



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## **Absorption, luminescence and scattering of single nano-objects**

Yorulmaz, M.

### **Citation**

Yorulmaz, M. (2013, June 26). *Absorption, luminescence and scattering of single nano-objects*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/21018>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/21018>

**Note:** To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/21018> holds various files of this Leiden University dissertation

**Author:** Yorulmaz, Mustafa

**Title:** Absorption, luminescence, and scattering of single nano-objects

**Issue Date:** 2013-06-26

---

## Samenvatting

De optische eigenschappen van nano-objecten hangt af van hun structuur en samenstelling. Daarom is het belangrijk om eerst de optische eigenschappen van nano-objecten te karakteriseren om daarmee hun wetenschappelijke en technologische toepassingen te verkennen. In dit proefschrift bestuderen we de absorptie, luminescentie en de verstrooiing van fotonen door individuele nano-objecten waaronder moleculen, nanodeeltjes met organische kleurstoffen, en gouden nanodeeltjes. We combineren de fothermische (absorptie), luminescentie en verstrooiings signalen van individuele deeltjes om zo inzicht te krijgen in stralings- en niet-stralingsprocessen van deze nano-objecten.

In hoofdstuk 1 geven we een kort overzicht van verscheidene nano-objecten waarin we hun eigenschappen en enkele fundamentele en technologische toepassingen bespreken. Ook behandelen we kort de optische methodes om deze nano-objecten te detecteren. We bespreken de voor- en nadelen van deze methodes.

In hoofdstuk 2 beschrijven we de fothermische microscopie waarmee we individuele nano-objecten kunnen detecteren door middel van hun absorptie bij kamertemperatuur. Als gevolg van de excitatie met in intensiteit gemoduleerd laserlicht binnen hun absorptie band produceren de nano-objecten warmte; dit resulteert in een tijdsafhankelijke thermische lens rondom het nano-object. Het bijbehorende brekingsindex profiel, een nanolens, wordt gedetecteerd met behulp van een tweede laser met een golflengte buiten de absorptie band van het nano-object. We optimaliseren de detectie gevoeligheid van de fothermische microscopie op verschillende manieren (bijvoorbeeld door het matchen van de brekingsindex, het gebruik van vloeistoffen met hoge fothermische sterkte, het zorgvuldig compenseren van chromatische aberraties, etc.). We gebruiken individuele

gouden nano-bolletjes als referentie voor het afschatten van de absolute absorptie doorsnede. Deze gouden nano-deeltjes hebben een uitstekende fotostabiliteit en vertonen geen verzadigings verschijnselen. Met behulp van deze methode laten we eerst zien dat onze detectie limiet bij een gedissipeerd vermogen van 3 nW ligt (met een integratie tijd van 10 ms). Deze waarde is van dezelfde orde van grootte als de dissipatie door een enkel molecuul bij verzadiging. Ten tweede laten we zien dat we individuele niet-fluorescerende moleculen aan de hand van hun absorptie bij kamertemperatuur kunnen detecteren. In een studie van 30 individuele chromoforen vinden we een gemiddelde absorptie doorsnede van  $4 \text{ \AA}^2$  per molecuul. Deze waarde is in redelijke overeenstemming met de isotrope waarde van  $2.1 \text{ \AA}^2$ , zoals afgeleid uit het absorptiespectrum van de kleurstof in glycerol. De detectie van een individueel molecuul aan de hand van zijn absorptie bij kamertemperatuur is een uitdaging geweest vanaf de eerste waarneming van een individueel molecuul door middel van zijn fluorescentie.

Door fothermische microscopie met fluorescentie microscopie te combineren zijn we in staat inzicht te krijgen in de luminescentie eigenschappen van nanodeeltjes, met andere woorden, we kunnen het absolute kwantum rendement van een enkel nanodeeltje bepalen. In hoofdstuk 3 bestuderen we de luminescentie eigenschappen van bolvormige nanodeeltjes met een organische kleurstof die worden bereid door middel van reprecipitatie in water van een oplossing van een triarylamine kleurstof in aceton, onder grondig roeren. Dankzij singlet-singlet annihilatie vertonen deze nanodeeltjes een complex excitatie-vermogen-afhankelijke luminescentie kwantum rendement, wat op kan lopen tot wel  $10^{-2}$ . Aan de hand van luminescentie en absorptie signalen bepalen we bovendien het aantal moleculen in een nanodeeltje met organische kleurstof. We vinden zo'n  $10^4 - 10^5$  moleculen in een nanodeeltje met een diameter van ongeveer 60 nm. De resultaten van gecorreleerde optische en tast microscopie (AFM) zijn in goede overeenstemming met elkaar, wat de potentiële toepassing van gecorreleerde metingen toont voor het bestuderen en karakteriseren van complexe systemen. Een andere interessante eigenschap van deze nanodeeltjes met organische kleurstof is dat ze netvormige en labryntvormige patronen kunnen vormen door het opdrogen ("dewetting") van de suspensie met de nanodeeltjes met kleurstof, tijdens de sample preparatie. De patronen van nanodeeltjes zouden toepassingen kunnen vinden, bijvoorbeeld in organische film transistors of zonnecellen.

