pomocą odpowiedniego światłowodu i konfokalnie skupiane w wybranym miejscu na próbce za pomocą górnego obiektywu o imersji olejowej (TIRF Apo 60x, NA = 1,49, Nikon). Obiektyw ten był przymocowany do stolika piezoelektrycznego (E-727 Digital Multi-Channel Piezo Controller, Physik Instruments GmbH) poruszającego się w osiach XYZ. Dolny obiektyw powietrzny (S Plan Fluor 60x, NA = 0,7, Nikon) odpowiedzialny był za szerokopolową rejestrację sygnału. Na podstawie wzoru 1.11 obliczono rozdzielczość przestrzenną mikroskopu wynoszącą poniżej 600 nm. Detekowany sygnał przechodził przez zwierciadło dichroiczne (660 LPXR, Chroma) oraz zestaw filtrów optycznych (FELH0650 i FB700-40, Thorlabs) umieszczonych przed

kamerą sCMOS (Zyla 5.5, Andor Technology). Mapy natężenia fluorescencji rejestrowane były przy binningu 2x2 oraz czasie akwizycji wynoszącym 500 ms. Mikroskop fluorescencyjny łączył w sobie zalety mikroskopii konfokalnej w postaci punktu skupienia wiązki lasera oraz zalety mikroskopii szerokopolowej pozwalającej na rejestrację sygnału z szerokiego obszaru w czasie rzeczywistym.

11.1 Ułożenie układu hybrydowego AgNW-QDs

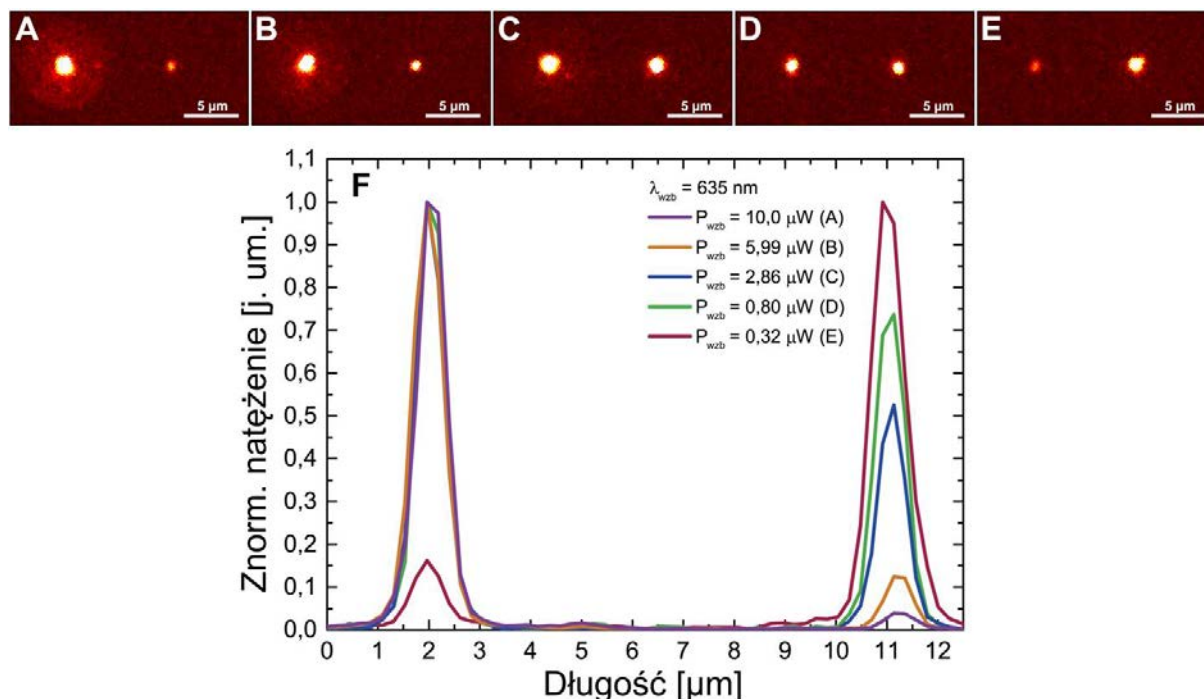


Rysunek 66. Osadzanie kroplel z kropek kwantowych o różnym stężeniu zawiesiny i przestrzenna organizacja układów hybrydowych AgNW-QDs. (A) Zdjęcie przedstawiające od lewej kroplel z QDs o stężeniach odpowiednio 0,001 mg/ml, 0,002 mg/ml, 0,01 mg/ml, 0,02 mg/ml, 0,1 mg/ml wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. (B-F) Zdjęcia przedstawiające układy hybrydowe składający się z tego samego AgNW przysuniętego do kroplel z kropek kwantowych o stężeniu od lewej 0,001 mg/ml do 0,1 mg/ml wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola.

Na rysunku 66 przedstawiono osadzone kroplel z kropek kwantowych różniące się stężeniem użytej zawiesiny oraz układy hybrydowe składający się z pojedynczego nanodrutu srebra przysuniętego do wybranych kroplel. W pierwszym kroku na hydrofobowej powierzchni, wykorzystując hydrofobowe mikrokapilary, osadzono 5 par kroplel różniących się stężeniem, co przedstawiono na rysunku 66A. Stężenia osadzanych kroplel wynosiły od lewej 0,001 mg/ml, 0,002 mg/ml, 0,01 mg/ml, 0,02 mg/ml i 0,1 mg/ml. Użyte mikrokapilary miały średnicę około 9 mikrometrów, aby ilość osadzanych kropek kwantowych była analogiczna w zależności od użytego początkowego stężenia zawiesiny. W przypadku coraz bardziej stężonych kroplel z kropek kwantowych obserwowano wzrost wielkości osadzonej kroplel. W kolejnym kroku wybrano pojedynczy nanodrut srebra, który był fizycznie dosuwany do kroplel za pomocą szklanego mikropręta. Sekwencja przysuwania AgNW była prowadzona od najmniejszej do największej kroplel. Poszczególne etapy przysuwania nanodrutu srebra zostały przedstawione na rysunkach 66B-F. Podczas układania nanodrutu srebra nie obserwowano fizycznej deformacji w postaci wyginania się czy łamania nanodrutu. Pomędzy kolejnymi przesunięciami do coraz bardziej stężonych kroplel z kropek kwantowych badano sprzężenie w układzie hybrydowym AgNW-QDs za pomocą dwuobiektywowego mikroskopu fluorescencyjnego.

11.2 Badanie właściwości optycznych układu hybrydowego AgNW-QDs

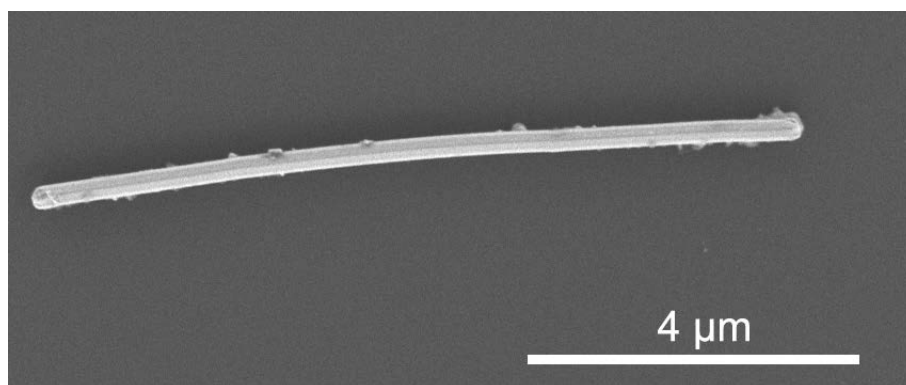
QDs



Rysunek 67. Badanie właściwości optycznych układu hybrydowego AgNW-QDs. (A-E) Znormalizowane mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych wzbudzonych zdalnie za pomocą wiązki lasera o długości fali 635 nm zmierzone w zakresie spektralnym 700/40 nm. Wiązka lasera była skupiona na lewym, wolnym od kropek kwantowych, końcu nanodrutu srebra. Stężenie zdalnie wzbudzanych kropek z kropek kwantowych rosło od 0,001 mg/ml do 0,1 mg/ml. (F) Znormalizowany przekrój natężenia fluorescencji przeprowadzony przez układ hybrydowy od miejsca skupienia lasera do miejsca zdalnego wzbudzenia kropek z kropek kwantowych.

Na rysunku 67 przedstawiono mapy natężenia fluorescencji zdalnie wzbudzonych kropek z kropek kwantowych wraz z ich analizą ilościową. W górnej części rysunku przedstawiono mapy natężenia fluorescencji zdalnie wzbudzonych kropek kwantowych, w których po lewej stronie była skupiona wiązka lasera o długości fali 635 nm, natomiast po prawej stronie widoczna była emisja pochodząca z kropek z kropek kwantowych (Rys. 67A-E). Co istotne, fluorescencja pochodziła z całej objętości kropli z kropek kwantowych, pomimo oddziaływania fali zanikającej polarytonów powierzchniowych, której odległość oddziaływania wynosi około 20 nm [212]. Obserwowany wynik eksperymentu wskazuje na to, że wzbudzone polarytony powierzchniowe nanodrutu srebra w pierwszej kolejności oddziałują z kropkami kwantowymi znajdującymi się w najbliższej odległości od wzbudzonego nanodrutu srebra, a następnie występuje transfer energii pomiędzy samymi kropkami kwantowymi w kropli. W trakcie eksperymentu obserwowano również niższe natężenie fluorescencji pochodzące z mniej stężonych kropek z kropek kwantowych, wynikające z mniejszej ilości osadzonych

kropek, pomimo zwiększania mocy lasera skupionego na końcu wolnym od kropek kwantowych. W celu analizy ilościowej zarejestrowanych map natężenia fluorescencji wykreślono przekroje natężenia fluorescencji kropek kwantowych wzdłuż badanych układów hybrydowych. Po wyznaczeniu linii przechodzącej przez miejsce skupienia wiązki lasera i kropli z kropek kwantowych, wyniki zostały znormalizowane i przedstawione na wykresie (Rys. 67F). Najniższy stosunek natężenia fluorescencji kropek kwantowych do natężenia fluorescencji pochodzącej z miejsca skupienia wiązki lasera miał układ hybrydowy przedstawiony na rysunku 67A. W tym przypadku, pomimo najwyższej mocy lasera wynoszącej 10 μW , natężenie fluorescencji kropek kwantowych było najniższe, co odpowiada najmniejszej ilości QDs w kropli. Wraz ze wzrostem stężenia kropek kwantowych w kropli zmniejszono moc lasera od 10 μW do 0,32 μW . Najwyższy stosunek natężeń zarejestrowano przy najbardziej stężonej kropli z kropek kwantowych (Rys. 67E). Przedstawione wyniki dowodzą możliwości budowy układów hybrydowych składających się z kropek o różnym stężeniu i tego samego nanodrutu srebra. Ponadto zdalne wzbudzanie kropek z kropek kwantowych skutkowało emisją w całej objętości kropli, co potwierdza transfer energii pomiędzy samymi kropkami kwantowymi w kropli. W trakcie przesuwania nie obserwowano deformacji nanodrutu srebra.



Rysunek 68. Obraz SEM przesuwanego nanodrutu srebra po przeprowadzonych badaniach w układach hybrydowych AgNW-QDs.

W celu zwymiarowania i zweryfikowania ewentualnych uszkodzeń fizycznych po przeprowadzonym eksperymencie wykonano zdjęcie SEM wyselekcjonowanego AgNW (Rys. 68). Na podstawie zdjęcia określono, że długość używanego nanodrutu wynosiła 9,5 μm , a jego średnica 290 nm. Nie zaobserwowano mikropęknięć ani innej deformacji struktury AgNW, co pokazuje bezinwazyjność opracowanej metody przesuwania nanodrutów srebra.

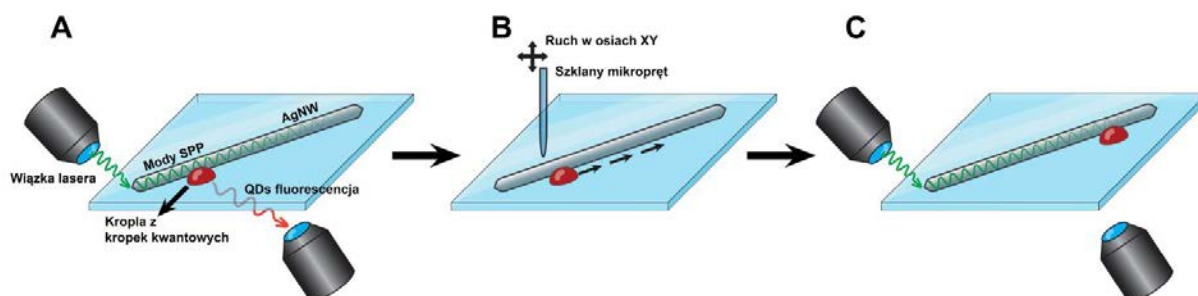
11.3 Podsumowanie rozdziału

Przeprowadzony eksperyment potwierdził kontrolę nad pozycjonowaniem nanodrutu srebra względem statycznych kropeł z kropek kwantowych. W trakcie badań ten sam pojedynczy nanodrut srebra przysuwano i odsuwano do kropeł z kropek kwantowych bez niszczenia struktury nanodrutu. Zdalne wzbudzenie kropeł z kropek kwantowych przedstawiało wpływ początkowego stężenia zawiesiny na ilość i wielkość osadzonych kropeł. Kolejnym krokiem do realizacji projektu była konstrukcja układu hybrydowego pozwalającego na zbadania właściwości optycznych wybranych nanodrutów srebra za pomocą przesuwanych kropeł z kropek kwantowych.

12 Nieinwazyjny pomiar długości propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra

Celem eksperymentu było wyznaczenie wartości długości propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra z wykorzystaniem kropli z kropek kwantowych jako sondy fluorescencyjnej. W trakcie eksperymentu kropla z kropek kwantowych była przesuwana wzdłuż nanodrutu srebra.

12.1 Przygotowanie układu hybrydowego AgNW-QDs



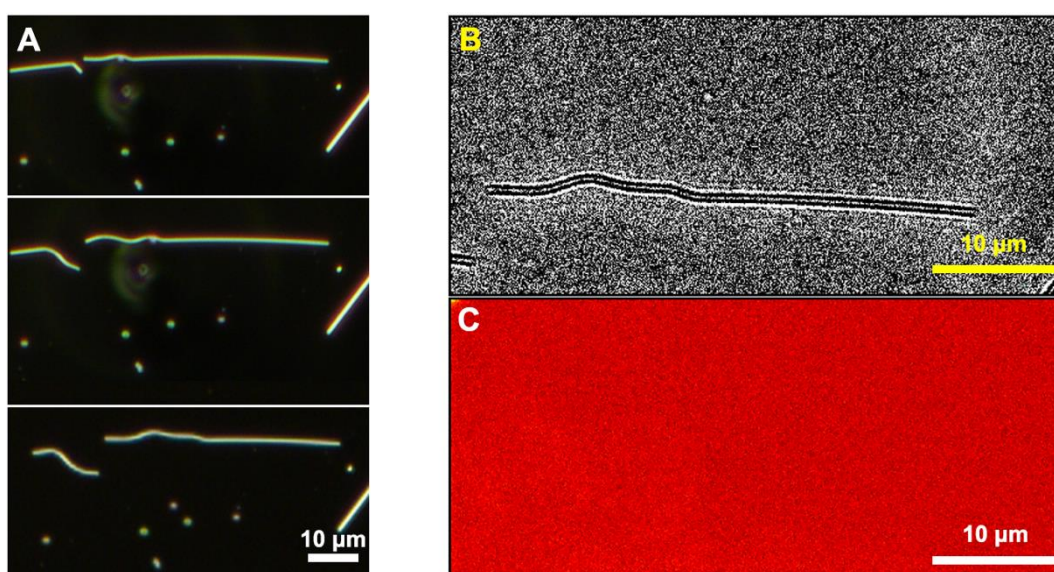
Rysunek 40.1. Konceptcja eksperymentu przesuwania kropli z kropek kwantowych w celu zmierzenia długości propagacji polarytonów powierzchniowych w wybranym nanodrucie srebra.

Schemat eksperymentu został przedstawiony na rysunku 40.1. Na początku długie nanodruły srebra zostały osadzone na hydrofobowej szklanej powierzchni. Następnie wybrano nanodrut srebra i w jego okolicy osadzono kroplę z kropek kwantowych o stężeniu zawiesiny 0,1 mg/ml. Następnie mikrokapilara została zastąpiona szklanym mikroprętem i rozpoczął się etap przysuwania kropli z kropek kwantowych do wybranego AgNW. Za pomocą mikropręta przesunięto kroplę do ściany badanego nanodrutu srebra, aż zaobserwowano fizyczny kontakt pomiędzy nimi. Proces układania odbywał się na odwróconym mikroskopie optycznym pracującym w trybie ciemnego pola. Tak przygotowaną próbkę przenoszono na dwuobiektywowy mikroskop fluorescencyjny, przy pomocy którego badano efekt sprzężenia w układzie hybrydowym (Rys. 40.1A). Za pomocą górnego obiektywu o imersji olejowej skupiono wiązkę lasera na jednym końcu nanodrutu srebra. W wyniku tego procesu wzbudzano polarytony powierzchniowe, które propagując wzdłuż srebrnej nanostruktury zdalnie wzbudzały kroplę z kropek kwantowych. Za pomocą dolnego obiektywu powietrznego zbierano sygnał fluorescencji, który po odfiltrowaniu przez zestaw filtrów optycznych, był zapisywany w formie mapy natężenia. Po pomiarze próbka była przenoszona na odwrócony mikroskop optyczny pracujący w trybie ciemnego pola, aby oddalić kroplę od wzbudzanego końca badanego nanodrutu srebra (Rys. 40.1B). Eksperyment był kontynuowany do momentu, gdy nie obserwowano już emisji z kropek kwantowych w kropli przysuniętej do nanodrutu (Rys. 40.1C). Po części eksperymentalnej następowała analiza map natężenia fluorescencji zdalnie

wzbudzonych kropek kwantowych w celu oszacowania wartości długości propagacji w badanym nanodrucie srebra.

