

# Fényemisszió plazmonikus erősítése

PhD értekezés

**Szenes András László**

TÉMAVEZETŐ

**Dr. Csete Mária**

*tudományos főmunkatárs*

Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, Szegedi Tudományegyetem



Fizika Doktori Iskola  
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Szegedi Tudományegyetem

2022  
Szeged

# Tartalomjegyzék

1. Bevezetés .....	2
2. Szakirodalmi ismeretek .....	3
2.1. Felületi plazmon .....	3
2.1.1. Fémek tulajdonságai .....	3
2.1.2. Lokalizált plazmon rezonancia .....	6
2.2. Fluoreszcencia .....	16
2.2.1. Fluoreszcencia jelenség .....	16
2.2.2. Színcentrumok .....	17
2.2.3. Fluoreszcencia erősítés .....	18
2.3. Kísérleti megvalósíthatóság .....	24
2.3.1. Gyémánt színcentrumok .....	24
2.3.2. Fém nanorészecskék .....	24
2.3.3. Fém részecske – gyémánt rendszerek .....	26
3. Motiváció .....	27
4. Célkitűzés .....	29
5. Vizsgálati módszerek .....	29
5.1. Végeselemes módszer .....	30
5.2. Modellek .....	33
5.2.1. Felépítés .....	33
5.2.2. Kiolvasás .....	34
5.2.3. Működés .....	38
6. Eredmények .....	40
6.1. Nanorúd monomer .....	40
6.1.1. Optimalizálás egy folyamatra .....	42
6.1.2. Optimalizálás két folyamatra .....	44
6.1.3. Diskusszió és összehasonlító analízis .....	45
6.2. Mag-héj monomer .....	47
6.2.1. Szférikus geometria .....	48
6.2.2. Elongált geometria .....	49
6.2.3. Diskusszió és összehasonlító analízis .....	51
6.3. Nanorúd dimer .....	52
6.3.1. Arany nanorúd dimer .....	53
6.3.2. Ezüst nanorúd dimer .....	55
6.3.3. Diskusszió és összehasonlító analízis .....	57
6.4. Mag-héj dimer .....	59
6.4.1. Arany mag-héj dimer .....	60
6.4.2. Ezüst mag-héj dimer .....	62
6.4.3. Diskusszió és összehasonlító analízis .....	63
7. Összefoglalás .....	66
8. Irodalomjegyzék .....	74
9. Mellékletek .....	86

# 1. Bevezetés

Mikro- és nanoszkópikus fényforrások alkalmazása elterjedt több kutatási és alkalmazási területen. Jelentős erőfeszítések zajlanak az irányban, hogy az elengedhetlenné vált elektronikus információ technológiai eszközeinket új alapokra helyezve fotonikussá alakítsuk át a nagyobb teljesítmény elérésének érdekében. A szabványos IT és kommunikációs eszközökön túl rohamos ütemben fejlődnek a kvantuminformáció feldolgozására és továbbítására alkalmas hálózati technológiák, amelyeknek alapkövei a stabilan működő és modulálható egyetlen foton kibocsátására is alkalmas fényforrások.

A gyémánt színcentrumok olyan fényforrásként funkcionáló, gyémántrácsba ágyazott hibahelyek, amelyek jó paraméterekkel rendelkeznek a fényes, stabil és skálázható fényforrások létrehozásához. A természetben is előforduló színcentrumok tulajdonságai azonban még nem elegendően jók a jelzett alkalmazásokhoz.

Annak köszönhetően, hogy egy emitter optikai tulajdonságai megváltoztathatók nanofotonikai környezetének tervezésével, lehetőség nyílik a fluoreszcencia javítására a működési hullámhossznál kisebb plazmonikus nanorészecskék alkalmazásával. Nanorészecske jelenlétében az emitter gerjesztésének valószínűsége növekedhet a plazmonok lokalizált elektromágneses terében, élettideje csökkenhet a Purcell jelenségnek köszönhetően, továbbá a sugárzó, illetve nem-sugárzó relaxációs csatornák arányváltozásával a hatásfoka is javulhat.

A lokalizált felületi plazmonok tulajdonságai, így rezonancia frekvenciájuk és csillapításuk is méretüktől, alakjuktól és a környezetükkel való kölcsönhatásuktól függ. Minden emitterhez létezik egy optimális geometria és konfiguráció, amely a gerjesztési-emissziós tulajdonságait leginkább javítja, vagy elfogadható kompromisszumot teremt közöttük. Az optimális geometria kísérletileg történő megtalálása időigényes, ez helyett a legegyszerűbb geometriák esetében lehetőség nyílik az optikai válaszok analitikus meghatározására is. A méret növekedésével és a konfiguráció egyre bonyolultabbá válásával azonban erre már csak numerikus számolási módszerek alkalmazásával van lehetőség.

Tudományos kutatómunkám során olyan plazmonikus nanorezonátorokat terveztem és analizáltam numerikusan, amelyek a választott geometriai paramétertartományokban maximalizálták a gyémánt színcentrumok fluoreszcenciáját. A numerikus környezetet úgy fejlesztettem tovább, hogy tetszőleges geometriájú és konfigurációjú fém nanorészecskéhez csatolt gyémánt színcentrum fluoreszcenciájának erősítése meghatározható, a plazmonikus módusok jellege felderíthető és a csatolt emitter optikai válasza is teljes mértékben feltérképezhető legyen. A módszerrel közvetetten meghatározható, hogy az egyes plazmonikus részecskékkel milyen mértékben csökkenthető az emitter élettideje, növelhető a fényesség, javítható a hatásfok és a sugárzási tér irányultsága, valamint a megfelelő környezetben ezen tulajdonságok geometriával történő optimalizálására is lehetőség nyílik.

A 2.1. fejezetben először rövid betekintést nyújtok a felületi plazmonok tulajdonságaiba a nemesfémeken kelthető lokalizált plazmon rezonancia jellemzésével. A 2.2. fejezetben tárgyalásra kerül a fluoreszcencia, a jelenség alkalmazása, legfontosabb mérőszámai a modellezett gyémánt színcentrumokban, valamint ezen tulajdonságok erősítésének különböző lehetőségei. A 2.3. fejezetben a nanorészecskék és gyémánt színcentrumok csatolt rendszereinek megvalósíthatóságáról mutatok irodalmi példát. A motiváció és célkitűzést követően az 5.1 és 5.2. fejezetekben rendre bemutatom az alkalmazott numerikus módszert. A fluoreszcencia erősítésre vonatkozó eredményeket és disszinkronizációt a 6. fejezet tárgyalja, kezdve az individuális monomer nanorezonátorokkal, majd azok dimerejeivel folytatva. A disszertációt egy összefoglalás zárja le a 7. fejezetben.

