

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIA TEADUSKOND
Füüsika Instituut

Aadam Kaivo
NANOOSAKESTE PLASMONLÕKSUSTAMINE

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Juhendaja: Siim Pikker

Tartu 2013

SISUKORD

1. Sissejuhatus.....	3
2. Teoreetiline taust.....	4
2.1 Ülevaade optilistest lõksudest.....	4
2.2 Optilistel lähiväljadel põhinevad lõksud.....	5
2.3 Dielektrilisele osakesele mõjuv elektromagnetiline jõud lähiväljas.....	5
3. Plasmonlõksu disain ja numbriline simuleerimine.....	9
3.1 Plasmonlõksu disain.....	9
3.2 Plasmonlõksu optimaalsete mõõtmete leidmine simulatsiooni abil.....	10
3.2.1 660 nm laseri jaoks arvutatud plasmonlõksu mõõdud.....	14
3.2.2 808 nm laseri jaoks arvutatud plasmonlõksu mõõdud.....	15
4. Eksperimentaalne osa.....	16
4.1 Katseseadme ehitus.....	16
4.2 Kullast nanosilindrite valmistamine.....	17
4.3 Lahuse hoidmine alusel.....	20
4.4 Sobiva polüstüreenkuulide kontsentratsiooni leidmine.....	21
4.5 Katse.....	21
5. Tulemused ja järeldused.....	23
Kokkuvõte.....	24
Tänuõnad.....	25
Summary.....	26
Kasutatud kirjandus.....	27

1. SISSEJUHATUS

Tänapäeva teaduslikud uuringud ja avastused toimuvad suurel määral mikromaailmas. Väga oluline tööriist mikro- ja nanoskaalal objektidega töötamisel on optiline lõks*. Optilise lõksu realiseerimiseks on aga vajalik suhteliselt keeruline aparatuur ja küllaltki võimas laser. Samuti on osakeste lõksustamise täpsus piiratud rakendatava valguse difraktsioonipiiriga. Alternatiiviks on lähiväljadel põhinev osakestega manipuleerimine. Lähiväljade tekitamiseks kasutatakse täieliku sisepeegeldumise efekti ning laseritega ergastatud lokaliseeritud või pinnal levivaid plasmonlaineid, mis kujutavad endast valguse poolt ergastatud metalli juhtivuselektronide kollektiivseid võnkumisi. Plasmonlõksude tööks vajalikud laserite võimsused on väiksemad. Samuti võimaldavad need manipuleeritavate objektide ruumilist lokaliseeritust allpool difraktsioonilimiiti ja on suhteliselt lihtsasti valmistatavad. Üheks plasmonite tekitamise viisiks on metalli pinnal olevate metallstruktuuride ergastamine laseriga.

Käesoleva töö eesmärgiks on uurida kulla pinnal asuvate kuldsilindrite valmistamist ja sobivust plasmonlõksustamiseks etteantud laseri lainepikkusel. Selgitada numbrilise meetodiga välja kulla pinnal olevate kuldsilindrite mõõdud, mille puhul silindrid sobiksid kõige paremini plasmonlõksustamiseks. Praktilise osa eesmärgiks on valmistada mõõtudele vastavad plasmonalused ning testida fluorestseeruva värviga immutatud dielektriliste polüstireenkuulide sobivust lõksustamise jälgimiseks.

Numbrilised simulatsioonid viidi läbi tarkvarapaketi Comsol Multiphysics 4.3a. Simulatsioonide käigus leiti sobivad kuldsilindrikestes mõõdud FI Laserspektroskoopia laboris olemasolevate 660 nm ja 808 nm lainepikkusega laserite jaoks.

Praktilises osas kirjeldatakse kuidas valmistati plasmonalused ja kuidas leiti fluorestseeruvate polüstireenkuulide jälgimiseks nende sobiv kontsentratsioon ning alusel hoidmise meetod.

* Ingliskeelses kirjanduses kasutatakse optiliste ja plasmonlõksude kohta sõnasid *trap* ja *tweezers*, mida eesti keelde võiks veel tõlkida vastavalt *püümis* ja *näpitsad või pintsetid*. Selguse huvides on antud töös kasutatud vaid sõnasid *lõks* ja *lõksustama*.

2. TEOREETILINE TAUST

2.1 ÜLEVAADE OPTILISTEST LÕKSUDEST

Optiliste lõksudega saab osakesi kinni hoida, liigutada ja mõõta neile mõjuvaid jõudusid. Neid kasutatakse laialdaselt üksikmolekulide jõuspektroskoopias [1] ja osakeste passiivseks sorteerimiseks [2]. Samuti leiavad nad tihti kasutust bioloogias, kuna infrapuna piirkonnas töötav optiline lõks võimaldab uurida ja manipuleerida elavaid rakke, elavaid baktereid, viiruseid ja biomolekule neid kahjustamata [3-5]. Kõige lihtsam optiline lõks koosneb tugevalt fokuseeritud laserkiirest, mille fookusesse tõmbuvad dielektrilised osakesed elektrivälja gradiendi poolt indutseeritud jõu mõjul [6].

Esimesena realiseeris optilise lõksu 1969. aastal Bell Labs'is Arthur Ashkin. Tema esialgses katses kasutati ühte TEM₀₀ Gaussi jaotusega fokuseeritud laserkiirt, mis tõmbas vees olevad paari mikromeetri suurused läbipaistvad latekskuulid radiaalselt kiire keskele. Kahjuks ei püsinud osakesed hajumisjõu tõttu fookuses laserkiire pikisuunas. Järgnevas katses kasutas ta kahte üksteisele vastassuunas kiirgavat laserit ja saavutas nii osakeste stabiilsuse ka piki kiirt [7]. 1986. aastal saavutas Ashkini uurimisgrupp osakeste täieliku püüdmise ühe fokuseeritud laserkiirega. Selleks peab valguse gradientjõud ületama hajumisjõudu [6]. Gradientjõud kisub osakesi suurema väljatugevuse (kiire keskosa ja fookuse) poole. Hajumisjõud mõjub piki kiirt valguse levimise suunas ja lükkab osakesi fookusest eemale. Kui kiir fokuseerida aga suure apertuurarvuga objektiiviga, on ka fookuse lähedal olev väljagradient piki kiirt piisavalt suur, et ületada hajumisjõud. Kiire fookusesse tekib osakestele potentsiaaliauk.

Kuna optiline manipuleerimine on mitteinvasiivne meetod, võimaldab ta mikro- ja nanoskaalal osakeste püüdmist, liigutamist ja jõudude mõõtmist osakesi endid ja keskkonda kahjustamata. Eelnimetatud põhjustel on osakeste manipuleerimist elektromagnetlainete abil tänaseni palju arendatud ning uurimused paremate optiliste lõksude suunal jätkuvad.

Siiski pole optilised lõksud puudusteta. Üks olulisemaid puudusi tuleneb valguse enda fundamentaalsest omadusest, lainepikkusest. Nimelt on fookuses tekkiva potentsiaaliaugu mõõtmed piiratud difraktsioonilimiidiga [8], mis tähendab, et osakesi pole võimalik hoida ruumis täpsemini kui pool kasutatava valguse lainepikkusest. Lisaks on gradientjõud võrdeline kiire intensiivsusega ja püütava osakese diameetri kuubiga (sfääri puhul) [9]. Seega vajalike jõudude saavutamiseks võib aparatuur ülemäära kalliks ja keeruliseks osutuda. Seda eriti väiksemate osakeste puhul, kuna ruumala vähenedes väheneb gradientjõud astmeliselt ja domineerima hakkab soojusliikumine. Kui aga ressursid pole takistuseks, peab tahes tahtmata arvestama sellega, et kiir fokuseeritakse otse uuritavale objektile ja võib seal suurest energiatihedusest tingituna kahjustusi tekitada [3]. See on

eriti oluline mikrobioloogias, kus organismide ehituskivid (rakud, organellid, DNA, valgud jne.) on temperatuuritundlikud.

2.2 OPTILISTEL LÄHIVÄLJADEL PÕHINEVAD LÖKSUD

Eelnimetatud takistustest üle saamiseks on üheks alternatiiviks kasutada lähiväljasid. Neid on võimalik kontseptsioneerida valguse difraktsioonilimiidist väiksemasse ruumi ja seega saavutada väiksem lõks [10-12]. Lisaks on võimalik lähiväljadel põhinevaid lõksusid integreerida kiiplaboritele [13,14] ning nende valmistamine on suhteliselt lihtne ja odav.

Esimesena pakkusid plasmonlainetel põhineva lähivälja lõksu idee välja ja tõestasid selle teoreetilist võimalikkust Novotny *et al.* [15]. Plasmonlained on juhtivuselektronide kollektiivsed võnkumised aatomite tuumade suhtes. Plasmonlõksu puhul ergastatakse metallist nanostruktuure elektronide võnkumisega resonantsis oleva valgusega. Elektronide kollektiivsest resonantsist võnkumisest tekivad struktuuride ümber tugevad lähiväljad, mis tõmbavad püütavaid osakesi elektrivälja tugevuse gradiendi mõjul nanostruktuuride poole. Esimese plasmonitel põhineva lõksu realiseeris Righini *et al.* kasutades selleks klaasalusel mikromeetri suurusjärgus kullast kettaid. Kettaid ergastati sobiva nurga all altpoolt läbi klaasi (Kretschmann'i konfiguratsiooni kasutades [16]) ning neile püüti vesilahuses olevaid ketastega sarnase läbimõõduga polüstüreenkuule [17,18].

Resonantsitingimuse korral metallist nanostruktuuride neeldumisristlõige suureneb ja seega eraldub neil ka oluline kogus soojust. Soojusest tulenevad nähtused ümbritsevas keskkonnas (konvektsioon, termoforees) võivad osakeste kohale voolamisele ja agregaatide moodustamisele kaasa aidata [19,22], kuid üksiku osakese püüdmisel on nad segavad faktorid [21,22] ning nõrgendavad püüdmise tõhusust. Wang ja Crozier näitasid oma töös [22], et osakesi on võimalik püüda kullast nanosilindritega ning samal ajal vältida lahuse liigsest kuumenemisest tekkivaid jõudusid, mis püüdmisele vastu töötavad. Selleks valmistati silindrid kullast ja vasest koosneval komposiitalusel, mis erinevalt klaasalusest tekkiva soojuse kiiresti hajutab. Samuti toimub ergastamine pealtpoolt, mis tähendab, et nii ergastus kui ka vaatlus toimub sel juhul läbi sama objektiivi ning eksperimendiks vajalik aparatuur on lihtsam.

