

# Autoreferat

## I. Imię i Nazwisko

Dawid Piątkowski

## II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- **listopad 2008**

stopień **doktora nauk fizycznych** w zakresie fizyki,  
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej,  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Tytuł pracy: *„Pomiar i interpretacja dwustopniowych procesów absorpcji w materiałach aktywowanych jonami ziem rzadkich”* - praca obroniona z wyróżnieniem

- **czerwiec 2004**

tytuł **magistra fizyki**, specjalność: fizyka laserów i optoelektronika,  
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej,  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Tytuł pracy: *„Własności spektralne prototypowych włókien optycznych aktywowanych neodymem. Mikrolasery sferyczne”*

## III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

- 2013 – obecnie      adiunkt      Instytut Fizyki  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
- 2012-2013      postdoctoral  
fellow      Department of Chemistry / Center for NanoScience (CeNS)  
Ludwig Maximilian University of Munich
- 2009-2012      adiunkt  
naukowy      Instytut Fizyki  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
- 2008-2009      asystent      Instytut Fizyki  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

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

**a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego**

Jako osiągnięcie naukowe wskazuję cykl publikacji, przedstawiających mikroskopowy obraz procesów konwersji światła z nisko- na wysokoenergetyczne (*up-conversion*) oraz transportu energii, zachodzących w pojedynczych nanokryształach  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  oddziałujących z nanocząstkami metalicznymi, zatytułowany:

**„Konwersja oraz transport energii w hybrydowych nanostrukturach plazmonowych”**

**b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy)**

W skład osiągnięcia naukowego wchodzi następujące publikacje:

- [B.P1] N. Mauser, D. Piatkowski, T. Mancabelli, M. Nyk, S. Mackowski, A. Hartschuh, „*Tip enhancement of upconversion photoluminescence from rare earth ion doped nanocrystals*”, ACS Nano, 2015, Volume: 9, Issue: 4, Pages: 3617-3626, IF:13.334
- [B.P2] D. Piątkowski, M.K. Schmidt, M. Twardowska, M. Nyk, J. Aizpurua, S. Maćkowski, „*Spectral selectivity of plasmonic interactions between individual up-converting nanocrystals and spherical gold nanoparticles*”, Materials, 2017, Volume: 10, Pages: 905-915, IF: 2.654
- [B.P3] D. Piatkowski, N. Hartmann, T. Mancabelli, M. Nyk, S. Mackowski, A. Hartschuh, „*Silver nanowires as receiving-radiating nanoantennas in plasmon-enhanced up-conversion processes*”, Nanoscale, 2015, Volume: 7, Issue: 4, Pages: 1479-1484, IF:7.760
- [B.P4] N. Hartmann, D. Piatkowski, R. Ciesielski, S. Mackowski, A. Hartschuh, „*Radiation channels close to a plasmonic nanowire visualized by back focal plane imaging*” ACS Nano, 2013, Volume: 7, Issue: 11, Pages: 10257-10262, IF:12.033
- [B.P5] A. Prymaczek, M. Cwierzona, J. Grzelak, D. Kowalska, M. Nyk, S. Mackowski, D. Piatkowski, „*Remote activation and detection of up-converted luminescence via surface plasmon polaritons propagating in a silver nanowire*”, Nanoscale, 2018, Volume: 10, Issue: 26, Pages: 12841-12847, IF:7.233

**c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

#### IV.c.1. Wprowadzenie

Mikroskopia i spektroskopia optyczna pojedynczych nanoobjektów takich jak cząsteczki, kropki kwantowe, nanokryształy, itp., cieszą się zainteresowaniem licznych grup badawczych na całym świecie. Pomimo, iż od momentu optycznej detekcji pojedynczej cząsteczki minęło blisko 30 lat, mikroskopia luminescencyjna jest nieustannie rozwijana [1]. Badania nad wysokorozdzielczym obrazowaniem luminescencyjnym doczekały się najwyższego wyróżnienia, jakim jest Nagroda Nobla przyznana w dziedzinie chemii w 2014 roku. Możliwość obserwacji indywidualnych emiterów stwarza nowe możliwości poznawcze. Pozwala wyeliminować niejednorodności towarzyszące zwykle pomiarom makroskopowym. Oddzielenie pojedynczego, indywidualnego elementu od kolektywu umożliwia śledzenie niczym niezakłóconych procesów, zachodzących w izolowanych układach. Możliwe staje się wówczas zrozumienie mechanizmów wzbudzenia bądź wygaszania luminescencji, transferu i dyssypacji energii występujących w najmniejszych układach fizycznych.

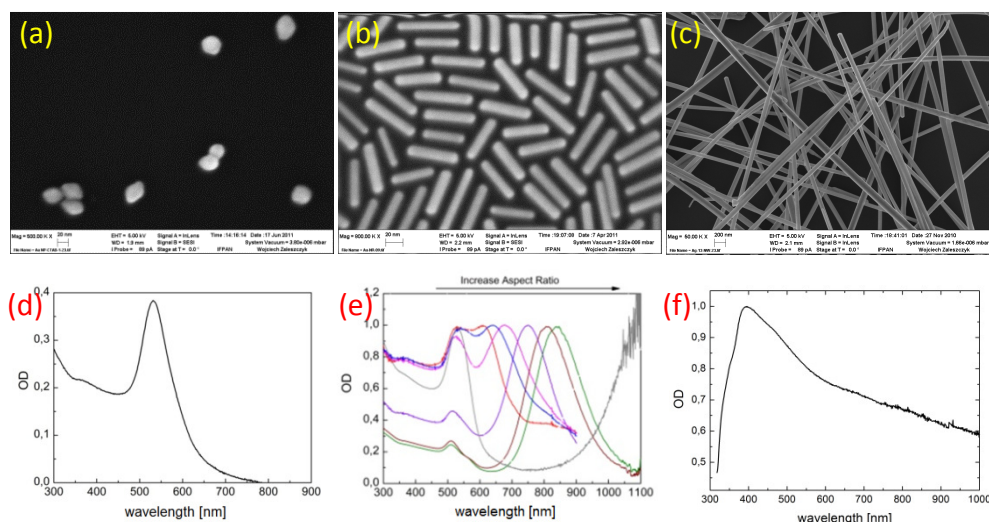
Analiza eksperymentalna pojedynczych nanoobjektów nie byłaby możliwa gdyby nie rozwój technologii, jaki następuje w ciągu ostatnich lat. Wysoka czułość urządzeń detekcyjnych, duża rozdzielczość przyrządów spektroskopowych oraz ogromna precyzja podzespołów mechanicznych, pozwala konstruować coraz to doskonalsze urządzenia analityczne ale też umożliwia precyzyjne manipulowanie nanomaterią w przestrzeni. Dzięki temu, możliwe stało się wytwarzanie nowych, nieistniejących w przyrodzie nanoukładów, tzw. nanoukładów hybrydowych, na które składają się najczęściej dobrze poznane już nanoobjekty, należące do różnych klas materiałów. Ich połączenie pozwala otrzymać układ o zupełnie nowych lub częściowo zmodyfikowanych własnościach fizycznych, charakteryzujący się niespotykaną dotąd funkcjonalnością.

Na szczególną uwagę zasługują hybrydowe nanostruktury plazmonowe. Stanowią one połączenie przynajmniej dwóch optycznie czynnych nanoobjektów, z których jeden stanowi nanocząstka metaliczna, a drugi - dowolny emiter, np. cząsteczka barwnika [2], białko fluorescencyjne [3], kropka kwantowa [4], nanokryształ [5], polimer [6], itp. Nanostruktury hybrydowe mogą być wytwarzane z wykorzystaniem różnych technologii. Ich elementy mogą być nanoszone warstwa po warstwie [7], wiązane chemicznie (koniugacja) [8], bądź też mechanicznie pozycjonowane z wykorzystaniem mikroskopu AFM, szczypiec optycznych, itp. [9].

Celem tworzenia hybrydowych nanostruktur plazmonowych jest otrzymanie nowego układu, o zmodyfikowanych bądź zupełnie nowych właściwościach fizycznych. Do najczęściej obserwowanych zmian, jakie dotyczą emiter w obrębie nanostruktury hybrydowej, zaliczyć należy: wzrost efektywnej absorpcji promieniowania pobudzającego, modyfikację prawdopodobieństw przejść emisyjnych, spektralne poszerzenie linii absorpcyjnych, uczulenie na światło spolaryzowane oraz kontrolę fotostabilności układu. Na szczególną uwagę zasługują dwa pierwsze efekty, których występowanie (rozdzielne lub łączne) może prowadzić do tzw. wzmocnienia luminescencji (fluorescencji), nazywanego w literaturze MEF (*Metal Enhanced Fluorescence*) [10].

Uzyskanie wzmocnienia luminescencji w procesie MEF nie jest zadaniem trywialnym i wymaga precyzyjnego dopasowania elementów składowych układu. Szczególnie ważne jest tu dopasowanie nanocząstki metalicznej do własności spektralnych emitera. Współczesne metody syntezy nanomateriałów umożliwiają przygotowanie nanocząstek metalicznych o różnych

właściwościach. Niegasnącym zainteresowaniem cieszą się wciąż nanocząstki wykonane z srebra i złota, które mogą przyjmować kształty nanokulek, nanoprętów, nanogwiazdek, nanodrutów, itd. W zależności od rozmiaru, kształtu oraz rodzaju materiału, nanocząstki metaliczne mogą charakteryzować się zróżnicowanymi właściwościami spektroskopowymi [11]. Charakteryzujące je widma absorpcyjne, związane z oscylacjami swobodnych elektronów w metalu, mogą mieć różną szerokość pasm, a ich położenie spektralne może występować w różnych zakresach widma, od ultrafioletu do bliskiej podczerwieni. Przykładowe nanocząstki metaliczne wraz z odpowiadającymi im obrazami SEM (*Scanning Electron Microscope*) oraz widmami ekstynkcji zostały przedstawione na Rys. 1.



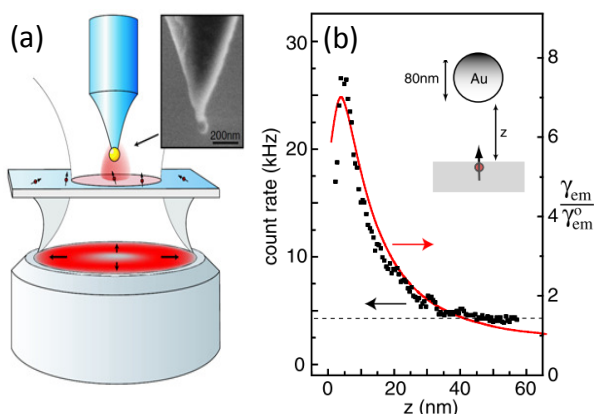
Rys. 1. Przykładowe obrazy SEM nanocząstek metalicznych: (a) złote nanokulki, (b) złote nanopręty oraz (c) srebrne nanodruły. Odpowiadające im widma ekstynkcji zostały przedstawione odpowiednio w sekcjach (d), (e) i (f). W części (e) zademonstrowano strojenie widma ekstynkcji złotych nanoprętów poprzez zmianę stosunku średnicy do długości [12].

W zależności od rozmiaru oraz kształtu nanocząstki metalicznej, rozróżniamy dwa typy wzbudzeń, które mogą być aktywowane światłem. W bardzo małych obiektach, o rozmiarach znacznie mniejszych od długości fali światła, obserwujemy tzw. zlokalizowane powierzchniowe wzbudzenia plazmonowe LSPRs (*Localized Surface Plasmon Resonances*). W nanocząstkach, w których przynajmniej jeden z wymiarów jest zdecydowanie większy od długości fali padającego promieniowania, obserwujemy tzw. powierzchniowe polarytony plazmonowe SPPs (*Surface Plasmon Polaritons*), propagujące na granicy ośrodków metal-dielektryk (powietrze). Polarytony mogą przemieszczać się na odległość od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów oraz brać udział w procesach transportu energii [13].

Rola nanocząstek metalicznych w procesie MEF jest dwójaka. Odpowiednio przygotowane nanocząstki mogą efektywnie pochłaniać promieniowanie świetlne, co prowadzi do silnej lokalizacji energii w najbliższym otoczeniu nanocząstki ( $d \ll \lambda_{exc}$ ), określanym często bliskim polem NF (*Near Field*). Umieszczenie emitera w obszarze bliskiego pola wiąże się z jego ekspozycją na duże natężenie pola elektromagnetycznego (EM), co przy odpowiednim dopasowaniu spektralnym może zwiększyć efektywność wzbudzenia układu. W konsekwencji, prowadzi to do wzrostu natężenia luminescencji, dopóty dopóki nie doprowadzimy do nasycenia absorpcji [14]. Proces ten jest też często nazywany efektem antenowym [15].

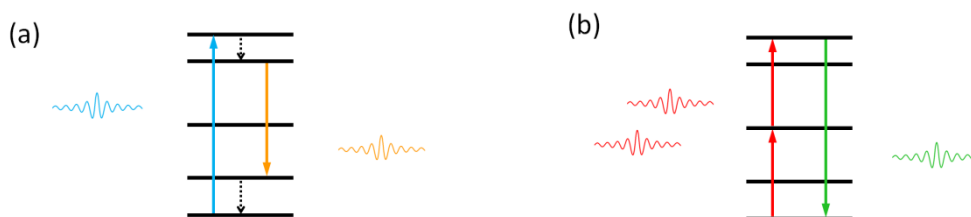
Drugim, równie istotnym efektem dającym bezpośredni przyczynek do zjawiska MEF jest zwiększenie prawdopodobieństwa wystąpienia przejść emisyjnych w emiterze sąsiadującym z nanocząstką metaliczną. Zgodnie ze złotą regułą przejść Fermiego, prawdopodobieństwo wystąpienia emisji spontanicznej zależy od iloczynu kwadratu elementu macierzowego operatora przejścia oraz gęstości stanów DOS (*Density of States*), wyrażającej „zdolność” ośrodka do „przyjęcia” fotonów [16]. Umieszczenie nanocząstki metalicznej w pobliżu emitera umożliwia modyfikację DOS, co w pewnych okolicznościach może doprowadzić do zwiększenia prawdopodobieństw przejść promienistych, a w konsekwencji do wzrostu natężenia emitowanego promieniowania. Zjawisko to zostało zaobserwowane po raz pierwszy w dziedzinie fal radiowych przez E. Purcella [17]. Obecnie, kontrolowanie własności emitera poprzez zmianę DOS leży u podstaw tzw. inżynierii procesów promienistych (*Radiative Decay Engineering*) [18].