12.2 Badanie wytrzymałości mechanicznej przysuwanej do nanodrutu srebra kropli z kropek kwantowych

W celu sprawdzenia wytrzymałości integralności kropek kwantowych w kropli wykorzystywanej do badania długości propagacji w nanodrutach srebra, przysuwano i odsuwano ją w wybranych miejscach nanodrutu srebra. Eksperyment miał na celu sprawdzenie czy całość kropli kropek kwantowych nie pozostawia części kropek w wybranych miejscach nanodrutu srebra. Ponadto sprawdzono, czy struktura nanodrutu srebra w trakcie przesuwania nie ulegała przerwaniu.



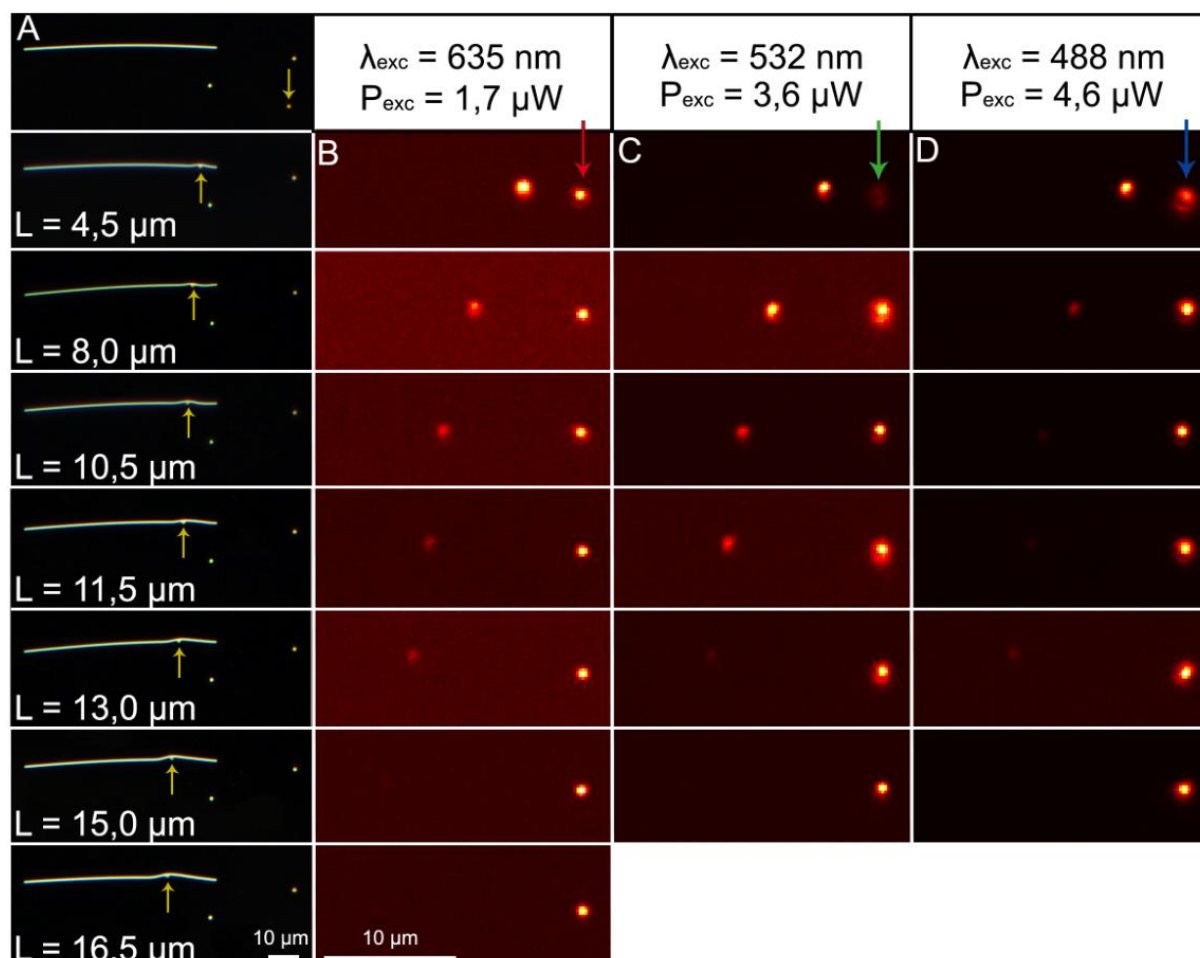
Rysunek 69. Badanie degradacji i pozostałości kropli z kropek kwantowych podczas ich przesuwania do nanodrutu srebra. (A) Zdjęcia przedstawiające kolejne etapy manipulacji kroplą z QDs przysuwaną do różnych miejsc na pojedynczym AgNW wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. (B) Zdjęcia transmisji badanego nanodrutu srebra wykonane za pomocą mikroskopu optycznego. (C) Mapa natężenia fluorescencji kropek kwantowych wzbudzonych za pomocą długości fali 405 nm i zmierzonych w zakresie spektralnym 700/40 nm przy pomocy szerokopółowego mikroskopu fluorescencyjnego.

Na rysunku 69 zaprezentowano wyniki badania wytrzymałości mechanicznej kropli z kropek kwantowych podczas jej fizycznego przesuwania po powierzchni szkła. W kolumnie A zaprezentowano kolejne etapy przesuwania kropli z kropek kwantowych o stężeniu 0,1 mg/ml wzdłuż badanego nanodrutu srebra. W pierwszej kolejności osadzono i przysunięto kroplę z kropek kwantowych do ściany wybranego nanodrutu srebra. Następnie tą samą kroplę odsunięto i przesunięto w inne miejsce do tego samego nanodrutu. W ostatnim kroku kropla z kropek kwantowych została odsunięta od ściany badanego nanodrutu srebra poza obszar, który był oświetlany za pomocą szerokopółowego mikroskopu fluorescencyjnego. Rysunek

69B przedstawia mapę transmisji nanodrutu srebra, do którego przysuwana była kropla z kropek kwantowych. Na rysunku 69C zarejestrowano mapę natężenia fluorescencji kropek kwantowych. Do wzbudzenia obszaru z rysunku 69B wykorzystano oświetlacz o długości fali 405 nm i zestaw filtrów optycznych odpowiednich do rejestrowanej długości fali emisji kropek kwantowych oraz zwiększono poziom wzmocnienia kamery do 300 w celu potencjalnego wykrycia pojedynczych kropek kwantowych. Na podstawie mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych stwierdzono brak QDs w badanym obszarze, co potwierdziło założenie o mechanicznej wytrzymałości osadzonych kropek z kropek kwantowych.

W następnym kroku zbadano zmiany natężenia fluorescencji zdalnie wzbudzonej kropli z kropek kwantowych w zależności do długości fali lasera i odległości kropli od miejsca wzbudzenia.

12.3 Badanie zależności spektralnej propagacji polarytonu powierzchniowego w nanodrucie srebra z wykorzystaniem kropli z kropek kwantowych



Rysunek 70. (A) Zdjęcia z mikroskopu optycznego wykonane techniką ciemnego pola, fizycznie przesuwanej kropli z QDs wzdłuż pojedynczego AgNW na kolejnych etapach eksperymentu. Wartość L odnosi się do odległość kropli z kropek kwantowych od prawego końca nanodrutu srebra. Pasek skali znajdujący się na ostatnim zdjęciu w kolumnie A odnosi się do wszystkich zdjęć. Żółte strzałki przedstawiały miejsca przysunięcia kropli z kropek kwantowych. (B,C,D) Znormalizowane mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych na kolejnych etapach eksperymentu. Długość fali wzbudzenia wynosiła: (B) $\lambda_{wzbudzenia} = 635 \text{ nm}$ o mocy lasera $1,7 \mu\text{W}$, (C) $\lambda_{wzbudzenia} = 532 \text{ nm}$ o mocy lasera $3,6 \mu\text{W}$ i (D) $\lambda_{wzbudzenia} = 488 \text{ nm}$ o mocy lasera $4,6 \mu\text{W}$. Strzałki czerwone, zielone i niebieskie przedstawiały miejsce skupienia wiązki lasera. Emisja była mierzona w zakresie spektralnym $700/40 \text{ nm}$. Skala widoczna na ostatniej mapie natężenia fluorescencji kropek kwantowych w kolumnie B odnosi się do wszystkich pozostałych map w kolumnach B,C,D.

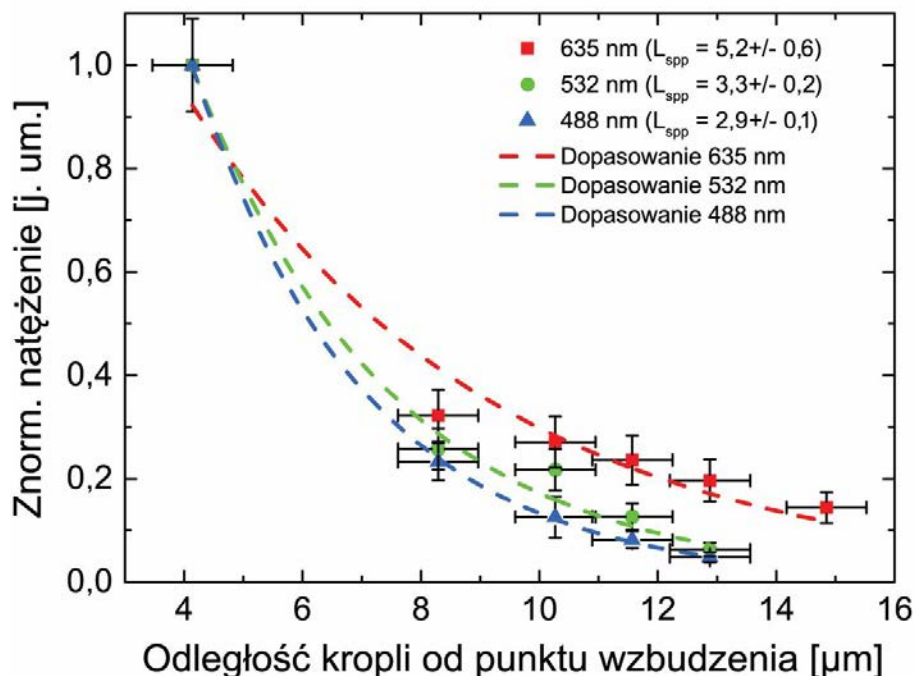
Ekspierymnt przedstawiający badanie zależności spektralnej propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrucie srebra za pomocą zdalnie wzbudzanych kropek z kropek kwantowych został przedstawiony na rysunku 70. Wykorzystując odwrócony mikroskop optyczny pracujący w trybie ciemnego pola w pierwszej kolejności przy wybranym nanodrucie

srebra osadzono kroplę z kropek kwantowych. Następnie za pomocą szklanego mikropręta kropla została przysunięta do ściany nanodrutu srebra. Wraz z postępowaniem eksperymentu kropla była przesuwana coraz dalej od prawego końca badanego nanodrutu (Rys. 70A). Pozycja przysuniętych kropek została przedstawiona w formie żółtych strzałek na rysunku 70 w kolumnie A.

Pomiędzy każdym etapem przesuwania kropli z kropek kwantowych, właściwości fluorescencyjne ułożonego układu hybrydowego były mierzone za pomocą dwuobiektywowego mikroskopu fluorescencyjnego. Mapy natężenia fluorescencji zdalnie wzbudzanych kropek z kropek kwantowych w zależności od długości fali wzbudzającej, zostały przedstawione w trzech kolumnach B, C i D na rysunku 70. Eksperymenty z wykorzystaniem lasera o długości fali 635 nm o mocy 1,7 μW zostały przedstawione w kolumnie B, dla lasera o długości fali 532 nm o mocy 3,6 μW zostały przedstawione w kolumnie C, natomiast dla lasera o długości fali 488 nm o mocy 4,6 μW zostały przedstawione w kolumnie D. Podczas pomiarów wiązka lasera za każdym razem była skupiana na prawym końcu nanodrutu srebra, co zostało zaznaczone w postaci strzałek o kolorach odpowiadających użytej długości fali wzbudzenia. Im dalej od miejsca wzbudzenia polarytonów powierzchniowych była oddalana kropla z kropek kwantowych, tym niższe natężenie fluorescencji było rejestrowane dla wszystkich trzech długości fali wzbudzenia. Im dłuższa długość fal wzbudzenia, tym niższy spadek był rejestrowany. Ponadto dla długości fal 532 nm i 488 nm ostatnią odległością, dla której zarejestrowano zdalne wzbudzenie kropli z kropek kwantowych było 13,0 μm , natomiast dla długości fali 635 nm było to 15,0 μm .

12.4 Zależność spektralna długości propagacji w nanodrucie srebra

Do oszacowania długości propagacji przeprowadzono analizę ilościową map natężenia fluorescencji kropek kwantowych z poszczególnych etapów eksperymentu.



Rysunek 71. Znormalizowany wykres natężenia fluorescencji zdalnie wzbudzonych kropek kwantowych w zależności od długości fali wzbudzenia względem jej pozycji od oświetlanego końca AgNW. Linie przerywane przedstawiają dopasowane funkcje monoeksponencjalne.

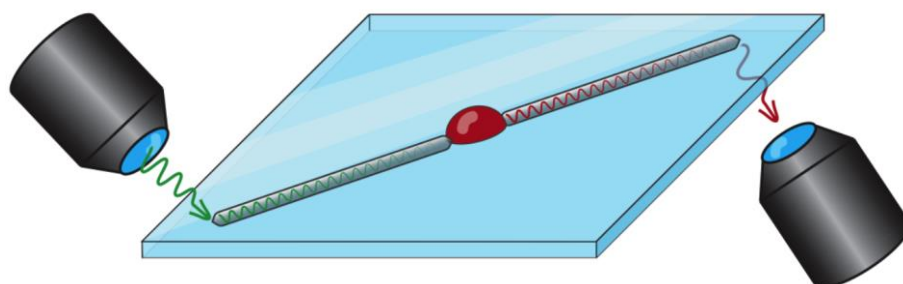
Na rysunku 71 zaprezentowano znormalizowane wartości natężenia fluorescencji zdalnie wzbudzonych kropek z kropek kwantowych w funkcji odległości kropli od oświetlanej końcówki nanodrutu srebra w zależności od długości fali wzbudzenia. Na mapach natężenia fluorescencji kropek kwantowych wyznaczono przekroje natężenia fluorescencji przechodzące wzdłuż badanych kropek z kropek kwantowych w celu zmierzenia wartości maksimum natężenia fluorescencji. Następnie oszacowano odległości kropli od wzbudzanej końcówki nanodrutu srebra i przyporządkowano im odpowiednie wartości natężenia fluorescencji. Po znormalizowaniu natężeń fluorescencji wyznaczono monoeksponencjalną funkcję, z której odczytano długość propagacji w nanodrutach srebra w zależności od długości fali wzbudzenia. Dla długości fali 635 nm wynosiła ona $5,2 \pm 0,6$, dla długości fali 532 nm $3,3 \pm 0,2$ i dla długości fali 488 nm $2,9 \pm 0,1$. W miarę odsuwania kropli z kropek kwantowych od wzbudzanego końca nanodrutu srebra, w przypadku coraz krótszej długości fali wzbudzenia obserwowano coraz silniejszy spadek natężenia fluorescencji QDs, co potwierdza niższą wartość długości propagacji dla krótszych długości fal [195]. Krótsza długość propagacji polarytonów powierzchniowych dla krótszych długości fal wynika z większego wnikania pola elektromagnetycznego w głąb struktury metalicznej [103].

12.5 Podsumowanie rozdziału

W przeprowadzonych eksperymentach zaprezentowano technikę nieinwazyjnego pomiaru długości propagacji dla wybranych nanodrutów srebra w układzie hybrydowym zawierającym kroplę z kropek kwantowych. Metoda ta pozwoliła na przesuwanie kropli z kropek kwantowych wzdłuż badanego nanodrutu srebra bez jej degradacji. Skonstruowany układ hybrydowy pozwolił na zbadanie długości propagacji polarytonów powierzchniowych, w tym samym nanodrucie srebra, wykorzystując 3 długości fali lasera (635 nm, 532 nm, 488 nm). Przeprowadzone eksperymenty wykazały zależność spektralną długości propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrutach srebra, w której wraz ze zmniejszeniem długości fali wzbudzenia malała długość propagacji polarytonów powierzchniowych.

13 Propagacja energii pomiędzy nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych

Ostatni badany układ hybrydowy składał się z dwóch nanodrutów srebra sprzężonych kroplą z kropek kwantowych. Istotne z perspektywy kontroli geometrii było uzyskanie fizycznie odseparowanych nanodrutów srebra przy zachowaniu fizycznego kontaktu z osadzoną kroplą z kropek kwantowych. Następnie zbadano czy w układzie dwóch nanodrutów srebra sprzężonych kroplą z kropek kwantowych możliwa jest propagacja energii z jednego, wzbudzonego laserem, nanodrutu srebra, do drugiego.