2.3 DIELEKTRILISELE OSAKESELE MÕJUV ELEKTROMAGNETILINE JÕUD LÄHIVÄLJAS

Kvalitatiivselt võib ruumiliselt mittehomoogeenselt elektriväljast tingitud jõudu dielektrilisele osakesele mõista järgnevalt. Dipoolid püüavad orienteerida end alati elektrivälja suunas. Kui esineb väljatugevuse ruumiline ebahühtlus, mõjub dipoolile ka väljatugevuse suurenemise s.t. välja

gradiendi suunaline jõud. Dielektrilisi osakesi võib aga käsitleda dipoolide kogumina. Ajas muutuva välja puhul tuleb gradientjõu leidmiseks väljatugevus üle aja keskmistada.

Tavalises optilises lõksus, mille puhul laserkiir fokuseeritakse võimalikult väikesesse ruumipunkti, peab osakese täielikuks paigalhoidmiseks valguse gradientjõud olema suurem kui Browni liikumise jõud, konvektsioon ja hajumisjõud [6]. Plasmonlõksu puhul võib hajumisjõu arvestamata jätta. Esiteks on elektronide võnkumisest tingitud lähiväljade summaarne kiirgusrõhk nullilähedane ja teiseks on ergastav kiirgus võrreldes lähiväljadega väga nõrk [15]. Lisaks sellele on käesolevas töös ergastava kiirguse rõhk aluse poole, kus osakesi püütakse.

Rayleigh režiimis, kus osakese mõõtmed võrreldes lähiväljaga on tühised, kehtib gradientjõu kohta järgnev seos [22,23]:

$$\langle \vec{F}_{grad} \rangle \approx \pi \epsilon_e r^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_e}{\epsilon_p + 2\epsilon_e} \nabla |\vec{E}|^2 \approx \alpha/2 \nabla |\vec{E}|^2 \quad (1)$$

kus ϵ_p ja ϵ_e on vastavalt osakese ja keskkonna dielektrilised konstandid, r osakese raadius ning α osakese polariseeritavus.

Stabiilse lõksu saavutamiseks peab tekkiva potentsiaaliaugu sügavus olema suurem soojusliikumise energiast $k_B T$. Sügavus on leitav võttes joonintegraali valemist (1) ja eeldades, et lõpmatuses läheneb väljatugevus nullile [22]:

$$U_{püümis} = \pi \epsilon_e r^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_e}{\epsilon_p + 2\epsilon_e} |E_{pind}|^2 \quad (2)$$

E_{pind} tähistab elektrivälja tugevust struktuuri pinnal. Siit on näha, et mida tugevam väli suudetakse nanostruktuuri pinnal tekitada, seda sügavam on tekkinud potentsiaaliauk.

Antud töös käsitletakse osakestena aga lõplike mõõtmetega polüstüreenkuule. Eelnev arutelu kehtib siiski vaid punktina käsitletava dipooli kohta. Kui osakeste mõõtmed suurenevad, võetakse neid kui dipoolide kogumeid. Kuna osakese polariseeritavus on proportsionaalne tema ruumalaga, võib defineerida polariseeritavuse tiheduse ρ_α ja väljendada osakesele mõjuvat jõudu ruumintegraalina [9]:

$$\langle \vec{F}_{grad} \rangle = \rho_\alpha \int_V \nabla |\vec{E}|^2 dV = \frac{3\epsilon_e}{4} \frac{\epsilon_p - \epsilon_e}{\epsilon_p + 2\epsilon_e} \int_V \nabla |\vec{E}|^2 dV \quad (3)$$

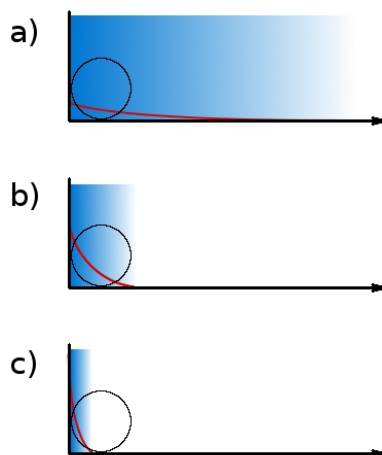
kus V tähistab püütava osakese ruumala. Ja sarnaselt valemile 2 tuleb lõpliku osakese suuruse

puhul lõksustamise potentsiaaliks:

$$U_{püüinis} = \frac{3 \epsilon_e}{4} \frac{\epsilon_p - \epsilon_e}{\epsilon_p + 2 \epsilon_e} \int_{V_{pind}} |\vec{E}|^2 dV \quad (4)$$

Siin tähistab V_{pind} osakese ruumala siis, kui ta asub lõksustava struktuuri pinnal.

Gradientjõu leidmiseks peame valemis 3 integreerima elektrivälja gradiendi üle kogu püütava osakese ruumala. Eeldades, et väljatugevus lõksu pinnal on alati sama, käsitletakse kolme võimalikku välja jaotumise juhtu.



Joonis 1. Väljagradiendi (punane kõverjoon) sõltuvus olenevalt lähivälja ulatusest. Väljatugevus struktuuri pinnal on kõikidel juhtudel sama [22].

Esimesel juhul väheneb väljatugevus üle suhteliselt pika vahemaa ning seega on välja gradient väike (Joonis 1a). Teisel juhul on välja mõõtmed osakesega samas suurusjärgus (Joonis 1b). Kolmandal juhul (Joonis 1c) ulatub lähiväli vaid osaliselt osakese sisse. Esimesel juhul on gradientjõud nõrk, kuna välja gradient on väike. Viimasel juhul on gradient küll suur aga ulatub vaid väikesesse ossa osakesest, mistõttu jõud on samuti nõrk. Väljagradiendist tekitatud jõud on suurim, kui osakese ja lähivälja mõõtmed on lähedased [22]. Käesolevas töös on osakesteks võetud 100 nm läbimõõduga polüstüreenkuulikesed ning lõksustamise lähiväljad on optimeeritud nende suurusele.

Comsol tarkvarapakettis on jõudude arvutamiseks otstarbekas kasutada Maxwelli pingetensorit (ingl k *Maxwell stress tensor*) kuna see võtab arvesse dielektrilist ja magnetilist läbitavust ning integreerimine toimub üle pinna. See kiirendab arvutusi võrreldes üle ruumala arvutamisega. Maxwelli pingetensori abil on võimalik arvutada jõud suvalise pinna poolt suletud osakesele. Vastavalt impulsi jäävuse seadusele kehtib [24]:

$$\frac{d}{dt}(\vec{G}_m + \vec{G}_{em}) = \int_V \nabla \cdot \mathbf{T} dV \quad (5)$$

kus \vec{G}_m ja \vec{G}_{em} on vastavalt kogu mehaaniline ja elektromagnetiline impulss osakese sees, V vaadeldava osakese ruumala ja \mathbf{T} Maxwelli pingetensor, mis on antud järgnevalt:

$$T_{ij} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}_i \vec{E}_j + \mu_0 \mu \vec{H}_i \vec{H}_j - \frac{1}{2}(\epsilon_0 \epsilon E^2 + \mu_0 \mu H^2) \delta_{ij} \quad (6)$$

kus δ_{ij} on Kronecker'i delta ning ϵ ja μ ümbritseva keskkonna dielektriline ja magnetiline läbitavus [25].

Vastavalt Gaussi divergentsi teoreemile võime kirjutada:

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{T} dV = \int_S \mathbf{T} \cdot \vec{n} dS \quad (7)$$

kus S on vaadeldava osakese pind ja \vec{n} väljapoole suunatud pinnanormaal.

Ajaliselt keskmistatud tulemuse korral on $d\vec{G}_m/dt$ null ja summaarne mehaanilise jõu avaldis lihtsustub järgnevalt [11]:

$$\vec{F} = \left\langle \frac{d\vec{G}_{em}}{dt} \right\rangle = \int_S \langle \mathbf{T} \cdot \vec{n} \rangle dS \quad (8)$$

kus $\langle \dots \rangle$ näitab keskmistamist ajas.

3. PLASMONLÕKSU DISAIN JA NUMBRILINE SIMULEERIMINE

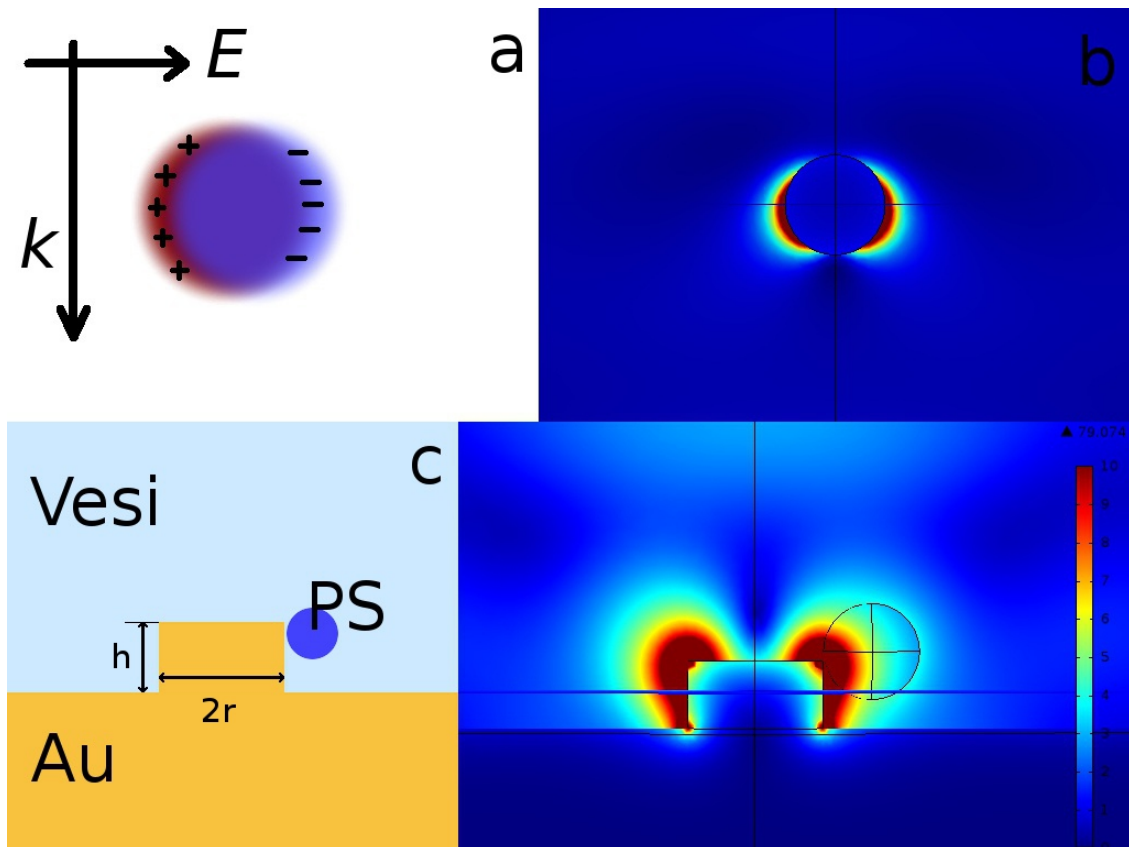
3.1 PLASMONLÕKSU DISAIN

Planeeritud katse on inspireeritud K. Wangi ja K. B. Crozier'i tööst, kus tõestati alusel paiknevate silindriliste plasmonlõksude võimalikkust 974 nm lainepikkusega ergastamisel [22]. Käesolevas töös püütakse seda ideed laiendada ja luua sarnaseid plasmonlõkse suvalisele ergastuslainepikkusele. Siinses töös on nendeks FI Laserspektroskoopia laboris olemasolevatele 660 nm ja 808 nm laserite lainepikkused.