Projektując plazmonowy układ hybrydowy należy dokonać optymalizacji wielu parametrów, niezbędnych do wystąpienia wzmocnienia luminescencji w procesie MEF. Niezwykle istotne jest spektralne dopasowanie nanocząstek. Chcąc zwiększyć absorpcję układu musimy zadbać o to aby położenie rezonansu plazmonowego pokrywało się z maksimum absorpcji emitera. Jest to warunek dość intuicyjny. Gwarantuje bowiem efektywną absorpcję energii dostarczonej do układu hybrydowego przez (również rezonansowe) promieniowanie wzbudzające. Sytuacja wygląda zupełnie inaczej gdy oczekujemy modyfikacji prawdopodobieństwa emisji spontanicznej. Wówczas, jak pokazują systematyczne badania empiryczne, największy wzrost natężenia emisji obserwujemy wtedy gdy położenie linii emisyjnej jest spektralnie przesunięte w stronę dłuższych fal względem maksimum ekstynkcji nanocząstki metalicznej [19]. Takie odstrojenie pozwala zminimalizować konkurencyjny względem luminescencji proces bezpromienistego transferu energii z emitera do nanocząstki metalicznej. Równie ważnym parametrem jest odległość dzieląca emiter oraz nanocząstkę metaliczną. W doświadczeniu polegającym na precyzyjnym zbliżaniu nanocząstek złota i srebra do pojedynczego emitera przy pomocy mikroskopu bliskiego pola pokazano (Rys. 2), że optymalna odległość, gwarantująca maksimum wzmocnienia w procesie MEF wynosi zwykle około 10-15 nm [20]. Gdy jest zbyt duża, oddziaływanie oraz proces wzmocnienia ustają. Gdy jest zbyt mała, luminescencja jest silnie tłumiona poprzez bezpromienisty transfer energii z emitera do nanocząstki metalicznej.



Rys. 2. (a) Schemat układu eksperymentalnego, umożliwiającego kontrolowane zbliżanie nanocząstki metalicznej do pojedynczej cząsteczki barwnika. (b) Na wykresie przedstawiono zmianę natężenia emisji w funkcji odległości emitera od nanocząstki metalicznej [20].

Celem projektowania plazmonowych nanostruktur hybrydowych jest zwykle zwiększenie wydajności kwantowej emitera. Pośród organicznych i nieorganicznych emiterów badanych w przeciągu ostatnich lat, na uwagę zasługują materiały aktywowane jonami pierwiastków ziem rzadkich RE (*Rare Earths*). Charakteryzują się one wąskimi liniami absorpcyjno-emisyjnymi, które przypisujemy wewnątrzkonfiguracyjnym przejściom  $f \leftrightarrow f$ . Są to w większości przejścia dipolowe-elektryczne, rzadziej dipolowe-magnetyczne [21]. Do najpopularniejszych jonów RE zaliczyć należy neodym ( $\text{Nd}^{3+}$ ) oraz erb ( $\text{Er}^{3+}$ ), które znalazły szereg zastosowań w konstrukcji nowoczesnych systemów laserowych oraz telekomunikacyjnych wzmacniaczy sygnału [22]. Jednak prawdziwą różnorodność procesów fizycznych prowadzących do emisji promieniowania, obserwujemy przy tzw. pobudzeniu anty-Stokesowskim [23]. W takiej sytuacji, energia emitowanych fotonów jest większa od energii fotonów pobudzających. Oczywiście procesy anty-Stokesowskiej emisji światła muszą spełniać zasadę zachowania energii. Dlatego emisja jednego fotonu jest poprzedzona sekwencyjną absorpcją dwóch (lub więcej) fotonów o mniejszych energiach, przypadających na zakres czerwony lub podczerwony widma promieniowania EM (Rys. 3). Mówimy wówczas o procesie konwersji promieniowania z nisko- na wysokoenergetyczne UC (*Up-Conversion*). Zdecydowanie największą liczbę mechanizmów *up*-konwersji zaobserwowano dotąd w materiałach aktywowanych jonami  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  oraz  $\text{Er}^{3+}$  [23].



Rys. 3. (a) Ilustracja zjawiska fotoluminescencji, obserwowanego w układzie Stokesowskim, gdzie absorpcja wysokoenergetycznego fotonu prowadzi do emisji fotonu o mniejszej energii. (b) W układzie anty-Stokesowskim, emisja jest poprzedzona sekwencyjną absorpcją dwóch fotonów światła, z których każdy niesie energię mniejszą od energii fotonu emitowanego.

Procesy konwersji promieniowania znalazły liczne zastosowania w różnych gałęziach nauki i przemysłu. Mogą one stanowić alternatywny mechanizm wzbudzenia ośrodków laserowych bądź też światłowodowych wzmacniaczy telekomunikacyjnych [24]. Mogą również zostać wykorzystane do budowy czujników [25]. Ostatnie lata pokazują wzmożone zainteresowanie nanokryształami aktywowanymi jonami pierwiastków ziem rzadkich. Szczególnie interesujące jest zastosowanie kontrastów typu UC w obrazowaniu biomedycznym [26]. Ponieważ emisja anty-Stokesowska jest rzadko spotykana w naturalnych (biologicznych) układach luminescencyjnych, rejestrowane obrazy (tomogramy) cechuje bardzo duży stosunek sygnału do szumu (duży kontrast), brak widzialnej autofluorescencji, a odpowiednio dobrane, podczerwone promieniowanie pobudzające umożliwia lepszą penetrację tkanki [27]. Prowadzone są również prace polegające na „uczuleniu” polimerów przewodzących (będących składnikiem nowoczesnych systemów fotowoltaicznych) na promieniowanie podczerwone [6]. Poprzez wprowadzenie materiałów *up*-konwertujących teoretycznie możliwe staje się zwiększenie wydajności urządzeń fotowoltaicznych poprzez absorpcję energii przypadającej na podczerwony zakres widma promieniowania EM.

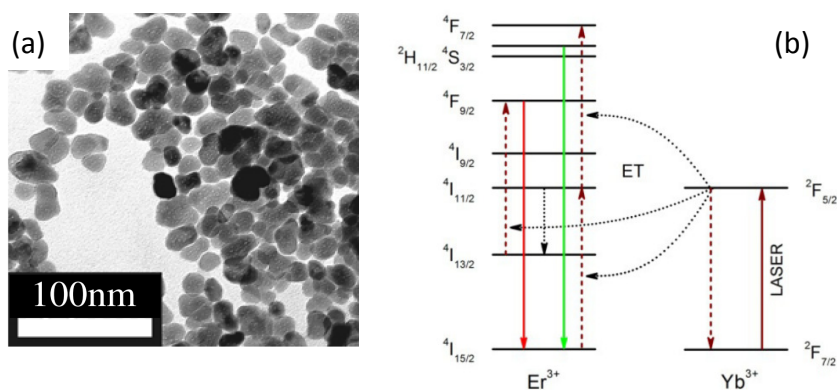
Z punktu widzenia badań podstawowych, nanomateriały domieszkowane jonami ziem rzadkich stanowią interesujący składnik hybrydowych nanostruktur plazmonowych. Z uwagi na różnorodność procesów prowadzących do anty-Stokesowskiej emisji światła, wzmocnienie up-konwersji w procesie MEF stanowi nie tylko interesujące ale też ważne zadanie. Wpływ nanocząstek metalicznych na procesy up-konwersji jest dużo bardziej złożony, niż się to obserwuje w typowych (Stokesowskich) układach luminescencyjnych. W ogólności, nanocząstka metaliczna może zwiększać wydajność procesów dwu- lub wielostopniowej absorpcji promieniowania. Może też modyfikować prawdopodobieństwa przejść emisyjnych, które w jonach ziem rzadkich są bardzo niskie [28]. Jednocześnie, nanocząstki metaliczne nie mogą zakłócać procesów międzyjonowego transferu energii, leżących u podstaw wielu mechanizmów up-konwersji [23]. Do roku 2010, to jest do w chwili podjęcia przeze mnie tematyki plazmonowo wzmocnionej konwersji promieniowania, zaprezentowane zostały podstawowe właściwości anty-Stokesowskich układów hybrydowych [5][29]. Opublikowane wyniki badań odnosiły się zwykle do dużych populacji emiterów, bez wnikania w mechanizmy konwersji zachodzące na poziomie pojedynczych nanoukładów. Wyjątek stanowił eksperyment, w którym położenie pojedynczego nanokryształu względem pojedynczej nanocząstki metalicznej było kontrolowane przy pomocy mikroskopu AFM (*Atomic Force Microscopy*) [9]. Zaobserwowano w nim wzmocnienie natężenia luminescencji, a układ poddano podstawowej analizie spektroskopowej.

#### **IV.c.2. Motywacja i cel badań**

Moje zafascynowanie procesami konwersji promieniowania (*up-konwersji*), zachodzącymi w hybrydowych nanostrukturach plazmonowych, pojawiło się kiedy dołączyłem do nowego zespołu badawczego, tworzonego przez Profesora Sebastiana Maćkowskiego w Instytucie Fizyki UMK. Podejmując tę tematykę badawczą byłem świadomy konieczności przyswojenia nowych umiejętności eksperymentalnych oraz wiedzy z dziedziny mikroskopii oraz spektroskopii optycznej nanostruktur. W przeciągu dwóch lat poznałem podstawy mikroskopii fluorescencyjnej, spektroskopii pojedynczych molekuł oraz plazmoniki. Uznałem, że głębsze zrozumienie procesów up-konwersji zachodzących w strukturach hybrydowych wymaga dostępu do unikalnej aparatury badawczej. Dzięki finansowaniu otrzymanemu w ramach programu *Mobilność Plus*, odbyłem roczny staż podoktorski pod kierunkiem Profesora Achima Hartschuh na Wydziale Chemii / CeNS (w Instytucie Chemii Fizycznej) Uniwersytetu Ludwika-Maksymiliana (LMU) w Monachium. W tym czasie poszerzyłem swój warsztat badawczy o szereg nowych technik, między innymi o wysokorozdzielczą, anty-Stokesowską mikroskopię optyczną bliskiego pola oraz mikroskopię optyczną w przestrzeni fourierowskiej. Nowe narzędzia badawcze umożliwiły pozyskanie interesujących danych eksperymentalnych, rzucających nowe światło na procesy konwersji promieniowania w nanoukładach hybrydowych. Wyniki badań zostały opublikowane w uznanych czasopismach naukowych i stanowią podstawę osiągnięcia habilitacyjnego. Moje badania były prowadzone w ramach czterech projektów, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (N N202 238940, 633/MOB/2011/0) oraz Narodowe Centrum Nauki (2013/09/D/ST3/03746, 2017/26/E/ST3/00209).

Badania dotyczące procesów konwersji promieniowania w nanoukładach hybrydowych wymagają dobrze zdefiniowanych, trwałych oraz wydajnych nanoemiterów. Z pośród dostępnych materiałów wybrałem nanokryształy  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, aktywowane jonami Er<sup>3+</sup> oraz Yb<sup>3+</sup> (2/20 mol%), rozmieszczonymi w objętości nanokryształu. Nanokryształy  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> są jednymi z najbardziej wydajnych i stabilnych nanoemiterów, a występujący mechanizm konwersji energii jest dobrze poznany [23]. Można je traktować jako wręcz wzorcowe nanoemitery anty-Stokesowskie, co pozwala dobrze rozpoznać rolę nanocząstek metalicznych w procesach konwersji światła. Nanokryształy wykorzystane w prowadzonych przez mnie badaniach zostały pozyskane w ramach wieloletniej współpracy z Profesorem Marcinem Nykiem z Politechniki Wrocławskiej. Nanokryształy zostały przygotowane metodami chemicznymi (tzw. *wet-chemistry*), a ostateczny produkt stanowił monodispersyjną zawiesinę nanokryształów w chloroformie o średniej wielkości nanokryształów na poziomie 20 nm [26]. Przykładowy obraz TEM (*Transmission Electron Microscopy*) próbki zawierającej nanokryształy  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> został przedstawiony na Rys. 4a.

W nanokryształach  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> obserwujemy jeden z najbardziej wydajnych i dobrze poznanych mechanizmów *up*-konwersji, nazywany ETU (*Energy Transfer Up-conversion*) [23]. Jony Yb<sup>3+</sup> pełnią w tym układzie funkcję donora, a jony Er<sup>3+</sup> akceptora energii oraz emitera. Najbardziej efektywne wzbudzenie anty-Stokesowskie zapewnia promieniowanie laserowe o długości fali około 980 nm, dopasowane do przejścia absorpcyjnego  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  zachodzącego w jonach Yb<sup>3+</sup>. Bezpromienisty przekaz energii z jonów Yb<sup>3+</sup> do Er<sup>3+</sup> prowadzi do wydajnego wzbudzenia jonów Er<sup>3+</sup>, następującego w sekwencji następujących po sobie absorpcyjnych przejść:  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  i  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ , oraz  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  i  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ , zaznaczonych na Rys. 4b. Prowadzi to do wzbudzenia wysokoenergetycznych stanów  $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$  oraz  $^4F_{9/2}$ , z których następuje spontaniczne przejście do stanu podstawowego, związane z emisją promieniowania rejestrowanego odpowiednio na około 540 i 650 nm, nazywanego potocznie zieloną i czerwoną luminescencją. Mechanizm wzbudzenia ma więc charakter wieloetapowy i wymaga sekwencyjnej absorpcji dwóch kwantów energii. Należy dodać, że oprócz procesu ETU może również zachodzić sekwencyjna absorpcja dwóch fotonów światła bezpośrednio w jonach Er<sup>3+</sup>, w tzw. procesie ESA (*Excited State Absorption*) [31].