## 2. Szakirodalmi ismeretek

### 2.1. Felületi plazmon

A disszertáció egyik központi eleme a fém nanorészecskéken keltett lokalizált felületi plazmon rezonancia és tulajdonságainak hangolása a geometria és környezeti tényezők változtatásán keresztül. A következő fejezetekben a plazmonok keletkezésének oka, legfontosabb tulajdonságaik és a fém nanorészecskék optikai tulajdonságainak leírására szolgáló analitikus modelleket mutatom be.

#### 2.1.1. Fémek tulajdonságai

A fémes kötés klasszikus fizikai modellje szerint a negatívan töltött vezetési elektronok egy pozitív rögzített ionrács terében szabadon mozognak. A fény-anyag kölcsönhatás során a beeső  $\omega$  frekvenciájú monokromatikus  $\mathbf{E}_0$  térerősséggel jellemzett elektromágneses térben az  $m_e$  tömegű, és  $q_e$  töltéssel rendelkező elektronok rezegnek visszatérítő erő hiányában, aminek mozgásegyenlete

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m_e \gamma_D \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -q_e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1)$$

alakban írható fel, ahol  $\mathbf{r}$  az elektronok helyvektora a választott koordináta-rendszerben<sup>1</sup>. Az elektronok a felvett energiát egymással és az ionráccsal való ütközés során hőveszteség formájában leadják, ami a  $\gamma_D$  fenomenológiai csillapítási tényezővel vehető figyelembe.

Fény-anyag kölcsönhatás során, ha a fény frekvenciája kellően nagy, az energia nem a vezetési elektronok mozgására, hanem a kötött elektronok gerjesztésére fordítható. Előbbi sávon belüli (intraband) utóbbi sávok közötti (interband) elektron átmenetnek nevezzük. A kötött elektronok mozgása is leírható a klasszikus modell keretein belül, ehhez az (1) egyenletben egy  $m_e \omega_L^2 \mathbf{r}$  visszatérítő erőt is figyelembe kell venni, ahol  $\omega_L$  az elektronok átmenetéhez tartozó frekvencia és bevezetésre kerül az ehhez tartozó  $\gamma_L$  csillapítási tényezőt is:

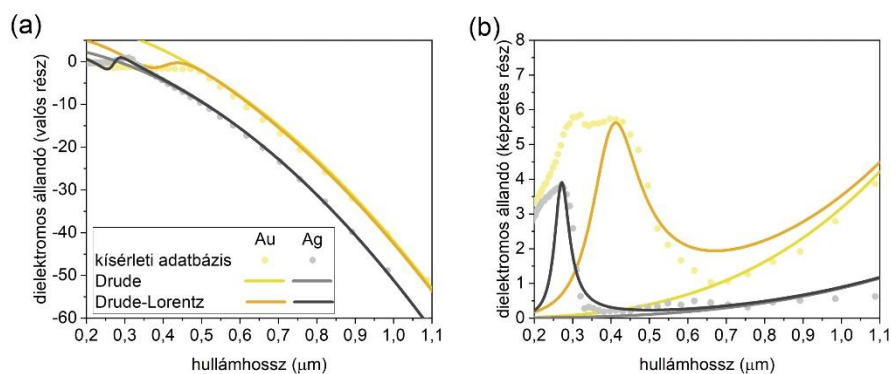
$$m_e \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m_e \gamma_L \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m_e \omega_L^2 \mathbf{r} = -q_e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2)$$

A (2) egyenletből, a  $\mathbf{p}$  dipólus momentumból ( $\mathbf{p} = \mathbf{r}q_e$ ), a polarizálhatóság definíciójából ( $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}_0$ ), valamint az elektromos szuszceptibilitás és relatív permittivitásra vonatkozó  $\chi + 1 = \epsilon_r$  összefüggésből a fémek frekvenciafüggő relatív permittivitására

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_{m, \text{intraband}} + \epsilon_{m, \text{interband}} = \epsilon_\infty - \frac{f_D \omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_D} + \frac{f_L \omega_p^2}{\omega_L^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_L} \quad (3)$$

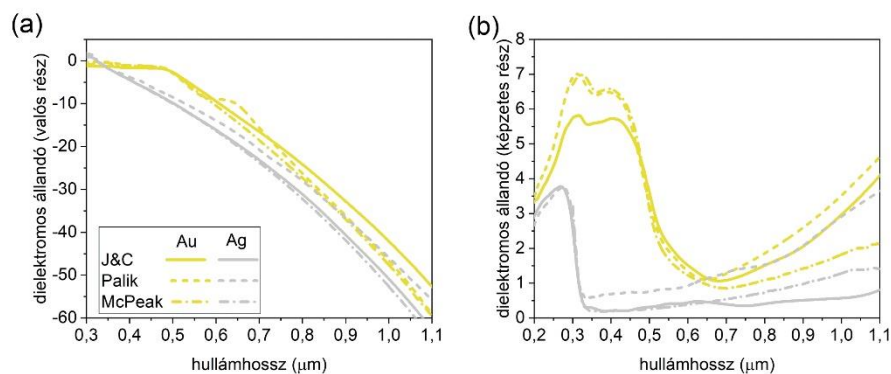
ún. Drude-Lorentz modell adódik, amelyben  $f_D$  és  $f_L$  az oszcillátor erősségeknél nevezett konstansok. Az első tag egy frekvenciafüggetlen konstanssal való eltolás, amellyel figyelembe vesszük, hogy a nagy frekvenciákon a permittivitás értéke 1-től eltérő lehet. A második tag a szabad elektronok járuléka, a Drude-tag. Az első két tag együtt adja a sávközi elektronok járulékát a fém dielektromos állandójához ( $\epsilon_{m, \text{intraband}}$ ). A számlálóban megjelenő  $\omega_p^2 = N_e q_e^2 / (m_e \epsilon_0)$  plazmafrequencia az  $N_e$  elektronsűrűségtől függő, azaz az anyagi minőséget specifikáló állandó, amely fontos szerepet tölt be a fémek optikai tulajdonságainak leírásában. A plazmafrequencián történik az átmenet dielektrikum és fémes tulajdonságok között, ezen a frekvencián az elektronok kollektíven, a bejövő térhez viszonyítva fáziskésésben oszcillálnak.

<sup>1</sup> Az egyszerűbb írásmód érdekében az egyenletet komplex alakja látható.



1. ábra Arany és ezüst frekvencia-függő permittivitása Johnson és Christy [1] adatbázisából, valamint a rá illesztett modellek<sup>2</sup> (a) valós és (b) képzetes része.