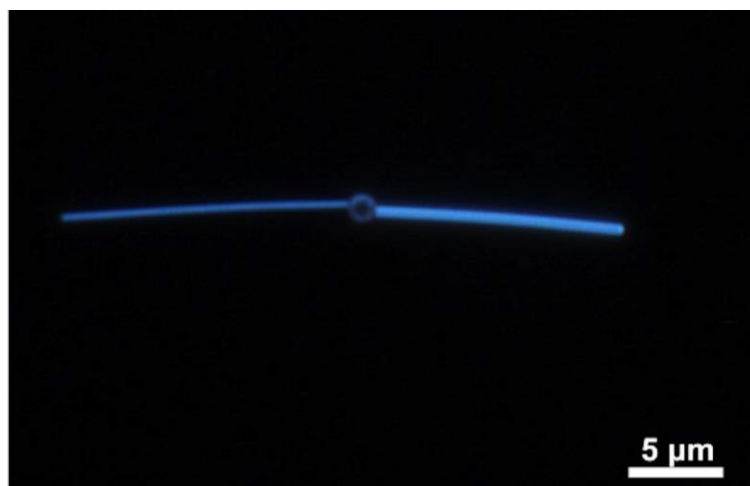


Rysunek 41.1. Koncepcja eksperymentu propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych.

Idea eksperymentu została przedstawiona na rysunku 41.1. Na realizację badań składała się przestrzenna manipulacja nanodrutami srebra w konfiguracji, gdzie były one odseparowane od siebie, ale pozostawały w kontakcie jednym ze swoich końców z kroplą z kropek kwantowych znajdującą się pomiędzy nimi. W celu zbadania możliwości propagacji energii w układzie AgNW-QDs-AgNW skupiono wiązkę lasera na jednym z wolnych końców AgNW i rejestrowano mapę natężenia fluorescencji kropek kwantowych na końcu drugiego nanodrutu srebra, który nie był bezpośrednio oświetlony wiązką lasera. Ponadto badano wpływ wzajemnego położenia nanodrutów na możliwość propagacji energii pomiędzy nimi.

13.1 Przestrzenna organizacja układu nanodrut srebra – kropla z kropek kwantowych – nanodrut srebra

Pierwszym krokiem do zbadania propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych było horyzontalne ułożenie dwóch AgNWs względem osadzonej kropli z kropek kwantowych.



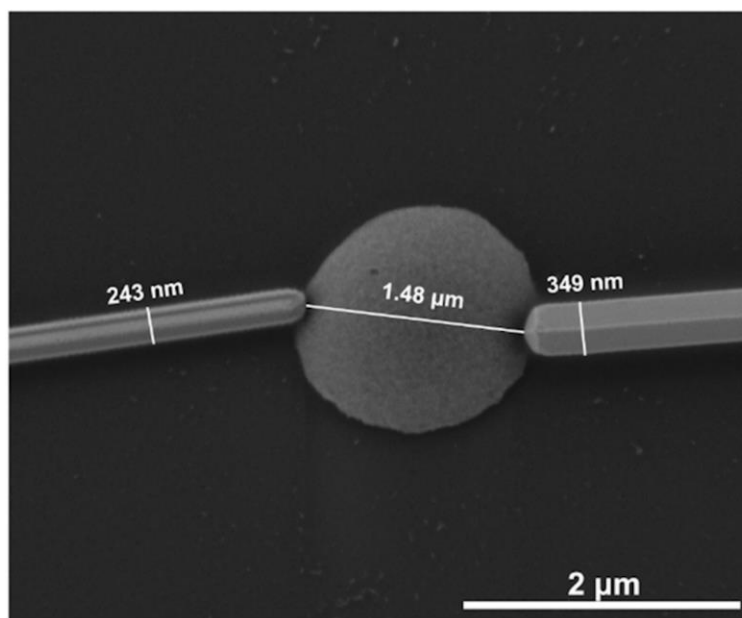
Rysunek 72. Zdjęcie przedstawiające układ hybrydowy AgNW-QDs-AgNW wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. Reprinted with permission from M. Biały et al., *J. Phys. Chem. C*, 2025, 129, 1234. Copyright 2025 American Chemical Society.

Na rysunku 72 przedstawiono zdjęcie z mikroskopu optycznego pracującego w trybie ciemnego pola układu hybrydowego AgNW-QDs-AgNW. W pierwszym kroku wyselekcjonowano dwa przesuwalne nanodrutu i w niedalekiej odległości od nich, za pomocą hydrofobowej mikrokapilary, osadzono kroplę z kropek kwantowych o stężeniu 0,1 mg/ml. Następnie w ramieniu urządzenia piezoelektrycznego wstawiono szklany mikropręt i mechanicznie, utrzymując kontakt pomiędzy mikroprętem i końcem przesuwanego AgNW, przesunięto kolejno dwa nanodrutu w pobliże kropli z QDs. W kolejnym kroku powoli wsunięto pierwszy nanodrut w taki sposób, aby zakrył on częściowo kroplę z kropek kwantowych. W przypadku drugiego nanodrutu postępowano analogicznie. W wyniku procesu przesuwania otrzymano układ hybrydowy składający się z horyzontalnie ułożonych i odseparowanych od siebie nanodrutów srebra pozostających w fizycznym kontakcie z kroplą z kropek kwantowych jednym ze swoich końców. W celu potwierdzenia odseparowania AgNWs przy jednoczesnym kontakcie pomiędzy nanodrutami a kroplą z kropek kwantowych wykonano zdjęcie SEM (Rys 73).



Rysunek 73. Obraz SEM układu hybrydowego przedstawionego na rysunku 72.

Na podstawie zdjęcia SEM potwierdzono, że oba nanodrutu srebra były od siebie odseparowane. Ponadto zaobserwowano fizyczny kontakt pomiędzy końcówkami nanodrutów a kroplą z kropek kwantowych. Długości nanodrutów wynosiły odpowiednio 15 μm dla lewego AgNW i 13 μm dla prawego AgNW. W celu zwymiarowania średnic nanodrutów srebra i odległości pomiędzy końcówkami będącymi w kontakcie z kroplą z kropek kwantowych wykonano zdjęcie SEM z większym powiększeniem (Rys. 74).

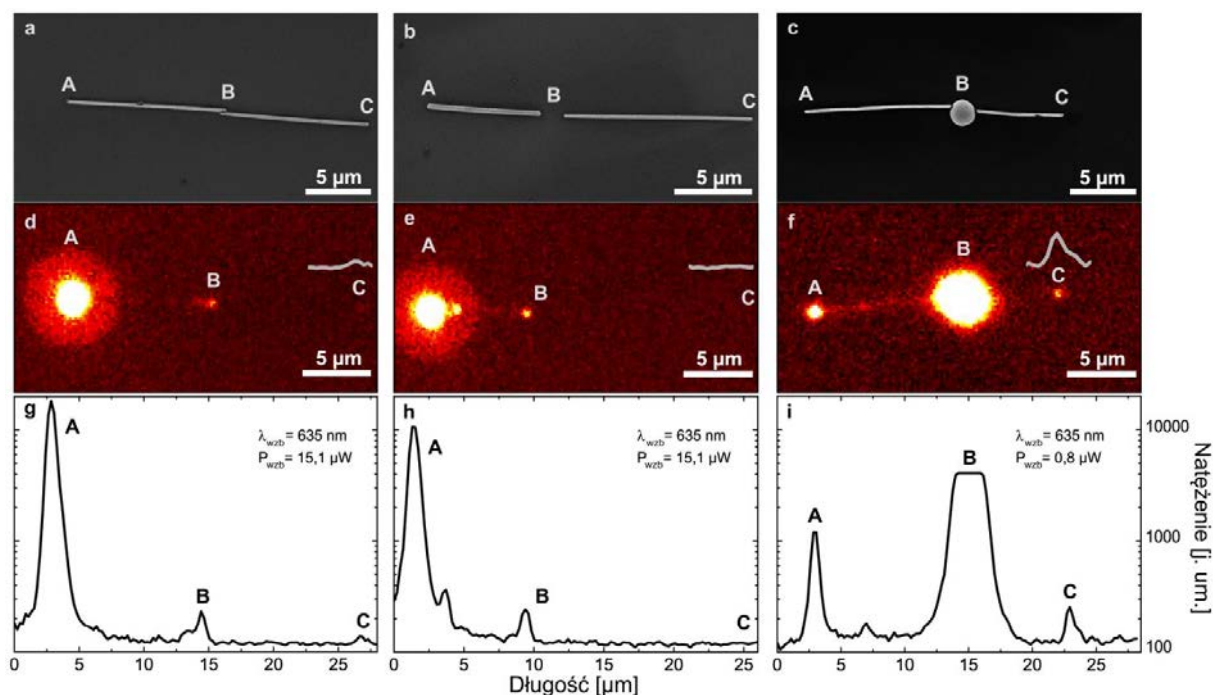


Rysunek 74. Przybliżony obraz SEM układu hybrydowego przedstawionego na rysunku 73. Reprinted with permission from M. Biały et al., J. Phys. Chem. C, 2025, 129, 1234. Copyright 2025 American Chemical Society.

Na podstawie zdjęcia określono średnice nanodrutów srebra, która dla dłuższego, lewego wyniosła 243 nm, natomiast dla prawego, krótszego wyniosła 349 nm. Ponadto odległość pomiędzy końcami przysuniętych nanodrutów wynosiła 1,48 μm .

13.2 Badanie propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra

W celu zbadania możliwości propagacji energii pomiędzy dwoma nanodrutami srebra przygotowano kilka układów składających się z dwóch nanodrutów srebra bezpośrednio połączonych, odseparowanych od siebie lub połączonych przez kroplę z kropek kwantowych. Następnie za pomocą dwuobiektywowego mikroskopu fluorescencyjnego skupiono wiązkę lasera na jednym wolnym końcu jednego z nanodrutów i zarejestrowano mapy rozproszenia lasera lub odpowiednio, fluorescencji kropek kwantowych.



Rysunek 75. Właściwości optyczne układów hybrydowych przedstawionych na obrazach SEM: (a) nanodrutu srebra połączone fizycznie końcówkami, (b) nanodrutu srebra odseparowane od siebie, (c) nanodrutu srebra w fizycznym kontakcie z kroplą z kropek kwantowych bez bezpośredniego kontaktu pomiędzy AgNWs. (d,e) Mapy natężenia rozproszenia lasera w badanych układach (a) i (b). (f) Mapa natężenia fluorescencji kropek kwantowych wzbudzonych zdalnie za pomocą lasera o tej długości fali 635 nm i zarejestrowana w zakresie spektralnym 700/40 nm. Wiązka lasera była zawsze skupiona w miejscu A (koniec lewego nanodrutu srebra). Biała ciągła linia przedstawiała przekrój natężenia fluorescencji z punktu C. (g,h,i) Przekroje natężenia fluorescencji odpowiednich map natężenia fluorescencji przechodzące przez punkty A,B,C. Reprinted with permission from M. Biały et al., J. Phys. Chem. C, 2025, 129, 1234. Copyright 2025 American Chemical Society.

Na rysunku 75 przedstawiono przygotowane układy hybrydowe. Na podstawie zdjęć SEM oszacowano odległości pomiędzy AgNWs, które wynosiły odpowiednio 0 μm (Rys. 75a), 1,6 μm (Rys. 75b) i 2,0 μm (Rys. 75c).

Przeprowadzone pomiary wymagały niezależnej kontroli miejsca wzbudzenia przy jednoczesnej obserwacji całego układu hybrydowego. W każdym układzie hybrydowym wiązkę lasera o szerokości około 600 nm i długości fali 635 nm, skupiano na lewym skrajnym końcu pierwszego nanodrutu oznaczonym literą **A**, podczas gdy dolny obiektyw powietrzny rejestrował szerokokoplowo mapę natężenia fluorescencji. W trakcie prowadzonych badań wykorzystano długość fali wzbudzenia 635 nm ze względu na wysoką wartość długości propagacji w układach AgNW-QDs, co zostało udowodnione w eksperymencie z rozdziału 11. Dla pomiarów bez kropek kwantowych moc lasera wynosiła 15,1 μW , podczas gdy dla układu AgNW-QDs-AgNW moc lasera wynosiła 0,8 μW . W przypadku map natężenia rozproszenia lasera przedstawionych na rysunkach 75d i 75e badania były prowadzone z zestawem filtrów

optycznych odpowiednich dla długości fali lasera, podczas gdy dla układu hybrydowego (Rys. 75f) użyto odpowiedniego zestawu filtrów optycznych dla długości fali emisji kropek kwantowych CdTe (700/40 nm).

Dla pierwszego układu hybrydowego, w którym oba nanodruły srebra były w fizycznym kontakcie ze sobą (Rys. 75a), obserwowano rozpraszanie światła pochodzącego z końca wzbudzonego AgNW oznaczonego na mapie literą **B**, odpowiadającego miejscu styku końcówek dwóch nanodrutów srebra (Rys. 75d). Taki wynik był oczekiwany dla wysoce monokrystalicznych AgNWs, w których wzbudzano polarytomy powierzchniowe propagujące wzdłuż nanodrutu [213]. Ze względu na bliskość drugiego nanodrutu srebra część rozproszonego światła oddziaływała z końcówką niebezpośrednio wzbudzonego drugiego nanodrutu srebra. W wyniku tego oddziaływania, w punkcie **C**, odpowiadającym dalszemu końcowi drugiego nanodrutu srebra, zarejestrowano rozpraszanie o długości fali lasera (635 nm). Zaobserwowane rozpraszanie pochodzące z dalszego końca drugiego, niebezpośrednio wzbudzonego nanodrutu srebra wskazuje na efekt propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra będącymi w bezpośrednim kontakcie ze sobą. W celu potwierdzenia efektu propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra wykreślono przekrój natężenia rozpraszania lasera przez miejsce **C** i przedstawiono go jako białą linię na rysunku 75d.

Układ przedstawiony na rysunku 75b, w którym AgNWs zostały odsunięte od siebie na odległość 1,6 μm , został zbadany tak samo jak poprzednio. Odpowiednia mapa została przedstawiona na rysunku 75e. W tym przypadku podczas skupienia wiązki lasera, w miejscu **A** obserwowano rozpraszanie światła w miejscu **B**, które odpowiadało końcówce wzbudzonego AgNW. Nie zaobserwowano rozpraszania światła w miejscu **C**, które odpowiadało końcówce odseparowanego AgNW. Wynik ten wskazuje, że odseparowanie dwóch nanodrutów srebra na odległość rzędu mikrometrów eliminuje efekt propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra. Obserwacja została potwierdzona poprzez wykreślenie przekroju natężenia rozpraszania lasera przez punkt **C**, który w tym wypadku przedstawiał prostą linię umieszczoną jako wstawka na rysunku 75e.

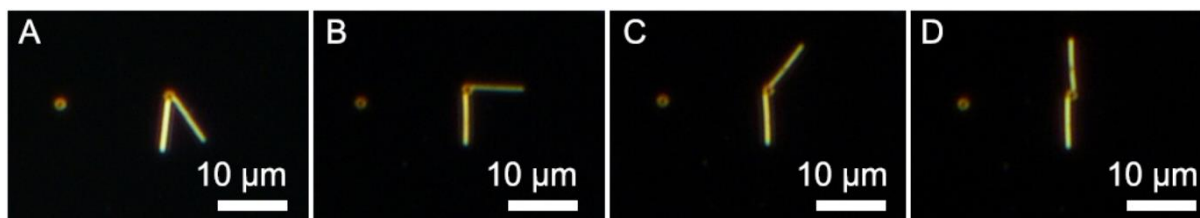
Przedstawione wyniki wskazują, że w celu zaobserwowania zjawiska propagacji energii pomiędzy nanodrutami potrzebny jest fizyczny kontakt między nimi. Odmiennym przypadkiem był układ nanodrutów srebra połączonych poprzez kroplę z kropek kwantowych przedstawiony na rysunku 75c. Osadzona kropla z QDs miała około 2 μm średnicy, co pozwalało na przestrzenną organizację nanodrutów srebra w taki sposób, że końcówki AgNWs miały fizyczny kontakt z kroplą przy uniknięciu bezpośredniego kontaktu fizycznego między nimi. W przeprowadzonym eksperymencie warunki wzbudzenia były tak jak poprzednio, jednakże dodano filtr pasmowy odpowiedni dla rejestrowania długości fali emisji kropek

kwantowych ($\lambda_{\text{emisja}} = 720 \text{ nm}$). Na rysunku 75f przedstawiono mapę natężenia fluorescencji kropek kwantowych, gdzie obserwowano 3 punkty charakteryzujące się różnym natężeniem fluorescencji. W punkcie **A**, będącym lewym końcem pierwszego nanodrutu srebra, skupiono wiązkę lasera. Punkt **B** stanowił miejsce osadzonej kropli z kropek kwantowych, natomiast w punkcie **C** obserwowano rozpraszanie światła pochodzące z końca drugiego, niebezpośrednio wzbudzonego nanodrutu srebra. Natężenie fluorescencji w punkcie **A** składało się z rozproszonej wiązki lasera oraz efektu bumerangu polarytonów wzbudzonych przez kropki kwantowe propagujących od kropli do końcówki AgNW znajdującej się w punkcie **A** [193]. Najwyższe natężenie fluorescencji kropek kwantowych zarejestrowano w punkcie **B**, odpowiadającym kropli z kropek kwantowych, co wskazuje na wysoką wydajność transferu polarytonów powierzchniowych wzdłuż AgNW i zdalnego wzbudzenia kropli z kropek kwantowych [182], [195]. Na uwagę zasługuje fakt, że emisja pochodzi z całej objętości kropli z kropek kwantowych, pomimo lokalnego charakteru oddziaływania polarytonów powierzchniowych w nanodrucie srebra z QDs.