Rys. 4. (a) Obraz TEM nanokryształów  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>. (b) Ilustracja przejść prowadzących do *up*-konwersji światła w nanokryształach aktywowanych Er<sup>3+</sup> oraz Yb<sup>3+</sup> [30].

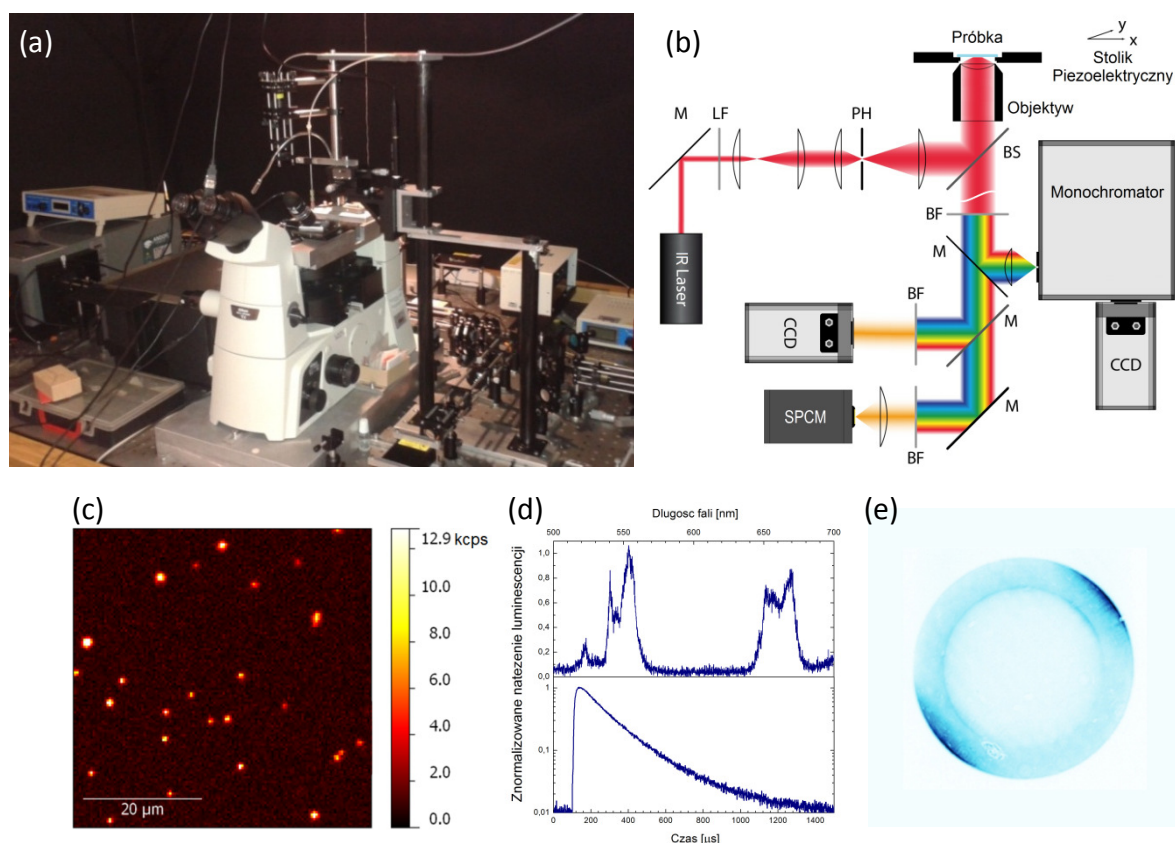


Funkcjonalność emiterów anty-Stokesowskich okazuje się być bardzo przydatna w spektroskopowych badaniach podstawowych. W odróżnieniu od typowych układów fotoluminescencyjnych, przejście absorpcyjne jest bowiem zlokalizowane w podczerwieni, nawet kilkaset nanometrów od linii emisyjnych. Dzięki temu, wpływ nanocząstek metalicznych na procesy spontanicznej emisji bądź absorpcji promieniowania mogą być badane niezależnie. Poza tym, w przypadku jonów  $\text{Er}^{3+}$ , obsadzanie poziomów promienistych  ${}^2\text{H}_{11/2}+{}^4\text{S}_{3/2}$  oraz  ${}^4\text{F}_{9/2}$  odbywa się poprzez niezależne kanały absorpcyjne „od dołu”, co ilustruje Rys. 4b. Oznacza to, że wywołana obecnością nanocząstki metalicznej modyfikacja prawdopodobieństw przejść promienistych z poziomów  ${}^2\text{H}_{11/2}+{}^4\text{S}_{3/2}$  nie wpływa w sposób zasadniczy na obsadzenie leżącego niżej poziomu  ${}^4\text{F}_{9/2}$ , który jest obsadzany niezależnie. Nanokryształy anty-Stokesowskie w połączeniu z odpowiednio zoptymalizowanymi nanocząstkami metalicznymi stwarzają więc unikalną możliwość selektywnej manipulacji prawdopodobieństwami wystąpienia wybranych przejść promienistych. Celem podjętych przeze mnie badań było wykorzystanie nowoczesnych narzędzi mikroskopowych do szczegółowej analizy mechanizmów *up*-konwersji w hybrydowych nanostrukturach plazmonowych.

#### **IV.c.3. Metodyka badań**

Podstawowym narzędziem badawczym, umożliwiającym charakteryzację hybrydowych nanostruktur plazmonowych, jest konfokalny mikroskop fluorescencyjny (luminescencyjny). Stanowił on fundament trzech zaawansowanych układów eksperymentalnych, wykorzystywanych przeze mnie w trakcie prowadzonych badań. Dwa układy pomiarowe (LMU i UMK) zostały przeze mnie zaprojektowane i zbudowane od podstaw. Trzeci układ (LMU), umożliwiający obrazowanie w tzw. bliskim polu, został przeze mnie gruntownie przebudowany i dostosowany do specyficznej charakterystyki spektralnej nanokryształów anty-Stokesowskich. Wszystkie trzy układy eksperymentalne łączy podstawowa funkcjonalność, jaką jest obrazowanie fotoluminescencyjne pojedynczych nanostruktur, połączone z możliwością charakteryzacji spektroskopowej oraz czasowo-rozdzielczej pojedynczych nanoobjektów. Układ pomiarowy zbudowany i wciąż rozwijany w Instytucie Fizyki UMK (wraz z przykładowymi danymi eksperymentalnymi) został zaprezentowany na Rys. 5.

Schemat ideowy układu pomiarowego został przedstawiony na Rys. 5b. Próbką przygotowana w formie szkiełka mikroskopowego (z naniesioną warstwą badanych nanokryształów) jest montowana na stoliku piezoelektrycznym (Physikalische Instrumente, P-561), umożliwiającym skanowanie przestrzenne z maksymalną rozdzielczością około 1 nm. Bezpośrednio pod próbką znajduje się obiektyw olejowy o dużej aperturze numerycznej (Nikon, CFI Apo TIRF NA=1.49). Za źródło promieniowania wzbudzającego służy jednomodowy laser półprzewodnikowy  $\lambda_{\text{ex}}=980$  nm, o mocy ciągłej  $P=10$  mW (Spectra-Laser). Promieniowanie laserowe skupione przez obiektyw na powierzchni próbki tworzy plamkę o średnicy około 400 nm, determinującą rozdzielczość obrazowania optycznego [32]. Promieniowanie emitowane przez nanokryształ jest „zbierane” przez obiektyw i kierowane do fotodiody lawinowej, zainstalowanej w module zliczania



Rys. 5. (a) Zdjęcie konfokalnego mikroskopu fluorescencyjnego zbudowanego w IF UMK. (b) Schemat ideowy układu pomiarowego, gdzie: BS – dzielnik wiązki, PH – diafragma, BF – filtr pasmowy, LF – filtr laserowy, M – zwierciadło,  $\lambda_{exc}=980$  nm,  $\lambda_{det1}=540/40$  nm,  $\lambda_{det2}=650/30$  nm. Przykładowe dane ilustrują: (c) mapę rozkładu natężenia czerwonej luminescencji pojedynczych nanokryształów, (d) widmo emisji oraz profil zaniku czerwonej luminescencji pojedynczego nanokryształu oraz (e) tzw. wzorzec emisji układu hybrydowego nanokryształ-nanodrut zarejestrowany w przestrzeni fourierowskiej.

pojedynczych fotonów (Perkin Elmer, SPCM-AQR-14). Bezpośrednio przed detektorem umieszczony został uchwyt na filtry pasmowe, dopasowane do linii emisyjnych nanokryształów. W zależności od trybu pracy, detektor może współpracować z licznikiem impulsów (National Instruments, PCI-6232) wykorzystywanym do obrazowania fotoluminescencyjnego, bądź z licznikiem wielokanałowym (Becker&Hickl, MSA-300) używanym do analizy czasowo-rozdzielczej. Bezpośrednie obrazowanie sygnału emisji na kamerze CCD (Andor, iDus) umożliwia analizę przestrzennego rozkładu natężenia luminescencji w przestrzeni fourierowskiej. Emitowane promieniowanie może być również skierowane do monochromatora (Andor, Shamrock 500i) wyposażonego w kamerę EMCCD (Andor, Newton) celem wykonania analizy spektralnej. Pracę układu badawczego kontroluje autorski program napisany w środowisku LabVIEW.

Oprócz opisanej, tzw. podstawowej funkcjonalności, każdy układ eksperymentalny został przystosowany do wykonywania określonych pomiarów specjalistycznych. Należy tutaj wymienić przede wszystkim obrazowanie czasu zaniku fluorescencji FLIM (*Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy*), obrazowanie w przestrzeni fourierowskiej BFP (*Back Focal Plane*) czy też optyczne obrazowanie w bliskim polu TENOM (*Tip-Enhanced Near-field Optical Microscopy*). Każda z wymienionych technik pomiarowych została przez mnie rozwinięta i przystosowana do charakterystyki spektralnej oraz czasowo-rozdzielczej nanokryształów  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Dzięki

wyspecjalizowanej bazie aparaturowej możliwe było zebranie danych eksperymentalnych, umożliwiających jakościowy oraz ilościowy opis zjawisk towarzyszącym procesom konwersji światła, zachodzącym w nanokryształach zlokalizowanych w pobliżu nanocząstek metalicznych.

W dalszej części niniejszego opracowania omówione zostały najważniejsze wyniki badań, opisane szczegółowo w publikacjach, stanowiących podstawę osiągnięcia habilitacyjnego. Omówione zostały właściwości optyczne hybrydowych nanostruktur plazmonowych, składających się z nanokryształów  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  oraz nanocząstek metalicznych różnych typów. Opisany został m.in. proces konwersji promieniowania, zachodzący w pojedynczym nanokryształe oddziałującym ze złotym nanoostrzem. Omówiony został wpływ odległości nanocząstki metalicznej na procesy wzbudzenia oraz emisji promieniowania. Zbadana została również rola jonów  $\text{Yb}^{3+}$  w procesie migracji energii wzbudzenia wewnątrz pojedynczego nanokryształu. Następnie, wykorzystując nanocząstki złota o zadanej średnicy udało się otrzymać układ hybrydowy, w którym efekt MEF wykazuje wyraźną selektywność spektralną. Pokazaliśmy, że pojedynczy nanokryształ w ramach struktury hybrydowej wykazują wzmocnienie natężenia luminescencji jednej linii emisyjnej (czerwonej), podczas gdy druga linia (zielona) jest w tym samym czasie silnie tłumiona.

W dalszej części omówione zostały właściwości optyczne układów hybrydowych, w których wykorzystaliśmy podłużne nanocząstki srebra, tzw. srebrne nanodruty. Zbadana została rola propagujących wzbudzeń plazmonowych w procesach absorpcji i emisji promieniowania. Pokazaliśmy, że srebrne nanodruty „uczulają” układ hybrydowy na światło spolaryzowane i biorą udział w promienistej relaksacji nanokryształów. Zbadany został również wpływ geometrii nanocząstki na efektywność procesu MEF, zachodzącego w nanokryształach zlokalizowanych w różnych fragmentach nanodrutu. W ostatniej części niniejszego opracowania, omówiony został układ hybrydowy, w którym – dzięki precyzyjnej preparatyce próbki – wyeksponowano rolę propagujących wzbudzeń plazmonowych w procesach wzbudzenia oraz emisji promieniowania przez małą populację nanokryształów, zlokalizowanych precyzyjnie na jednym końcu nanodrutu. Zademonstrowano, że wzbudzenie procesu up-konwersji może zostać wykonane poprzez polarytony, wyłączając całkowicie udział fotonów z procesów absorpcji i emisji promieniowania przez nanokryształ. Omówiono również proces, w którym analiza spektralna i czasowo-rozdzielcza nanokryształów może być wykonana za pośrednictwem propagujących wzbudzeń plazmonowych.