Az  $\omega < \omega_p$  reláció teljesülésekor beszélhetünk fémes viselkedésről, amikor a permittivitás valós része negatív, a képzetes része pedig pozitív<sup>3</sup>, ami az elektronok mozgásából fakadó energiadisszipációt ír le. A Drude modell csak egy bizonyos frekvencia régióban írja le helyesen a fémek permittivitását (1. ábra). Nagyobb frekvenciákon a sávközi átmenetek miatt a kötött elektronokból származó járulék válik dominánssá, amit a (3) egyenlet harmadik, Lorentz-tagja ír le ( $\epsilon_{m,interband}$ ). A Lorentz-tag hozzáadásával a valós részhez egy diszperzív-, míg a képzetes részhez egy rezonáns viselkedést rendelünk. Egyszerre több, különböző energiájú sávközi átmenet is figyelembe vehető több Lorentz-tag összegzésével, amivel a modell fokozatosan pontosítható. A fémek<sup>4</sup> Drude-Lorentz modelljében több ismeretlen paraméter található, amelyeket kísérleti adatokra történő illesztés alapján lehet meghatározni. A fémek optikai tulajdonságai és így a mért törésmutató értékek is függenek a minta geometriájától ezért az irodalomban több adatbázis is fellelhető [1], [2], [3] (2. ábra).



2. ábra Arany és ezüst frekvencia-függő permittivitása több különböző kísérlet alapján: Johnson és Christy [1], Palik [2], McPeak [3]. (a) valós és (b) képzetes részek.

Ideális esetben mindig az adott struktúra saját paramétereit kellene megmérni, azonban a legtöbb adatbázis alkalmazásával kielégítő pontosságú kvalitatív és kvantitatív modellezés lehetséges. Vizsgálataink során nem-mágneses anyagokkal foglalkoztunk, de a frekvenciafüggő permeabilitásra a fentebb látott modell hasonlóan alkalmazható.

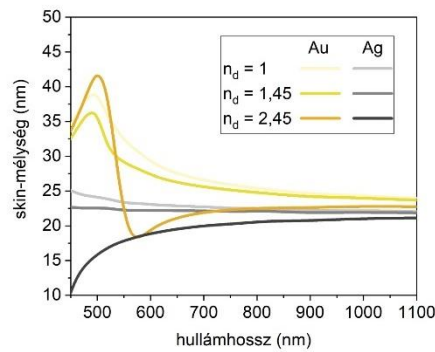
<sup>2</sup> Általában nem fontos, hogy a permittivitást széles frekvencia tartományban modellezzük, elegendő csupán a vizsgált hullámhossz tartományban a pontos átfedés.

<sup>3</sup> A disszipációt leíró előjel konvenciótól függ, hogy a harmonikus függést  $e^{-i\omega t}$ , vagy  $e^{i\omega t}$  -ként írjuk le.

<sup>4</sup> A Drude-Lorentz modell jól leírja a rezonáns tulajdonságokkal rendelkező fluoreszcens festékeket is. Ekkor az abszorpciós és az emissziós sávhoz is egy-egy Lorentz oszcillátor rendelhető olyan módon, hogy a permittivitás képzetes része rendre elnyelő, vagy erősítő közeget ír le az adott konvenciónak megfelelő előjellel.

A permeabilitás relatív értékének egységgel azonos tétele széles körben alkalmazott a plazmonikus irodalomban, amitől akkor térnek el, mikor pl. periodikus struktúrákkal metaanyagokat hoznak létre olyan különleges tulajdonságokkal, mint a negatív törésmutató [4], [5]. A méret csökkenésével egyre dominánsabbá válik a dielektromos függvényben a mindenkori struktúra alakjából adódó járuléka. A 10 nm-es mérettartomány alatt az elektronok közepes szabad úthossza összemérhetővé válik a részecskemérettel. Az elektronfelhő rezgését innentől kezdve nem csak az elektron-elektron és elektron-ion ütközés határozza meg, mivel a részecske felületén bekövetkező szóródás (angol elnevezéssel electron surface scattering) is összemérhetővé válik azokkal [6], [7], [8]. A nagyobb veszteség hatása egyszerűen leírható, a plazmon lecsengési rátájának módosításával.

Ha tovább csökkentjük a méretet akkor dominánssá válnak a kvantumos effektusok, így például az alagút effektus és a nonlokalitás is. A dielektromos állandó további módosítására építő félklasszikus módszer mellett lehetőség van még az elektron felhő folyadékként történő modellezésére is [9], [10], [11], [12]. Az elektromágneses-hidrodinamikai modell (HDM) előnye, hogy segítségével a fém részecskék nagy intenzitásra adott nem-lineáris válasza is modellezhető. A módszer speciális esetként tartalmazza a Drude-modellt, és az 1 nm-es mérettartományban jelentőssé váló kvantumos jelenségek is implementálhatók benne az elektronokra ható potenciálok megfelelő leírásával<sup>5</sup>.



3. ábra Arany és ezüst skin-mélysége különböző  $n_d$  dielektrikum közegekben a hullámhossz függvényében.

A fémek optikai szempontból fontos tulajdonsága a skin-mélység, ami az a fém felületétől mért távolság, amelyen a beeső elektromágneses tér  $e$ -ad részére csökken. A frekvencia növelésével a skin-mélység is növekedik, így optikai frekvenciákon akkora lehet, hogy teljesen kiterjedhet a hullámhosszal összemérhető, vagy annál kisebb nanorészecskére. Ebben az optikai mérettartományban, a skin-mélység lesz az optikai energia lokalizációjának mértékét meghatározó elsődleges paraméter. Ez a tulajdonság a nanoplazmonika egyik legfontosabb jelensége, ami a közeltér erősítéséért felelős. A skin-mélység az optikai tartományban megbecsülhető a fémek dielektromos állandójának (Drude-Lorentz modelljének) segítségével<sup>6</sup>:

$$\delta_{skin}(\omega) = \frac{c}{\omega \operatorname{Re} \left[ \frac{-\varepsilon_m(\omega)^2}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d} \right]^{1/2}}, \quad (4)$$

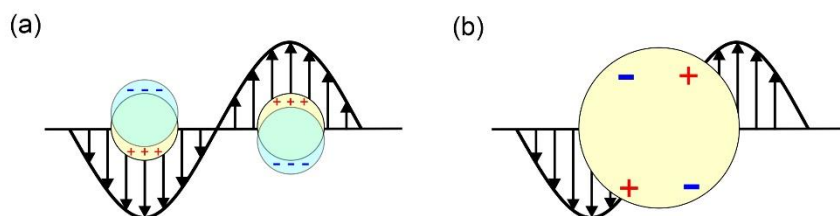
<sup>5</sup>A HDM pontosítása intenzív kutatási terület. Lényege, hogy a Maxwell-egyenleteket csatoljuk az elektronok mozgását leíró Navier-Stokes, Fick és kontinuitási egyenletekkel. A módszer fokozatosan bővíthető pl. elektron diffúzióval és kvantum nyomással. is. Ez utóbbi numerikus implementálása jelenti a legnagyobb kihívást.