Najważniejszym wynikiem tego eksperymentu jest sygnał rozproszenia z punktu **C** odpowiadającemu końcowi drugiego nanodrutu. Nanodrut ten nie był bezpośrednio oświetlany wiązką lasera, a rozproszenie na jego końcówce było obserwowane przy zastosowaniu filtrów wybranych pod emisję kropek kwantowych. Przekrój natężenia fluorescencji przez punkt **C** został przedstawiony jako wstawka na rysunku 75f. Wynik ten potwierdził możliwość propagacji energii pomiędzy odseparowanymi nanodrutami srebra przy użyciu optycznie aktywnej kropli z kropek kwantowych. Dodatkowo, na przekroju natężenia fluorescencji układu AgNW-QDs-AgNW (Rys. 75i) obserwowano, że natężenie fluorescencji z punktu **C** jest jedynie o rząd wielkości niższe niż natężenie fluorescencji z punktu **A**. Podobne wyniki i obserwacje uzyskano dla innych 50 par AgNW-QDs-AgNW.

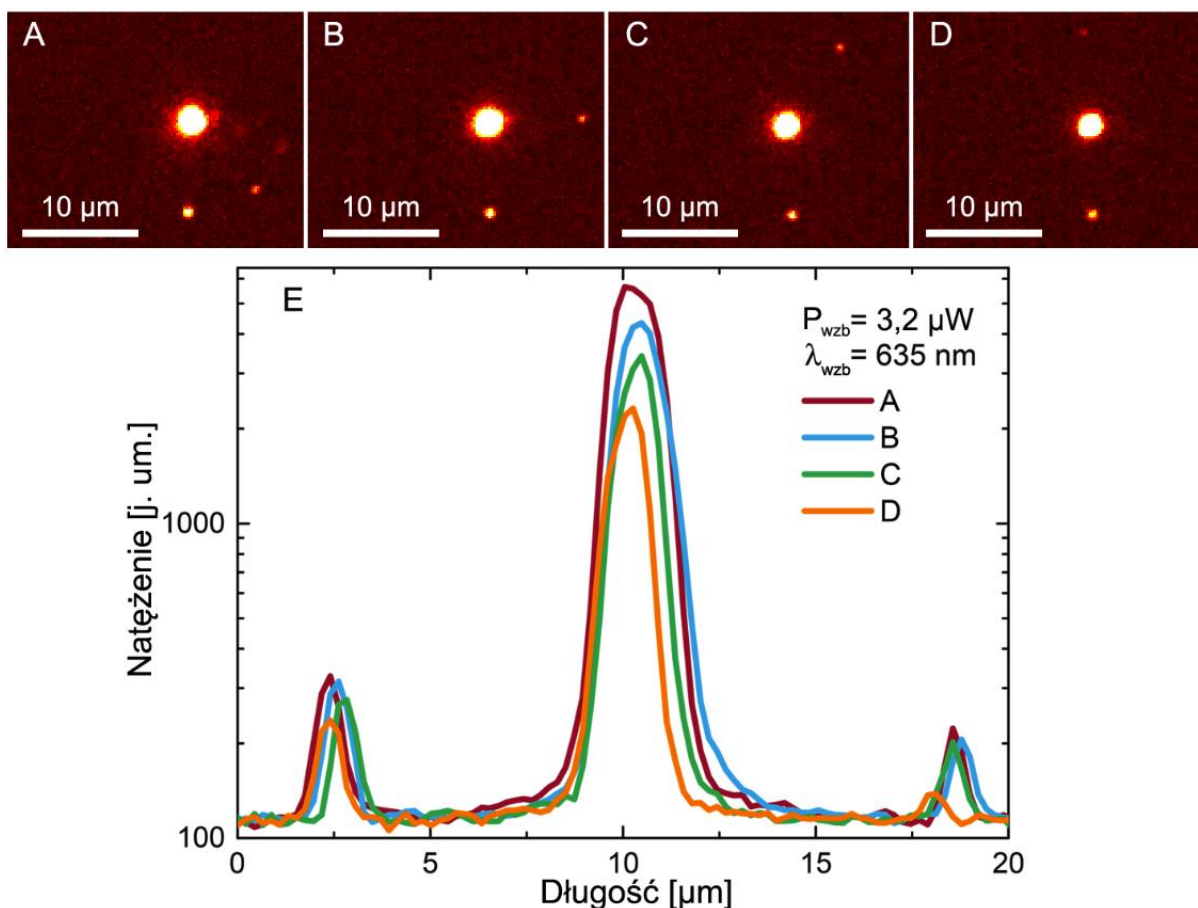
13.3 Wpływ geometrii nanodrutów srebra na propagację energii w układach hybrydowych AgNW-QDs-AgNW

W celu sprawdzenia możliwości propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra sprzężonymi kropłą z kropek kwantowych w układach o różnej geometrii przeprowadzono eksperyment, w którym zmieniano kąt pomiędzy AgNWs.



Rysunek 76. Zmiana geometrii nanodrutu srebra w układzie hybrydowym AgNW-QDs-AgNW. (A-D) Zdjęcia pokazujące zmianę kąta pomiędzy nanodrutami srebra wynoszącego (A) 45 stopni, (B) 90 stopni, (C) 135 stopni, (D) 180 stopni wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola.

Na rysunku 76 przedstawiono różne geometrie układu hybrydowego AgNW-QDs-AgNW, w którym zmieniano położenie jednego z wybranych nanodrutów srebra. Na początku osadzono dwie krople z kropek kwantowych o stężeniu 0,1 mg/ml. Następnie wyselekcjonowano dwa nanodrutu srebra i przysunięto je do wybranej kropli z kropek kwantowych tworząc kąt około 45 stopni pomiędzy nimi (Rys. 76A). W kolejnych krokach przesuwano prawy nanodrut srebra o 45 stopni tworząc układy o kątach 90 stopni (Rys. 76B), 135 stopni (Rys. 76C) i 180 stopni (Rys. 76D) pomiędzy AgNWs. Analizując zdjęcia przedstawione na rysunku 76 widoczny był kontakt pomiędzy nanodrutami a kropłą z kropek kwantowych przy braku fizycznego kontaktu pomiędzy samymi nanostrukturami. Po każdej mechanicznej manipulacji nanodrutami srebra badano możliwość propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra za pomocą dwuobiektywowego mikroskopu fluorescencyjnego.



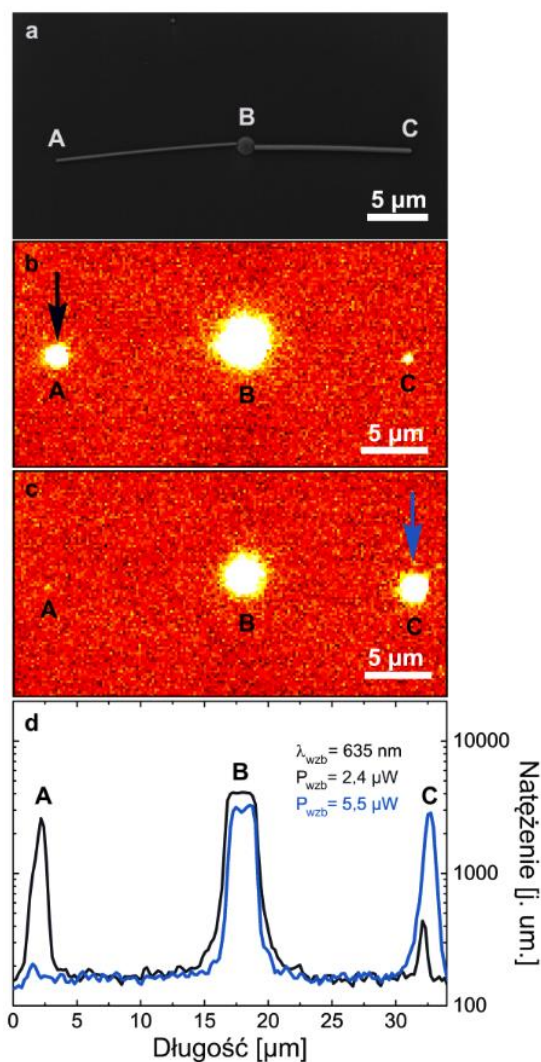
Rysunek 77. Propagacja energii w układzie AgNW-QDs-AgNW o zmieniającej się geometrii. (A-D) Mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych wzbudzonych zdalnie za pomocą lasera o długości fali 635 nm badanych w zakresie spektralnym 700/40 nm. Wiązka lasera była skupiona na dolnym, wertykalnym nanodrucie srebra. Zarejestrowane mapy odnoszą się do geometrii przedstawionej na rysunku 76. (E) Przekroje natężenia fluorescencji kropek kwantowych przechodzące przez miejsce skupienia wiązki lasera, kroplę z kropek kwantowych i końcówkę drugiego nanodrutu srebra.

Na rysunku 77 przedstawiono mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych wraz z przekrojami natężeń fluorescencji poszczególnych układów hybrydowych. Po każdej zmianie geometrii nanodrutów srebra względem statycznej kropli z kropek kwantowych wykonywano pomiar za pomocą dwuobiektywowego mikroskopu fluorescencyjnego, w którym na tym samym pionowym nanodrucie srebra skupiano wiązkę lasera o długości fali 635 nm o stałej mocy 3,2 μW i rejestrowano mapę natężenia fluorescencji kropek kwantowych. Zaczynając od geometrii, w której nanodrutu srebra ułożone są pod kątem 45 stopni (Rys. 77A), obserwowano zdalne wzbudzenie kropli z kropek kwantowych oraz rozpraszanie światła pochodzące z drugiego końca drugiego nanodrutu. Ten sam wynik obserwowano dla AgNWs ułożonych pod kątem 90 stopni (Rys. 77B), 135 stopni (Rys. 77C) oraz 180 stopni (Rys. 77D). Dodatkowo przeanalizowano ilościowo mapy natężenia fluorescencji kropek kwantowych. W tym celu wykreślono przekroje natężenia fluorescencji zaczynając od miejsca skupienia wiązki lasera

na AgNW, poprzez kroplę z kropek kwantowych i kończąc na drugim końcu drugiego nanodrutu (Rys. 77E). Zarejestrowano porównywalne wartości natężenia rozpraszanego światła pochodzące z drugiego końca nanodrutu, który nie był bezpośrednio wzbudzany wiązką lasera. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono brak istotnego i systematycznego wpływu kąta pomiędzy stykającymi się z kroplą nanodrutami srebra na wydajność propagacji energii.

13.4 Dwukierunkowa propagacja energii pomiędzy nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych

Skonstruowany układ hybrydowy wykorzystany do zbadania dwukierunkowego efektu propagacji pomiędzy nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych został przedstawiony w podrozdziale 13.1.



Rysunek 78. Dwukierunkowa propagacja energii w układzie AgNW-QDs-AgNW. (a) Obraz SEM ułożonego układu hybrydowego. (b) Mapa natężenia fluorescencji kropek kwantowych wzbudzonych zdalnie za pomocą wiązki lasera o długości 635 nm skupionej w miejscu A. (c) Mapa natężenia fluorescencji kropek kwantowych wzbudzonych zdalnie za pomocą wiązki lasera o długości 635 nm skupionej w miejscu C. (d) Przekroje natężenia fluorescencji z map natężeń fluorescencji kropek kwantowych (b) i (c) przechodzące przez miejsce skupienia wiązki lasera, poprzez kroplę z kropek kwantowych i końcówkę drugiego nanodrutu srebra. Reprinted with permission from M. Biały et al., *J. Phys. Chem. C*, 2025, 129, 1234. Copyright 2025 American Chemical Society.

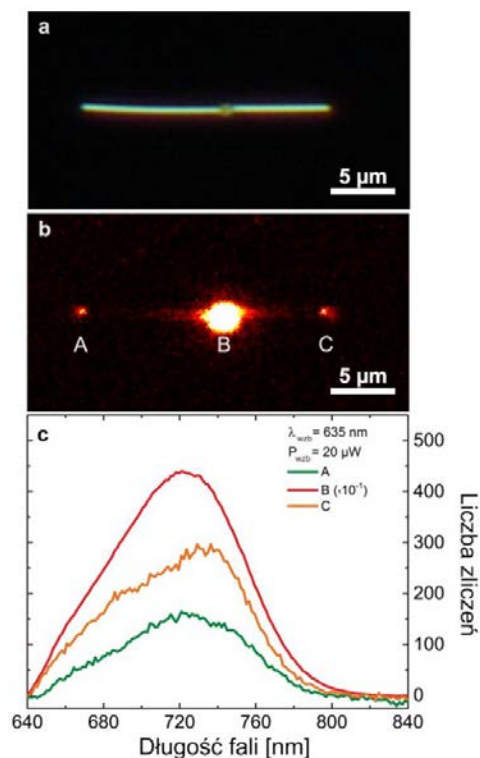
Na rysunku 78 przedstawiono układ hybrydowy składający się z dwóch nanodrutów srebra sprzężonych kroplą z kropek kwantowych, w którym na obu końcach nanodrutów srebra

skupiano wiązkę lasera o długości fali 635 nm. Miejsce skupienia **A** odpowiadało końcówce pierwszego nanodrutu srebra, natomiast miejsce **C** odpowiadało końcówce drugiego nanodrutu srebra. W miejscu **B** znajdowała się osadzona kropla z kropek kwantowych, do której przysunięto dwa nanodrutu srebra, w efekcie tworząc układ hybrydowy. Eksperyment polegał na skupianiu wiązki lasera w miejscu **A**, a następnie w miejscu **C** w celu zaobserwowania efektu dwukierunkowej propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra. W trakcie skupienia wiązki lasera na wybranym końcu, rejestrowano mapę natężenia fluorescencji.

Na obrazie SEM (Rys. 78a) widoczne są dwa nanodrutu srebra o długościach 15 μm i 13 μm oraz odpowiednio średnicach 243 nm i 349 nm. Kropla pomiędzy nimi miała średnicę około 1,5 μm , co odpowiadało również odległości pomiędzy końcami AgNWs. Przy skupieniu wiązki lasera o długości fali 635 nm w miejscu **A** (Rys. 78b), natężenie fluorescencji pochodzące z miejsca **C** było zdecydowanie wyższe (o rząd wielkości pomimo niższej mocy lasera wynoszącej 2,4 μW w przeciwieństwie do układu odwrotnego, gdzie moc lasera wynosiła 5,5 μW), niż w przypadku układu, w którym wiązka lasera była skupiona w miejscu **C** (Rys. 78c). Ponadto porównano przekroje natężenia fluorescencji zarejestrowanych map badanych układów hybrydowych (Rys. 78d). Wzbudzając polarytony powierzchniowe w cieńszym nanodrucie obserwowano wyższą wartość natężenia fluorescencji pochodzącej z kropli z QDs, pomimo że grubszy i krótszy nanodrut powinien charakteryzować się wyższą wartością długości propagacji. Obserwowana zależność może wynikać ze zmniejszonego oddziaływania światła z nanodrutem o większej średnicy. Z drugiej strony, nanodrut srebra o mniejszej średnicy powinien efektywniej wzmacniać fluorescencję z kropek kwantowych w swoim najbliższym otoczeniu. Podsumowując, efekt propagacji energii pomiędzy nanodrutami jest efektem dwukierunkowym. Rozbieżność efektywności transferu zależy od wielu czynników, takich jak średnica czy długość nanodrutu, przez co jeden z kierunków transferu zwykle jest efektywniejszy.

W celu zbadania mechanizmu propagacji energii pomiędzy kropkami kwantowymi stanowiącymi łącznik pomiędzy nanodrutami srebra, przeprowadzono eksperymenty wykorzystujące techniki konfokalnej mikroskopii fluorescencyjnej.