#### IV.c.4. Wyniki badań

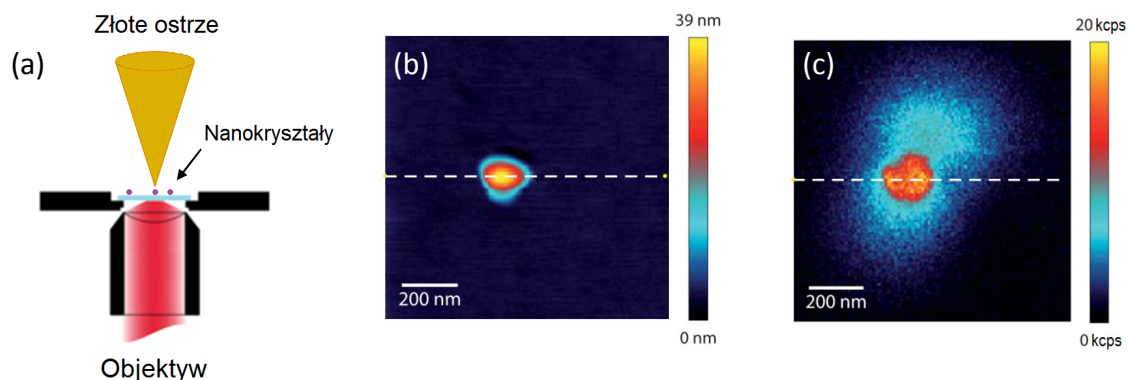
[B.P1] „*Tip enhancement of upconversion photoluminescence from rare earth ion doped nanocrystals*”, ACS Nano, 2015, Volume: 9, Issue: 4, Pages: 3617-3626

Właściwości fizyczne plazmonowych nanostruktur hybrydowych, opartych o nanokryształy wykazujące *up*-konwersję, w sposób zasadniczy różnią się od dość dobrze poznanych już układów Stokesowskich, gdzie rolę emitera pełni np. pojedyncza cząsteczka [19]. Nanokryształy (w tym  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>) są względnie duże i często dorównują wielkością niektórym nanocząstkom metalicznym. Poza tym, emitujące promieniowanie jony Er<sup>3+</sup> są rozmieszczone w całej objętości nanokryształu, w różnych odległościach od powierzchni. Dlatego też poznanie wpływu odległości dzielącej pojedynczy nanokryształ i nanocząstkę metaliczną na wydajność procesu *up*-konwersji stanowi interesujące wyzwanie.

W badaniach wykorzystany został układ pomiarowy składający się z mikroskopu fluorescencyjnego (opisanego w sekcji IV.c.3) zintegrowanego ze specjalistyczną głowicą AFM typu *shear-force* [33]. Został on przeze mnie przebudowany i dostosowany do badań luminescencyjnych materiałów anty-Stokesowskich, uzyskując ostatecznie funkcjonalność mikroskopu optycznego bliskiego pola TENOM [34]. Mikroskop umożliwiał obrazowanie luminescencyjne pojedynczych nanostruktur z zachowaniem dużej rozdzielczości przestrzennej. Układ posiadał równolegle funkcjonalność typową dla luminescencyjnego mikroskopu konfokalnego oraz mikroskopu AFM.

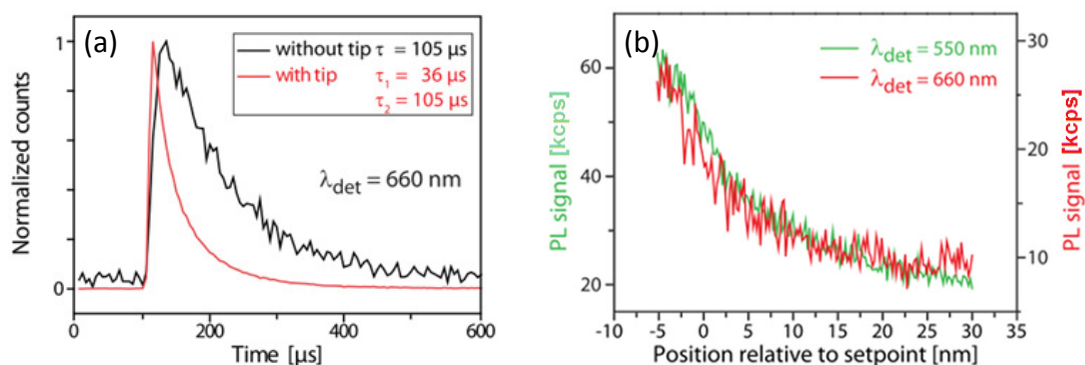
Ważnym elementem mikroskopu TENOM jest odpowiednie nanoostrze metaliczne. To ono odpowiada za modyfikacje procesów promienistych zachodzących w nanokryształach. Zestaw kilkudziesięciu złotych ostrzy wykonałem metodą wytrawiania elektrochemicznego. Osiągały one średnicę ostrza na poziomie 20-30 nm, co było każdorazowo weryfikowane przy pomocy mikroskopu SEM. Tak przygotowane złote nanoostrze jest aktywne optycznie w szerokim zakresie spektralnym, zarówno w części widzialnej jak i podczerwonej widma promieniowania EM [32]. Jest więc aktywne w tym samym obszarze spektralnym co badane nanokryształy. Mikroskop TENOM umożliwia ustawienie złotego nanoostrza kilkanaście nanometrów nad powierzchnią próbki, współosiowo z obiektywem znajdującym się pod próbką, co przedstawiono na Rys. 6a. Wzmocnienie luminescencji nanokryształów w procesie MEF, które może wystąpić w pobliżu nanoostrza, daje wówczas wiodący wkład do rejestrowanego sygnału luminescencyjnego. Silnie wzmocniona emisja jest obserwowana w bardzo małym obszarze oddziaływania nanokryształu z nanoostrzem. Pozwala to uzyskać rozdzielczość obrazowania większą niż granica dyfrakcyjna dla światła, a którą determinuje średnica złotego nanoostrza.

Badana próbka składa się z pojedynczych nanokryształów  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> naniesionych metodą powlekania obrotowego na szkiełko nakrywkowe. Topografia fragmentu próbki, wykonana głowicą AFM, potwierdza obecność pojedynczego nanokryształu o wysokości około 40 nm i średnicy 120 nm (Rys. 6b). Nanokryształ obrazowany mikroskopem TENOM został przedstawiony na Rys. 6c. Intensywna, czerwona luminescencja (pseudo kolor czerwono-pomarańczowy) widoczna na szerokim tle obrazu konfokalnego (pseudo kolor turkusowy) koreluje z obrazem AFM i wskazuje na zwiększenie natężenia luminescencji w obszarze oddziaływania nanokryształu z nanoostrzem.



Rys. 6. (a) Schemat ideowy eksperymentu wykonanego przy użyciu mikroskopu TENOM. (b) Pojedynczy nanokryształ  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  zobrazowany mikroskopem AFM oraz (c) TENOM ( $\lambda_{\text{det}}=650\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{exc}}=980\text{ nm}$ ) [35].

Pojedynczy nanokryształ znajdujący się w sąsiedztwie złotego nanoostrza możemy traktować jako modelową nanostrukturę hybrydową. Dzięki dużej precyzji pozycjonowania nanoostrza możliwe jest otrzymanie nanostruktury o niemal dowolnej geometrii, tj. odległości dzielącej nanocząstkę. W trakcie badań udało nam się zmierzyć widma emisji pojedynczego nanokryształu, znajdującego się blisko (10-15 nm) oraz daleko od nanoostrza. Zaobserwowaliśmy zwiększenie natężenia luminescencji, które występuje zarówno dla zielonej jak i czerwonej emisji nanokryształu. Zmierzyliśmy również profile zaniku luminescencji dla obu pasm emisji. W obecności ostrza zaobserwowaliśmy zaniki dwuwykładnicze, podczas gdy zaniki referencyjne miały charakter jednowykładniczy (Rys. 7a). Dodatkowa – szybka składowa, wskazuje na wzrost prawdopodobieństwa emisji w obecności nanoostrza. Obecność długiej składowej, tożsamej z pomiarem referencyjnym dowodzi, że tylko część jonów  $\text{Er}^{3+}$  wbudowanych w nanokryształ oddziałuje z ostrzem, co jest zrozumiałe w przypadku względnie dużych nanokryształów.



Rys. 7. (a) Profile zaniku czerwonej luminescencji nanokryształu  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  zmierzone w obecności nanoostrza (linia czerwone) oraz bez ostrza (linia czarna). (b) Krzywe zbliżania, ilustrujące wzrost natężenia luminescencji nanokryształu wraz ze zmniejszaniem odległości od nanoostrza [35].

Ważnych informacji dostarczył eksperyment, w którym natężenie luminescencji było rejestrowane w funkcji odległości nanoostrza od powierzchni nanokryształu. Zarejestrowana tzw. krzywa zbliżania pozwala prześledzić wpływ odległości na wydajność procesu MEF (Rys. 7b). Traktując natężenie sygnału zarejestrowanego przy podniesionym ostrzu jako referencyjne ( $I_{550\_ref} = 20$  kcps,  $I_{650\_ref} = 10$  kcps), można wstępnie oszacować względny wzrost natężenia emisji ( $I_{550\_tip} = 60$  kcps,  $I_{650\_tip} = 30$  kcps) na około 3. W odróżnieniu od pojedynczej cząsteczki, nanokryształ nie wykazywał tłumienia emisji w bliskim kontakcie z ostrzem. Mając na uwadze rozmiar nanokryształu wnioskujemy, że tylko mała część jonów znajdujących się bezpośrednio w pobliżu ostrza może być w takiej sytuacji tłumiona. Natomiast jony znajdujące się w większej odległości mogą w tym samym czasie doświadczać wzmocnienia luminescencji. Tłumienie emisji w obecności blisko zlokalizowanego nanoostrza nie jest więc w tym przypadku tak bardzo krytyczne jak się to obserwuje dla np. pojedynczych cząsteczek.

Należy pamiętać, że na obraz konfokalny (referencyjny) składa się emisja wszystkich jonów  $Er^{3+}$  w nanokryształ, podczas gdy wzmocnienie emisji w bliskim polu przypisać możemy tylko małej grupie jonów, znajdujących się najbliżej ostrza. Znając jego średnicę oraz szacunkową głębokość wnikania pola elektromagnetycznego (zlokalizowanego wokół ostrza) w głąb nanokryształu, oszacowaliśmy faktyczny wzrost natężenia luminescencji, który wynosi kilkaset! Tak duże wzmocnienie nie może być wytłumaczone wyłącznie wzrostem prawdopodobieństwa emisji światła. W pracy pokazaliśmy, że duży przyczynek do obserwowanego wzrostu natężenia emisji ma bardzo wydajne, lokalne wzbudzenie nanokryształu występujące w sąsiedztwie nanoostrza. Natomiast migracja energii w ramach licznej populacji jonów  $Yb^{3+}$  (20 mol%) rozprowadza energię wzbudzenia w całej objętości nanokryształu. Pomimo, że tylko niewielki fragment nanokryształu efektywnie oddziałuje z nanoostrzem, proces wzbudzenia nanokryształów w ramach struktury hybrydowej może być dzięki temu bardzo efektywny.

W niniejszej pracy opisaliśmy proces wzmocnienia luminescencji anty-Stokesowskiej pojedynczego nanokryształu  $\alpha-NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ , znajdującego się w pobliżu złotego nanoostrza. Kontrolując położenie nanoostrza zbadaliśmy wpływ odległości nanokryształ-nanoostrze na wydajność procesu konwersji. Zbadany został również wpływ nanocząstki metalicznej na procesy absorpcji oraz emisji promieniowania.

**[B.P2] „Spectral Selectivity of Plasmonic Interactions between Individual Up-Converting Nanocrystals and Spherical Gold Nanoparticles”, *Materials*, 2017, Volume: 10, Pages: 905-915,**

Oddziaływanie nanokryształ-nanocząstka metaliczna, występujące w ramach nanostruktury hybrydowej, jest bardzo czułe na wzajemne relacje spektralne. W kolejnej pracy pokazaliśmy, że obecność nanocząstki metalicznej może modyfikować prawdopodobieństwa emisji tylko wybranych przejść optycznych. Rozważane dotąd nanostruktury luminescencyjne charakteryzowały się zwykle szerokimi pasmami absorpcyjno-emisyjnymi, co uniemożliwiało wykonanie takich badań. Okazuje się, że nanokryształy aktywowane jonami  $Er^{3+}$  posiadają wszelkie cechy niezbędne do realizacji takiego eksperymentu. Przy pobudzeniu promieniowaniem podczerwonym (980 nm) wykazują one dwie relatywnie wąskie linie emisyjne (zieloną i czerwoną), które są spektralnie odizolowane od

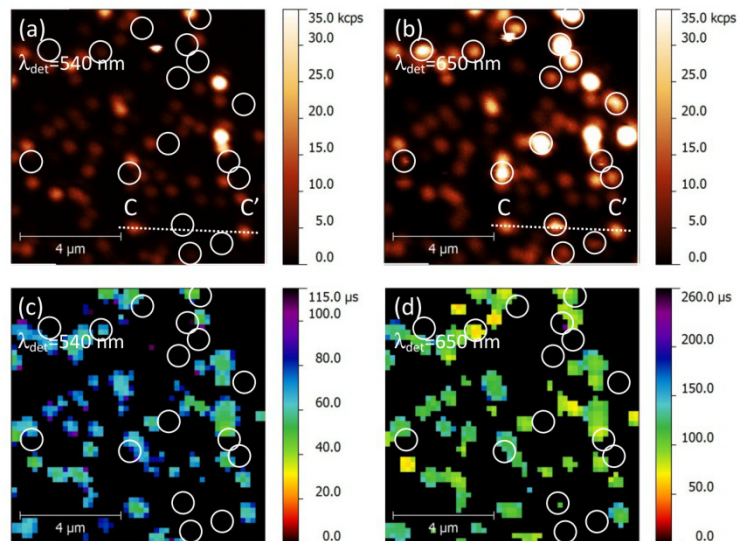
promieniowania pobudzającego. Dodatkowo, mechanizm up-konwersji pozwala na obsadzenie poziomów promienistych  $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$  oraz  $^4F_{9/2}$  w  $Er^{3+}$  w sposób niezależny, wykorzystując częściowo rozdzielne kanały anty-Stokesowskiego wzbudzenia, opisane w sekcji IV.c.2. Dzięki temu mogliśmy pokazać, że przy zastosowaniu odpowiednich nanocząstek metalicznych, prawdopodobieństwa wystąpienia zielonej i czerwonej luminescencji mogą być modyfikowane w sposób niezależny.