<sup>6</sup> A skin-mélység megadható az áram járta vezetőknél is használatos definícióval [111]. Az analógia eredete, hogy a plazmon oszcillációban szintén elektronok rezegnek fém térfogatban a váltóáramhoz hasonlóan.

ahol  $c$  a fénysebesség és  $\epsilon_d$  a külső dielektrikum közeg permittivitása [13]. A jó plazmonikus tulajdonságokkal rendelkező fémek skin-mélysége 10-40 nm körüli érték az optikai tartományban (3. ábra).

### 2.1.2. Lokalizált plazmon rezonancia

A felületi plazmon (angol rövidítéssel SP, surface plasmon) a fémek elektron plazmájának gerjesztő fényvel történő csatolásakor jön létre fém-dielektrikum határfelületen [14], [15]. A felületi plazmon polariton (SPP) diszperzív elektromágneses hullám formájában terjed félvégtelennek tekinthető határfelületeken vagy csatornáknban. Ezzel szemben, ha a külső elektromágneses tér egy fém nanorészecske nem-terjedő vezetési elektronjaival csatol, akkor a kollektíven elmozduló elektron felhőre a pozitívan töltött ionrács visszatérítő erőt fejt ki (4. ábra). Az elektronok effektív tömegét figyelembe véve így egy oszcillátor jön létre, amit lokalizált felületi plazmonnak (LSP) nevezünk, a sajátmódusait pedig a lokalizált felületi plazmon rezonanciával (LSPR) jellemezzük. A hagyományos rezonátor elméletben két tükörből álló rezonátorban a hullámhossz felének többszörösei képezhetnek rezonáns módusokat. Egy plazmonikus részecske esetében a leírás ettől némileg eltérő, hiszen a részecske mérete sokszorta kisebb lehet, mint a megvilágító fény hullámhossza. Ilyen esetekben az elektromágneses tér a hullámhossz felénél kisebb térfogatba is lokalizálható, ami rendkívül nagy térerősség növekedést eredményez a nanorészecske közvetlen közelében. A tér besűrítése (angol kifejezéssel confinement) nem növelhető tetszőleges mértékig. Míg az LSP keltés geometria által determinált felső határa a skin-mélységgel kapcsolatos, az alsó korlátot a nem-lokális jelenségek határozzák meg. Abban a mérettartományban, amely összemérhető a fermi sebességű elektron által egy optikai ciklus alatt megtett úttal ( $\sim 1$  nm), az  $\epsilon_m(\omega)$  függvény diszperziója és a Landau csillapítás kiszélesíti majd eltünteti a plazmon rezonanciát [16]. Ez a mérettartomány, ahogyan az korábban tárgyaltuk, egybeesik a kvantumos jelenségek felerősödésével. Sok felhasználásban a nanorészecske mérete a skin-mélység és a gerjesztő fény hullámhossza közé esik. Ebben a tartományban keltett plazmonok esetében számolni kell a szórás erősödésével is.



4. ábra Lokalizált felületi plazmon rezonancia mögött húzódo elektron plazma oszcilláció sematikus ábrája. (a) közegebeli hullámhossznál jóval kisebb (b) és azzal összemérhető részecskére.

A felületi plazmonok jellemzője - függetlenül propagáló vagy lokalizált jellegüktől - hogy erősen csillapodó rezgések. Az oszcilláló elektronok leadhatják energiájukat ohmikus (nem-radiatív,  $\gamma_{nonrad,SP}$ ) és sugárzási (radiatív,  $\gamma_{rad,SP}$ ) veszteség formájában is. Az előbbi eredete az elektron-lyuk párok keltése a vezetési, valamint a belsőbb sávokban. Ez a kisebb részecskékre jellemző, és a fémek komplex dielektromos állandójának képzetes részével jellemezhető. Minél nagyobb a fém permittivitásának imaginárius része, annál nagyobb lesz az ohmikus veszteség a nanorészecskében. A sugárzási veszteség során a koherensen oszcilláló elektronok energiájukat kisugározzák a távotérbe, ezzel okozva a részecske (nemfémes dielektrikumhoz viszonyított relatíve nagyobb) szórását. Ez a folyamat a nagyobb részecskékre jellemző, ami tipikusan a rezonancia kiszélesedésével is jár. A két folyamat együtt ( $\gamma_{tot,SP} = \gamma_{nonrad,SP} + \gamma_{rad,SP}$ ) határozza meg az SP életidejét ( $\tau_{SP}$ ):

$$\tau_{SP} = \frac{1}{\gamma_{tot,SP}}, \quad (5)$$

ami függ az anyagi minőségtől, frekvenciától, a nanorészecske geometriájától, felületének érdességétől és más plazmonikus módusokkal történő csatolástól is. Aranyra jellemzően 1 – 10 fs, amíg ezüstre 10 – 60 fs között változik.

Szemben a propagáló plazmonokkal, ahol a beeső fény és felületi módus hullámvektorát illeszteni szükséges speciális elrendezésekben, vagy rácsokkal, a lokalizált plazmonok szabad térben terjedő fényvel is gerjeszthetők.

### 2.1.2.1. *Analitikus formulák szférikus nanorészecskére*

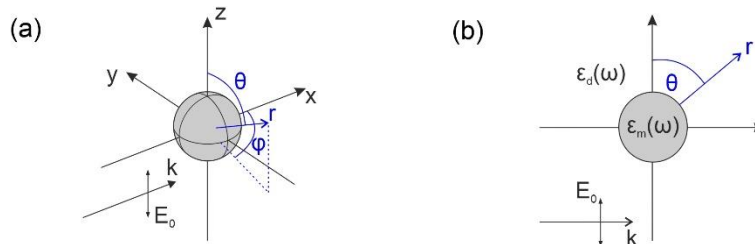
Az irodalomban fellelhető szóráselméletek eszközt szolgáltatnak a dielektrikum vagy fém részecskék megvilágító fényvel történő kölcsönhatásának leírásához. Egy gömb részecske szórási ( $\sigma_{scat}$ ) és extinkciós hatáskeresztmetszet ( $\sigma_{ext}$ ) spektruma egzakt módon megadható multipólus sorfejtés alakjában:

$$\sigma_{scat} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1)(|a_j|^2 + |b_j|^2) \quad (6)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1)\text{Re}[a_j + b_j], \quad (7)$$

amelyekben a beeső fény  $k=2\pi n_d/\lambda$  közegbeli hullámvektorának hossza mellett, a részecske és megvilágítás paramétereitől függő  $a_j$  és  $b_j$  szórási együtthatók szerepelnek. A (6) és (7) összegzésekben minden  $j$  indexre megjelenhetnek pólusok, a rezonanciafeltételek teljesülésekor. Az ilyen módon bevezethető TE és TM módusok egyre növekvő rendjei megfelelnek az elektromos és mágneses dipólus, kvadrupólus, oktopólus és ennél magasabb rendű rezonanciáknak. Jóllehet a részecske távotérbeli válaszát leíró egyenletek egzaktul megadhatók, teljes alakjuk megoldása csak numerikusan lehetséges a legegyszerűbb gömbi és henger esetekre is.