13.5 Mechanizm propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra w układzie hybrydowym



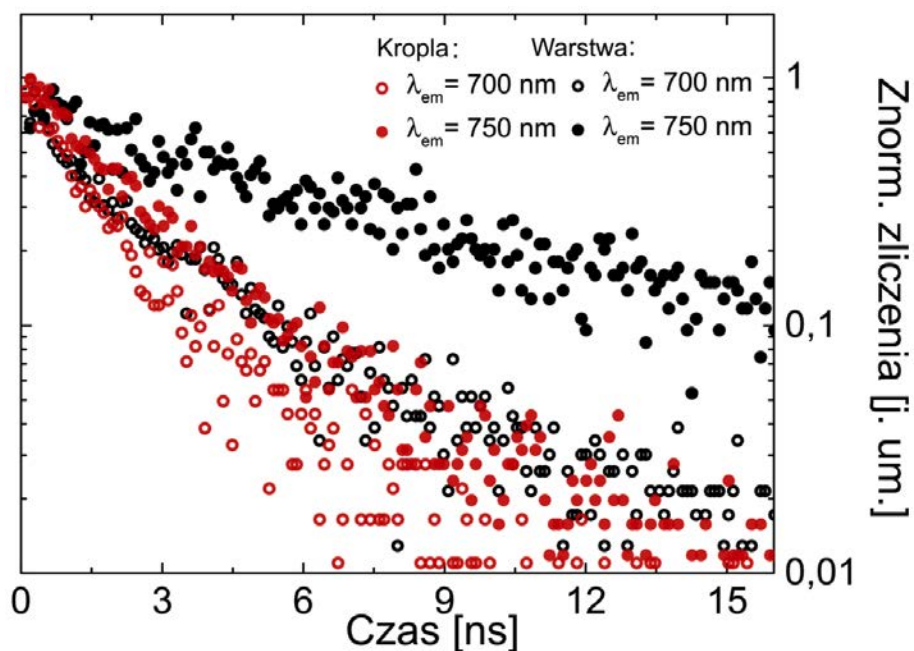
Rysunek 79. Pomiar właściwości optycznych układu hybrydowego AgNW-QDs-AgNW. (a) Zdjęcie przedstawiające układ nanodrutów sprzężonych kroplą z kropek kwantowych wykonane za pomocą techniki mikroskopii ciemnego pola. (b) Mapa natężenia fluorescencji kropek kwantowych zmierzona w zakresie spektralnym 700/40 nm, gdzie wiązka lasera czerwonego była skupiona w miejscu A. (c) Widma emisji kropek kwantowych pochodzące z punktów A, B, C. Reprinted with permission from M. Biały et al., *J. Phys. Chem. C*, 2025, 129, 1234. Copyright 2025 American Chemical Society.

Na rysunku 79 przedstawiono wynik pomiaru właściwości optycznych układu hybrydowego AgNW-QDs-AgNW. W pierwszej kolejności ułożono układ hybrydowy składający się z nanodrutów srebra (Rys. 79a). Długości ułożonych AgNWs wynosiły około 10 μm i 7,5 μm dla odpowiednio lewego i prawego nanodrutu srebra. Szacowana odległość pomiędzy niestykającymi się nanodrutami wynosiła około 1 μm , co odpowiada średnicy osadzonej kropli z kropek kwantowych. W celu zbadania właściwości fluorescencyjnych ułożonego układu wykorzystano mikroskop konfokalny.

Mapa natężenia fluorescencji kropek kwantowych (Rys. 79b) została zarejestrowana przy pomocy dolnego obiektywu olejowego, podczas gdy wiązka lasera o długości fali 635 nm była skupiona przez górny obiektyw powietrzny w miejscu A. Najjaśniejsze miejsce, znajdujące się pomiędzy badanymi nanostrukturami, odpowiadało pozycji osadzonej kropli z kropek kwantowych (miejsce B), która została zdalnie wzbudzona poprzez polarytony

powierzchniowe z lewego nanodrutu srebra. Wzbudzona kropla z kropek kwantowych oddziaływała z oboma nanodrutami srebra, co zostało zarejestrowane jako rozpraszanie widoczne w miejscach **A** i **C**, które odpowiadają końcówkom dwóch sprzężonych AgNWs. Emisja w punkcie **C** pochodziła z miejsca, gdzie nie znajdowała się wiązka lasera ani krople kwantowe, co potwierdziło propagację energii pomiędzy nanodrutami srebra obserwowaną w poprzednich eksperymentach.

Wykorzystując pomiar przedstawiony na rysunku 79c, zarejestrowano widma emisji z miejsc **A**, **B** i **C**. Widmo emisji pochodzące z kropli z kropek kwantowych (punkt **B**) było identyczne do widma emisji koloidu kropek kwantowych (Rys. 34). Emisja pochodząca z końca oświetlanego laserem nanodrutu (punkt **A**) wskazywała na oddziaływanie kropek kwantowych z tym samym nanodrutem, jak i efekt tłumienia polarytonów powierzchniowych [193], [197]. Kształt widma z punktu **A** przypominał kształt widma z punktu **B**, co sugerowało, że efekt tłumienia polarytonów powierzchniowych mógł być marginalny. Inny wynik zaobserwowano dla widma emisji z drugiego końca nanodrutu srebra (punkt **C**), w którym kształt widma różnił się od pozostałych miejsc. Na bazie kształtu widma emisji kropek kwantowych w punkcie **C** możliwe było rozróżnienie dwóch populacji kropek kwantowych, o maksimach emisji fluorescencji około 680 nm i 730 nm. Wynik ten może wskazywać, że w procesie propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra, wewnątrz kropli z kropek kwantowych udział biorą kropki kwantowe o różnej wielkości. Ponadto kształt widma z punktu **C** wskazuje na rozkład wielkości QDs wewnątrz kropli, przez co może następować transfer energii pomiędzy mniejszymi a większymi kropkami kwantowymi.



Rysunek 80. Pomiarzy czasowo rozdzielcze układu hybrydowego AgNW-QDs-AgNW i warstwy z kropek kwantowych w zakresach spektralnych 700/40 nm (punkty otwarte) i 750/40 nm (punkty zamknięte). Czarne punkty przedstawiają pomiary z warstwy kropek kwantowych, natomiast czerwone punkty przedstawiają pomiar z kropli z QDs w układzie hybrydowym. W układzie hybrydowym wiązka lasera 640 nm była skupiona w miejscu A na rysunku 79b. Reprinted with permission from M. Biały et al., *J. Phys. Chem. C*, 2025, 129, 1234. Copyright 2025 American Chemical Society.

W celu wyjaśnienia mechanizmu transferu energii pomiędzy kropkami kwantowymi znajdującymi się w kropli wykonano pomiary czasowo-rozdzielcze na układzie przedstawionym na rysunku 79. W tym celu w punkcie **A** skupiono wiązkę lasera pikosekundowego o długości fali 640 nm, podczas gdy drugi obiektyw był odpowiedzialny za rejestrację fluorescencji z danych punktów na próbce. Na rysunku 80 zamieszczono krzywe zaniku fluorescencji dla kropek kwantowych różniących się energią emisji (punkt **B**, punkty czerwone). W celu porównania wyników zbadano również jednorodną warstwę kropek kwantowych (punkty czarne). Badane miejsca były rejestrowane w dwóch obszarach spektralnych o długościach fali 700 i 750 nm.

W przypadku warstwy z kropek kwantowych czas życia fluorescencji był dłuższy przy detekcji dla długości fali 750 nm niż dla tego samego miejsca przy detekcji dla długości fali 700 nm. Wynik ten wskazuje na różną populację kropek kwantowych charakteryzujących się różną energią emisji. W przypadku kropli z kropek kwantowych znajdującej się pomiędzy nanodrutami srebra (punkty czerwone) krzywe zaniku fluorescencji były bardziej nachylone niż w przypadku warstwy QDs. Skrócony zanik fluorescencji mógł wynikać z interakcji pomiędzy kropkami kwantowymi a nanodrutami srebra. W przypadku badań prowadzonych przy użyciu

dwóch różnych filtrów optycznych, dla długości fali 750 nm zanik fluorescencji był dłuższy niż w przypadku pomiarów dla długości fali 700 nm.

Zmiany kształtu emisji (punkt **C** Rys. 79c) oraz szybszy zanik fluorescencji kropek kwantowych rys. 80, sugerują, że oddziaływanie pomiędzy kropkami kwantowymi w kropli jest kluczowe dla procesu propagacji energii pomiędzy nanodrutami srebra. Ze względu na to, że średnica ekscytonu Bohra przekracza średnicę kropek kwantowych i w rezultacie znacząco pokrywa się z funkcją falową pojedynczej kropki kwantowej, następuje transfer energii pomiędzy kropkami kwantowymi [214]. W kropkach kwantowych, odmiennie niż w przypadku półprzewodników objętościowych, nie występują pasma dla nośników ładunków, dlatego transfer wynika z nieradiacyjnego procesu FRET z ang. *Förster resonant energy transfer*. Proces FRET obserwowany jest pomiędzy kropkami kwantowymi, których długości fali absorpcji i emisji częściowo się pokrywają, co powoduje batochromowe przesunięcie długości fali emisji wraz z modyfikacją czasu życia fluorescencji. W przeprowadzonym eksperymencie wzbudzone polarytony powierzchniowe oddziaływały z QDs w najbliższym otoczeniu nanodrutu, a następnie energia propagowała dalej pomiędzy kropkami kwantowymi w kropli. W przypadku stężonej, heterogenicznej warstwy, możliwy jest transfer energii pomiędzy małymi QDs, o wyższej energii ekscytonu, a dużymi QDs, o niższej energii ekscytonu. Ostatecznie akceptorami energii są większe QDs. Widmo zmierzone w punkcie **C** (rysunku 79c) wskazuje na oddziaływanie nanodrutu srebra z kropkami kwantowymi o różnych przerwach energetycznych, a co za tym idzie różnych wielkościach rdzenia.

Ze względu na wysokie natężenie fluorescencji kropek kwantowych w punkcie **C**, przy jednoczesnej zmianie kształtu widma emisji, stwierdzono wysoką wydajność transferu energii w stężonej kropli z kropek kwantowych naniesionej pomiędzy nanodrutami srebra.

13.6 Podsumowanie rozdziału

Przeprowadzone eksperymenty wskazują na możliwość propagacji energii pomiędzy dwoma, odseparowanymi o mikrometry nanodrutami srebra sprzężonymi kroplą z kropek kwantowych. W przeprowadzonych eksperymentach wykazano znikomy wpływ zależności kąta pomiędzy nanodrutami srebra na wydajność propagacji energii pomiędzy nimi. Oddziaływanie polarytonów powierzchniowych z kropkami kwantowymi w kropli skutkuje skróceniem czasu życia fluorescencji QDs w badanych zakresach spektralnych. Wynik ten oznacza, że w kropli z kropek kwantowych znajdują się QDs różniące się średnicą rdzenia, co pozwala na transfer energii pomiędzy nimi. Przedstawione wyniki przestrzennej organizacji układów hybrydowych składających się z nanodrutów srebra i kropek z kropek kwantowych oraz możliwość propagacji energii pomiędzy nimi może otworzyć nowe możliwości w kontekście budowania nowych układów fonicznych.

Podsumowanie rozprawy

W rozprawie doktorskiej zaprezentowano innowacyjną metodę konstrukcji układów hybrydowych o kontrolowanej geometrii z wykorzystaniem nanodrutów srebra oraz kropek kwantowych. Celem badań było opracowanie metod przestrzennej organizacji poszczególnych nanomateriałów bez ich degradacji. Następnie zbadano efekt oddziaływania pomiędzy nanodrutami srebra oraz kropkami kwantowymi w trzech konfiguracjach.

Badania rozpoczęto od serii syntez nanodrutów srebra, w których zmieniano warunki reakcji. Zbadano wpływ dodawanych kationów metali miedzi, sodu, kobaltu i chromu, rodzaju rozpuszczalnika i masy cząsteczkowej PVP na długość powstających nanodrutów srebra. Nanodruły o morfologii pozwalającej na swobodną organizację zsyntezowano w glikolu etylenowym z dodatkiem soli miedzi i PVP o masie cząsteczkowej wynoszącej 55 000. Wynikiem syntezy były długie na 15 mikrometrów o średnicy około 270 nanometrów nanodruły srebra. Nanodruły srebra o maksymalnej długości 160 mikrometrów i średnicy około 200 nanometrów uzyskano poprzez syntezę w glicerynie z dodatkiem chlorku chromu oraz PVP o masie cząsteczkowej 1 300 000. Długie nanodruły były wykorzystywane w eksperymencie nieinwazyjnego pomiaru długości propagacji. Efektem tej części pracy było opracowanie metod syntezy nanodrutów srebra o zróżnicowanych długościach wykorzystywanych do konstruowania badanych układów hybrydowych.

W kolejnym kroku opracowano metodę przestrzennej organizacji pojedynczych nanodrutów srebra na powierzchni. Istotnym aspektem było opracowanie techniki przesuwania AgNWs bez uszkodzania ich struktury. Na podstawie przeprowadzonych badań określono wymagania morfologiczne nanodrutów srebra oraz zidentyfikowano optymalne miejsce kontaktu między mikroprętym szklanym a nanodrutem, umożliwiające ich swobodne przesuwanie. W efekcie prac stwierdzono, że do konstrukcji układów hybrydowych najkorzystniej jest wybierać nanodruły srebra o długości do 20 mikrometrów i średnicy powyżej 200 nanometrów.

W kolejnym etapie opracowano technikę precyzyjnego osadzania kropek z kropek kwantowych. Zbadano wpływ hydrofobizacji powierzchni mikrokapilary oraz podłoża na morfologię osadzanych kropek. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że hydrofobizacja powierzchni mikrokapilary i podłoża korzystnie wpływa na poprawę powtarzalności i kontrolę morfologii osadzanych kropek z kropek kwantowych. Ponadto wraz ze zmniejszeniem średnicy wewnętrznej mikrokapilary obserwowano spadek ilości kropek kwantowych w kropli. Ilość osadzonych kropek kwantowych zależała również od stężenia początkowego używanej zawiesiny. W efekcie rozcieńczania koloidu udało się osadzić pojedynczą kropkę kwantową w kropli, co zostało potwierdzone za pomocą szerokokątowej

mikroskopii fluorescencyjnej. W następnym kroku opracowano metodę przestrzennej organizacji osadzonych kropeł z kropek kwantowych. Na podstawie badań stwierdzono, że krople posiadają wytrzymałość mechaniczną pozwalającą na swobodne przesuwanie ich po powierzchni. Opracowana metoda została wykorzystana podczas tworzenia układów hybrydowych, w których do nanodrutu srebra przysuwano i odsuwano tą samą kroplę z kropek kwantowych.

Pierwszym badanym układem hybrydowym był układ składający się z pojedynczego nanodrutu srebra przesuwanego do kropeł z kropek kwantowych o różnych stężeniach. W wyniku oświetlania wolnego od kropek kwantowych końca nanodrutu zaobserwowano efekt sprzężenia między nanodrutem srebra, a kropkami kwantowymi będących w bezpośrednim kontakcie z nanodrutem. Ponadto potwierdzono, że opracowana metoda precyzyjnego przesuwania nanodrutów srebra jest wystarczająco dokładna, aby umożliwić obserwację sprzężenia między kolejnymi kroplami, do których przysuwano ten sam nanodrut srebra.

Drugi badany układ hybrydowy składał się z długiego nanodrutu srebra, wzdłuż którego przesuwano kroplę z kropek kwantowych. Wykorzystując sondę fluorescencyjną, w sposób bezinwazyjny wyznaczono wartości długości propagacji polarytonów powierzchniowych w nanodrucie srebra dla trzech długości fali lasera oświetlającego koniec nanodrutu. Najwyższą wartość długości propagacji polarytonów powierzchniowych zaobserwowano dla lasera o długości fali 635 nm. W trakcie eksperymentu nie zaobserwowano degradacji, odsuwanej i przysuwanej kropli z kropek kwantowych, co potwierdza jej wytrzymałość mechaniczną.

Trzeci układ hybrydowy składał się z dwóch odseparowanych nanodrutów srebra sprzężonych kroplą z kropek kwantowych. Wyniki eksperymentu potwierdzają możliwość dwukierunkowego transferu energii pomiędzy dwoma nanodrutami srebra na odległość porównywalną ze średnicą osadzonej kropli z kropek kwantowych. Ponadto stwierdzono, że w osadzonej kropli znajdują się kropki kwantowe o różnych średnicach rdzenia co pozwoliło na transfer energii pomiędzy nimi.

Przeprowadzone badania dostarczyły istotnych informacji na temat tworzenia i badania układów hybrydowych składających się z nanodrutów srebra i kropek kwantowych. Opracowano metody syntezy nanodrutów srebra o różnej długości oraz techniki precyzyjnego przesuwania nanodrutów i kropeł z kropek kwantowych po powierzchni. Dzięki temu możliwe było zbadanie efektów oddziaływania między tymi nanomateriałami w różnych konfiguracjach. Wykazano, że w skonstruowanych układach hybrydowych o kontrolowanej geometrii możliwy jest transfer energii pomiędzy nanodrutami srebra na odległość rzędu mikrometra, co ma kluczowe znaczenie dla potencjalnych zastosowań w nanofotonice i optoelektronice.