W badaniach wykorzystany został układ mikroskopowy opisany w sekcji IV.c.3. Oprócz podstawowej funkcjonalności jaką jest obrazowanie fotoluminescencyjne, zaimplementowana została możliwość obrazowania poprzez analizę czasu zaniku luminescencji FLIM. Idea pomiaru jest następująca. Oprócz natężenia luminescencji rejestrowanego podczas skanowania próbki, w każdym kroku rejestrowany był również profil zaniku luminescencji. Następnie, wyznaczona stała czasowa służyła do wykreślenia mapy, ilustrującej przestrzenny rozkład dynamiki emisji. Z uwagi na relatywnie wolne przejścia emisyjne  $f \leftrightarrow f$  oraz dla odróżnienia od zastosowań biologicznych, dyskutowaną metodę pomiaru nazywać będziemy  $\mu s$ -FLIM.

Do badań przygotowane zostały dwie próbki. Próbka pierwsza (referencyjna) składała się wyłącznie z nanokryształów  $\alpha$ - $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ , naniesionych na szkło nakrywkowe metodą powlekania obrotowego. Próbka druga (hybrydowa) składała się z nanokryształów naniesionych na podłoże uprzednio pokryte warstwą złotych nanokulek. Wykorzystaliśmy specjalnie przygotowane nanocząstki złota o promieniu  $r=15$  nm, wykazujące jedno, dość wąskie pasmo absorpcyjne z maksimum na około 530 nm. Otrzymaliśmy ostatecznie nanostrukturę hybrydową, w której maksimum ekstynkcji nanocząstek metalicznych pokrywało z maksimum zielonej emisji nanokryształów, podczas gdy druga linia emisyjna (czerwona) była zlokalizowana blisko minimum ekstynkcji. W ten sposób został przygotowany układ, w którym efekty plazmonowe mogą w sposób spektralnie selektywny modyfikować szybkości wybranych przejść emisyjnych.

Pierwszy pomiar polegał na zobrazowaniu fotoluminescencyjnym fragmentu próbki referencyjnej. Mapy rozkładu luminescencji, tzw. mapy PL, otrzymane dla zielonej i czerwonej emisji nanokryształów są jednorodne. Nanokryształy charakteryzują się podobnym poziomem natężenia emisji, z amplitudą na poziomie 25-30 kcps. Następnie ten sam fragment próbki został zobrazowany techniką  $\mu s$ -FLIM. Średni czas zaniku luminescencji dla badanego obszaru został oszacowany na około 75  $\mu s$  dla linii zielonej oraz na 140  $\mu s$  dla linii czerwonej. Należy podkreślić, że wszystkie mapy wykazują pełną przestrzenną odpowiedniość. To znaczy, że każdy pojedynczy nanokryształ jest widoczny na obu mapach PL jak również na obu mapach  $\mu s$ -FLIM.

Następnie zbadaliśmy próbkę hybrydową. Zarejestrowane mapy PL wskazują na obecność dwóch populacji nanokryształów, różnie oddziałujących z nanocząstkami złota. Część z nich wykazuje obie emisje, z niewielkim wzrostem natężenia czerwonej luminescencji. Natomiast druga grupa nanokryształów nie wykazuje zielonej luminescencji, podczas gdy natężenie czerwonej luminescencji (tych samym nanokryształów) jest bardzo duże (Rys. 8ab). Wykonując obrazowanie  $\mu s$ -FLIM zaobserwowaliśmy również skrócenie średnich czasów gaśnięcia zielonej i czerwonej emisji, odpowiednio do 60 i 100  $\mu s$  (Rys. 8cd). Co ciekawe, populacja nanokryształów niewykazujących zielonej emisji charakteryzuje się dużo szybszym zanikiem emisji czerwonej, ze stałą czasową poniżej 30  $\mu s$ .



Rys. 8. Mapy fotoluminescencji nanokryształów wchodzących w skład próbki hybrydowej, otrzymane dla (a) zielonej oraz (b) czerwonej luminescencji nanokryształów. Odpowiadające im mapy  $\mu$ -FLIM przedstawiono odpowiednio w sekcjach (c) i (d). Okręgi wskazują nanokryształy, które nie wykazują zielonej emisji [30].

Aby wytłumaczyć dwojakie zachowanie nanokryształów wchodzących w skład próbki hybrydowej rozważyliśmy model teoretyczny, oparty o elementy teorii rozpraszania Mie [36][37] oraz klasyczny opis oddziaływania dipol-nanocząstka złota [38][39]. Układ modelowy uwzględnia obecność pojedynczego emitera (dipola), zlokalizowanego w pobliżu nanocząstki złota o promieniu  $r=15$  nm, ustawionego prostopadle bądź równoległe do powierzchni nanocząstki. Obliczenia zostały wykonane zakładając odległości pomiędzy obiektami wynoszące 5, 15 oraz 30 nm.

Analiza teoretyczna pokazała, że wzrost prawdopodobieństwa emisji, obserwowany w ramach nanostruktury hybrydowej, jest możliwy w szerokim zakresie spektralnym (400-700 nm), z wyraźnym maksimum na 510 nm. Współczynnik wzmocnienia rośnie wraz ze spadkiem odległości dipol-nanocząstka złota, osiągając wartość maksymalną dla  $d=5$  nm oraz dla równoległej orientacji dipola. Należy jednak pamiętać, że ostatecznym wyznacznikiem zdolności emisyjnej układu jest wydajność kwantowa, która uwzględnia procesy bezpromienistej dyssypacji energii, a zwłaszcza konwersję wewnętrzną oraz bezpromienisty transfer energii (np. do nanocząstki metalicznej). Rzeczywisty spektralny rozkład wzmocnienia luminescencji występuje więc zwykle w węższym zakresie spektralnym, który – jak pokazują badania – jest przesunięty w stronę długofalową względem maksimum ekstynkcji nanocząstek metalicznych [19].

Spektralny rozkład wydajności kwantowej, obliczony dla odległości  $d=30$  nm, tłumaczy zachowanie pierwszej grupy nanokryształów. Dowodzi obecności obu emisji (bez wyraźnego wzrostu natężenia luminescencji) oraz niewielkie skrócenie czasów zaniku luminescencji. Natomiast zmniejszenie odległości nanokryształ-nanocząstka metaliczna do 5 nm, pozwala wytłumaczyć zachowanie drugiej grupy nanokryształów. Obliczenia pokazują również silne tłumienie zielonej luminescencji, co jest związane z bezpromienistym transferem energii do nanocząstki złota. Analiza długofalowej część widma (powyżej 650 nm) pokazuje, że równoległe może wystąpić wzrost wydajności kwantowej czerwonej emisji, któremu tym razem towarzyszy wyraźne skrócenie czasów zaniku luminescencji. Wzrost wydajności kwantowej jest szczególnie duży przy założeniu pewnej



dyspersji rozmiaru nanocząstek złota ( $15 \text{ nm} < r < 30 \text{ nm}$ ) oraz prostopadłej orientacji dipola względem powierzchni nanocząstki. Przeprowadzona analiza pokazała, że odpowiednio dobrane nanocząstki metaliczne mogą prowadzić do skrajnie różnych zachowań nanokryształów, obserwowanych w różnych zakresach spektralnych.

W omówionej pracy pokazaliśmy, że wzrost prawdopodobieństwa emisji spontanicznej, obserwowany w układach hybrydowych, silnie zależy od relacji spektralnych emiter-nanocząstka metaliczna. Możliwe jest obserwowanie wzmocnienie jednej linii i tłumienia innej linii w obrębie pojedynczego nanokryształu. Pokazaliśmy również, że procesy te bardzo silnie zależą od odległości dzielącej nanokryształ oraz nanocząstkę złota.

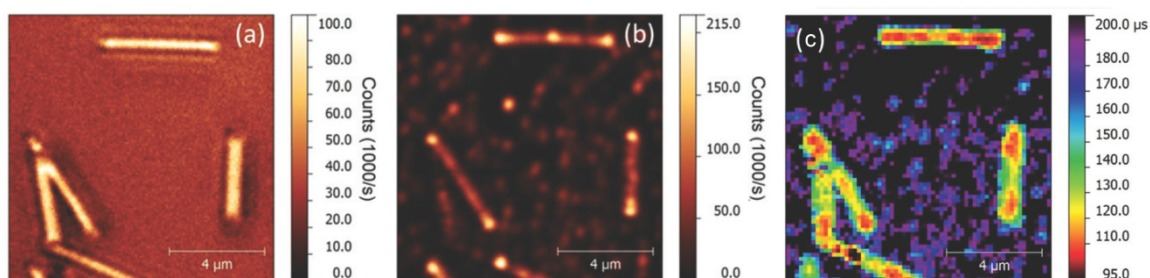
**[B.P3] „Silver nanowires as receiving-radiating nanoantennas in plasmon-enhanced up-conversion processes”, Nanoscale, 2015, Volume: 7, Issue: 4, Pages: 1479-1484**

Odrębną klasę nanocząstek metalicznych stanowią struktury podłużne. Na przykład srebrne nanodrut (w odróżnieniu od nanocząstek złota) charakteryzują się występowaniem propagujących wzbudzeń plazmonowych, które po aktywowaniu promieniowaniem świetlnym mogą przenosić energię. W ramach struktury hybrydowej (poza obserwowanym już wzmocnieniem luminescencji) możliwe jest więc zaobserwowanie efektów, w których propagujące wzbudzenia plazmonowe mogą brać udział w procesach pobudzania nanokryształów oraz reemisji światła. Z uwagi na niską symetrię nanocząstek metalicznych, procesy takie powinny zależeć od geometrii próbki oraz stanu polaryzacji promieniowania pobudzającego.

W badaniach wykorzystaliśmy układ mikroskopowy opisany w poprzednich paragrafach. Mikroskop ten umożliwia obrazowanie fotoluminescencyjne pojedynczych nanokryształów, charakteryzację spektroskopową oraz czasowo-rozdzielczą, włącznie z obrazowaniem  $\mu\text{s}$ -FLIM. W sposób szczególny zadaliśmy o precyzyjne kontrolowanie stanu polaryzacji pobudzającego promieniowania laserowego. W torze wiązki laserowej umieszczony został polaryzator liniowy oraz zestaw płytek ćwierćfalowych, umożliwiających obrót wektora polaryzacji o dowolny kąt wokół osi symetrii wiązki. Bardzo precyzyjnie kontrolowaliśmy również przestrzenny rozkład pola EM wiązki pobudzającej, celem uzyskania modu gaussowskiego  $\text{TEM}_{00}$ . Należy pamiętać, że wiązka gaussowska skupiona obiektywem o dużej aperturze numerycznej posiada złożony stan polaryzacji. Jeśli przed obiektywem zostanie ona spolaryzowana liniowo, stan polaryzacji światła za obiektywem (w ognisku) zawierać będzie również komponent spolaryzowany liniowo (poprzecznie) oraz dodatkowo składową podłużną, zorientowaną wzdłuż kierunku propagacji światła [32].

Próbka przygotowana została dwuetapowo, nakładając techniką powlekania obrotowego kolejne składniki nanostruktury hybrydowej. W pierwszej kolejności naniesione zostały srebrne nanodrut. Stężenie nanodrutów w użytym roztworze dobrano w taki sposób, aby uzyskać zagęszczenie obiektów na podłożu wynoszące kilka sztuk (średnio 4-5) na  $100 \mu\text{m}^2$ . Na tak przygotowane podłoże naniesiono koloidalny roztwór nanokryształów  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  w stężeniu masowym około 1 mg/ml zawiesiny. Tak zoptymalizowane stężenie koloidu gwarantuje uzyskanie dość dużego zagęszczenia nanokryształów na powierzchni próbki, jednak wciąż wolnego od aglomeratów.

Celem pierwszego pomiaru było zlokalizowanie srebrnych nanodrutów na powierzchni próbki. Wykorzystaliśmy w tym celu analizę rozkładu rozproszonego promieniowania laserowego. Na Rys. 9a został przedstawiony przykładowy obszar próbki, na którym zidentyfikowaliśmy kilka przypadkowo zorientowanych srebrnych nanodrutów. Następnie ten sam obszar próbki został zwizualizowany techniką obrazowania fotoluminescencyjnego (Rys. 9b). Porównanie mapy rozproszenia z mapą PL pozwala zauważyć kilkukrotny wzrost natężenia luminescencji (około 7 razy) nanokryształów zlokalizowanych w pobliżu srebrnych nanodrutów względem nanokryształów referencyjnych, znajdujących się z dala od nanocząstek metalicznych.



Rys. 9. (a) Mapa rozproszenia światła laserowego, ilustrująca rozmieszczenie srebrnych nanodrutów na powierzchni próbki hybrydowej. (b) Mapa PL ( $\lambda_{em}=650$  nm) oraz (c) mapa  $\mu$ s-FLIM otrzymana dla tego samego fragmentu próbki [36].

Wzrost prawdopodobieństwa emisji spontanicznej obserwowany w pobliżu nanocząstek metalicznych, jest jednym z najważniejszych efektów jakie prowadzą do efektywnego zwiększenia natężenia luminescencji. Dynamikę emisji nanokryształów wchodzących w skład nanostruktury hybrydowej, zbadaliśmy wykorzystując technikę  $\mu$ s-FLIM. Przykładowy rezultat obrazowania rozważanego obszaru próbki został przedstawiony na Rys. 9c. Czasy zaniku czerwonej luminescencji nanokryształów znajdujących się w pobliżu nanodrutów (średnio 125  $\mu$ s) są dużo krótsze niż nanokryształów referencyjnych (średnio 175  $\mu$ s). Skróceniu czasów zaniku luminescencji towarzyszy wzrost natężenia emisji, co pozwala wskazać na efekt Purcella jako mechanizm dający znaczący przyczynek do obserwowanego wzmocnienia luminescencji.

Przeprowadzone badania pokazały również, że w przypadku srebrnych nanodrutów wzrost prawdopodobieństwa emisji zależy nie tylko od odległości dzielącej nanokryształ i nanocząstkę – co pokazaliśmy w poprzednich badaniach – ale również od pozycji nanokryształu (emitera) względem nanodrutu. Wyniki analizy statystycznej dowodzą, że prawdopodobieństwo emisji spontanicznej jest największe wówczas, gdy wzbudzony nanokryształ znajduje się blisko końców nanodrutu. Oznacza to, że w takiej pozycji emiter oddziałuje z nanodrutem w sposób najbardziej efektywny. Przyczyną jest duże zakrzywienie powierzchni nanocząstki, gwarantujące dobre dopasowanie wektora falowego emitowanego promieniowania oraz polarytonu [37].