---

In hoofdstuk 4 (bolletjes) en hoofdstuk 5 (staafjes) hebben we de één-foton-luminescentie eigenschappen van gouden nanodeeltjes onderzocht. In tegenstelling tot de nanodeeltjes met organische kleurstof vertonen de gouden nanodeeltjes zeer stabiele optische signalen, wat een goed fotoluminescentie contrast oplevert. In hoofdstuk 4 hebben we het effect van het volume van de gouden nanodeeltjes op het kwantum rendement van de luminescentie onderzocht. We tonen resultaten van gelijktijdige detectie van luminescentie en fothermische (absorptie) signalen afkomstig van individuele gouden nanobolletjes met diameters variërend van 5 tot 80 nm.

Bovendien correleren we de afmetingen van het nanodeeltje, die we onafhankelijke gemeten hebben met een tast microscoop (AFM), aan de corresponderende optische signalen. Onze resultaten bevestigen dat de absorptie en luminescentie signalen schalen met het volume van het nanobolletje. Het kwantum rendement van hun fotoluminescentie is vrijwel onafhankelijk van het volume en bedraagt ongeveer  $3 \times 10^{-7}$ . Omdat gouden nanobolletjes met goede signaal-ruis verhouding kunnen worden afgebeeld met conventionele fluorescentie microscopie kunnen ze worden gebruikt in studies die stabiele optische signalen vereisen.

In hoofdstuk 5 onderzoeken we het effect van de aspect ratio van een individueel gouden nanostaafje op het kwantum rendement van zijn fotoluminescentie. We vinden kwantum rendementen die op kunnen lopen tot  $\sim 10^{-5}$ . Vergeleken met individuele nanobolletjes observeren we een toename van het kwantum rendement met ongeveer een orde van grootte voor nanostaafjes met een plasmon resonantie bij golflengtes langer dan 650 nm. Om inzicht te krijgen in het mechanisme achter de luminescentie van gouden nanodeeltjes, hebben we verstrooiingsspectra gecorreleerd aan luminescentiespectra van individuele nanodeeltjes met verschillende plasmon resonanties en hebben we polarisatie gevoelige metingen uitgevoerd. We vinden twee componenten die bijdragen aan het luminescentiespectrum: een component bij een golflengte van 500 nm en een component die samenvalt met de longitudinale plasmon band. Onze studie draagt bij aan het begrip van luminescentie van gouden nanostaafjes en hun toepassingen in biologische studies, en studies aan zachte gecondenseerde materie.

Hoofdstuk 6 behandelt nieuwe optische methodes om de mechanica van contacten tussen oppervlakken op grote schaal (enkele tientallen vierkante micrometers). In het bijzonder gebruiken we de gevoeligheid van de plas-

mon resonantie van een gouden nanodeeltje voor de aanwezigheid van diëlektrische media in de nabijheid. We bestuderen het effect van de afstand tussen het substraat en het nanostaafje op de plasmon resonantie van een gouden nanostaafje. We construeren een opstelling die ons in staat stelt twee substraten in stapjes van enkele nanometers bij elkaar te brengen. Voor afstanden kleiner dan 400 nm observeren we een significante roodverschuiving van de plasmon resonantie bij afnemende afstand tussen het substraat en het gouden nanostaafje. De waargenomen veranderingen in de verschuiving van de plasmon resonantie zijn omkeerbaar. Deze voorlopige resultaten wijzen op de toepassing van individuele gouden nanostaafjes als instrument voor het meten van afstanden tussen diëlektrische media op nanometer schaal met goede controle en hoge resolutie.