Bibliografia

- [1] 'The Royal Swedish Academy of Sciences. Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: Graphene. NobelPrize.org (2010).', [Online]. Available: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-physicsprize2010-1.pdf>
- [2] 'The Royal Swedish Academy of Sciences. Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2014: Efficient Blue Light-Emitting Diodes Leading to Bright and Energy-Saving White Light Sources. NobelPrize.org (2014).', [Online]. Available: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-physicsprize2014.pdf>
- [3] 'The Royal Swedish Academy of Sciences. Press release: The 1996 Nobel Prize in Chemistry. NobelPrize.org (1996).', [Online]. Available: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1996/press-release/>
- [4] 'The Royal Swedish Academy of Sciences. Scientific Background to the Nobel Prize in Chemistry 2023: Quantum Dots – Seeds of Nanoscience. NobelPrize.org (2023).', [Online]. Available: <https://www.nobelprize.org/uploads/2023/10/advanced-chemistryprize2023.pdf>
- [5] F. P. García De Arquer, D. V. Talapin, V. I. Klimov, Y. Arakawa, M. Bayer, and E. H. Sargent, 'Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges', *Science*, vol. 373, no. 6555, p. eaaz8541, Aug. 2021, doi: 10.1126/science.aaz8541.
- [6] N. P. Dasgupta *et al.*, '25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires – Synthesis, Characterization, and Applications', *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2137–2184, Apr. 2014, doi: 10.1002/adma.201305929.
- [7] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, 'Honeycomb Carbon: A Review of Graphene', *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 132–145, Jan. 2010, doi: 10.1021/cr900070d.
- [8] N. Stock and S. Biswas, 'Synthesis of Metal–Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites', *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 933–969, Feb. 2012, doi: 10.1021/cr200304e.
- [9] S. Mishra, B. K. Pandey, R. L. Jaiswal, J. Gupta, and Sachin, 'Unified model for the studies of band gap of nanosolids with their varying shape and size', *Chem. Phys. Lett.*, vol. 841, p. 141177, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.cplett.2024.141177.
- [10] E. Inico, C. Saetta, and G. Di Liberto, 'Impact of quantum size effects to the band gap of catalytic materials: a computational perspective', *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 36, no. 36, p. 361501, Sep. 2024, doi: 10.1088/1361-648X/ad53b5.
- [11] X. Li, J. Zhu, and B. Wei, 'Hybrid nanostructures of metal/two-dimensional nanomaterials for plasmon-enhanced applications', *Chem Soc Rev*, vol. 45, no. 11, pp. 3145–3187, 2016, doi: 10.1039/C6CS00195E.
- [12] O. Bitton, S. N. Gupta, and G. Haran, 'Quantum dot plasmonics: from weak to strong coupling', *Nanophotonics*, vol. 8, no. 4, pp. 559–575, Mar. 2019, doi: 10.1515/nanoph-2018-0218.
- [13] A. Prymaczek, M. Cwierzona, M. A. Antoniuk, M. Nyk, S. Mackowski, and D. Piatkowski, 'Silver nanowires as plasmonic compensators of luminescence quenching in single up-converting nanocrystals deposited on graphene', *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, p. 3557, Feb. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-82699-y.
- [14] M. Saeed, Y. Alshammari, S. A. Majeed, and E. Al-Nasrallah, 'Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review', *Molecules*, vol. 25, no. 17, p. 3856, Aug. 2020, doi: 10.3390/molecules25173856.
- [15] L. Sun *et al.*, 'Toward Epitaxial Growth of Misorientation-Free Graphene on Cu(111) Foils', *ACS Nano*, vol. 16, no. 1, pp. 285–294, Jan. 2022, doi: 10.1021/acsnano.1c06285.
- [16] J. Prekodravac *et al.*, 'The effect of annealing temperature and time on synthesis of graphene thin films by rapid thermal annealing', *Synth. Met.*, vol. 209, pp. 461–467, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2015.08.015.
- [17] T.-H. Han, H. Kim, S.-J. Kwon, and T.-W. Lee, 'Graphene-based flexible electronic devices', *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 118, pp. 1–43, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.mser.2017.05.001.

- [18] A. Kasry, A. A. Ardakani, G. S. Tulevski, B. Menges, M. Copel, and L. Vyklicky, 'Highly Efficient Fluorescence Quenching with Graphene', *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 4, pp. 2858–2862, Feb. 2012, doi: 10.1021/jp207972f.
- [19] I. Fezai and S. Jaziri, 'Energy transfer from InSb quantum dot to graphene', *Superlattices Microstruct.*, vol. 109, pp. 71–80, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.spmi.2017.04.036.
- [20] N. Arora and N. N. Sharma, 'Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review', *Diam. Relat. Mater.*, vol. 50, pp. 135–150, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.diamond.2014.10.001.
- [21] S. Chen *et al.*, 'Single-walled carbon nanotubes synthesized by laser ablation from coal for field-effect transistors', *Mater. Horiz.*, vol. 10, no. 11, pp. 5185–5191, 2023, doi: 10.1039/D3MH01053H.
- [22] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, and H. Dai, 'Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes', *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 31, pp. 6484–6492, Aug. 1999, doi: 10.1021/jp990957s.
- [23] J. Doh and J. Lee, 'Prediction of the mechanical behavior of double walled-CNTs using a molecular mechanics-based finite element method: Effects of chirality', *Comput. Struct.*, vol. 169, pp. 91–100, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.compstruc.2016.03.006.
- [24] Y. Matsuda, J. Tahir-Kheli, and W. A. Goddard, 'Definitive Band Gaps for Single-Wall Carbon Nanotubes', *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 19, pp. 2946–2950, Oct. 2010, doi: 10.1021/jz100889u.
- [25] S. Rackauskas *et al.*, 'Hybrid Single Walled Carbon Nanotube - Quantum Dot photosensors', in *2015 IEEE 15th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, Rome: IEEE, Jul. 2015, pp. 354–357. doi: 10.1109/NANO.2015.7388998.
- [26] J.-C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, and 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.*, vol. 128, no. 23, pp. 7444–7445, Jun. 2006, doi: 10.1021/ja061848b.
- [27] R. An, Y. Liang, R. Deng, P. Lei, and H. Zhang, 'Hollow nanoparticles synthesized via Ostwald ripening and their upconversion luminescence-mediated Boltzmann thermometry over a wide temperature range', *Light Sci. Appl.*, vol. 11, no. 1, p. 217, Jul. 2022, doi: 10.1038/s41377-022-00867-9.
- [28] Y. Wang, R. Cai, and Z. Liu, 'Controlled synthesis of NaYF₄: Yb, Er nanocrystals with upconversion fluorescence via a facile hydrothermal procedure in aqueous solution', *CrystEngComm*, vol. 13, no. 6, p. 1772, 2011, doi: 10.1039/c0ce00708k.
- [29] Q. Liu, Y. Sun, T. Yang, W. Feng, C. Li, and F. Li, 'Sub-10 nm Hexagonal Lanthanide-Doped NaLuF₄ Upconversion Nanocrystals for Sensitive Bioimaging in Vivo', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 43, pp. 17122–17125, Nov. 2011, doi: 10.1021/ja207078s.
- [30] C. Wang, L. Cheng, and Z. Liu, 'Upconversion Nanoparticles for Photodynamic Therapy and Other Cancer Therapeutics', *Theranostics*, vol. 3, no. 5, pp. 317–330, 2013, doi: 10.7150/thno.5284.
- [31] W. Nachit *et al.*, 'Synthesis of nanosized TiO₂ powder by sol gel method at low temperature', *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 627, no. 1, pp. 170–175, Mar. 2016, doi: 10.1080/15421406.2015.1137135.
- [32] J. Yang, S. Mei, and J. M. F. Ferreira, 'Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols', *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 15, no. 1–2, pp. 183–185, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0928-4931(01)00274-0.
- [33] S. Seifried, M. Winterer, and H. Hahn, 'Nanocrystalline Titania Films and Particles by Chemical Vapor Synthesis', *Chem. Vap. Depos.*, vol. 6, no. 5, pp. 239–244, Oct. 2000, doi: 10.1002/1521-3862(200010)6:5<239::AID-CVDE239>3.0.CO;2-Q.
- [34] A. Kubiak *et al.*, 'Microwave-assisted synthesis of a TiO₂-CuO heterojunction with enhanced photocatalytic activity against tetracycline', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 520, p. 146344, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146344.
- [35] A. Fujishima and K. Honda, 'Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode', *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972, doi: 10.1038/238037a0.

- [36] D. Zabelin *et al.*, 'Design of hybrid Au grating/TiO₂ structure for NIR enhanced photo-electrochemical water splitting', *Chem. Eng. J.*, vol. 443, p. 136440, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.136440.
- [37] D.-L. Wang, H.-J. Cui, G.-J. Hou, Z.-G. Zhu, Q.-B. Yan, and G. Su, 'Highly efficient light management for perovskite solar cells', *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 18922, Jan. 2016, doi: 10.1038/srep18922.
- [38] S. D. Stranks *et al.*, 'Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber', *Science*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, Oct. 2013, doi: 10.1126/science.1243982.
- [39] Z. Liang *et al.*, 'Homogenizing out-of-plane cation composition in perovskite solar cells', *Nature*, vol. 624, no. 7992, pp. 557–563, Dec. 2023, doi: 10.1038/s41586-023-06784-0.
- [40] L. Protesescu, S. Yakunin, O. Nazarenko, D. N. Dirin, and M. V. Kovalenko, 'Low-Cost Synthesis of Highly Luminescent Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Wet Ball Milling', *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 1300–1308, Mar. 2018, doi: 10.1021/acsanm.8b00038.
- [41] C. R. Bullen and P. Mulvaney, 'Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene', *Nano Lett.*, vol. 4, no. 12, pp. 2303–2307, Dec. 2004, doi: 10.1021/nl0496724.
- [42] F. Zhang *et al.*, 'Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal CH₃ NH₃ PbX₃ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology', *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 4533–4542, Apr. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b01154.
- [43] J. Han *et al.*, 'Hybrid PbS Quantum-Dot-in-Perovskite for High-Efficiency Perovskite Solar Cell', *Small*, vol. 14, no. 31, p. 1801016, Aug. 2018, doi: 10.1002/smll.201801016.
- [44] M. Z. Alyami *et al.*, 'Iron Nanowires Coated with Metal–Organic Frameworks for Cell-Type-Specific Multimodal Therapy', *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 5, no. 10, pp. 13903–13911, Oct. 2022, doi: 10.1021/acsnm.2c02259.
- [45] S. M. Ansari *et al.*, 'Cobalt nanoparticles for biomedical applications: Facile synthesis, physicochemical characterization, cytotoxicity behavior and biocompatibility', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 414, pp. 171–187, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.002.
- [46] N.-D. Jaji, H. L. Lee, M. H. Hussin, H. M. Akil, M. R. Zakaria, and M. B. H. Othman, 'Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications', *Nanotechnol. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1456–1480, Dec. 2020, doi: 10.1515/ntrev-2020-0109.
- [47] X. Li, Y. Wang, C. Yin, and Z. Yin, 'Copper nanowires in recent electronic applications: progress and perspectives', *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 3, pp. 849–872, 2020, doi: 10.1039/C9TC04744A.
- [48] L. Scarabelli, A. Sánchez-Iglesias, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán, 'A "Tips and Tricks" Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods', *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 21, pp. 4270–4279, Nov. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b02123.
- [49] S. Dawadi *et al.*, 'Current Research on Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications', *J. Nanomater.*, vol. 2021, pp. 1–23, Feb. 2021, doi: 10.1155/2021/6687290.
- [50] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, 'The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment', *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, Jan. 2003, doi: 10.1021/jp026731y.
- [51] L. Novotny and N. Van Hulst, 'Antennas for light', *Nat. Photonics*, vol. 5, no. 2, pp. 83–90, Feb. 2011, doi: 10.1038/nphoton.2010.237.
- [52] H. Yu *et al.*, 'Thermal Synthesis of Silver Nanoplates Revisited: A Modified Photochemical Process', *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10252–10261, Oct. 2014, doi: 10.1021/nn503459q.
- [53] Q. Zhang *et al.*, 'Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30–200 nm and Comparison of Their Optical Properties', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 32, pp. 11372–11378, Aug. 2010, doi: 10.1021/ja104931h.
- [54] J. Zhou *et al.*, 'Growth of Tetrahedral Silver Nanocrystals in Aqueous Solution and Their SERS Enhancement', *Langmuir*, vol. 24, no. 18, pp. 10407–10413, Sep. 2008, doi: 10.1021/la800961j.
- [55] A. Tao, P. Sinsermsuksakul, and P. Yang, 'Tunable plasmonic lattices of silver nanocrystals', *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 7, pp. 435–440, Jul. 2007, doi: 10.1038/nnano.2007.189.

- [56] B. J. Wiley, S. H. Im, Z.-Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, and Y. Xia, 'Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis', *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 32, pp. 15666–15675, Aug. 2006, doi: 10.1021/jp0608628.
- [57] E. C. Le Ru and P. G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmon Effects*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [58] Q. Xue *et al.*, 'Facile Synthesis of Silver Nanowires with Different Aspect Ratios and Used as High-Performance Flexible Transparent Electrodes', *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 480, Dec. 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2259-6.
- [59] Y. Xiang *et al.*, 'Manipulating Propagation Constants of Silver Nanowire Plasmonic Waveguide Modes Using a Dielectric Multilayer Substrate', *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 1, p. 144, Jan. 2018, doi: 10.3390/app8010144.
- [60] N. Doan *et al.*, 'Low-Cost Photolithographic Fabrication of Nanowires and Microfilters for Advanced Bioassay Devices', *Sensors*, vol. 15, no. 3, pp. 6091–6104, Mar. 2015, doi: 10.3390/s150306091.
- [61] Y. Zhou, S. H. Yu, C. Y. Wang, X. G. Li, Y. R. Zhu, and Z. Y. Chen, 'A Novel Ultraviolet Irradiation Photoreduction Technique for the Preparation of Single-Crystal Ag Nanorods and Ag Dendrites', *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 10, pp. 850–852, Jul. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199907)11:10<850::AID-ADMA850>3.0.CO;2-Z.
- [62] G. Dzido, A. Smolska, and M. O. Farooq, 'Rapid Synthesis of Silver Nanowires in the Polyol Process with Conventional and Microwave Heating', *Appl. Sci.*, vol. 13, no. 8, p. 4963, Apr. 2023, doi: 10.3390/app13084963.
- [63] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, and Y. Xia, 'Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing', *Nano Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 165–168, Feb. 2002, doi: 10.1021/nl010093y.
- [64] B. Bari *et al.*, 'Simple hydrothermal synthesis of very-long and thin silver nanowires and their application in high quality transparent electrodes', *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 29, pp. 11365–11371, 2016, doi: 10.1039/C6TA03308C.
- [65] P. Zhang *et al.*, 'Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications', *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 223, pp. 1–23, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2017.05.002.
- [66] A. Kumar, M. O. Shaikh, and C.-H. Chuang, 'Silver Nanowire Synthesis and Strategies for Fabricating Transparent Conducting Electrodes', *Nanomaterials*, vol. 11, no. 3, p. 693, Mar. 2021, doi: 10.3390/nano11030693.
- [67] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, 'Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence', *Nano Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 955–960, Jul. 2003, doi: 10.1021/nl034312m.
- [68] S. Coskun, B. Aksoy, and H. E. Unalan, 'Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study', *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, no. 11, pp. 4963–4969, Nov. 2011, doi: 10.1021/cg200874g.
- [69] L. Sonntag *et al.*, 'Influence of the average molar mass of poly(*N*-vinylpyrrolidone) on the dimensions and conductivity of silver nanowires', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 18, pp. 9036–9043, 2019, doi: 10.1039/C9CP00680J.
- [70] B. Zhang, R. Dang, Q. Cao, P. Zhao, K. Chen, and H. Meng, 'High-Yield Synthesis of Long Silver Nanowires via Chromic Chloride and a Stable Reaction Environment', *J. Nanomater.*, vol. 2019, pp. 1–8, Apr. 2019, doi: 10.1155/2019/8646385.
- [71] 'Sigma-Aldrich, "Quantum dots," Sigma-Aldrich. Available:'. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/PL/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/biosensors-and-imaging/quantum-dots>.
- [72] Y. Nandan and M. S. Mehata, 'Wavefunction Engineering of Type-I/Type-II Excitons of CdSe/CdS Core-Shell Quantum Dots', *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 2, Jan. 2019, doi: 10.1038/s41598-018-37676-3.
- [73] C. Yang *et al.*, 'Suppressing the photobleaching and photoluminescence intermittency of single near-infrared CdSeTe/ZnS quantum dots with p-phenylenediamine', *Opt. Express*, vol. 26, no. 9, p. 11889, Apr. 2018, doi: 10.1364/OE.26.011889.

- [74] J. Ko *et al.*, 'Chemically resistant and thermally stable quantum dots prepared by shell encapsulation with cross-linkable block copolymer ligands', *NPG Asia Mater.*, vol. 12, no. 1, p. 19, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41427-020-0200-4.
- [75] R. D. Chavan *et al.*, 'Organic Ligand-Free ZnO Quantum Dots for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells', *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 49, p. 2205909, Dec. 2022, doi: 10.1002/adfm.202205909.
- [76] M. K. Choi, J. Yang, T. Hyeon, and D.-H. Kim, 'Flexible quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays', *Npj Flex. Electron.*, vol. 2, no. 1, p. 10, Apr. 2018, doi: 10.1038/s41528-018-0023-3.
- [77] Y. Yu *et al.*, 'Low-Temperature Solution-Processed Transparent QLED Using Inorganic Metal Oxide Carrier Transport Layers', *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 3, p. 2106387, Jan. 2022, doi: 10.1002/adfm.202106387.
- [78] Z. Wu, P. Liu, W. Zhang, K. Wang, and X. W. Sun, 'Development of InP Quantum Dot-Based Light-Emitting Diodes', *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 1095–1106, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.9b02824.
- [79] H. Mattoussi *et al.*, 'Self-Assembly of CdSe–ZnS Quantum Dot Bioconjugates Using an Engineered Recombinant Protein', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 49, pp. 12142–12150, Dec. 2000, doi: 10.1021/ja002535y.
- [80] T. Jamieson, R. Bakhshi, D. Petrova, R. Pocock, M. Imani, and A. M. Seifalian, 'Biological applications of quantum dots', *Biomaterials*, vol. 28, no. 31, pp. 4717–4732, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.07.014.
- [81] J. Park *et al.*, 'CuInSe/ZnS Core/Shell NIR Quantum Dots for Biomedical Imaging', *Small*, vol. 7, no. 22, pp. 3148–3152, Nov. 2011, doi: 10.1002/smll.201101558.
- [82] Q. Ma and X. Su, 'Near-infrared quantum dots: synthesis, functionalization and analytical applications', *The Analyst*, vol. 135, no. 8, p. 1867, 2010, doi: 10.1039/c0an00233j.
- [83] P. Jiang, C.-N. Zhu, Z.-L. Zhang, Z.-Q. Tian, and D.-W. Pang, 'Water-soluble Ag₂S quantum dots for near-infrared fluorescence imaging in vivo', *Biomaterials*, vol. 33, no. 20, pp. 5130–5135, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.biomaterials.2012.03.059.
- [84] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, 'Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, Sep. 1993, doi: 10.1021/ja00072a025.
- [85] N. Pradhan and S. Efrima, 'Single-Precursor, One-Pot Versatile Synthesis under near Ambient Conditions of Tunable, Single and Dual Band Fluorescing Metal Sulfide Nanoparticles', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 8, pp. 2050–2051, Feb. 2003, doi: 10.1021/ja028887h.
- [86] T. Vossmeier *et al.*, 'CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift', *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 31, pp. 7665–7673, Aug. 1994, doi: 10.1021/j100082a044.
- [87] R. Kikkeri, P. Laurino, A. Odedra, and P. H. Seeberger, 'Synthesis of Carbohydrate-Functionalized Quantum Dots in Microreactors', *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 11, pp. 2054–2057, Mar. 2010, doi: 10.1002/anie.200905053.
- [88] J.-F. Chen, Y.-H. Wang, F. Guo, X.-M. Wang, and C. Zheng, 'Synthesis of Nanoparticles with Novel Technology: High-Gravity Reactive Precipitation', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 4, pp. 948–954, Apr. 2000, doi: 10.1021/ie990549a.
- [89] L. Amirav, A. Amirav, and E. Lifshitz, 'A Spray-Based Method for the Production of Semiconductor Nanocrystals', *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 20, pp. 9857–9860, May 2005, doi: 10.1021/jp051337w.
- [90] H. Sahoo, 'Förster resonance energy transfer – A spectroscopic nanoruler: Principle and applications', *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 12, no. 1, pp. 20–30, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.05.001.
- [91] S. Mackowski and I. Kaminska, 'Energy Transfer in Graphene-Based Hybrid Photosynthetic Nanostructures', in *Recent Advances in Graphene Research*, P. K. Nayak, Ed., InTech, 2016. doi: 10.5772/64300.