Na koniec wykonaliśmy serię pomiarów, polegających na obrazowaniu fotoluminescencyjnym z wykorzystaniem liniowo spolaryzowanego promieniowania laserowego. Za każdym razem wykonywaliśmy dwa komplementarne pomiary, dla dwóch ortogonalnych kierunków polaryzacji. Pokazaliśmy, że wzrost natężenia luminescencji jest największy wówczas, gdy kierunek polaryzacji promieniowania pobudzającego jest równoległy do nanodrutu. Kontrast, obliczony jako iloraz

natężeń luminescencji otrzymanych dla dwóch kierunków polaryzacji, wynosi od 3 do 4. Pamiętając, że nanokryształy nie wykazują trwałych momentów dipolowych, a efektywność absorpcji światła przez nanodrut zależy od polaryzacji światła, dowiedliśmy, że nanodrut funkcjonuje jak anteny optyczne (aktywne w podczerwieni), przekazujące zaabsorbowaną energię wzbudzenia do nanokryształów. Układ hybrydowy zachowuje się więc w sposób selektywny względem stanu polaryzacji promieniowania pobudzającego. Wzrost efektywności wzbudzenia, obserwowany w nanostrukturze hybrydowej, związany jest z dużo większym przekrojem czynnym na absorpcję promieniowania przez srebrne nanodrut niż przez nanokryształy. Obok efektu Purcella, stanowi on ważny przyczynek do obserwowanego wzrostu natężenia luminescencji nanokryształów, obserwowanego w hybrydowej nanostrukturze plazmonowej.

W zaprezentowanej pracy przedstawiliśmy wyniki badań ilustrujące proces wzmocnienia luminescencji w nanokryształach  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  zlokalizowanych w pobliżu srebrnych nanodrutów. Pokazaliśmy, że wzrost prawdopodobieństwa emisji zależy od orientacji przestrzennej nanokryształu względem nanodrutu. Udowodniliśmy również, że nanodrut pośredniczą w procesie absorpcji promieniowania pobudzającego oraz „uczulają” układ na stan polaryzacji promieniowania pobudzającego.

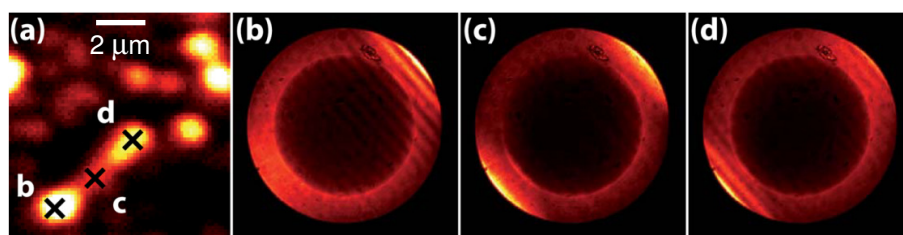
**[B.P4] „Radiation channels close to a plasmonic nanowire visualized by back focal plane imaging”, ACS Nano, 2013, Volume: 7, Issue: 11, Pages: 10257-10262**

W kolejnej publikacji opisaliśmy udział propagujących wzbudzeń plazmonowych w dystrybucji oraz reemisji promieniowania, obserwowanych w nanostrukturach hybrydowych. W eksperymencie wykorzystaliśmy omówiony już układ pomiarowy, oparty o konfokalny mikroskop fluorescencyjny. Na potrzeby zaplanowanych badań został on rozbudowany o dodatkowy tor detekcji, umożliwiający obrazowanie w przestrzeni Fouriera, nazywane w literaturze BFP. Wykorzystaliśmy w tym celu dodatkową soczewkę zewnętrzną, dokonującą transformacji oraz projekcji obrazu fourierowskiego na matrycę CCD. Została ona umieszczona w odległości równej ogniskowej za punktem wytworzenia obrazu rzeczywistego w torze wyjściowym mikroskopu [38]. Zebranie wartościowych informacji wymagało użycia obiektywu o dużej aperturze numerycznej ( $\text{NA}=1.4$ ). Eksperyment został przeprowadzony w oparciu o próbkę opisaną w punkcie [B.P3], składającą się z nanokryształów  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  oraz srebrnych nanodrutów. Celem uzupełnienia danych o informacje topograficzne, została ona dodatkowo zobrazowana przy pomocy mikroskopu AFM. Pozwoliło to określić położenie nanokryształów względem badanych nanodrutów, jak również ich rozmiary.

Pomiar BFP pozwala uzyskać wiele cennych informacji na temat przestrzennego rozkładu natężenia emitowanego promieniowania. W przypadku pojedynczej cząsteczki (pojedynczego dipola) obraz rejestrowany w przestrzeni fourierowskiej, tzw. wzorec emisji (ang. *radiation pattern*), ma postać okrągłej mapy, najczęściej o niejednorodnym rozkładzie natężenia światła. Analiza rozkładu natężenia, przeprowadzana indywidualnie dla każdego emitera, pozwala ocenić kierunek drgań dipola, a nawet orientację cząsteczki w chwili emisji promieniowania [39]. Okazuje się, że wzorce emisji mogą również dostarczyć wiele cennych informacji na temat udziału

propagujących wzbudzeń plazmonowych w procesach dystrybucji i reemisji promieniowania, zachodzących w hybrydowych nanostrukturach plazmonowych.

Przykładowa mapa czerwonej fotoluminescencji nanokryształów oddziałujących z srebrnym nanodrutem została przedstawiona na Rys. 10a. Nanostruktura została zbadana techniką BFP, rejestrując czerwoną fotoluminescencję w przestrzeni fourierowskiej. Otrzymane wzorce emisji przedstawione zostały na Rys. 10b, c i d, przy czym różnią się one miejscem wzbudzenia. Laser wzbudzający był bowiem skupiony odpowiednio: (b) w lewym-dolnym końcu nanodrutu, (c) w jego środku oraz (d) w prawym-górnym końcu.



Rys. 10. (a) Fragment mapy PL ilustrujący natężenie emisji NCs w sąsiedztwie srebrnego nanodrutu. Wzorce emisji BFP, uzyskane przy pobudzeniu promieniowaniem laserowym ( $\lambda_{exc}=980$  nm) skupionym w punktach b, c i d, zostały przedstawione w odpowiednio sekcjach (b), (c) i (d) [40].

Wzorce emisji zarejestrowane dla układu nanokryształy-nanodrut mają złożoną strukturę. Każdy wzorec składa się przede wszystkim z jednorodnego pierścienia, który przypisujemy bezpośredniej emisji światła z nanokryształów. Z uwagi na przypadkową orientację nanokryształów oraz dużą liczbę jonów w pojedynczym nanokryształu, informacje o indywidualnej orientacji dipoli ulegają uśrednieniu. Dodatkowo, widoczny jest zespół jasnych prążków, które są zorientowane prostopadle do kierunku pokrywającego się z osią symetrii nanodrutu.

Występowanie jasnych prążków dowodzi udziału polarytonów w procesie emisji światła. Nanokrystały – oprócz bezpośredniej emisji światła – część energii związanej z relaksacją jonów mogą przekazywać wprost do nanodrutu. Wyzwalają (aktywują) wówczas polarytony, które propagując na granicy metal-dielektryk unoszą część energii i częściowo ją wypromieniowują pod postacią tzw. promieniowania wyciekającego (ang. *leakage radiation*) [41]. To właśnie promieniowanie wyciekające (rejestrowane w pomiarze BFP) niesie informacje o ograniczeniach przestrzennych jakim podlegają polarytony. Ponadto, w zależności od miejsca pobudzenia układu, prążki różnią się położeniem oraz liczebnością. Wzbudzenie rozważanego układu hybrydowego w lewy-dolny koniec (sytuacja b) aktywuje polaryton propagujący w kierunku prawego-górnego końca, czemu odpowiada jeden prążek widoczny na Rys. 10b. Sytuacja jest symetryczna gdy układ zostanie pobudzony w prawy-górny koniec. Natomiast pobudzenie laserem skupionym na środku nanodrutu, prowadzi do aktywacji polarytonów propagujących w obu kierunkach, co rejestrujemy jako obustronny układ prążków, przedstawiony na Rys. 10c.

Analiza położenia jasnych prążków na mapie BFP pozwala oszacować kierunek, zwrot oraz wartość wektora falowego  $k$  propagującego polarytonu. Badania pokazały, że polarytony

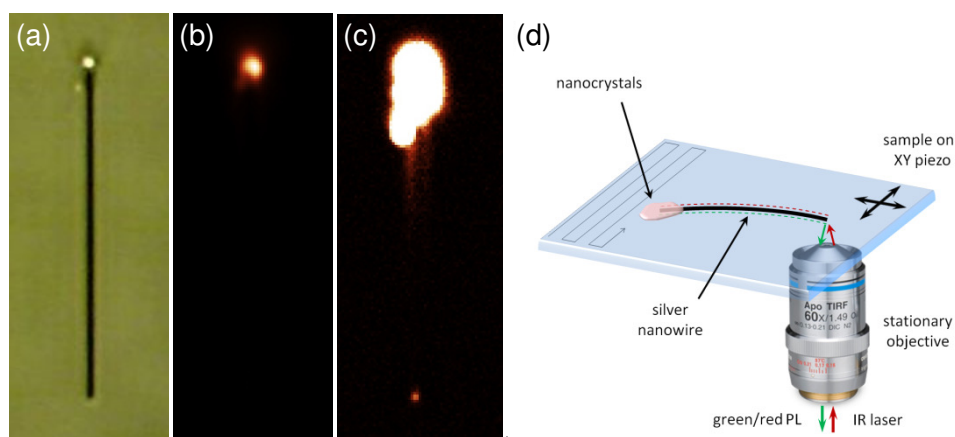
propagujące w rozważanym układzie hybrydowym nie tworzą się ściśle na granicy ośrodków metal-szkło (podłoże) czy metal-powietrze, ale są zhybrydowane, tzn. łączą (uśredniają) własności obu tych ośrodków. Przeprowadzone pomiary demonstrowują wprost, że srebrne nanodrutki pośredniczą nie tylko w procesie absorpcji energii ale mają bardzo duży udział w procesach dystrybucji i reemisji promieniowania. Natomiast stosunek sygnału zawartego w jednorodnym pierścieniu do sygnału zawartego w prążkach pozwala ustalić względny podział energii pomiędzy promienistymi kanałami deekscytacji nanokryształów.

Przedstawione wyniki badań pokazują, że srebrne nanodrutki biorą udział w procesach dystrybucji i reemisji promieniowania emitowanego pierwotnie przez sąsiadujące z nimi nanokryształy  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Analiza emisji wykonana w przestrzeni fourierowskiej pokazuje, że kierunek propagacji polarytonu zależy ściśle od miejsca pobudzenia układu. Na podstawie wyników badań oszacowane zostały wartości wektora  $k$  dla polarytonów oraz udział nanodrutów w procesach promienistej relaksacji nanokryształów.

**[B.P5] „Remote activation and detection of up-converted luminescence via surface plasmon polaritons propagating in a silver nanowire”, Nanoscale, 2018, Volume: 10, Issue: 26, Pages: 12841-12847**

Udział nanocząstek metalicznych w szeroko rozumianych procesach konwersji energii, zachodzących w nanokryształach  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , może mieć różny charakter. W optymalnych warunkach, ich obecność może prowadzić do wzrostu efektywnej absorpcji oraz do zwiększenia szybkości promienistych przejść emisyjnych. Nanodrutki mogą dodatkowo „uczulić” układ hybrydowy na stan polaryzacji promieniowania pobudzającego, a więc mogą pośredniczyć w procesie wzbudzenia. Dzięki obrazowaniu BFP pokazaliśmy natomiast, że wzbudzenia plazmonowe mogą przenosić energię związaną z relaksacją nanokryształów oraz uczestniczą w reemisji promieniowania. W ostatnim etapie badań, który stanowi podsumowanie przedstawionego cyklu prac, dzięki zdobytej wiedzy i doświadczeniu, zaprojektowaliśmy nanostrukturę, w której propagujące wzbudzenia plazmonowe umożliwiają zdalne kontrolowanie właściwości optycznych odległych nanokryształów. Nasz eksperyment angażuje pełen wachlarz omówionych już procesów fizycznych, występujących w hybrydowych nanostrukturach plazmonowych.

Kluczem do przeprowadzenia eksperymentu było przygotowanie próbki o ściśle zadanej geometrii. W odróżnieniu od dotychczas zaprezentowanych wyników gdzie rozmieszczenie nanocząstek było zwykle przypadkowe, w tym przypadku precyzyjnie zdefiniowaliśmy położenie nanokryształów względem nanodrutu. Badany układ składał się pojedynczego, srebrnego nanodrutu o długości około 18  $\mu\text{m}$ . Na koniec nanodrutu naniesiona została mała populacja NCs, widoczna na Rys. 11a. Dokonaliśmy tego dzięki opracowanej przez nas technice, wykorzystującej narzędzia używane w procedurach *in vitro* [42]. Roztwór nanokryształów został naniesiony przy pomocy specjalistycznej kapilary o średnicy 500 nm, umożliwiającej transferowanie roztworów o objętości kilku femtolitrów. Położenie kapilary było precyzyjnie kontrolowane w trzech wymiarach za pomocą przesuwu piezoelektrycznego. Całość została zainstalowana na konfokalnym mikroskopie fluorescencyjnym, umożliwiającym wizualizację oraz kontrolę procesu w czasie rzeczywistym.