Et mõista käesolevas töös kasutatava nanostruktuuri tööpõhimõtet käsitleme kõigepealt vabalt lahuses hõljuvaid kullast sfääre (Joonis 2a), millele langeb elektromagnetlaineline. Analüütilise lahendi sellele probleemile leidis Gustav Mie, püüdes seletada kulla kolloidlahuse neeldumis- ja hajumiseripärasid [26]. Tema lahendi kohaselt suureneb resonantsi lainepikkus osakese suurenemisega. Võime antud sfääre käsitleda resonaatorina, mille omasagedus sõltub muuhulgas ka osakese suurusest.

Valguse langemisel kullasfäärile nihkub elektrivälja mõjul juhtivuselektronide pilv positiivsete tuumade suhtes. Laengute ümberpaigutamisest tingitud elektriväljad püüavad algseisundit taastada. Sobival lainepikkusel hakkab elektronide pilv resonantselt võnkuma ja tekkivad väljad suurenevad järsult (Joonis 2b).

Käesolevas töös kasutame sfääri asemel silindrit, mis asetseb siledal alusel (Joonis 2c). Analüütilist lahendit sellise geomeetria puhul ei ole leitud. Et hinnata resonantsitingimusi, rakendame numbrilist meetodit, mis võtab arvesse kulla ja ümbritseva keskkonna omadusi, silindri kuju ning samuti vahetut asetsemist kuldalusel (Joonis 2d).



Joonis 2. a) sfääri elektronpilve nihkumine välja mõjul; b) simuleeritud väljatugevuse jaotus kuldsfääril vesilahuses resonantsisagedusel; c) katseseadme põhimõtteline skeem d) kuldsilindri ($r = 70\text{nm}$, $h = 70\text{nm}$) tekitatud lähiväli koos püütava polüstireenkuuliga 660 nm lainepikkusega ergastamisel

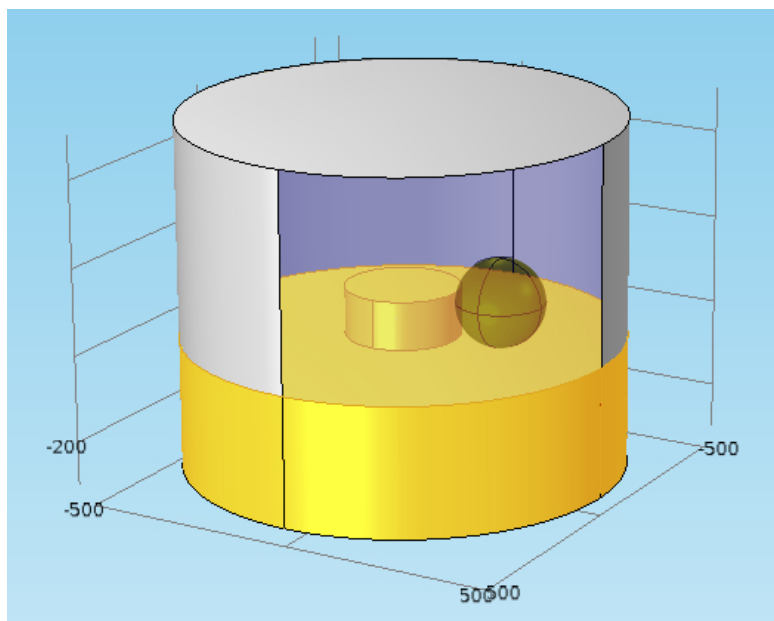
3.2 PLASMONLÖKSU OPTIMAALSETE MÕÕTMETE LEIDMINE SIMULATSIOONI ABIL

Simulatsioonid viidi läbi tarkvaraga Comsol Multiphysics 4.3a. Esialgsed ligikaudsed arvutused tehti autori personaalarvutil (Core2Duo T7300 2 Ghz, 4Gb RAM). Täpsemate tulemuste saamiseks kasutati Tartu Ülikooli teadusarvutuse keskuse abi (2xIntel Xeon Quad-core L5420 2.5Ghz, 32Gb RAM). Comsol kasutab lahendite leidmiseks lõplike elementide meetodit, mis sobib töös kasutatud metallstruktuuride ümara geomeetriaga [27]. Antud töös otsiti sobivaid nanosilindrite parameetreid Füüsika Instituudi laserspektroskoopia labori 660 ja 808 nm lainepikkusega laserite jaoks. Simuleerimine Comsol'is hõlmas allpool kirjeldatud etappe.

Alustuseks valiti vajalik elektromagnetlainete moodul ja kuna arvutada oli vaja ajas keskmistatud väärtusi, siis vastavalt sellele kasutati sagedusesitust (*frequency domain*).

Järgnevalt loodi plasmonlõksu geomeetiline mudel. Lisaks sellele kuulub geomeetrilise mudeli

hulka ka arvutusdomeeni piirav pind ning püütav osake. Joonisel 3 on kollasega märgitud kullast alus ja selle peal asuv silinder. Nende kohal olev ruum on täidetud alust katva lahusega (käesolevas töös vesi). Poolläbipaistev sfäär on püütav polüstüreenkuulike. Kogu ala ümbritsev silinder on arvutusdomeeni piirav pind, mis on vajalik arvutushulga piiramiseks. Ühtlasi neelab see kõik sellele langeva kiirguse ning loob olukorra justkui asuks silinder lõpmata suurel pinnal (*Scattering Boundary Condition*). Tegelikult on silindreid alusel mitu, kuid nende suure vahemaa tõttu ei mõjuta nad üksteist, mistõttu võib neid arvutustes üksikuna käsitleda.



Joonis 3. Kuldahusel asuv kullast silinder, mille külge plasmonlähivälja tekitamisel laseriga jääb polüstüreenkuulike.

Geomeetrilise mudeli valmimisele järgneb materjalide kirjeldamine. Üldiselt kirjeldab aine ja elektromagnetkiirguse vastasmõju aine dielektriline läbitavus ϵ ning magnetiline läbitavus μ . Kuna siin on tegemist mittemagnetiliste materjalidega, siis kõigi materjalide magnetiline läbitavus μ loetakse võrdseks ühega [28]. Dielektriline konstant hakkab sõltuma metalli osakese (silindri) suurusel alles siis, kui tema mõõtmed jäävad alla 10nm [29,30]. Käesolevas töös on kõik mõõdud üle 10nm ja seega struktuuride suurus dielektrilist konstanti ei mõjuta. Comsol'is on võimalik kirjeldada kompleksset dielektrilist funktsiooni:

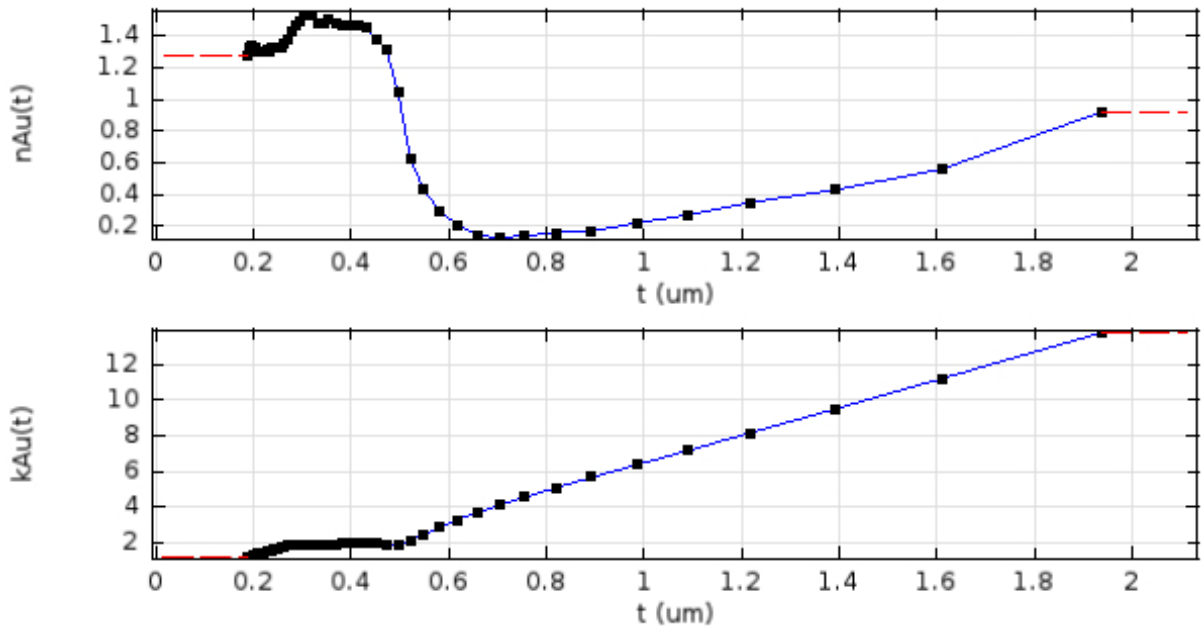
$$\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \quad (9)$$

Võttes arvesse, et

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{ja} \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad , \quad (10)$$

kus n ja k on vastavalt murdumisnäitaja ja neeldumistegur [28], saame kirjeldada kõigi simulatsioonis kirjeldatud objektide elektromagnetilisi omadusi.

Vastavad kulda iseloomustavad parameetrid on võetud allikast [31] ja et oleks võimalik simuleerida suvalist lainepikkust, on nendele andmetele interpoleeritud kõver, nagu näidatud joonisel 4.



Joonis 4. Kulla murdumisnäitaja ja neeldumistegur. Mustad kastid on andmepunktid ja sinine joon on interpolatsioon.