- [92] S. Melle *et al.*, 'Förster Resonance Energy Transfer Distance Dependence from Upconverting Nanoparticles to Quantum Dots', *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 32, pp. 18751–18758, Aug. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b04908.
- [93] S. Mackowski and I. Kamińska, 'Dependence of the energy transfer to graphene on the excitation energy', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 2, p. 023110, Jul. 2015, doi: 10.1063/1.4926984.
- [94] J. Gersten and A. Nitzan, 'Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles', *J. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1139–1152, Aug. 1981, doi: 10.1063/1.442161.
- [95] K. Ray, R. Badugu, and J. R. Lakowicz, 'Distance-Dependent Metal-Enhanced Fluorescence from Langmuir–Blodgett Monolayers of Alkyl-NBD Derivatives on Silver Island Films', *Langmuir*, vol. 22, no. 20, pp. 8374–8378, Sep. 2006, doi: 10.1021/la061058f.
- [96] S. Mackowski, 'Hybrid nanostructures for efficient light harvesting', *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 19, p. 193102, May 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/19/193102.
- [97] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Third edition, Corrected at 4. printing. New York, NY: Springer, 2010.
- [98] H. Mishra, B. L. Mali, J. Karolin, A. I. Dragan, and C. D. Geddes, 'Experimental and theoretical study of the distance dependence of metal-enhanced fluorescence, phosphorescence and delayed fluorescence in a single system', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 45, p. 19538, 2013, doi: 10.1039/c3cp50633a.
- [99] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, 'Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 11, p. 113002, Mar. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.113002.
- [100] J. Zhang, L. Zhang, and W. Xu, 'Surface plasmon polaritons: physics and applications', *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 11, p. 113001, Mar. 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/11/113001.
- [101] Q. Li and M. Qiu, 'Plasmonic wave propagation in silver nanowires: guiding modes or not?', *Opt. Express*, vol. 21, no. 7, p. 8587, Apr. 2013, doi: 10.1364/OE.21.008587.
- [102] H. Wei *et al.*, 'Plasmon Waveguiding in Nanowires', *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 6, pp. 2882–2926, Mar. 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00441.
- [103] M. Kumar and K. Porsezian, 'A comparative study of surface plasmon polariton propagation characteristics of various metals', presented at the DAE SOLID STATE PHYSICS SYMPOSIUM 2015, Uttar Pradesh, India, 2016, p. 080080. doi: 10.1063/1.4947958.
- [104] S. Gong *et al.*, 'Electron beam excitation of surface plasmon polaritons', *Opt. Express*, vol. 22, no. 16, p. 19252, Aug. 2014, doi: 10.1364/OE.22.019252.
- [105] M. S. Tame *et al.*, 'Single-Photon Excitation of Surface Plasmon Polaritons', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 19, p. 190504, Nov. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.190504.
- [106] D. Bouchet *et al.*, 'Correlated blinking of fluorescent emitters mediated by single plasmons', *Phys. Rev. A*, vol. 95, no. 3, p. 033828, Mar. 2017, doi: 10.1103/PhysRevA.95.033828.
- [107] H. Wei *et al.*, 'Quantum Dot-Based Local Field Imaging Reveals Plasmon-Based Interferometric Logic in Silver Nanowire Networks', *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 471–475, Feb. 2011, doi: 10.1021/nl103228b.
- [108] R. F. Pease and S. Y. Chou, 'Lithography and Other Patterning Techniques for Future Electronics', *Proc. IEEE*, vol. 96, no. 2, pp. 248–270, Feb. 2008, doi: 10.1109/JPROC.2007.911853.
- [109] M. Kulsreshath *et al.*, 'High aspect ratio etched sub-micron structures in silicon obtained by cryogenic plasma deep-etching through perforated polymer thin films', *Micro Nano Eng.*, vol. 1, pp. 42–48, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.mne.2018.10.007.
- [110] L. Guo and S. P. DeWeerth, 'An Effective Lift-Off Method for Patterning High-Density Gold Interconnects on an Elastomeric Substrate', *Small*, vol. 6, no. 24, pp. 2847–2852, Dec. 2010, doi: 10.1002/smll.201001456.
- [111] G. Ji *et al.*, 'Terahertz virus-sized gold nanogap sensor', *Nanophotonics*, vol. 12, no. 1, pp. 147–154, Jan. 2023, doi: 10.1515/nanoph-2022-0706.
- [112] C. Greenlee *et al.*, 'Electro-optic polymer spatial light modulator based on a Fabry–Perot interferometer configuration', *Opt. Express*, vol. 19, no. 13, p. 12750, Jun. 2011, doi: 10.1364/OE.19.012750.

- [113] H. Meiling, J. P. Benschop, U. Dinger, and P. Kuerz, 'Progress of the EUVL alpha tool', presented at the 26th Annual International Symposium on Microlithography, E. A. Dobisz, Ed., Santa Clara, CA, Aug. 2001, pp. 38–50. doi: 10.1117/12.436675.
- [114] M. Łysień *et al.*, 'High-resolution deposition of conductive and insulating materials at micrometer scale on complex substrates', *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, p. 9327, Jun. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-13352-5.
- [115] I. Liashenko, J. Rosell-Llompart, and A. Cabot, 'Ultrafast 3D printing with submicrometer features using electrostatic jet deflection', *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, p. 753, Feb. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-14557-w.
- [116] H. Ditlbacher *et al.*, 'Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 25, p. 257403, Dec. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.257403.
- [117] Z. Tseng *et al.*, 'Aggregation Control, Surface Passivation, and Optimization of Device Structure toward Near-Infrared Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with an EQE up to 15.4%', *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 18, p. 2109785, May 2022, doi: 10.1002/adma.202109785.
- [118] F. Sotoudeh, S. M. Mousavi, N. Karimi, B. J. Lee, J. Abolfazli-Esfahani, and M. K. D. Manshadi, 'Natural and synthetic superhydrophobic surfaces: A review of the fundamentals, structures, and applications', *Alex. Eng. J.*, vol. 68, pp. 587–609, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.aej.2023.01.058.
- [119] T. Young, 'III. An essay on the cohesion of fluids', *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, pp. 65–87, Dec. 1805, doi: 10.1098/rstl.1805.0005.
- [120] F. Ahangaran and A. H. Navarchian, 'Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: A review', *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 286, p. 102298, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.cis.2020.102298.
- [121] H. Huang, W. Wang, and L. Wang, 'Theoretical assessment of wettability on silane coatings: from hydrophilic to hydrophobic', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 16, pp. 8257–8263, 2019, doi: 10.1039/C9CP01232J.
- [122] A. Domaros, D. Zarzeckańska, T. Ossowski, and A. Wcisło, 'Controlled Silanization of Transparent Conductive Oxides as a Precursor of Molecular Recognition Systems', *Materials*, vol. 16, no. 1, p. 309, Dec. 2022, doi: 10.3390/ma16010309.
- [123] T. Dey and D. Naughton, 'Cleaning and anti-reflective (AR) hydrophobic coating of glass surface: a review from materials science perspective', *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 77, no. 1, pp. 1–27, Jan. 2016, doi: 10.1007/s10971-015-3879-x.
- [124] J. D. Le Grange, J. L. Markham, and C. R. Kurkjian, 'Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica', *Langmuir*, vol. 9, no. 7, pp. 1749–1753, Jul. 1993, doi: 10.1021/la00031a023.
- [125] L. Ressler, C. Martin, B. Viallet, J. Grisolia, and J.-P. Peyrade, 'Control of micro- and nanopatterns of octadecyltrimethoxysilane monolayers using nanoimprint lithography and atmospheric chemical vapor deposition', *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 25, no. 1, pp. 17–20, Jan. 2007, doi: 10.1116/1.2402144.
- [126] H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama, and O. Takai, 'Organosilane self-assembled monolayers formed at the vapour/solid interface', *Surf. Interface Anal.*, vol. 34, no. 1, pp. 550–554, Aug. 2002, doi: 10.1002/sia.1358.
- [127] W. Li, A. Meredov, and A. Shamim, 'Coat-and-print patterning of silver nanowires for flexible and transparent electronics', *Npj Flex. Electron.*, vol. 3, no. 1, p. 19, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41528-019-0063-3.
- [128] Y. U. Kim *et al.*, 'Patterned Sandwich-Type Silver Nanowire-Based Flexible Electrode by Photolithography', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 51, pp. 61463–61472, Dec. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c19164.
- [129] S. Yao, J. Yang, F. R. Pobleto, X. Hu, and Y. Zhu, 'Multifunctional Electronic Textiles Using Silver Nanowire Composites', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 34, pp. 31028–31037, Aug. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b07520.
- [130] D. J. Finn, M. Lotya, and J. N. Coleman, 'Inkjet Printing of Silver Nanowire Networks', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 17, pp. 9254–9261, May 2015, doi: 10.1021/acsami.5b01875.

- [131] S. Shi *et al.*, 'Fabrication of Periodic Metal Nanowires with Microscale Mold by Nanoimprint Lithography', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 11, pp. 4174–4179, Nov. 2011, doi: 10.1021/am2010338.
- [132] C.-H. Song *et al.*, 'Intense-pulsed-light irradiation of Ag nanowire-based transparent electrodes for use in flexible organic light emitting diodes', *Org. Electron.*, vol. 17, pp. 208–215, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2014.12.015.
- [133] H. Lee, B. Seong, J. Kim, Y. Jang, and D. Byun, 'Direct Alignment and Patterning of Silver Nanowires by Electrohydrodynamic Jet Printing', *Small*, vol. 10, no. 19, pp. 3918–3922, Oct. 2014, doi: 10.1002/smll.201400936.
- [134] J. Yao, H. Yan, and C. M. Lieber, 'A nanoscale combing technique for the large-scale assembly of highly aligned nanowires', *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 5, pp. 329–335, May 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.55.
- [135] J.-W. Liu, J.-H. Zhu, C.-L. Zhang, H.-W. Liang, and S.-H. Yu, 'Mesostructured Assemblies of Ultrathin Superlong Tellurium Nanowires and Their Photoconductivity', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 26, pp. 8945–8952, Jul. 2010, doi: 10.1021/ja910871s.
- [136] Y. Huang, X. Duan, Q. Wei, and C. M. Lieber, 'Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks', *Science*, vol. 291, no. 5504, pp. 630–633, Jan. 2001, doi: 10.1126/science.291.5504.630.
- [137] L. N. Quan, J. Kang, C.-Z. Ning, and P. Yang, 'Nanowires for Photonics', *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 15, pp. 9153–9169, Aug. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00240.
- [138] Z. Gu, Q. Song, and S. Xiao, 'Nanowire Waveguides and Lasers: Advances and Opportunities in Photonic Circuits', *Front. Chem.*, vol. 8, p. 613504, Jan. 2021, doi: 10.3389/fchem.2020.613504.
- [139] X. Wang, J. Zhou, J. Song, J. Liu, N. Xu, and Z. L. Wang, 'Piezoelectric Field Effect Transistor and Nanoforce Sensor Based on a Single ZnO Nanowire', *Nano Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2768–2772, Dec. 2006, doi: 10.1021/nl061802g.
- [140] S. Kumar, A. Huck, and U. L. Andersen, 'Efficient Coupling of a Single Diamond Color Center to Propagating Plasmonic Gap Modes', *Nano Lett.*, vol. 13, no. 3, pp. 1221–1225, Mar. 2013, doi: 10.1021/nl304682r.
- [141] Z. Yan, J. Sweet, J. E. Jureller, M. J. Guffey, M. Pelton, and N. F. Scherer, 'Controlling the Position and Orientation of Single Silver Nanowires on a Surface Using Structured Optical Fields', *ACS Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 8144–8155, Sep. 2012, doi: 10.1021/nn302795j.
- [142] W. Zhang, M. Wen, P. Liu, G. Yang, and H. Lei, 'Microsphere-assisted manipulation of a single Ag nanowire', *Nanophotonics*, vol. 10, no. 10, pp. 2729–2736, Aug. 2021, doi: 10.1515/nanoph-2021-0234.
- [143] Y. Fang *et al.*, 'Branched Silver Nanowires as Controllable Plasmon Routers', *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 1950–1954, May 2010, doi: 10.1021/nl101168u.
- [144] Z. Li, S. Zhang, N. J. Halas, P. Nordlander, and H. Xu, 'Coherent Modulation of Propagating Plasmons in Silver-Nanowire-Based Structures', *Small*, vol. 7, no. 5, pp. 593–596, Mar. 2011, doi: 10.1002/smll.201001775.
- [145] R. D. Chavan *et al.*, 'Organic Ligand-Free ZnO Quantum Dots for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells', *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 49, p. 2205909, Dec. 2022, doi: 10.1002/adfm.202205909.
- [146] Y. Peng *et al.*, 'Ultrathin Two-Dimensional Covalent Organic Framework Nanosheets: Preparation and Application in Highly Sensitive and Selective DNA Detection', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 25, pp. 8698–8704, Jun. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b04096.
- [147] F. Samaeifar and H. Aziz, 'The Root Causes of the Limited Electroluminescence Stability of Solution-Coated Versus Vacuum-Deposited Small-Molecule OLEDs: A Mini-Review', *Front. Chem.*, vol. 10, p. 857551, Apr. 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.857551.
- [148] I. Ashry *et al.*, 'Impact of lithography on the fluorescence dynamics of self-assembled fluorophores', *Opt. Express*, vol. 22, no. 11, p. 12935, Jun. 2014, doi: 10.1364/OE.22.012935.