Rys. 11. Obraz mikroskopowy pojedynczego nanodrutu „udekorowanego” małą populacją nanokryształów, rejestrowany w trybie obrazowania (a) transmisyjnego oraz (b) fotoluminescencyjnego. (c) Mapa PL pokazująca emisję światła z „wolnego” końca nanodrutu. (d) Konfiguracja eksperymentalna umożliwiająca obserwację polarytonów, pośredniczących w procesach pobudzenia i detekcji luminescencji [42].

W pierwszym kroku przeprowadziliśmy obrazowanie fotoluminescencyjne przygotowanej nanostruktury. Wykorzystaliśmy mikroskop konfokalny, omówiony w poprzednich paragrafach. Otrzymana mapa rozkładu natężenia luminescencji, przedstawiona na Rys. 11b, potwierdza, że nanokryształy są zlokalizowane w pobliżu górnego końca nanodrutu. Również obrazowanie mikroskopem SEM potwierdza obecność nanokryształów wyłącznie na jednym końcu nanodrutu. Zmierzyliśmy również profile zaniku luminescencji nanokryształów. Pokazują one wyraźne skrócenie stałych czasowych zaniku emisji względem wartości referencyjnych. Dowodzi to, że nanokryształy umieszczone punktowo na końcu nanodrutu bardzo efektywnie z nim oddziałują.

Następnie przeprowadziliśmy obrazowanie fotoluminescencyjne dolnego końca nanodrutu, który jest wolny od nanokryształów. Wykorzystując pełną moc lasera (20 mW) udało nam się zaobserwować luminescencję pochodzącą z tego obszaru, co ilustruje Rys. 11c. Konfiguracja eksperymentalna, która prowadzi do obserwacji luminescencji z dolnego końca nanodrutu, została przedstawiona na Rys. 11d. Promieniowanie laserowe skupione na dolnym końcu nanodrutu aktywuje polarytony, które mogą propagować w nanodrucie. Pomiary polaryzacyjne pokazując, że etap ten jest najbardziej wydajny wówczas, gdy promieniowanie laserowe jest spolaryzowane liniowo wzdłuż nanodrutu. Kiedy polarytony osiągną górny koniec nanodrutu, wchodzi w obszar oddziaływania z nanokryształami, które ulegają wzbudzeniu. Na drodze sekwencyjnej, dwustopniowej absorpcji energii, wzbudzone zostają wysokoenergetyczne stany jonów  $\text{Er}^{3+}$ . Tak wzbudzone nanokryształy mogą obniżyć energię w dwojaki sposób: na drodze relaksacji promienistej (lokalnie) bądź też mogą aktywować polarytony, które przeniosą energię w stronę dolnego końca nanodrutu. Ostatecznie osiągają one punkt wyjścia, gdzie uwalniają niesioną energię w sposób promienisty [38].

Analiza spektralna promieniowania emitowanego przez dolny koniec nanodrutu prowadzi do interesujących wniosków. Zarejestrowane widmo emisji pokazuje dwie linie z maksimum natężenia sygnału na 540 oraz 650 nm, odpowiadające własnościom luminescencyjnym jonów  $\text{Er}^{3+}$ . Dowodzi to faktu, że źródłem promieniowania, które jest dostarczane przez polarytony na drugi koniec nanodrutu, są rzeczywiście nanokryształy. Zaobserwowaliśmy również, że sygnał odpowiadający luminescencji zielonej jest w tym procesie tłumiony bardziej niż czerwonej. Przyczyniają się do tego przynajmniej dwa efekty. Z jednej strony, tłumienność nanodrutów rośnie wraz ze wzrostem energii polarytonu. Pokazują to m.in. widma ekstynkcji koloidu srebrnych nanodrutów [43]. Z drugiej strony, proces wzmocnienia luminescencji jest spektralnie selektywny. Jest on największy wówczas, gdy położenie spektralne linii emisyjnej jest przesunięte w stronę dłuższych fal względem maksimum absorpcji nanocząstki metalicznej [30][44]. Oba te procesy sprawiają, że rejestrowane widmo emisji wykazuje względnie większe natężenie luminescencji czerwonej niż zielonej.

Dodatkowych informacji dostarczyła również analiza czasowo-rozdzielcza emitowanego promieniowania. Sprawdziliśmy, że srebrne nanodruły nie wykazują emisji przy pobudzeniu promieniowaniem o czasie trwania impulsów rzędu 1  $\mu\text{s}$  oraz długości fali 980 nm. Natomiast czas propagacji polarytonów, w porównaniu do czasów życia poziomów wzbudzonych w jonach  $\text{Er}^{3+}$  można uznać za nieskończenie krótki. Profile zaniku luminescencji, zarejestrowane z dolnego końca nanodrutu, charakteryzują stałe czasowe na poziomie około 30  $\mu\text{s}$  i 110  $\mu\text{s}$ , odpowiednio dla zielonej i czerwonej emisji. Co ciekawe, wartości otrzymane bezpośrednio dla nanokryształów znajdujących się na górnym końcu nanodrutu, wynoszą odpowiednio 60  $\mu\text{s}$  oraz 130  $\mu\text{s}$ . Okazuje się, że geometria eksperymentu w sposób zasadniczy determinuje populację nanokryształów dających przyczynek do rejestrowanych profili zaniku. Kiedy są one badane bezpośrednio, oświetlająca je plamka lasera (o średnicy 400-500 nm) pobudza jednocześnie dużą liczbę nanokryształów, znajdujących się zarówno blisko jak i daleko od nanodrutu. Doświadczają wówczas różnych wartości wzmocnienia prawdopodobieństw emisji, natomiast rejestrowane profile zaniku odzwierciedlają pewną średnią wartość stałej czasowej zaniku luminescencji. Natomiast w sytuacji kiedy to polarytony pośredniczą w procesie pobudzenia nanokryształów, ich populacja jest z definicji ograniczona wyłącznie do tych zlokalizowanych bardzo blisko nanodrutu. Te nanokryształy cechuje duży wzrost prawdopodobieństwa emisji, a więc najkrótsze stałe czasowe.

Przedstawiony przez nas eksperyment, polegający na zdalnym, w pełni dwukierunkowym pośredniczeniu wzbudzeń plazmonowych w procesach wzbudzenia/emisji luminescencji, stanowi ważne osiągnięcie. Jak dotąd, wyniki zaprezentowane przez konkurencyjne grupy badawcze dowodziły wyłącznie procesów jednokierunkowych, w których pobudzenie bądź detekcja promieniowania były realizowane przez dodatkowy układ optyczny. Zaprezentowane wyniki badań dowodzą nowej funkcjonalności nanostruktur hybrydowych. Stanowią ważny krok w dziedzinie nielokalnych zjawisk optycznych, zachodzących w układach mikroskopowych, w których zdalnie kontrolowane procesy luminescencyjne, a nawet reakcje chemiczne mogą znaleźć zastosowanie np. w zintegrowanej nanosensoryce i diagnostyce biomedycznej.

#### IV.c.5. Podsumowanie

Przedstawione osiągnięcie naukowe stanowi oryginalny wkład w tematykę badawczą, dotyczącą właściwości optycznych hybrydowych nanostruktur plazmonowych. Omówione prace naukowe w sposób szczególny poruszają problematykę konwersji promieniowania w nanokryształach aktywowanych jonami ziem rzadkich, zlokalizowanych w pobliżu optycznie czynnych nanocząstek metalicznych. Wpisują się one w aktualny cykl badań prowadzonych przez inne grupy badawcze i uzupełniają je o unikalne dane pomiarowe, umożliwiające lepsze zrozumienie zachodzących w nich procesów fizycznych.

Jednym z najważniejszych osiągnięć przedstawionych w niniejszym opracowaniu jest zbadanie właściwości optycznych pojedynczego nanokryształu  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , znajdującego się w sąsiedztwie nanocząstki metalicznej. Dzięki uruchomieniu aparatury badawczej opartej o mikroskop optyczny bliskiego pola typu TENOM, zbadaliśmy wzmocniony proces konwersji energii UC, wywołany oddziaływaniem z złotym nanoostrzem. Pokazaliśmy, że konwersja promieniowania w procesie MEF może być aktywowana i precyzyjnie kontrolowana w obrębie pojedynczego nanokryształu, którego wielkość przewyższa efektywne rozmiary nanocząstki metalicznej. Pokazaliśmy ponadto, że taki układ jest dużo mniej czuły na tłumienie spowodowane zbyt małą odległością nanokryształ-ostrze, a efektywne wzbudzenie jonów  $\text{Er}^{3+}$  w objętości nanokryształu jest realizowane poprzez migrację energii między jonami  $\text{Yb}^{3+}$ . Następnie, wykorzystując różnorodność przejść emisyjnych występujących w jonach  $\text{Er}^{3+}$  pokazaliśmy, że proces wzmocnienia luminescencji może być spektralnie selektywny. Dzięki odpowiedniej optymalizacji nanocząstek złota uzyskano układ hybrydowy, w którym jedna linia emisyjna (czerwona) wykazywała wzmocnienie luminescencji podczas gdy druga (zielona) była w tym samym czasie silnie tłumiona. Była to pierwsza demonstracja tak selektywnego efektu w obrębie pojedynczego nanoemitera (nanokryształu). Jego znaczenie może okazać się kluczowe, zwłaszcza w dziedzinie zaawansowanego obrazowania biomedycznego czy też mikroskopowych badań analitycznych.

Wiele nowych informacji dostarczyły badania obejmujące układy hybrydowe, w których nanocząstki złota zastąpiono podłużnymi, srebrnymi nanodrutami. Dzięki rozwinięciu technik mikroskopowych takich jak  $\mu\text{s-FLIM}$  oraz BFP, zbadano wpływ geometrii rozciągłej nanostruktury metalicznej na efektywność wzmocnienia luminescencji. Zademonstrowaliśmy i zbadaliśmy rolę propagujących wzbudzeń plazmonowych w procesach wzbudzania oraz emisji promieniowania w ramach nanostruktury hybrydowej. Na koniec zademonstrowaliśmy, że propagujące wzbudzenia plazmonowe mogą zostać wykorzystane do dwukierunkowej, zdalnej komunikacji z małą grupą nanokryształów, naniesionych precyzyjnie na jeden koniec nanodrutu. Pokazaliśmy również, że propagujące wzbudzenia plazmonowe mogą wydajnie pośredniczyć w nielokalnych pomiarach spektroskopowych i czasowo-rozdzielczych. Ponadto, w odróżnieniu od typowych eksperymentów kontrolowanych światłem udowodniliśmy, że proces dwustopniowej, sekwencyjnej absorpcji energii w procesie ETU może być realizowany wyłącznie za pomocą polarytonów. Innymi słowy, udało nam się zrealizować eksperyment w zakresie częstości optycznych, w którym częściowo wyeliminowaliśmy foton jako jedyny nośnik energii.



Zaprezentowany dorobek naukowy, oprócz badań o charakterze podstawowym, wskazuje na potencjalne kierunki możliwych prac aplikacyjnych. Na uwagę zasługują rozwiązania dotyczące nanostruktur hybrydowych, w których występują optyczne procesy nielokalne. Pokazaliśmy, że oprócz wzmocnienia luminescencji, obserwowanego w emiterze oddziałującym z nanocząstką metaliczną, wzbudzone optycznie polarytomy umożliwiają efektywny transport energii wewnątrz nanostruktury. Co ważne, transport energii następuje poniżej występującej dla światła granicy dyfrakcyjnej. Pojedynczy, srebrny nanodrut może więc stanowić łącznik pomiędzy makroskopowym układem optycznym a pojedynczymi nanoemiterami. Dlatego też, wykorzystanie podłużnych nanocząstek metalicznych może stanowić alternatywną drogę rozwoju i miniaturyzacji układów optoelektronicznych na potrzeby np. kontroli procesów chemicznych oraz biologicznych w nanoskali.

Potencjał tkwiący w optycznych procesach nielokalnych został doceniony przez Ekspertów Narodowego Centrum Nauki. Dzięki finansowaniu otrzymanemu w ramach konkursu SONATA BIS 7, otrzymałem możliwość powołania własnej grupy badawczej oraz kontynuowania badań nad wykorzystaniem wzbudzeń plazmonowych do zdalnej kontroli właściwości optycznych nanostruktur.