Samamoodi on võetud ja interpoleeritud vastavad andmed vee kohta [32]. Polüstüreeni neeldumistegur antud lainepikkuste piirkonnas on kaduvväike [33], niisiis lihtsustuvad valemid 9 ja 10: $\varepsilon = n^2$ ja allikast [34] saame:

$$\varepsilon_{PS} = n_{PS}^2 = 2.61 - 6.14 \times 10^{-2} \lambda^2 - 1.31 \times 10^{-1} \lambda^{-2} + 6.87 \times 10^{-2} \lambda^{-4} - 1.30 \times 10^{-2} \lambda^{-6} + 9.06 \times 10^{-4} \lambda^{-8} \quad (11)$$

Enne arvutamist on vajalik lõplike elementide meetodi arvutusvõre parameetrite määramine. Lõplike elementide meetodi võre optimaalse tiheduse leidmisel lähtuti põhimõttest, mille kohaselt tihedam võre annab täpsema tulemuse ja vajalik on vähemalt 5 võrepunkti lainepikkuse kohta [35]. Seejuures on Comsol'i's võimalik huvipakkuvamaid ruumiosi mudelist katta tihedamalt saavutamaks

täpsemaid arvutustulemusi. Piiravaks teguriks on siinkohal arvutusvõimsus. Antud simulatsioonis on suurimaks elementide suuruseks 100 nm ja nanosilindri ning tema lähiümbruse võre on kõikjal väiksem kui 10 nm.

Kahe erineva lainepikkuse (660 ja 808 nm) puhul simuleeriti kõiki võimalikke silindri kõrguse ja raadiuse väärtuseid vahemikus vastavalt 30 – 200 nm ja 20 – 120 nm. Sammuks võeti 10 nm, kuna silindrite valmistamisel on suurema täpsuse saavutamine väga keerukas. Tulemuste hulgast valiti sobiv suurus välja nii, et saavutada suurim väljatugevus silindri pinnal. Samas jälgiti, et väli ulatuks piisavalt kaugele katmaks võimalikult suurt osa püütava osakese ruumalast.

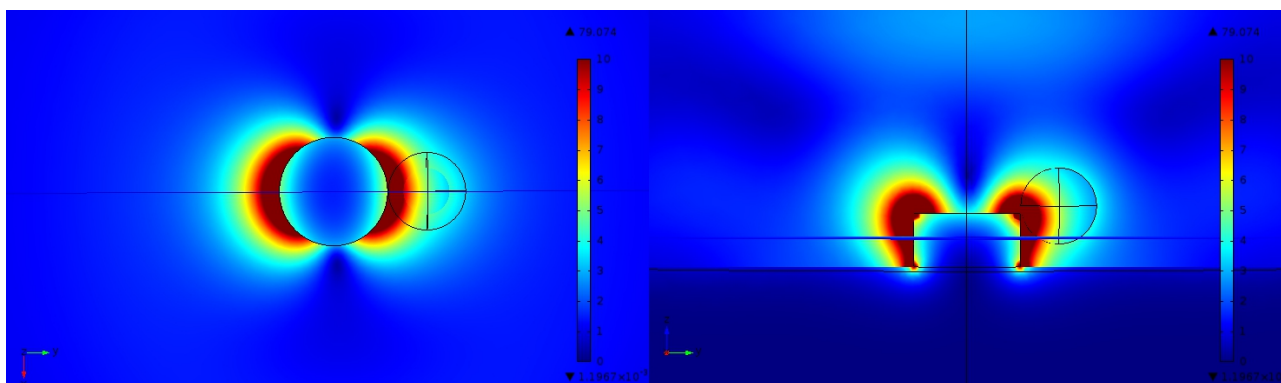
Struktuuridele langev ergastav laserkiirgus on kirjeldatud valemiga 12:

$$E_{erg} = E_y * e^{i\frac{2\pi}{\lambda}z} \quad (12)$$

Laine langeb struktuuridele otse ülevalt ja on lineaarselt polariseeritud. Kõigi arvutuste korral on elektrivälja amplituud $E_y = 1$ V/m. Kõik arvutused tehti hajunud välja kohta, s.t. langenud valguse elektrivälja tulemustes ei kajastu.

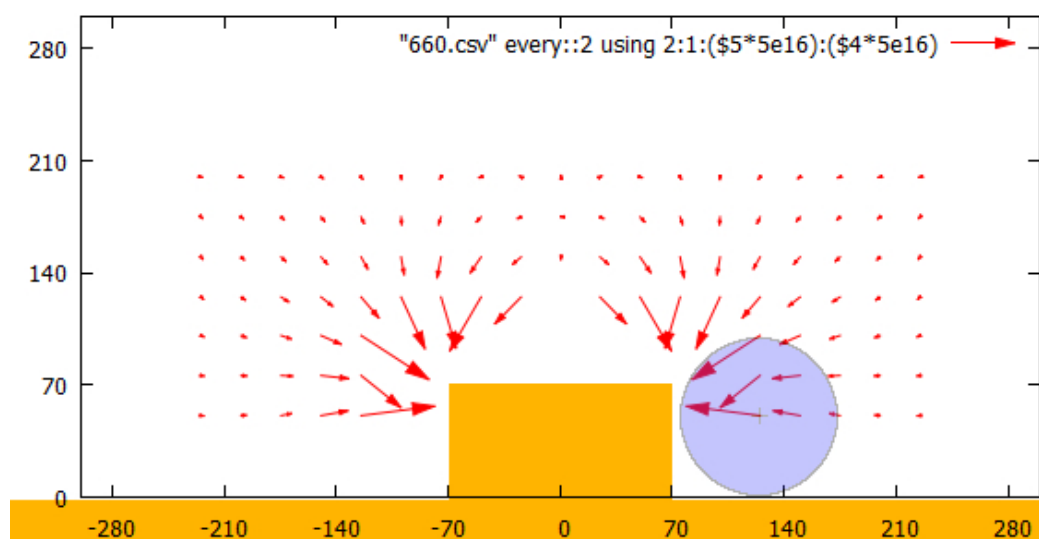
3.2.1 660 nm LASERI JAOKS ARVUTATUD PLASMONLÕKSU MÕÕDUD

660 nm ergastuskiirguse jaoks saadi silindri sobivaks kõrguseks ja raadiuseks vastavalt 70 nm ja 70 nm. Väljatugevuse jaotus antud silindri jaoks 660 nm ergastusel on välja toodud joonisel 5:



Joonis 5. Vasakul elektrivälja tugevus pealtvaates (kasutatud lõige on näha paremapoolsel pildil sinise horisontaaljoonena). Paremalt külgsuuna. Polüstüreenkuul diameetriga 100 nm on mõlemal juhul paremal pool silindrit. Maksimaalne väljatugevus struktuuri pinnal on 80 korda tugevam pealelangeva kiirguse väljatugevusest.

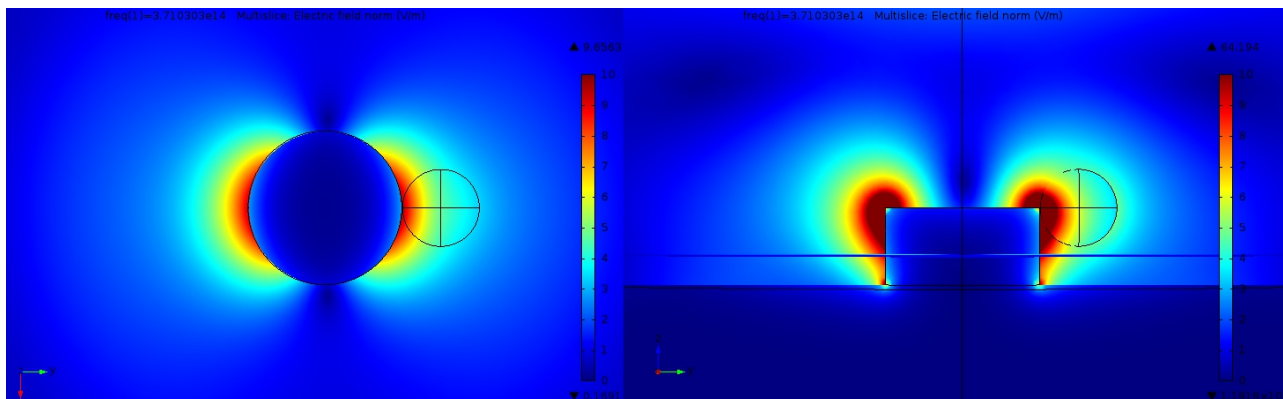
Maxwelli pingetensori abil arvutatud (valem 8) jõuvektorid on näha joonisel 6:



Joonis 6. Polüstüreenkuulile mõjuv gradientjõud. Täpsed numbrilised väärtused sõltuvad pealelangeva laserkiire intensiivsusest. Arvutamisel liigutati kuulikest 25 nm sammuga. Iga noole algus tähistab kuulikese keskkoha.

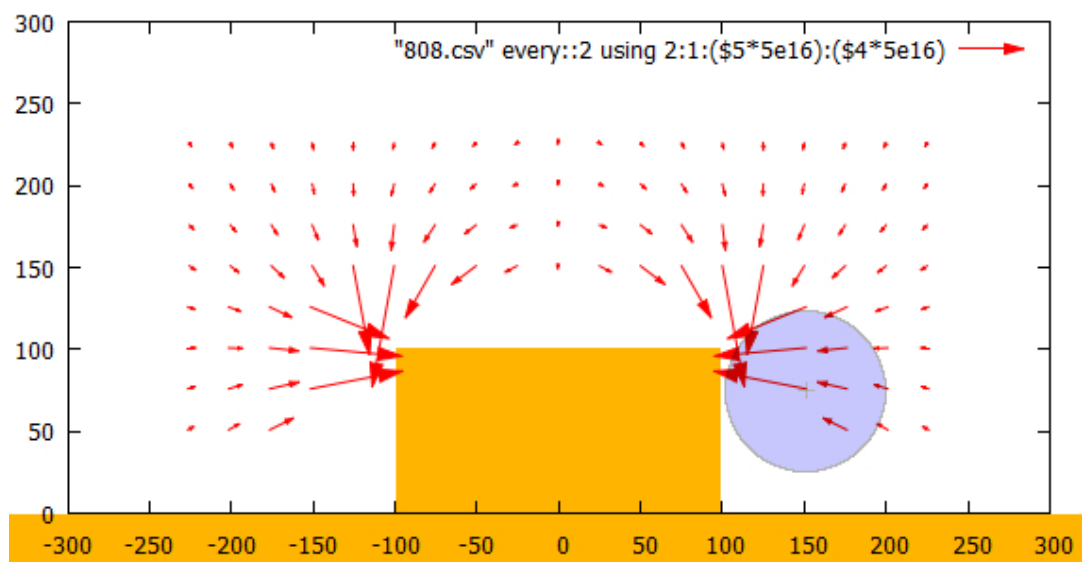
3.2.2 808 nm LASERI JAOKS ARVUTATUD PLASMONLÕKSU MÕÖDUD

808 nm ergastuskiirguse jaoks saadi silindri sobivaks kõrguseks ja raadiuseks vastavalt 100 nm ja 100 nm. Väljatugevuse jaotus antud silindri jaoks 808 nm ergastusel on näidatud joonisel 7:



Joonis 7. Vasakul elektrivälja tugevus pealtvaates (kasutatud lõige on näha paremapoolsel pildil sinise horisontaaljoonena). Paremalt külgsuunas. Polüstüreenkuul läbimõõduga 100 nm on mõlemal juhul paremal pool silindrit. Maksimaalne väli struktuuri pinnal on 64 korda tugevam pealelangeva kiirguse väljatugevusest

Ja vastavad jõuvektorid joonisel 8:

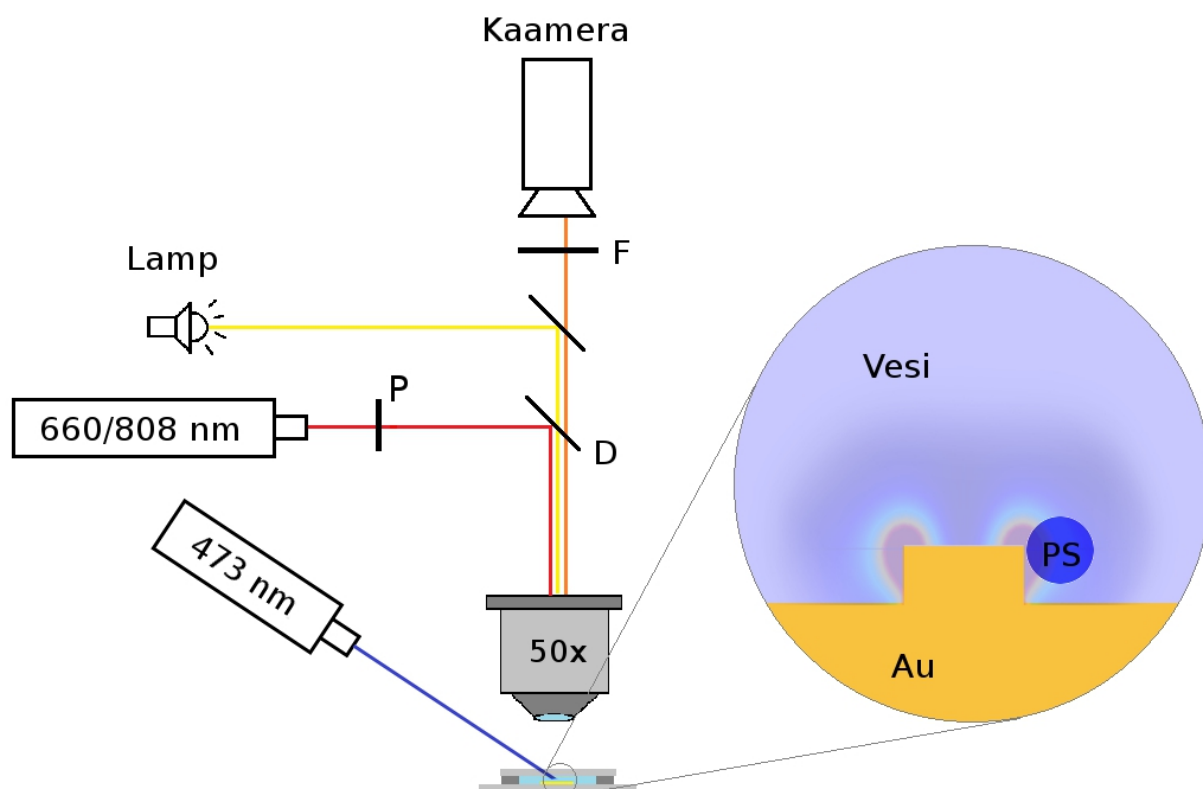


Joonis 8. Polüstüreenkuulile mõjuv gradientjõud. Täpsed numbrilised väärtused sõltuvad pealelangeva laserkiire intensiivsusest. Arvutamisel liigutati kuulikest 25 nm sammuga. Iga noole algus tähistab kuulikese keskohta.

4. EKSPERIMENTAALNE OSA

4.1 KATSESEADME EHITUS

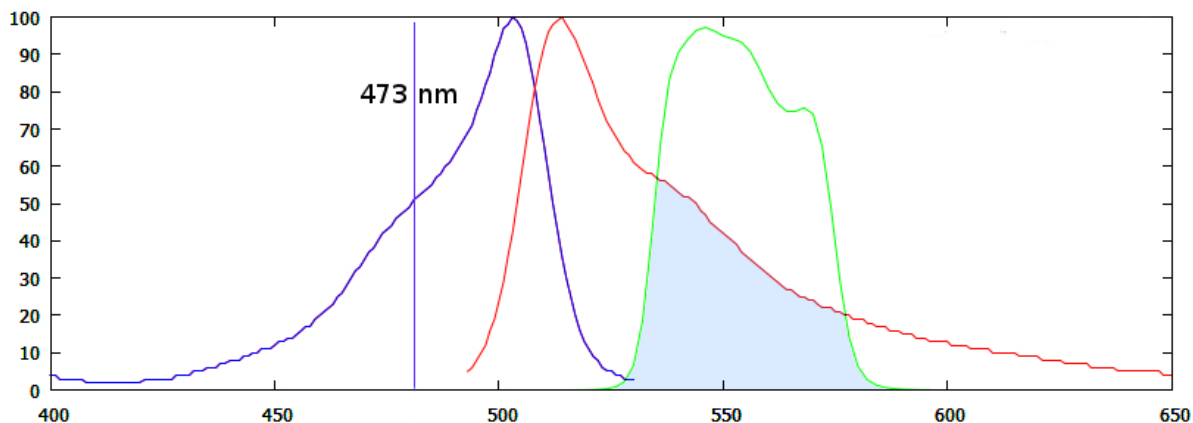
Et eelpool kirjeldatud plasmonlõksude töötamist jälgida, on vaja kuldsilindritega alust ergastada pealt poolt vastava laservalgusega ning jälgida läbi mikroskoobi samal ajal optilist pilti. Lisaks peab arvestama, et polüstüreenkuulide mõõtmed (100nm) on allpool valguse difraktsioonilimiiti. Selleks valitakse fluorestseeruva värviga immutatud kuulid, mida on võimalik 473 nm laseriga ergastamisel mikroskoobis jälgida. Katseseade on ära toodud joonisel 9:



Joonis 9. Katseseadme skeem. Läbi mikroskoobiobjektiivi toimub lõksustamise jälgimine ja plasmonlainete ergastus. Fluorestsentsi ergastus toimub küljelt. P – lineaarne polarisaator, D – dikroidne peegel, F – filter fluorestsentsi ergastuslaseri väljalõikamiseks, PS – lõksustatud polüstüreenkuul. Värvidega kujutatud väli kullastruktuuri ümber on illustratiivne.

Plasmonlaine ja tugeva lähivälja ergastamiseks kasutatakse kas 660 või 808 nm lainepikkusega laserit, mille lineaarselt polariseeritud kiir peegeldub mikroskoobi dikromaatses peegli D abil täisnurga all alusele. Lisaks valgustatakse objekti õigele kohale sättime ajal mikroskoobi hõõglambiga. Et kuulikeste lõksustamine oleks jälgitav, kasutatakse fluorestseeruva värviga immutatud kuulikesi (Invitrogen F8803, $d=100$ nm), mille fluorestsentsi ergastatakse külje pealt

473 nm laseriga. Filter F (Thorlabs FB550 - 40) mikroskoobis on valitud nii, et ära lõigataks hajunud 473 nm laserivalgus ja läbi pääseks kuulikestelt lähtuv fluorestsents.

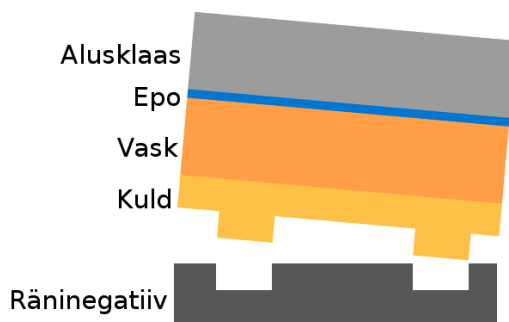


Joonis 10. Helesinine ala näitab polüstüreenkuulikeste värvaine spektri kattumist filtri läbilaskvusribaga. Sinine – ergastusspekter; punane – fluorestsentsi spekter; roheline – filtri läbilaskvusspekter. Sinine püstjoon näitab fluorestsentsi ergastava laseri lainepikkust.

Plasmoneid tekitava punase valguse sisselülitamisel tekitatakse tugev elektriline lähiväli ja nanosilindrite lähedusse sattuvad kuulikesed löksustatakse. Plasmonergastuse katkestamisel ujuvad kuulikesed Brown'i liikumise mõjul edasi.

4.2 KULLAST NANOSILINDRITE VALMISTAMINE

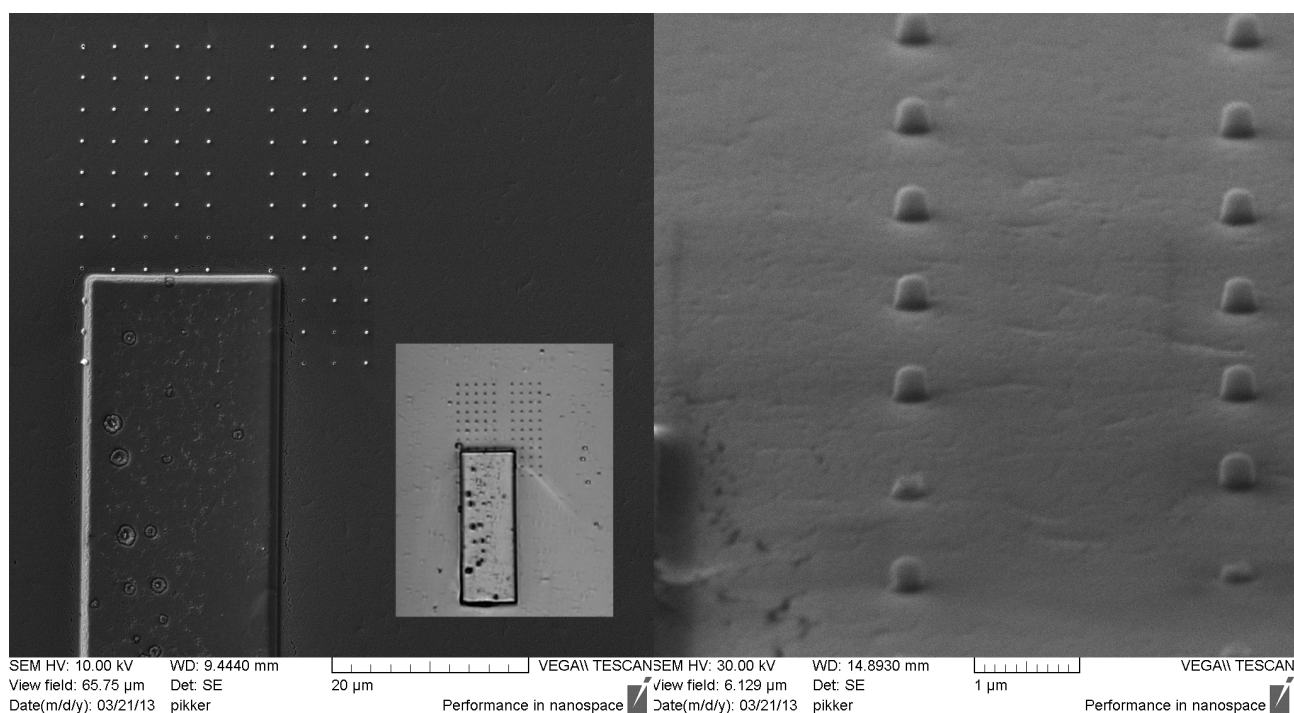
Vajalike mõõtudega kullast nanosilindrite valmistamiseks kasutati räninegatiivi pealt koorimise meetodit. Selleks tehti siledale ränile silindrikujulised vajalike nanomõõtudega augud. Seejärel kaetakse ränikiht kullaga. Tugevuse ja soojusjuhtivuse parandamiseks lisatakse kiht vaske. Epoliimiga kleebitakse kihid mikroskoobi alusklaasile ning lastakse liimil kuivada. Lõpuks eemaldatakse ränitükk ning järele jääb metallikiht seal asuvate silindritega.