A hatáskeresztmetszetek kiszámolásához szükséges formulák kvázisztatikus közelítésben analitikusan is megoldhatók. Ekkor a multipólus sorfejtés első tagja lényegesen nagyobb a magasabb rendű tagoknál, ami szemléletesen azt jelenti, hogy a részecske válaszához csak egy dipólus rezonancia ad számottevő járulékot. A kvázisztatikus feltétel akkor teljesül, ha az  $R$  sugarú részecske elegendően kicsiny a beeső hullámhosszhoz viszonyítva ( $R \ll \lambda/n_d$ ), így a térfogatában elhanyagolható a retardáció és ezzel a multipólus gerjesztés. Ekkor az elektromágneses tér egy harmonikusan oszcilláló mezővel közelíthető és a probléma elektrosztatikus keretek között tárgyalható. Az így kapott kvázisztatikus elmélet kellő pontossággal visszaadja a valóságot és lehetőséget nyújt a numerikus módszer ellenőrzésére.



5. ábra Gömb nanorészecske és az alkalmazott koordinátarendszer sematikus ábrája.



A levezetéshez tételezzük fel, hogy az  $\varepsilon_m(\omega)$  permittivitású  $R$  sugarú szférikus fém nanorészecske egy homogén, nem-abszorbeáló és izotróp  $\varepsilon_d$  dielektrikum közegben helyezkedik el, és egy lineárisan  $z$  irányban polarizált  $\mathbf{E}_0$  térerősséggel jellemzett síkhullámmal van kivilágítva. Kvázisztatikus közelítésben, a nanorészecske terét a  $\Delta\Phi = 0$  Laplace-egyenlet segítségével határozhatjuk meg, amelyből az elektromos teret a  $\Phi$  skalárpotenciál gradienseként állíthatjuk elő. A probléma forgásszimmetrikus jellegének köszönhetően (5. ábra) a Laplace egyenlet felírható gömbi polárkoordinátákban, amelynek megoldása a  $P_l(\cos\theta)$  Legendre polinomok lineáris kombinációjaként adható meg a megfelelő koefficiensekkel [17]:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}) P_l(\cos\theta). \quad (8)$$

Célszerű ezután a (8) egyenletben felírt általános megoldást szétválasztani a nanorészecskén belüli ( $\Phi_m$ ) és kívüli ( $\Phi_d$ ) terekre.  $A_l$  és  $B_l$  együtthatók meghatározhatók a skalárpotenciál és elektromos tér peremfeltételeinek felírásából, amelyekkel

$$\Phi_m(r, \theta) = -E_0 \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} r, \quad (9)$$

$$\Phi_d(r, \theta) = -E_0 r \cos(\theta) + E_0 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \left(\frac{R}{r}\right)^3 r \cos(\theta). \quad (10)$$

A (10) formula szemléletesebb alakra hozható a

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d R^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} E_0 \quad (11)$$

dipólusmomentum dimenziójú mennyiség bevezetésével, amivel:

$$\Phi_d = -E_0 r \cos\theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_m\varepsilon_d r^3}, \quad (12)$$

vagyis a külső tér a gerjesztő fény és a nanogömb középpontjába helyezett  $\mathbf{p}$  dipólusmomentumú oszcilláló dipólus elektromos terének összegeként áll elő. A (12) egyenletből és  $\mathbf{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m\alpha\mathbf{E}_0$  összefüggésből a nanogömb polarizálhatósága a

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \quad (13)$$

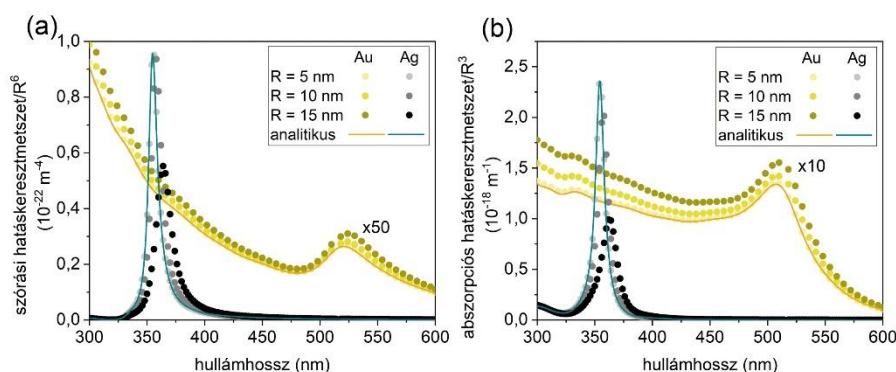
formulával írható le. A (13) egyenletből belátható, hogy a kvázisztatikus polarizálhatóság maximumot mutat azon a frekvencián, ahol  $|\varepsilon_m + 2\varepsilon_d|$  a minimumát veszi fel. A nemesfémekre általában igaz, hogy permittitásuk képzetes része a valós részhez képest kicsiny és spektrálisan lassan változó függvény. Rezonanciáról ezért az ún. Fröhlich feltételnél beszélhetünk, amikor  $\Re[\varepsilon_m(\omega)] = -2\varepsilon_d$ . Mivel a polarizálhatóság képzetes része nem zérus, a fizikai mennyiségek végesek maradnak a rezonanciánál. A plazmonikus részecskék közelébe helyezett aktív közeggel az ohmikus veszteségek kompenzálhatók és így nagy térerősség is elérhető a permittitás képzetes részének kompenzálásával. Ezen a jelenségen alapulnak a plazmonikus nanolézerek és spaserek [18], [19], [20].