- [149] Y. Yan *et al.*, 'Implementing an intermittent spin-coating strategy to enable bottom-up crystallization in layered halide perovskites', *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, p. 6603, Nov. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-26753-3.
- [150] C. Hahn *et al.*, 'Epitaxial Growth of InGaN Nanowire Arrays for Light Emitting Diodes', *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 3970–3976, May 2011, doi: 10.1021/nn200521r.
- [151] V. D'Innocenzo, A. R. Srimath Kandada, M. De Bastiani, M. Gandini, and A. Petrozza, 'Tuning the Light Emission Properties by Band Gap Engineering in Hybrid Lead Halide Perovskite', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 51, pp. 17730–17733, Dec. 2014, doi: 10.1021/ja511198f.
- [152] F. Trabelsi, F. Mercier, E. Blanquet, A. Crisci, and R. Salhi, 'Synthesis of upconversion TiO₂:Er³⁺-Yb³⁺ nanoparticles and deposition of thin films by spin coating technique', *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 18, pp. 28183–28192, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.317.
- [153] Y. Wu, J. Ma, P. Su, L. Zhang, and B. Xia, 'Full-Color Realization of Micro-LED Displays', *Nanomaterials*, vol. 10, no. 12, p. 2482, Dec. 2020, doi: 10.3390/nano10122482.
- [154] H. T. Nguyen, R. Das, A. T. Duong, and S. Lee, 'Influence of quantum dot concentration on the opto-electronic properties of colloidal quantum-dots LEDs', *Opt. Mater.*, vol. 109, p. 110251, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110251.
- [155] S. Shin *et al.*, 'Transparent Displays Utilizing Nanopatterned Quantum Dot Films', *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 2463, Feb. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-20869-1.
- [156] T. C. Nguyen, T. T. T. Can, and W.-S. Choi, 'Optimization of Quantum Dot Thin Films using Electrohydrodynamic Jet Spraying for Solution-Processed Quantum Dot Light-Emitting Diodes', *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 13885, Sep. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-50181-5.
- [157] R. Palankar, N. Medvedev, A. Rong, and M. Delcea, 'Fabrication of Quantum Dot Microarrays Using Electron Beam Lithography for Applications in Analyte Sensing and Cellular Dynamics', *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4617–4628, May 2013, doi: 10.1021/nn401424y.
- [158] P. Yang, L. Zhang, D. J. Kang, R. Strahl, and T. Kraus, 'High-Resolution Inkjet Printing of Quantum Dot Light-Emitting Microdiode Arrays', *Adv. Opt. Mater.*, vol. 8, no. 1, p. 1901429, Jan. 2020, doi: 10.1002/adom.201901429.
- [159] S. Biswas, F. Brinkmann, M. Hirtz, and H. Fuchs, 'Patterning of Quantum Dots by Dip-Pen and Polymer Pen Nanolithography', *Nanofabrication*, vol. 2, no. 1, Jan. 2015, doi: 10.1515/nanofab-2015-0002.
- [160] S. Liu *et al.*, 'Top-emitting quantum dots light-emitting devices employing microcontact printing with electricfield-independent emission', *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 22530, Mar. 2016, doi: 10.1038/srep22530.
- [161] K. Ray, R. Badugu, and J. R. Lakowicz, 'Metal-Enhanced Fluorescence from CdTe Nanocrystals: A Single-Molecule Fluorescence Study', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 28, pp. 8998–8999, Jul. 2006, doi: 10.1021/ja061762i.
- [162] J. Fulmes *et al.*, 'Self-aligned placement and detection of quantum dots on the tips of individual conical plasmonic nanostructures', *Nanoscale*, vol. 7, no. 35, pp. 14691–14696, 2015, doi: 10.1039/C5NR03546E.
- [163] Y. Yang, A. Dev, I. Sychugov, C. Hägglund, and S.-L. Zhang, 'Plasmon-Enhanced Fluorescence of Single Quantum Dots Immobilized in Optically Coupled Aluminum Nanoholes', *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 14, no. 9, pp. 2339–2346, Mar. 2023, doi: 10.1021/acs.jpcllett.3c00468.
- [164] A. Bruckbauer *et al.*, 'Writing with DNA and Protein Using a Nanopipet for Controlled Delivery', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 30, pp. 8810–8811, Jul. 2002, doi: 10.1021/ja026816c.
- [165] R. Adam Seger, P. Actis, C. Penfold, M. Maalouf, B. Viložny, and N. Pourmand, 'Voltage controlled nano-injection system for single-cell surgery', *Nanoscale*, vol. 4, no. 19, p. 5843, 2012, doi: 10.1039/c2nr31700a.
- [166] A. P. Ivanov, P. Actis, P. Jönsson, D. Klenerman, Y. Korchev, and J. B. Edel, 'On-Demand Delivery of Single DNA Molecules Using Nanopipets', *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 3587–3595, Apr. 2015, doi: 10.1021/acs.nano.5b00911.
- [167] Y. Yu *et al.*, 'Three-Dimensional Super-resolution Imaging of Single Nanoparticles Delivered by Pipettes', *ACS Nano*, vol. 11, no. 10, pp. 10529–10538, Oct. 2017, doi: 10.1021/acs.nano.7b05902.

- [168] C. J. Barrelet, A. B. Greytak, and C. M. Lieber, 'Nanowire Photonic Circuit Elements', *Nano Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 1981–1985, Oct. 2004, doi: 10.1021/nl048739k.
- [169] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, 'Surface plasmon subwavelength optics', *Nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 824–830, Aug. 2003, doi: 10.1038/nature01937.
- [170] K. C. Y. Huang, M.-K. Seo, T. Sarmiento, Y. Huo, J. S. Harris, and M. L. Brongersma, 'Electrically driven subwavelength optical nanocircuits', *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 3, pp. 244–249, Mar. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.2.
- [171] J. Barthes, A. Bouhelier, A. Dereux, and G. C. D. Francs, 'Coupling of a dipolar emitter into one-dimensional surface plasmon', *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 2734, Sep. 2013, doi: 10.1038/srep02734.
- [172] D. K. Gramotnev and S. I. Bozhevolnyi, 'Plasmonics beyond the diffraction limit', *Nat. Photonics*, vol. 4, no. 2, pp. 83–91, Feb. 2010, doi: 10.1038/nphoton.2009.282.
- [173] M. S. Tame, K. R. McEnery, Ş. K. Özdemir, J. Lee, S. A. Maier, and M. S. Kim, 'Quantum plasmonics', *Nat. Phys.*, vol. 9, no. 6, pp. 329–340, Jun. 2013, doi: 10.1038/nphys2615.
- [174] D. E. Chang, A. S. Sørensen, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, 'Strong coupling of single emitters to surface plasmons', *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 3, p. 035420, Jul. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.035420.
- [175] T. Hümmer, F. J. García-Vidal, L. Martín-Moreno, and D. Zueco, 'Weak and strong coupling regimes in plasmonic QED', *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 11, p. 115419, Mar. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.115419.
- [176] P. Törmä and W. L. Barnes, 'Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review', *Rep. Prog. Phys.*, vol. 78, no. 1, p. 013901, Jan. 2015, doi: 10.1088/0034-4885/78/1/013901.
- [177] H. Wei *et al.*, 'Quantum Dot-Based Local Field Imaging Reveals Plasmon-Based Interferometric Logic in Silver Nanowire Networks', *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 471–475, Feb. 2011, doi: 10.1021/nl103228b.
- [178] H. Wei, Z. Wang, X. Tian, M. Käll, and H. Xu, 'Cascaded logic gates in nanophotonic plasmon networks', *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 1, p. 387, Jul. 2011, doi: 10.1038/ncomms1388.
- [179] D. E. Chang, A. S. Sørensen, E. A. Demler, and M. D. Lukin, 'A single-photon transistor using nanoscale surface plasmons', *Nat. Phys.*, vol. 3, no. 11, pp. 807–812, Nov. 2007, doi: 10.1038/nphys708.
- [180] S. Szunerits and R. Boukherroub, 'Sensing using localised surface plasmon resonance sensors', *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 72, p. 8999, 2012, doi: 10.1039/c2cc33266c.
- [181] S. J. Lee and M. Moskovits, 'Remote Sensing by Plasmonic Transport', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 28, pp. 11384–11387, Jul. 2012, doi: 10.1021/ja3046662.
- [182] H. Wei, D. Ratchford, X. (Elaine) Li, H. Xu, and C.-K. Shih, 'Propagating Surface Plasmon Induced Photon Emission from Quantum Dots', *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4168–4171, Dec. 2009, doi: 10.1021/nl9023897.
- [183] J. De Torres, P. Ferrand, G. Colas Des Francs, and J. Wenger, 'Coupling Emitters and Silver Nanowires to Achieve Long-Range Plasmon-Mediated Fluorescence Energy Transfer', *ACS Nano*, vol. 10, no. 4, pp. 3968–3976, Apr. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b00287.
- [184] K. Ray, R. Badugu, and J. R. Lakowicz, 'Metal-Enhanced Fluorescence from CdTe Nanocrystals: A Single-Molecule Fluorescence Study', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 28, pp. 8998–8999, Jul. 2006, doi: 10.1021/ja061762i.
- [185] W. Pfaff, A. Vos, and R. Hanson, 'Top-down fabrication of plasmonic nanostructures for deterministic coupling to single quantum emitters', *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 2, p. 024310, Jan. 2013, doi: 10.1063/1.4774240.
- [186] S. Kumar, A. Huck, and U. L. Andersen, 'Efficient Coupling of a Single Diamond Color Center to Propagating Plasmonic Gap Modes', *Nano Lett.*, vol. 13, no. 3, pp. 1221–1225, Mar. 2013, doi: 10.1021/nl304682r.
- [187] E. Bermúdez-Ureña *et al.*, 'Coupling of individual quantum emitters to channel plasmons', *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 7883, Aug. 2015, doi: 10.1038/ncomms8883.

- [188] D. G. Zhang, X.-C. Yuan, A. Bouhelier, P. Wang, and H. Ming, 'Excitation of surface plasmon polaritons guided mode by Rhodamine B molecules doped in a PMMA stripe', *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 3, p. 408, Feb. 2010, doi: 10.1364/OL.35.000408.
- [189] N. Czechowski, H. Lokstein, D. Kowalska, K. Ashraf, R. J. Cogdell, and S. Mackowski, 'Large plasmonic fluorescence enhancement of cyanobacterial photosystem I coupled to silver island films', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 4, p. 043701, Jul. 2014, doi: 10.1063/1.4891856.
- [190] Y. Fu, J. Zhang, and J. R. Lakowicz, 'Metal-enhanced fluorescence of single green fluorescent protein (GFP)', *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, vol. 376, no. 4, pp. 712–717, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.bbrc.2008.09.062.
- [191] K. Smolarek *et al.*, 'Silver nanowires enhance absorption of poly(3-hexylthiophene)', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 20, p. 203302, Nov. 2013, doi: 10.1063/1.4829623.
- [192] D. Piatkowski, N. Hartmann, T. Macabelli, M. Nyk, S. Mackowski, and A. Hartschuh, 'Silver nanowires as receiving-radiating nanoantennas in plasmon-enhanced up-conversion processes', *Nanoscale*, vol. 7, no. 4, pp. 1479–1484, 2015, doi: 10.1039/C4NR05209A.
- [193] A. Prymaczek *et al.*, 'Remote activation and detection of up-converted luminescence via surface plasmon polaritons propagating in a silver nanowire', *Nanoscale*, vol. 10, no. 26, pp. 12841–12847, 2018, doi: 10.1039/C8NR04517H.
- [194] S. Kumar, A. Huck, Y. Chen, and U. L. Andersen, 'Coupling of a single quantum emitter to end-to-end aligned silver nanowires', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 10, p. 103106, Mar. 2013, doi: 10.1063/1.4795015.
- [195] D. Buczyńska *et al.*, 'Correlating Plasmon Polariton Propagation and Fluorescence Enhancement in Single Silver Nanowires', *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 28, pp. 15418–15424, Jul. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c02364.
- [196] S. Hennig, S. Van De Linde, S. Bergmann, T. Huser, and M. Sauer, 'Quantitative Super-Resolution Microscopy of Nanopipette-Deposited Fluorescent Patterns', *ACS Nano*, vol. 9, no. 8, pp. 8122–8130, Aug. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b02220.
- [197] M. Ćwierzona *et al.*, 'Precise laser-cutting of single silver nanowires for direct measurement of SPPs propagation losses', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 120, no. 26, p. 261108, Jun. 2022, doi: 10.1063/5.0095100.
- [198] A. V. Akimov *et al.*, 'Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots', *Nature*, vol. 450, no. 7168, pp. 402–406, Nov. 2007, doi: 10.1038/nature06230.
- [199] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, 'Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone)', *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 4736–4745, Nov. 2002, doi: 10.1021/cm020587b.
- [200] C. Zhang *et al.*, 'Macroscopic-Scale Alignment of Ultralong Ag Nanowires in Polymer Nanofiber Mat and Their Hierarchical Structures by Magnetic-Field-Assisted Electrospinning', *Small*, vol. 8, no. 19, pp. 2936–2940, Oct. 2012, doi: 10.1002/sml.201201353.
- [201] Y. Ran, W. He, K. Wang, S. Ji, and C. Ye, 'A one-step route to Ag nanowires with a diameter below 40 nm and an aspect ratio above 1000', *Chem Commun*, vol. 50, no. 94, pp. 14877–14880, Oct. 2014, doi: 10.1039/C4CC04698F.
- [202] J. Bailes, 'Photostability of Semiconductor Quantum Dots in Response to UV Exposure', in *Nanoparticles in Biology and Medicine*, vol. 2118, E. Ferrari and M. Soloviev, Eds., in *Methods in Molecular Biology*, vol. 2118, New York, NY: Springer US, 2020, pp. 343–349. doi: 10.1007/978-1-0716-0319-2_25.
- [203] I. Markovich and D. Mandler, 'Preparation and characterization of octadecylsilane monolayers on indium–tin oxide (ITO) surfaces', *J. Electroanal. Chem.*, vol. 500, no. 1–2, pp. 453–460, Mar. 2001, doi: 10.1016/S0022-0728(00)00458-7.
- [204] R. F. Hamans, M. Parente, A. Garcia-Etxarri, and A. Baldi, 'Optical Properties of Colloidal Silver Nanowires', *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, no. 20, pp. 8703–8709, May 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c01251.
- [205] L. Cui *et al.*, 'Lateral Bending of Ag Nanowires toward Controllable Manipulation', *ACS Nano*, vol. 17, no. 10, pp. 9255–9261, May 2023, doi: 10.1021/acsnano.3c00517.

- [206] H. Ding, Y. Zhang, G. Yang, S. Zhang, L. Yu, and P. Zhang, 'Large scale preparation of silver nanowires with different diameters by a one-pot method and their application in transparent conducting films', *RSC Adv.*, vol. 6, no. 10, pp. 8096–8102, 2016, doi: 10.1039/C5RA25474D.
- [207] N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafai, D. Bonn, and G. Wegdam, 'Salt Crystallization during Evaporation: Impact of Interfacial Properties', *Langmuir*, vol. 24, no. 16, pp. 8599–8605, Aug. 2008, doi: 10.1021/la8005629.
- [208] T. Bala, B. L. V. Prasad, M. Sastry, M. U. Kahaly, and U. V. Waghmare, 'Interaction of Different Metal Ions with Carboxylic Acid Group: A Quantitative Study', *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 28, pp. 6183–6190, Jul. 2007, doi: 10.1021/jp067906x.
- [209] W. G. J. H. M. Van Sark *et al.*, 'Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy', *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 35, pp. 8281–8284, Sep. 2001, doi: 10.1021/jp012018h.
- [210] M. Nirmal *et al.*, 'Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals', *Nature*, vol. 383, no. 6603, pp. 802–804, Oct. 1996, doi: 10.1038/383802a0.
- [211] A. L. Efros and D. J. Nesbitt, 'Origin and control of blinking in quantum dots', *Nat. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 8, pp. 661–671, Aug. 2016, doi: 10.1038/nnano.2016.140.
- [212] P. Törmä and W. L. Barnes, 'Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review', *Rep. Prog. Phys.*, vol. 78, no. 1, p. 013901, Jan. 2015, doi: 10.1088/0034-4885/78/1/013901.
- [213] H. Wei and H. Xu, 'Nanowire-based plasmonic waveguides and devices for integrated nanophotonic circuits', *Nanophotonics*, vol. 1, no. 2, pp. 155–169, Nov. 2012, doi: 10.1515/nanoph-2012-0012.
- [214] V. K. Komarala, A. L. Bradley, Y. P. Rakovich, S. J. Byrne, Y. K. Gun'ko, and A. L. Rogach, 'Enhanced Forster resonance energy transfer between the CdTe quantum dots in proximity to gold nanoparticles', presented at the NanoScience + Engineering, M. I. Stockman, Ed., San Diego, California, USA, Sep. 2007, p. 66410Y. doi: 10.1117/12.732147.

Streszczenie w języku angielskim

Plasmonic coupling between Quantum Dots and silver nanowires in spatially controlled assemblies

The rapid advancement of quantum technologies has led to the development of complex systems composed of coupled nanomaterials. One such system is the Majorana hybrid structure, which utilizes single quantum dots precisely positioned at the ends of nanowire. Due to the intricate interactions between these nanomaterials, constructing such systems require to be repeatable and accurate to ensure that the coupling effects translate into the desired functionality. These interactions are observed in hybrid systems where synergistic effects arise from the organized arrangement of nanomaterials. Consequently, various techniques have been developed to achieve spatial organization of hybrid systems with controlled geometries. Notably, Microsoft recently unveiled the Majorana 1 chip, intended for use in constructing quantum computers, highlighting the growing importance of precise nanomaterial positioning at the nanometric scale.

Designing and investigating hybrid systems is inherently interdisciplinary, integrating knowledge from chemistry (surface modification), physics (studying interactions between nanomaterials), nanotechnology (synthesizing nanomaterials), and mechanics (controlling the positioning of nanomaterials within hybrid systems). This combination of disciplines enables the construction of hybrid systems and the exploration of previously unknown interactions between selected nanomaterials.

This dissertation focuses on developing techniques and examining the interactions between silver nanowires and quantum dots within hybrid systems of controlled geometry. The chosen materials facilitate the study of interactions using light. The developed technique allows for the arrangement and investigation of coupling between nanomaterials in configurations that have not been previously realized.

From the perspective of nanomaterials used in constructing hybrid systems, silver nanowires are particularly intriguing due to their plasmonic excitations when exposed to light. This is attributed to their diameters, typically around 100 nm. Additionally, their lengths, often reaching several tens of micrometers, make them observable via optical microscopy. Beyond their capability to transfer energy over micrometer-scale distances, silver nanowires also exhibit mechanical robustness, allowing for their manipulation across surfaces without damage. The second nanomaterial employed in constructing hybrid systems are quantum

dots. By adjusting the core diameter of a quantum dot, one can modify its energy gap, enabling emission of light at specific wavelengths. This tunability allows for matching the emission of quantum dots to the plasmonic resonance of silver nanowires, promoting efficient coupling and energy transfer within hybrid systems.

The primary objective of this work was to investigate the plasmonic coupling in hybrid systems of controlled geometry, comprising quantum dots and silver nanowires, using optical techniques. A critical aspect in studying coupling within these systems was ensuring the reproducibility of the relative positioning between silver nanowires and droplets containing quantum dots in desired configurations. This dissertation also presents a technique for depositing individual quantum dots at selected locations on a surface.



B. 589/25

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.589/25



10000000117866