Joonis 11. Kuldsilindrite koorimismeetod. Silindrite raadius 70 või 100 nm ja vahekaugus 3 μm .

Ränitüki sisse puuriti nanoaugud operaatori poolt Füüsika Instituudi elektronmikroskoobiga ühes komplektis oleva fokuseeritud ioonikimbu (*FIB – focused ion beam*) seadmega. Puurimiseks kasutati galliumi ioone energiaga 30kV ja voolutugevusega 28pA. Augud tehti alusele 10x10 maatriksina 3 µm vahedega, mis on piisavalt suur vältimaks planeeritavate kuldsilindrite elektromagnetilist sidestumist. Ränialused kaeti 150 nm kullaga (Emitech Sputter Coater SC7640) ning seejärel 500nm vasekihiga (vaakumaurustusseade BYII-2K). Saadud kihid liimiti epoliimiga tavalise mikroskoobi alusklaasi külge ja lasti 1 päev kuivada. Lõpuks eemaldati noa ja žileti abil ränitüki servade ümbert liigne liim ning žileti abiga eemaldati räninegatiiv.

Esimese proovialuse puurimisparameetrid olid $r = 130 \text{ nm}$ ja $h = 130 \text{ nm}$. Saadud ränialuse pealt valmistatud kullast nanosilindrite pildid on joonisel 12:

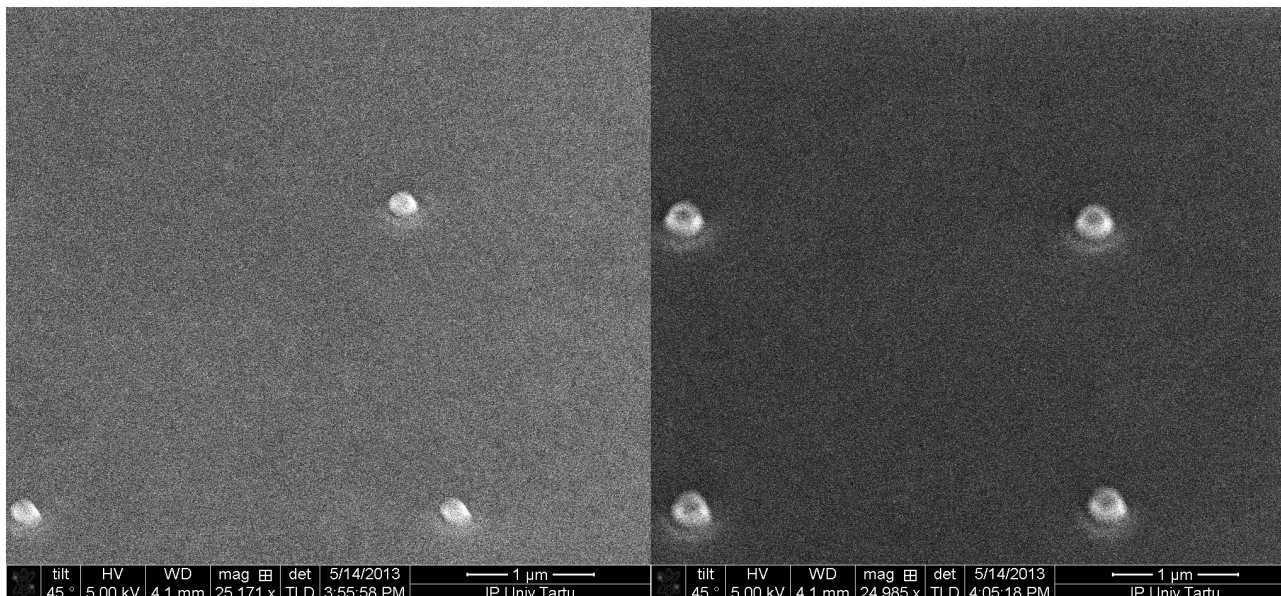


Joonis 12. Vasakul proovialuse pealtvaade elektronmikroskoobi all. Kandiline marker objekti leidmiseks mikroskoobi all katab osaliselt nanosilindrid. Sisselõikes on pilt alusest läbi optilise mikroskoobi 50x suurendusega. Paremalt on pilt elektronmikroskoobi all kallutatud (80°) objektist mõõtmete paremaks hindamiseks.

Elektronmikroskoobi all tehtud piltidelt on näha, et proovialuse silindrite läbimõõdud sobivad hästi etteantud väärtusega. Kõrguse koha pealt on märgata väikest erinevust, mis on tingitud puurimisparameetritest. Samuti on üksikud silindrid valmistamise käigus murdunud.

Saadud tagasiside põhjal valmistas FIB-i operaator uued ränialused, mille mõõtudeks võeti

simulatsiooniga leitud väärtused ($r = 70 \text{ nm}$, $h = 70 \text{ nm}$; $r = 100 \text{ nm}$, $h = 100 \text{ nm}$). Saadud räniplaadi pealt valmistatud alused on heas kooskõlas puurimiseks antud parameetritega (joonis 13):



Joonis 13. 45 kraadise nurga all tehtud pildid alusest. Vasakul $r=70\text{nm}$, $h=70\text{nm}$ puurimisparameetrite järgi valmistatud plasmonalus. Paremal $r=100\text{nm}$, $h=100\text{nm}$ puurimisparameetrite järgi valmistatud plasmonalus.

Aluste valmistamise meetodil tuleb erilise hoolega läbi viia vaakumaurustusprotsess seadmel BYII-2K. Liigse voolutugevuse korral tõuseb aurustuslaevukese temperatuur liiga kõrgele. Selle tulemusena saab valmistatav plasmonalus termilisi kahjustusi. Kullakiht muutub ebaühtlaseks või koorub lahti. Kuna seadmel puudub termomeeter, mis näitaks kaetava plasmonaluse või aurustuslaevukese temperatuuri, ja erinevate aurustamislaevukeste puhul on ka aurustamiseks vajaminev voolutugevus erinev, siis parimaks mooduseks on tõsta voolutugevust aeglaselt seni kuni metall aurustuma hakkab (kattekupli läbipaistvus väheneb), siis jätkata katmist saavutatud voolutugevusel.

Ebaõnnestunud katmise tagajärjel muutub kasutatud räninegatiiv edaspidiseks tööks kasutuks. Alus saastub kas vase või epoliimiga. Vasekihti on võimalik maha koorida. Epoliim on erinevatele orgaanilistele lahustitele vastupidav ja seega tuleb liimi jääkidest vabanemiseks kasutada tugevasti söövitavaid lahuseid, mis lisaks liimiga reageerimisele võivad kahjustada ka räni pinda. Käesoleva töö praktilise osa käigus sai kahel korral sadestatud kullakiht vaakumaurustusel termilisi kahjustusi. Selle tulemusena tekkisid metallikillesse avad, mis liimimisel täitusid liimiga. Saastunud alust püüti puhastada metanooli, etanooli, atsetooni, kontsentreeritud väävelhappe ja nn. „piraaja lahusega“. Tulemust andis „piraaja lahus“. „Piraaja lahus“ reageerib väga tugevalt kõikide orgaaniliste

ühenditega. See on värskelt valmistatud kontsentreeritud väävelhappe ja 30% vesinikperoksiidi segu vahekorras 3:1 ($H_2SO_4:H_2O_2$) [36]. Kuigi antud lahus eemaldas aluselt orgaanilised liimijäägid, ei sobi ta puhastamiseks, kuna kahjustab ka räni pinda ja muudab selle ebaühtlaseks.

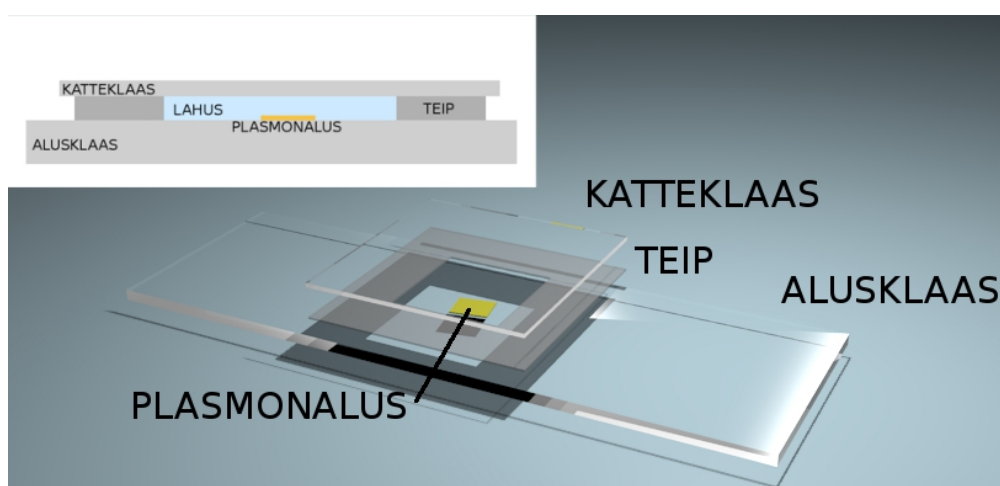
Alternatiiviks probleemsele vaakumaurustamisele on kasutada mõnda muud sadestamise meetodit, mille puhul ei ole otsest tugevat soojuskiirgust valmistatavale alusele. Veel üheks võimaluseks on täiendada vaakumaurustusseadet nii, et protsess ja temperatuurid oleksid väga täpselt jälgitavad.