Az oszcilláló harmonikus dipólus elektromos és mágneses teréből, valamint a Poynting-elmélet alkalmazásával levezethető a szférikus nanorészecske szórási és abszorpciós hatáskeresztmetszete, ami kvázisztatikus közelítésben [15]:

$$\sigma_{scat} = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \right|^2 = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (14)$$

$$\sigma_{abs} = 4\pi k R^3 \mathcal{Jm} \left[ \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \right] = k \mathcal{Jm}[\alpha]. \quad (15)$$

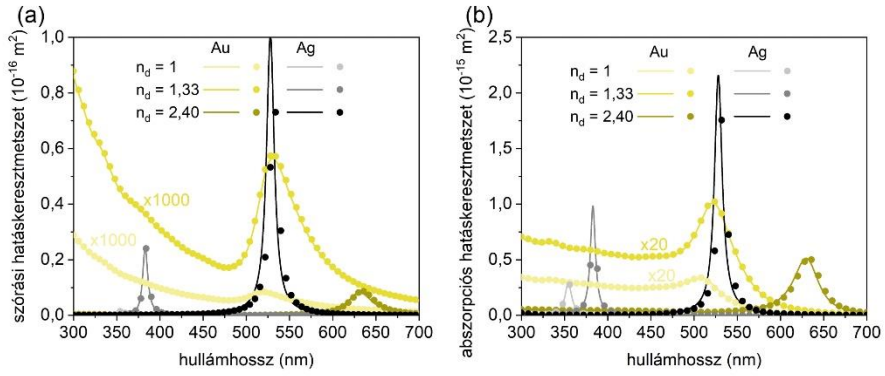
A hatáskeresztmetszeteket leíró összefüggések tartalmazzák a részecske polarizálhatóságát, ezért a Frölich-feltételnél ezen mennyiségek is rezonáns viselkedést mutatnak (6. ábra). A hatáskeresztmetszetek vizsgálata azért célszerű, mivel így a plazmon rezonanciák extinkciós maximumként jelentkeznek a spektrumban. Rezonáns kondícióban az elektronok nagy amplitúdóval oszcillálnak és így nagy az energia disszipáció a csillapítási mechanizmusokon keresztül. A szórás ezzel együtt szintén rezonáns viselkedést mutat, a polarizált részecske dipólus sugárzása miatt. Szigorúan véve az extinkciós maximumok nem esnek egybe a módusok sajátfrekvenciájával (például több módus átfedésekor) azonban jó kvalitatív vizsgálódási lehetőséget adnak. A (14)-(15) egyenletekből látszik, hogy a szórás a részecske sugarának hatodik, az abszorpció pedig harmadik hatványával arányos, ezért a szórás csak nagyobb részecskénél válik jelentőssé.



**6. ábra** Különböző méretű fém nanogömbök hatáskeresztmetszet spektruma analitikusan és numerikusan meghatározva, vákuumban ( $\varepsilon_d=1$ ). (a) abszorpciós és (b) szórási hatáskeresztmetszet spektrum.

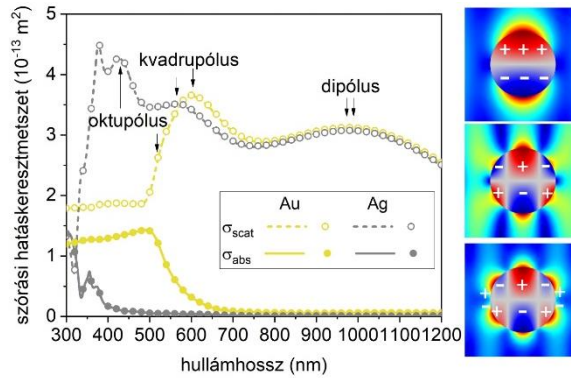
A rezonáns frekvencia nem csak a nanorészecske anyagától és méretétől, de a környezet tulajdonságaitól is függ (7. ábra). Ahogyan növeljük a közeg törésmutatóját, például a részecskéket levegőből ( $n_d=1$ ) vízbe ( $n_d \sim 1.33$ ) tesszük, vagy gyémántba ( $n_d \sim 2.40$ ) ágyazzuk, úgy vándorol a rezonancia maximuma a nagyobb hullámhosszak felé, hiszen  $\varepsilon_m(\omega)$  valós részének egyre kisebbnek kell lenni ahhoz, hogy a Frölich-feltétel teljesüljön. Ez a Drude fémeknél látottaknak megfelelően a nagyobb hullámhosszaknál következik be<sup>7</sup>. A szemléletesebb képben az eltolódás oka, hogy a dielektrikum polarizálhatósága növekedik a törésmutatóval, így a fémbe ható visszatérítő erő csökken.

<sup>7</sup> A valós fémeknél ugyanez a helyzet egészen addig, amíg távol maradunk a sávközi átmenetek hullámhossz tartományától.



7. ábra Közeg hatása  $R = 5$  nm nanogömb plazmon rezonanciájára. (a) szórási és (b) abszorpciós hatáskeresztmetszet spektrumok.

A 6. ábra és 7. ábra görbéin látható, hogy a gömbök méretének és/vagy a közeg törésmutatójának növelésével a kváziszztatikus közelítés és a teljes 3-vektor Maxwell-egyenletek numerikus megoldása fokozatosan eltér egymástól. Ennek oka, hogy a kváziszztatikus közelítést érvényesítő  $R \ll \lambda/n_d$  feltétel sérül és a retardáció jelesége egyre jelentősebbé válik. A kváziszztatikus közelítésben a rezonancia frekvencia csak az anyagi paraméterektől függ és nincsen rá hatással a részecske mérete. A sugár növelésével azonban az abszorpciós és szórási görbék maximuma fokozatosan a vörösebb hullámhosszak felé tolódik el, és kellően nagy méretnél a kisebb hullámhosszakon nagyobb energiájú rezonanciák is megjelennek. Az így kapott hatáskeresztmetszet spektrumok a fentebb látott egyenletek magasabb rendű tagjaival történő korrekciójával [21], a multipólus sorfejtés (6) és (7) teljes alakjának, vagy a Maxwell-egyenletek numerikus megoldásával kaphatók vissza helyesen (8. ábra). A numerikus módszerek nagy előnye a magasabb rendű multipólusok inherens modellezhetősége.



8. ábra  $R = 180$  nm sugarú arany és ezüst nanorészecske hatáskeresztmetszet spektrumai. Alábrák: a különböző módusok töltéseloszlása és közeltere.

Az optikai válasz vizsgálata során nem csak a hatáskeresztmetszet spektrumok, de a részecskén keletkező töltéseloszlás és közelter is fontos információt nyújthat, mert a fundamentális módusok jól illusztrálhatók a felületi töltéseloszlással, és a hozzájuk társítható lokális térrel. A skalárpotenciál gradiensét képezve kapjuk, hogy

$$\mathbf{E}_m = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m - 2\varepsilon_d} \mathbf{E}_0 \quad (16)$$

$$\mathbf{E}_d = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})/r^2 - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d r^3}, \quad (17)$$

vagyis rezonanciánál a nanorészecske körüli  $E_d$  tér erősödik a megvilágító fényhez képest, amely jelenség a plazmonok egyik legfontosabb tulajdonsága. A tér erősítésének mértéke arányos a polarizálhatósággal. Ezért (kváziszztatikus közelítésben) a részecske méretének növelésével a tér erősítése is megnövekedik.  $R = 100$  nm felett a fázis retardáció, 10 nm alatt az elektron-szórás válik jelentőssé hasonlóan az integrált jelnél tapasztaltaknál. Mindkét jelenség a spektrumban megjelenő maximumok kiszélesedését és intenzitásának csökkenését okozza. Ezért a legnagyobb közeltér erősítés a köztes mérettartományban érhető el [22].