David Piątkowski

#### IV.c.6. Literatura

- [1] W.E. Moerner, L. Kador, Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2535–2538. doi:10.1103/PhysRevLett.62.2535.
- [2] D.G. Zhang, X.-C. Yuan, A. Bouhelier, P. Wang, H. Ming, Excitation of surface plasmon polaritons guided mode by Rhodamine B molecules doped in a PMMA stripe, *Opt. Lett.* 35 (2010) 408–410. doi:10.1364/OL.35.000408.
- [3] Y. Fu, J. Zhang, J.R. Lakowicz, Metal-Enhanced Fluorescence of Single Green Fluorescent Protein (GFP), *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 376 (2008) 712–717. doi:10.1016/j.bbrc.2008.09.062.
- [4] H. Wei, D. Ratchford, X. (Elaine) Li, H. Xu, C.-K. Shih, Propagating Surface Plasmon Induced Photon Emission from Quantum Dots, *Nano Lett.* 9 (2009) 4168–4171. doi:10.1021/nl9023897.
- [5] W. Feng, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Ag nanowires enhanced upconversion emission of NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er nanocrystals via a direct assembly method, *Chem. Commun.* (2009) 4393–4395. doi:10.1039/B909164E.
- [6] J. Grzelak, K. Ciszak, M. Nyk, S. Mackowski, D. Piatkowski, Extending light-harvesting of poly(3-hexylthiophene) through efficient energy transfer from infra-red absorbing nanocrystals: Single nanoparticle study, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 163114. doi:10.1063/1.4900488.
- [7] B. Krajnik, N. Czechowski, K. Ciszak, D. Piatkowski, S. Mackowski, T.H.P. Brotosudarmo, H. Scheer, S. Pichler, W. Heiss, Plasmon-enhanced fluorescence in heterochlorophyllous peridinin-chlorophyll-protein photosynthetic complex, *Opt. Mater.* 34 (2012) 2076–2079. doi:10.1016/j.optmat.2012.04.015.
- [8] V. Biju, Chemical modifications and bioconjugate reactions of nanomaterials for sensing, imaging, drug delivery and therapy, *Chem. Soc. Rev.* (2013). doi:10.1039/C3CS60273G.
- [9] S. Schietinger, T. Aichele, H.-Q. Wang, T. Nann, O. Benson, Plasmon-Enhanced Upconversion in Single NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> Codoped Nanocrystals, *Nano Lett.* 10 (2010) 134–138. doi:10.1021/nl903046r.
- [10] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer, 2006.
- [11] S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, 2007th ed., Springer, 2007.
- [12] M. Olejnik, *Biokoniugacja nanostruktur metalicznych z kompleksami fotosyntetycznymi*, Rozprawa doktorska, Toruń, 2013.
- [13] A. Dasgupta, D. Singh, S. Tandon, R.P.N. Tripathi, G.V. Pavan Kumar, Remote-excitation surface-enhanced Raman scattering with counter-propagating plasmons: silver nanowire-nanoparticle system, *J. Nanophotonics*. 8 (2013) 083899–083899. doi:10.1117/1.JNP.8.083899.
- [14] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*, Springer Science & Business Media, 2002.
- [15] W. Deng, F. Xie, H.T.M.C.M. Baltar, E.M. Goldys, Metal-enhanced fluorescence in the life sciences: here, now and beyond, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 15695–15708. doi:10.1039/C3CP50206F.
- [16] W. Barnes, Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density, *J. Mod. Opt.* 45 (1998) 661–699. doi:10.1080/09500349808230614.
- [17] E.M. Purcell, Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies, *Phys. Rev.* 69 (1946) 681. doi:10.1103/PhysRev.69.674.2.
- [18] J.R. Lakowicz, Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications, *Anal. Biochem.* 298 (2001) 1–24. doi:10.1006/abio.2001.5377.
- [19] P. Bharadwaj, P. Anger, L. Novotny, Nanoplasmonic enhancement of single-molecule fluorescence, *Nanotechnology*. 18 (2007) 044017. doi:10.1088/0957-4484/18/4/044017.
- [20] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 113002. doi:10.1103/PhysRevLett.96.113002.
- [21] B.G. Wybourne, *Spectroscopic properties of rare earths*, Interscience Publishers, New York, 1965.
- [22] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, 1994.
- [23] F. Auzel, Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, *Chem. Rev.* 104 (2004) 139–174. doi:10.1021/cr020357g.
- [24] R. Scheps, Upconversion laser processes, *Prog. Quantum Electron.* 20 (1996) 271–358. doi:10.1016/0079-6727(95)00007-0.
- [25] L. Li, C. Guo, S. Jiang, D.K. Agrawal, T. Li, Green up-conversion luminescence of Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> co-doped CaLa<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> for optically temperature sensing, *RSC Adv.* 4 (2014) 6391–6396. doi:10.1039/c3ra47264g.
- [26] M. Nyk, R. Kumar, T.Y. Ohulchanskyy, E.J. Bergey, P.N. Prasad, High Contrast in Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> Doped Fluoride Nanophosphors, *Nano Lett.* 8 (2008) 3834–3838. doi:10.1021/nl802223f.
- [27] T.A. Henderson, L.D. Morries, Near-infrared photonic energy penetration: can infrared phototherapy effectively reach the human brain?, *Neuropsychiatr. Dis. Treat.* 11 (2015) 2191–2208. doi:10.2147/NDT.S78182.
- [28] D. Piątkowski, Simulation of the absorption spectrum of Nd<sup>3+</sup> activated fluoroaluminate glass, *J. Non-Cryst. Solids*. 353 (2007) 1017–1022. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.01.013.

- [29] H.P. Paudel, L. Zhong, K. Bayat, M.F. Baroughi, S. Smith, C. Lin, C. Jiang, M.T. Berry, P.S. May, Enhancement of Near-Infrared-to-Visible Upconversion Luminescence Using Engineered Plasmonic Gold Surfaces, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 19028–19036. doi:10.1021/jp206053f.
- [30] D. Piątkowski, M. Schmidt, M. Twardowska, M. Nyk, J. Aizpurua, S. Maćkowski, Spectral Selectivity of Plasmonic Interactions between Individual Up-Converting Nanocrystals and Spherical Gold Nanoparticles, *Materials*. 10 (2017) 905. doi:10.3390/ma10080905.
- [31] D. Piątkowski, S. Mackowski, Excited state absorption in glasses activated with rare earth ions: Experiment and modeling, *Opt. Mater.* 34 (2012) 2055–2060. doi:10.1016/j.optmat.2012.04.007.
- [32] L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, 2006.
- [33] *Phys. Rev. B* 62, 13174 (2000) - Interfacial shear force microscopy, (n.d.). <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.62.13174> (accessed March 23, 2018).
- [34] A. Hartschuh, Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 8178–8191. doi:10.1002/anie.200801605.
- [35] N. Mauser, D. Piątkowski, T. Mancabelli, M. Nyk, S. Mackowski, A. Hartschuh, Tip Enhancement of Upconversion Photoluminescence from Rare Earth Ion Doped Nanocrystals, *ACS Nano*. 9 (2015) 3617–3626. doi:10.1021/nn504993e.
- [36] D. Piątkowski, N. Hartmann, T. Macabelli, M. Nyk, S. Mackowski, A. Hartschuh, Silver nanowires as receiving-radiating nanoantennas in plasmon-enhanced up-conversion processes, *Nanoscale*. 7 (2015) 1479–1484. doi:10.1039/C4NR05209A.
- [37] A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, A.A. Maradudin, Nano-optics of surface plasmon polaritons, *Phys. Rep.* 408 (2005) 131–314. doi:10.1016/j.physrep.2004.11.001.
- [38] N. Hartmann, G. Piredda, J. Berthelot, G. Colas des Francs, A. Bouhelier, A. Hartschuh, Launching Propagating Surface Plasmon Polaritons by a Single Carbon Nanotube Dipolar Emitter, *Nano Lett.* 12 (2012) 177–181. doi:10.1021/nl203270b.
- [39] M.A. Lieb, J.M. Zavislan, L. Novotny, Single-molecule orientations determined by direct emission pattern imaging, *J. Opt. Soc. Am. B*. 21 (2004) 1210–1215. doi:10.1364/JOSAB.21.001210.
- [40] N. Hartmann, D. Piątkowski, R. Ciesielski, S. Mackowski, A. Hartschuh, Radiation Channels Close to a Plasmonic Nanowire Visualized by Back Focal Plane Imaging, *ACS Nano*. 7 (2013) 10257–10262. doi:10.1021/nn404611q.
- [41] I. Gryczynski, J. Malicka, Z. Gryczynski, J.R. Lakowicz, Surface Plasmon-Coupled Emission with Gold Films, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 12568–12574. doi:10.1021/jp040221h.
- [42] A. Prymaczek, M. Cwierzona, J. Grzelak, D. Kowalska, M. Nyk, S. Mackowski, D. Piątkowski, Remote activation and detection of up-converted luminescence via surface plasmon polaritons propagating in a silver nanowire, *Nanoscale*. 10 (2018) 12841–12847. doi:10.1039/C8NR04517H.
- [43] D. Kowalska, B. Krajnik, M. Olejnik, M. Twardowska, N. Czechowski, E. Hofmann, S. Mackowski, Metal-Enhanced Fluorescence of Chlorophylls in Light-Harvesting Complexes Coupled to Silver Nanowires, *Sci. World J.* (2013). doi:10.1155/2013/670412.
- [44] P. Bharadwaj, L. Novotny, Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement, *Opt. Express*. 15 (2007) 14266. doi:10.1364/OE.15.014266.

## V. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych (artystycznych).

Zakres mojej działalności naukowej, prowadzonej po obronie doktoratu, dotyczył przede wszystkim szeroko rozumianej charakteryzacji optycznie czynnych nanoukładów hybrydowych. Nadrzędnym tematem moich badań było projektowanie i opisanie nanostruktur o nowej funkcjonalności, które mogą przełożyć się na zastosowania praktyczne. Dobrym przykładem jest mój znaczący udział w badaniach podstawowych nad hybrydowymi nanoukładami biologicznymi, których dalekosiężnym celem było zwiększenie wydajności procesu fotosyntezy [u1][u2][u3]. Byłem również zaangażowany w prace nad układami fotowoltaicznymi. Ich celem była modyfikacja i optymalizacja właściwości spektroskopowych polimerów przewodzących, służących do wytwarzania nowoczesnych złączy półprzewodnikowych na potrzeby zastosowań fotowoltaicznych. W zaproponowanym przez nas układzie hybrydowym, polimer został aktywowany nanokryształami wykazującymi *up*-konwersję. Dzięki temu stał się on czuły na promieniowanie podczerwone, które unosi dużą część, nie do końca spożytkowanej energii słonecznej [u4]. Równolegle brałem udział w licznych projektach badawczych prowadzących do rozwoju przeróżnych nanomateriałów, głównie o znaczeniu biomedycznym [u5][u6] oraz optoelektronicznym [u7][u8]. Od 2 lat prowadzę również badania nad poszerzeniem funkcjonalności nanostruktur hybrydowych o własności jakie dają nanostruktury grafenowe. Równolegle starałem się rozwijać pótemipryczne metody obliczeniowe. Dotyczyły one modelowania struktury energetycznej oraz widm absorpcyjno-emisyjnych układów aktywowanych jonami ziem rzadkich [u9]. Wyniki moich obliczeń zostały wykorzystane do opisu złożonych procesów absorpcji i emisji promieniowania, zachodzących np. w objętościowych materiałach scyntylacyjnych [u10], anty-Stokesowskich materiałach optoelektronicznych [u11] i telekomunikacyjnych wzmacniaczach sygnału [u12].

## Literatura uzupełniająca

- [u1] Ł. Bujak, N. Czechowski, D. Piatkowski, R. Litvin, S. Mackowski, T.H.P. Brotsudarmo, R.J. Cogdell, S. Pichler, W. Heiss, Fluorescence enhancement of light-harvesting complex 2 from purple bacteria coupled to spherical gold nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 173701. doi:10.1063/1.3648113.
- [u2] N. Czechowski, P. Nyga, M.K. Schmidt, T.H.P. Brotsudarmo, H. Scheer, D. Piatkowski, S. Mackowski, Absorption Enhancement in Peridinin–Chlorophyll–Protein Light-Harvesting Complexes Coupled to Semicontinuous Silver Film, *Plasmonics*. 7 (2012) 115–121. doi:10.1007/s11468-011-9283-7.
- [u3] Ł. Bujak, M. Olejnik, T.H.P. Brotsudarmo, M.K. Schmidt, N. Czechowski, D. Piatkowski, J. Aizpurua, R.J. Cogdell, W. Heiss, S. Mackowski, Polarization control of metal-enhanced fluorescence in hybrid assemblies of photosynthetic complexes and gold nanorods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9015–9022. doi:10.1039/C3CP54364A.
- [u4] J. Grzelak, K. Cizak, M. Nyk, S. Mackowski, D. Piatkowski, Extending light-harvesting of poly(3-hexylthiophene) through efficient energy transfer from infra-red absorbing nanocrystals: Single nanoparticle study, *Applied Physics Letters*. 105 (2014) 163114. doi:10.1063/1.4900488.
- [u5] I. Kamińska, K. Fronc, B. Sikora, M. Mouawad, A. Siemiarczuk, M. Szewczyk, K. Sobczak, T. Wojciechowski, W. Zaleszczyk, R. Minikayev, W. Paszkowicz, P. Stępień, P. Dziawa, K. Cizak, D. Piatkowski, S. Maćkowski, M. Kaliszewski, M. Włodarski, J. Młyńczak, K. Kopczyński, M. Łapiński, D. Elbaum, Upconverting/magnetic: Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:(Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) nanoparticles for biological applications: effect of Zn<sup>2+</sup> doping, *RSC Adv.* 5 (2015) 78361–78373. doi:10.1039/C5RA11888C.
- [u6] D. Wawrzynczyk, D. Piatkowski, S. Mackowski, M. Samoc, M. Nyk, Microwave-assisted synthesis and single particle spectroscopy of infrared down- and visible up-conversion in Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> co-doped fluoride nanowires, *J. Mater. Chem. C*. 3 (2015) 5332–5338. doi:10.1039/C5TC00468C.

- [u7] H. Labiadh, T.B. Chaabane, D. Piatkowski, S. Mackowski, J. Lalevée, J. Ghanbaja, F. Aldeek, R. Schneider, Aqueous route to color-tunable Mn-doped ZnS quantum dots, *Materials Chemistry and Physics*. 140 (2013) 674–682. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.04.023.
- [u8] A. Schejñ, L. Balan, D. Piatkowski, S. Mackowski, J. Lulek, R. Schneider, From visible to white-light emission by siloxane-capped ZnO quantum dots upon interaction with thiols, *Optical Materials*. 34 (2012) 1357–1361. doi:10.1016/j.optmat.2012.02.030.
- [u9] D. Piatkowski, S. Mackowski, Excited state absorption in glasses activated with rare earth ions: Experiment and modeling, *Optical Materials*. 34 (2012) 2055–2060. doi:10.1016/j.optmat.2012.04.007.
- [u10] A.J. Wojtowicz, S. Janus, D. Piatkowski, Fast and efficient VUV/UV emissions from (Ba,Lu)F<sub>2</sub>:Er crystals, *Journal of Luminescence*. 129 (2009) 1594–1597. doi:10.1016/j.jlumin.2009.01.020.
- [u11] P. Stremplewski, C. Koepke, D. Piatkowski, Verification of upconversion in ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> glass under photon-avalanche-type excitation at 980 nm, *Appl. Phys. B*. 107 (2012) 171–176. doi:10.1007/s00340-011-4846-z.
- [u12] P. Stremplewski, C. Koepke, D. Piatkowski, M. Rozanski, Nonmonotonic saturation characteristic and excited state absorption in long optical fiber, *Appl. Phys. B*. 103 (2011) 123–128. doi:10.1007/s00340-010-4198-0.