4.3 LAHUSE HOIDMINE ALUSEL

Eksperimenti ajal on plasmonlõksude peal keskkonnaks vesi, milles on sobiv hulk polüstüreenkuule. Veele on lisatud 0.5% (massiprotsenti) naatrium dodetsüül sulfaati, mis on pindaktiivne aine ja püsib polüstüreenkuulide kinnitumist pindadele. Kogu alust katva veetilga ruumala jääb aga paari mikrolitri lähedale. Tavalistes laboritingimustes aurustub selline kogus paari minuti jooksul ka siis, kui laseriga ergastust ei toimu. See on kogu katse läbiviimiseks ebapiisav aeg. Lisaks tekitab tilga mittetasane pealispind moonutusi, mis muudavad katse jälgimise raskeks või võimatuks. Seetõttu on lahus vaja katta sileda läbipaistva pinnaga ning isoleerida võimalikult hästi ümbritsevast keskkonnast.

Katvaks pinnaks sobis hästi mikroskoobi katteklase. Katteklaasi kinnitamisel plasmonalusega alusklaasile oli lihtsaimaks ja samas töökindlaimaks lahenduseks 0.1 mm paksune kahepoolne teip.

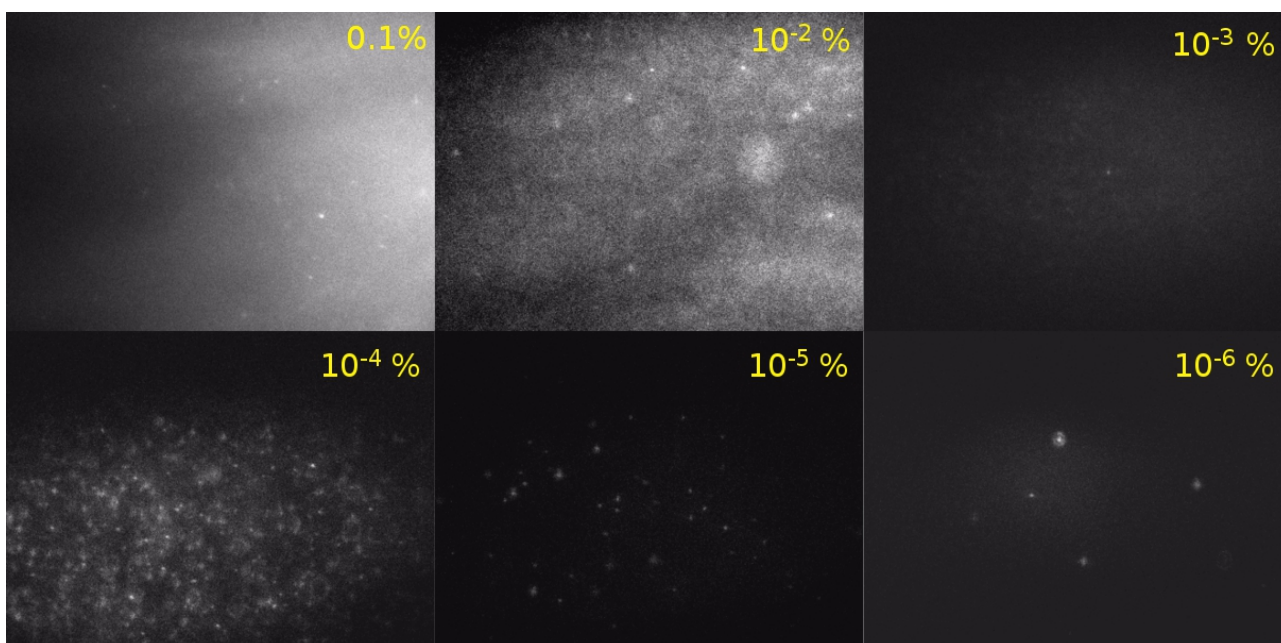
Kinnitamise skeem on ära toodud joonisel 14:



Joonis 14. Lahuse hoidmine alusel.

4.4 SOBIVA POLÜSTÜREENKUULIDE KONTSESTRATSIOONI LEIDMINE

Invitrogen F8803 fluorestseeruva värvainega immutatud nanokuulikesed on saadaval 2% (massiprotsent) vesilahusena. See kontsentratsioon on kuulikeste üksikuks jälgimiseks läbi mikroskoobi antud vedelikukihi paksuse (0.1 mm) juures liiga kõrge. Sobiva kontsentratsiooni leidmiseks tehti kuus lahust kontsentratsioonidega: 0.1%, 10^{-2} %, 10^{-3} %, 10^{-4} %, 10^{-5} % ja 10^{-6} %. Saadud lahused kanti eelmises punktis kirjeldatud meetodi abil puhtale alusklaasile. Seejärel vaadeldi neid mikroskoobi all ergastuslaseri (473 nm) abil nagu on näidatud joonisel 9. Joonisel 15 on erinevate kontsentratsioonide võrdluspilt. Vaatluseks sobib kõige paremini 10^{-5} % lahus, mille puhul on vedelikukihis piisavalt väike arv kuulikesi, et üksiku kuulikese jälgimine oleks võimalik.



Joonis 15. Polüstüreenkuulide lahuse kontsentratsioonid 0.1% - 10^{-6} % vaadelduna mikroskoobi all. Vaatluseks sobiv on kujutis all keskel – 10^{-5} %.

4.5 KATSE

Katseseade seati üles vastavalt joonisele 9. Põhieesmärgiks oli tõestada kuulikeste jälgimise võimalikkust, samaaegset plasmonlainete ergastamist ja kuulikeste lõksustamist. Esimeses katses kasutati plasmonite ergastamiseks 660 nm laserit (täisvõimsus 100 mW). Plasmonalusena kasutati esimest proovialust, millest elektronmikroskoobi all tehtud pildid on näha joonisel 12.

Laboris puudus katse tegemise hetkel sobiv dikromaatne filter. Selle asemel kasutati kvartspilaati.

Vastavalt Snelli murdumiseseadusele ($n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t$, kus indeksid i ja t tähistavad vastavalt langevat ja murdunud kiirt) ja Fresnel'i valemitele 13 ja 14 [37]:

$$R_r = \left(\frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \right)^2 \quad (13)$$

$$R_p = \left(\frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \right)^2 \quad (14)$$

peegeldab kvartsplaat (murdumisnäitajaga 1.46 [38]) temale 45 kraadi all langenud valgusest 9%. Laseri kiir fokuseeriti 3 mikromeetri läbimõõduga ümmargusele alale, mis kattis samaaegselt ära neli nanosilindrikest. Arvestades valguse polarisatsiooni, peegeldust kvartspaadilt ja fokuseeritud ala suurust tuleb kiirguse keskmiseks intensiivsuseks plasmonalusel $1.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. Kiiritustiheduse ja elektrivälja seosest 15 [39]:

$$I = \frac{c \epsilon_0 n}{2} |E_0|^2 \quad (15)$$

leiame, et eelpool saadud kiiritustihedusele vastab elektrivälja tugevus 860 kV/m .

Kasutades saadud elektrivälja tugevust simulatsioonide algväärtusena ja muutes silindri mõõtmeid vastavalt jooniselt 12 mõõdetud väärtustele (kõrgus 300 nm ; raadius 150 nm) arvutati lõksustamise tugevus vastavalt valemile 4. Saadud väärtus ($2.1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$) jääb aga allapoole soojusliikumise energiat $k_B T$ ($4.1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$; 24°C juures), mis tähendab, et elektrivälja gradiendist tingitud jõud olid liiga nõrgad stabiilseks lõksustamiseks. Kuulikesed alusel olid hästi näha ja samuti maatriks silindritega, kuid lõksustamist ei täheldatud.

Kasutades simulatsioonis eelpool arvatud elektrivälja tugevust optimaalsete nanosilindrite mõõtude korral (kõrgus 70 nm ; raadius 70 nm) tuli vastavalt valemile 4 lõksu sügavuseks $16.3 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, mis on suurem soojusliikumisest tingitud väärtustest ja peaks seega tagama stabiilse lõksustamise.

Aluste fabritseerimise käigus tekkinud probleemide (kulla lahtikoorumine ja ränialuste liimiga saastumine) tõttu võttis vajalik eeltöö arvatust rohkem aega ja edasised katsed viibisid.

Eksperimendi õnnestumise seisukohalt on oluline kuldsilindrikestete täpne valmistamine. Samuti jääb kasutatava laseri aluseni jõudev võimsus vajaliku filtri puudumise tõttu pisut madalaks.

5. TULEMUSED JA JÄRELDUSED

Käesoleva uurimustöös leiti simulatsioonide tulemusena, et sobivateks nanosilindri mõõtudeks 660 nm laseriga ergastamise korral on: raadius 70 nm, kõrgus 70 nm ja 880 nm laseriga ergastamise puhul vastavalt 100 nm; 100 nm. Antud parameetrite korral on plasmonresonantsist tekkiv elektrivälja võimendus kõige suurem. See tagab vastavalt valemile 2 tugevaima lõksustamise. Samuti ulatub lähiväli piisavalt kaugemale, et katta kogu osakese ruumala. Arvutuste kohaselt peaksid antud mõõtudega kullast nanosilindrid töötama vastavatel lainepikkustel plasmonlõksudena juba suhteliselt nõrga kiiritustiheduse korral.

Ränialuselt koorimise tehnikaga valmistati välja arvutatud suurustele vastavad plasmonstruktuurid. Elektronmikroskoobi pildid näitavad, et nimetatud meetod on sobiv selliste struktuuride loomiseks. Erilist tähelepanu tuleb rakendada vaakumaurustamisel, et vältida kullakihi termilist kahjustamist. Parema tulemuse saamiseks on võimalik kasutada alternatiivseid sadestusmeetodeid või täiendada olemasolevat aparatuuri.

Polüstüreenkuulide lahuse hoidmine alusklaasil on lihtsasti teostatav katteklaasi ja kahepoolse kleepilindi abil. Sobiv kuulikeste kontsentratsioon nende jälgimiseks on 10^{-5} %

Esimestest katsetustest võib järeldada, et plasmonlõksude efektiivsus on väga tundlik kasutatud plasmonstruktuuri mõõtude suhtes. Et saavutada efektiivne lõksustamine, tuleb jälgida, et valmistatud silindrite mõõdud vastaksid võimalikult täpselt arvutustes leitutele.

NANOOSAKESTE PLASMONLÕKSUSTAMINE

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös kasutati numbrilist simuleerimist, et leida etteantud lainepikkusega laseri tarvis lihtsasti valmistatavate plasmonlõksude mõõtusid. Selleks simuleeriti tarkvarapaketi Comsol Multiphysics 4.3a abil kuldalusel olevate kullast nanosilindrite ümber tekkivaid lähiväljasid etteantud ergastuslainepikkusel. Leiti sobiv silindri kõrgus ja raadius, mille puhul toimub kõige tugevamini lähivälja mõjul dielektriliste osakeste lõksustamine silindrile. Simulatsioonides võeti osakeseks 100nm diameetriga polüstüreenkuulikesed.