A (10) és (17) egyenletekből látszik, hogy a közeltér  $|R/r|^3$  arány szerint cseng le a részecske felületétől, ami kis módus-térfogatokhoz vezet. Megmutatható, hogy a

$$\text{Re}[\varepsilon_m] = -\frac{j+1}{j}\varepsilon_d, \quad \text{ahol } j = 1, 2, 3, \dots \quad (18)$$

feltétel alapján kelthető  $j = 1$  dipoláris-,  $j = 2$  kvadrupoláris,  $j = 3$  oktopoláris stb. rezonanciák közeltére egyre gyorsabban cseng le a részecske körül, vagyis fokozatosan lokalizáltabb lesz a közeltér (8. ábra).

### 2.1.2.2. *Analitikus formulák elongált és mag-héj nanorészecskére*

A geometriára vonatkozó feltételek enyhíthetők ellipszoid geometria alkalmazásával. Ekkor a gömbnél leírt polarizálhatóság degenerációja felhasad, és minden tengelyre különböző értéket vehet fel [15]. Láthattuk, hogy a nanogömb polarizálhatóságának pólusához maximum társítható a hatáskeresztmetszet spektrumokon. Mivel az egyes tengelyek mentén a polarizálhatóság más-más frekvencián veszi fel maximumát ellipszoidális részecskék esetében, a spektrumon már kváziszztatikus közelítésben is több szélsőérték hely jelenhet meg. Kutatásom során a nyújtott szferoidális részecskékre szűkítettem vizsgálataimat, amelyeknek két félkistengelye azonos volt ( $R_x > R_y = R_z$ ). Ilyen geometriai megkötések mellett két különböző plazmonikus módus kelthető a nanorészecskén, amelyekhez két maximum rendelhető a hatáskeresztmetszet spektrumokban. A kisebb hullámhosszakon megjelenő szélsőérték eredete a kistengely ( $R_y, R_z$ ) mentén oszcilláló, ún. transzverzális módus, amíg a nagyobb hullámhosszak felé tolódott maximum mögött a hossz tengely mentén ( $R_x$ ) rezgő longitudinális módus rejlik (9. ábra/(a)). Ezek rendre a kis- és hossz tengely mentén polarizált elektromos mező-komponenssel kelthetők. Kváziszztatikus közelítésben a maximumok pozíciója csak a tengelyek arányának függvénye ( $AR = R_x/R_{y,z}$ ), nagyobb részecskeméreteknél ettől deviáció mutatkozik. A transzverzális módus érzéketlenebb a tengelyek változására és rezonancia frekvenciája közel esik a szabályos gömbéhez, továbbá antenna hatásfoka is kisebb. A longitudinális rezonancia ezzel szemben széles tartományban hangolható a tengelyarány növelésével [15].

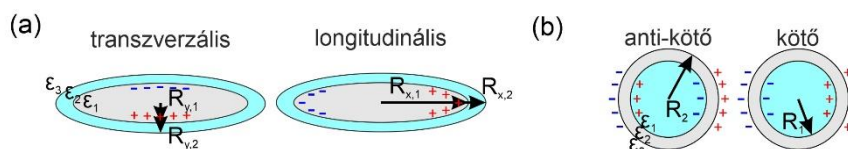
A longitudinális rezonancia hullámhossza állandó hosszúságú kistengely mellett fokozatosan a vörös hullámhosszak felé tolódik el. Ennek oka szemléletesen magyarázható, ha a nanorudakra Fabry-Pérot rezonátorként tekintünk [14]. A hossz tengely mentén terjedő,  $k_{SP} = 2\pi/\lambda_{SP}$  hullámvektorú plazmon a végekről visszaverődik, és csak akkor gerjesztődhet módus, amikor a terjedésből és visszaverődésből származó  $2(k_{SP} \cdot 2R_x + \varphi)$  fáziskülönbség  $n \cdot 2\pi$ , ahol  $n$  egész szám, és a módus rendjét jelöli. Ebből az egyszerű megfontolásból is belátható, hogy  $R_x$  növelésével  $\lambda_{SP}$  is növekedik. További megfontolásokkal ennél pontosabb modell is felírható az elnyújtott részecskék (nanoszferoid vagy nanorúd) ún. effektív hullámhosszának ( $\lambda_{eff}$ ) kiszámolására, amivel megadható, hogy milyen hosszú részecske gerjeszthető rezonánsan  $\lambda$  hullámhosszú megvilágító fényvel [23]. A  $\lambda$  és  $\lambda_{eff}$  viszonyát meghatározó összefüggés lineárisnak adódik:

$$\lambda_{eff} = a + b \frac{\lambda}{\lambda_p} \quad (19)$$

a geometriától függő  $a$  és  $b$  konstansokkal, illetve  $\lambda_p$  fémtől függő plazma hullámhosszal (2.1.1. fejezet). A  $\lambda_{eff}$  meghatározásával mód nyílik az antenna elmélet alkalmazására az optikai tartományban rezonáns plazmonikus részecskékre. A törvényszerűségek leskálázásánál figyelembe kell venni, hogy a plazmafrekvenciához közel a fémek megvilágító fényre adott válasza nem azonnali, így például az egyszerű „lambda feles” antenna hossza  $\lambda/2$  helyett  $\lambda_{eff}/2$  lesz, ami jellemzően kevesebb, mint fele akkora méreteket jelent.

Lineáris összefüggés áll fent a rezonancia hullámhossz és a külső közeg törésmutatójának megváltozása között is [24], [25]. A longitudinális módus – csak úgy mint a szférikus esetben – a törésmutató növelésével a vörösebb hullámhossz tartomány felé tolódik. A kvázisztatikus közelítésből kilépve a nagyobb frekvenciákon magasabb rendű módusok is kelthetők, amelyeknek ohmikus vesztesége nagyobb, kevésbé sugároznak a távotérbe és a dipólusnál magasabb rendű töltéseloszlás rendelhető hozzájuk. A multipoláris módusok megjelenésekor a lineáris összefüggésektől fokozatos eltérés mutatkozik.

A hosszúkás részecskéknél tapasztalható felhasadás és jól hangolhatóság számos felhasználásban igen jelentős szerepet játszik, hiszen elongálással lehetséges kis térfogatú részecskékkel is az infravörös tartományban rezonanciát előidézni, valamint spektrálisan különböző tartományokban egyszerre erősítést elérni. A nanoszféroidok és nanorudak további előnye, hogy a közeltér erősítésük nagyobb, a csúcspontjuk kis görbületi sugarából fakadóan.