660 nm lainepikkusega ergastusvalguse jaoks saadi sobivateks raadiuse ja kõrguse väärtusteks vastavalt 70 nm ja 70 nm.

808 nm lainepikkusega ergastusvalguse jaoks saadi sobivateks raadiuse ja kõrguse väärtusteks vastavalt 100 nm ja 100 nm.

Samuti valmistati etteantud mõõtudega kuldalusel nanosilindrid ränilt koorimise meetodiga ja selgitati välja olulisemad vead nende fabritseerimisel. Lisaks leiti sobiv polüstüreenkuulide vesilahuse kontsentratsioon, mis sobib õhukese lahusekihi korral (0.1 mm) osakeste lõksustamise jälgimiseks. Töötati välja lihtne lahuse alusklaasil hoidmise meetod.

Viidi läbi esmane eksperiment katseseadme töö hindamiseks. Valmistatud proovialusel (silindrikestes kõrgus 300 nm; raadius 150 nm) madala laserivõimsuse ja plasmonstruktuuride suuruse erinevuse tõttu stabiilset lõksustamist ei täheldatud.

Autor on iseseisvalt läbi viinud kõik simulatsioonid silindri parameetrite leidmiseks. Samuti juhendaja ja kolleegide abiga läbinud kõik nanosilindrite valmistamise etapid ning leidnud vaatluste abil sobiva nanokuulikeste kontsentratsiooni lõksustamise jälgimiseks.

TÄNUAVALDUSED

Täna siiralt töö juhendajat, Siim Pikkerit, kellel oli minusse usku ja kes oma igakülgse abiga mind motiveeris. Samuti tänan teda abi eest töö kirjutamisel. Tema kommentaarid ja peaaegu eksimatu pilk vigade leidmisel olid suureks abiks.

Suured tänud Ilmo Sildosele väärtuslike näpunäidete ja kommentaaride eest nii töö kirjalikus kui ka praktilises osas.

Tänud Valter Kiisale katseseadme üles panemise ja abi eest laboris.

Täna Rando Saart plasmonaluste valmistamiseks vajalike ränialuste valmistamise eest.

Samuti tänan Tea Avarmaad nõuannete ja abi eest lahuste valmistamisel, plasmonaluste valmistamisel ja puhastamisel ning Margus Kodu ja Aare Florenit, kes lahkelt abistasid vaakumaurustusseadmega töötamisel.

Nõuannete eest Comsoliga töötamisel tänan Taavi Repänit.

Lõpetuseks lähevad minu kestva tänud Sir Alexander Fleming'ile, Howard Walter Florey'le, Ernst Boris Chain'ile ja Normal Heatley'le, kelle avastuste tõttu olin võimeline töö lõpuni kirjutama.

PLASMONIC TRAPPING OF NANOPARTICLES

SUMMARY

In this thesis numerical methods were employed to optimize dimensions of plasmonic traps for a given excitation laser wavelength. Comsol Multiphysics 4.3a software package was used to numerically calculate near-field enhancement around gold nanocylinders on a flat gold substrate. Optimal cylinder dimensions were found for plasmonic trapping of dielectric nanospheres. 100 nm polystyrene nanospheres were used for simulations and subsequent experiment.

Gold nanocylinder optimal dimensions for 660 nm excitation were 70 nm and 70 nm for height and radius respectively.

Gold nanocylinder optimal dimensions for 808 nm excitation were 100 nm and 100 nm for height and radius respectively.

Gold nanocylinders with numerically found dimensions were fabricated by lift-off process. Important issues in fabrication process were investigated. Optimal concentration of polystyrene nanospheres in aqueous solution was determined in order to individually track nanospheres in a thin layer (0.1 mm) of solution and to be able to observe trapping. Simple method was developed to keep thin layer of nanosphere solution on a plasmonic substrate.

Preliminary experiment was conducted to assess nanosphere observation methods and experimental setup. First test substrate (cylinder height 300 nm; radius 150 nm) was used for assessment. There was no stable trapping observed, due to insufficiently low laser power and strong dependence between plasmonic structure size and field enhancement.

Author has personally conducted all numerical simulations. Also fabricated plasmonic substrates and conducted rest of the experimental steps with help from supervisor and lab staff.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] K. C. Neuman, S. M. Block "Optical trapping" *Review of Scientific instruments* 75(9):2787 - 2809 (2004)
- [2] M. P. MacDonald, G. C. Spalding & K. Dholakia "Microfluidic sorting in an optical lattice" *Nature* 426(6965):421 - 424 (2003)
- [3] A. Ashkin, J. M. Dziedzic "Optical trapping and Manipulation of Viruses and Bacteria" *Science* 235(4795):1517 -1520 (1987)
- [4] A. Ashkin, J. M. Dziedzic & T. Yamane "Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams" *Nature* 330(6150):769 - 771 (1987)
- [5] A. Ashkin, J. M. Dziedzic "Internal Cell Manipulation Using Infrared Laser Traps" *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 86(20):7914 - 7918 (1989)
- [6] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, Steven Chu "Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles." *Optics Letters* 11(5):288 - 290 (1986)
- [7] A. Ashkin "Acceleration and trapping of particles by radiation pressure." *Physical Review Letters* 24(4):156 - 159 (1970)
- [8] M. Born, E. Wolf *Principles of optics* (Pergamon, 2003)
- [9] K. Svoboda, S. M. Block "Optical trapping of metallic Rayleigh particles." *Optics Letters* 19(13):930 - 932 (1994)
- [10] J. M. Vigoureux, J. Courjon "Detection of nonradiative fields in the light of the Heisenberg uncertainty principle and the Rayleigh criterion." *Applied Optics* 31(16):3170-3177 (1992)
- [11] L. Novotny, B. Hecht *Principles of Nano-Optics* (Cambridge University Press, 2006)
- [12] A. A. Saleh, J. A. Dionne "Toward Efficient Optical Trapping of Sub-10-nm Particles with Coaxial Plasmonic Apertures" *Nano Letters* 12(11):5581 - 5586 (2012)
- [13] L. Huang, S. J. Maerkl, O. J. F. Martin "Integration of plasmonic trapping in a microfluidic environment" *Optics Express* 17(8):1 - 7 (2009)
- [14] K. Wang, E. Schonbrun, P. Steinvurzel, K. B. Crozier "Scannable Plasmonic Trapping Using a Gold Stripe" *Nano Letters* 10(9):3506 - 11 (2010)
- [15] L. Novotny, R. X. Bian, X. S. Xie "Theory of Nanometric Optical Tweezers" *Physical Review Letters* 79(4):645 - 648 (1997)
- [16] E. Kretschmann, H. Raether "Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light " *Zeitschrift für Naturforschung* 23():2135 (1968)
- [17] M. Righini, A. S. Zelenina, C. Girard, R. Quidant "Parallel and selective trapping in a patterned plasmonic landscape." *Nature Physics* 3(7):477 - 480 (2007)
- [18] M. Righini, G. Volpe, C. Girard, D. Petrov, R. Quidant "Surface plasmon optical tweezers: tunable optical manipulation in the femtonewton range." *Physical Review Letters*

100(18):183604 (2008)

- [19] V. Garcés-Chávez, R. Quidant, P.J. Reece, G. Badenes, L. Torner, K. Dholakia "Extended organization of colloidal microparticles by surface plasmon polariton excitation" *Physical Review B* 73(8):085417 (2006)
- [20] T. Shoji, M. Shibata, N. Kitamura, F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi, A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, H. Ishihara, Y. Tsuboi "Reversible Photoinduced Formation and Manipulation of a Two- Dimensional Closely Packed Assembly of Polystyrene Nanospheres on a Metallic Nanostructure" *Journal of Physical Chemistry C* 117(6):2500-2506 (2013)
- [21] M. Ploschner, M. Mazilu, T. F. Krauss, K. Dholakia "Optical forces near a nanoantenna" *Journal of Nanophotonics* 4(1):045170 (2010)
- [22] K. Wang, K. B. Crozier "Plasmonic trapping with a gold nanopillar" *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* 13(11):2639-48 (2012)
- [23] J. E. Molloy, M. J. Padgett "Lights, action: Optical tweezers" *Contemporary Physics* 43(4):241-258 (2002)
- [24] J. A. Stratton *Electromagnetic Theory* (McGraw-Hill, 1941)
- [25] J. D. Jackson *Classical Electrodynamics 3rd ed.* (John Wiley & Sons, 1999)
- [26] G. Mie "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen" *Annalen der Physik* 4(25):377 - 445 (1908)
- [27] C. G. Khoury, S. J. Norton, T. Vo-Dinh "Investigating the plasmonics of a dipole-excited silver nanoshell: Mie theory versus finite element method" *Nanotechnology* 21(31):315203 (2010)
- [28] S. A. Maier *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, 2007)
- [29] U. Kreibig, M. Vollmer *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, 1995)
- [30] D. Sarid, W. A. Challener *Modern Introduction to Surface Plasmons* (Cambridge University Press, 2010)
- [31] P. B. Johnson, R. W. Christy "Optical Constants of the Noble Metals" *Physical Review B* 6(12):4370 - 4379 (1972)
- [32] G. Hale, M. Querry "Optical Constants of Water in the 200-nm to 200-microm Wavelength Region" *Applied Optics* 12(3):555 - 563 (1973)
- [33] T. Inagaki, E. T. Arakawa, R. N. Hamm, M. W. Williams "Optical properties of polystyrene from the near-infrared to the x-ray region and convergence of optical sum rules" *Physical Review B* 15(6):3243 - 3253 (1977)
- [34] S. N. Kasarova, N. G. Sultanova, C. D. Ivanov, I. D. Nikolov "Analysis of the dispersion of optical plastic materials" *Optical Materials* 29(11):1481 - 1490 (2006)
- [35] Comsol Multiphysics 4.3a "User's Guide: RF module" (2012)
- [36] MIT Standard Operating Procedure for Piranha Solutions, 28.05.2013,

web.mit.edu/cortiz/www/PiranhaSafety.doc

[37] E. Hecht *Optics* (Addison Wesley, 2002)

[38] I. H. Malitson "Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica" *Journal of the Optical Society of America* 55(10):1205 - 1209 (1965)

[39] D. J Griffiths *Introduction to electrodynamics 3rd ed.* (Prentice Hall, 1999)

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, **Aadam Kaivo**

(sünnikuupäev: **26.07.1985**)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

NANOOSAKESTE PLASMONLÕKSUSTAMINE,

mille juhendaja on **Siiu Pikker**

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 31.05.2013

Aadam Kaivo