9. ábra (a) Dielektrikummal fedett hosszúkás fém szferoid és (b) szférikus dielektrikum-fém mag-héj nanorészecske geometriájának és dipoláris módusaik töltéseloszlásának sematikus ábrája.

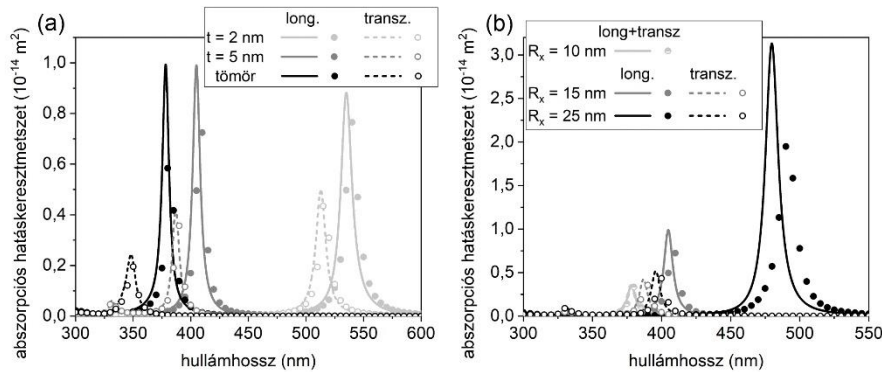
A fém nanohéjon keltett LSP-k tekinthetők a primitív gömbi és üreg<sup>8</sup> plazmon kölcsönhatásából keletkezett módusoknak. A plazmonikus irodalomban ezt a kölcsönhatást hibridizációnak nevezik. A hibrid módusok a primitív párjaikhoz hasonlóan több rendben keletkezhetnek a vizsgált nanorészecskéken, és maximum társítható hozzájuk a hatáskeresztmetszet spektrumokban a rezonancia frekvenciájukon. A mag-héj rendszert leíró egyenletek levezethetők a szóráselméletekből, vagy hidrodinamikai megfontolásokból is [26], [27], [28], [29]. A hidrodinamikai elmélet szigorúan véve csak kvázisztatikus limitben működik, azonban olyan esetekben is alkalmazható, amikor a vizsgált rendszer a kvázisztatikus limit alá skálázható [30]. Az elmélet megjósolja, hogy nanohéjon már gömbszimmetrikus geometria esetében is több rezonancia jelenik meg. Ennek magyarázata, hogy a primitív gömbi és üreg plazmonok azonos és ellentétes fázisban is képesek egymással kölcsönhatni (hibridizálódni) a közelterükön keresztül. A kölcsönhatásból keletkezett hibrid módusokat a molekulafizikából átörökített fogalmakkal párhuzamban rendre kötő és nem-kötő (lazító) módusoknak nevezik. A rezonanciákhoz társítható karakterisztikus töltéseloszlás is. A kötő módus esetében a szomszédos belső és külső héj felületek azonos fázisban rezegnek és rajtuk azonos polaritású töltések halmozódnak fel (szimmetrikus töltéseloszlás), ami energetikailag kedvezőbb, szemben az anti-kötő módus anti-szimmetrikus töltésmegosztásával (9. ábra/(b)). A hibrid

<sup>8</sup> A nanoüreg tulajdonságai plazmonikus szempontból nagyon hasonlatosak a gömbéhez. Ezen a struktúrán is lehetséges plazmonikus rezonanciát kelteni, amelynek tulajdonságai az előző fejezetben tárgyalt elmélettel leírható az  $\epsilon_m$  és  $\epsilon_d$  permittivitások cseréjének elvégzésével.

módusok különböző energiájuk miatt spektrálisan eltávolodnak egymástól, a kötő és anti-kötő módusok rendre nagyobb és kisebb hullámhosszakon jelennek meg. A rezonanciák elhelyezkedése a részecske méret, alak, a héj vastagság valamint a közeg törésmutatójának függvénye, azonban a töltésszimmetriától függ, hogy pontosan hogyan változik a módus energiája az említett paraméterek hangolásával. Kváziszztatikus közelítésben a két rezonancia pozíciója csak a külső és belső sugár arányának, az ún. általánosított méretarányának ( $GAR = R_1/R_2$ ) függvénye. A  $GAR$  változtatásával a primitív plazmonok közti csatolás erőssége modulálható, így nagyobb  $GAR$ -el (vékonyabb héjjal) a kötő módus a kisebb, az anti-kötő a nagyobb energiák felé tolódik el [31]. Előfordulhat, hogy ugyanazon frekvencián két különböző  $GAR$ -rel rendelkező részecske is azonos szimmetriájú rezonanciát mutat [32]. A kisebb  $GAR$ -rel rendelkező (vastagabb héjú) részecske nagyobb és szélesebb szórási hatáskeresztmetszet maximummal és rövidebb plazmon életidővel rendelkezik. Ez a tulajdonság kiaknázható olyan esetekben, amikor a rövidimpulzusra adott plazmonikus válaszban a kevés ciklusú lefutást megőrizni szeretnénk [33].

A környezet vagy a mag törésmutatójának növelésével a dipoláris és magasabb rendű rezonanciák egyaránt a vörösebb tartományba tolódnak. Ennek mértéke közel lineáris, azonban a dipólus rezonancia érzékenyebb a környezetére [34]. Mivel a szimmetrikus módus a primitív gömbi, az anti-szimmetrikus pedig a primitív üreg plazmonból tevődik össze jelentősebben, ezért a környezet törésmutatójának megváltozása előbbire, a magnak pedig utóbbira van nagyobb hatása [35].

A mag-héj rendszerek nagy előnye, hogy a rezonancia frekvenciájuk széles spektrális tartományban hangolható méretük megtartása mellett, kizárólag a méretarányuk változtatásával.



**10. ábra** Elongált mag-héj nanorészecskék optikai válasza. (a) változó  $R_x$  hosszú tengely és állandó  $R_y=R_z=10$  nm kistengelyek és héjvastagság mellett,  $t=5$  nm. (b) Változó héjvastagság,  $R_y=R_z=10$  nm, és  $R_x=15$  nm esetében. A folytonos vonalak az analitikus, a szimbólumok a numerikus megoldást jelölik.

Sok szabadsági fokkal rendelkező összetett rendszer hozható létre a nanohéj szerkezetek elongálásával [36]. Ezek a mag-héj ellipszoid rendszerek engedelmessé válnak mindazon törvényszerűségeknek, amelyeket az elongált és nanohéj geometriák önmagukban mutattak. Az ellipszoid mag-héj részecskék  $j = x, y, z$  tengelyére vonatkoztatott polarizálhatósága is megadható analitikus formában a kváziszztatikus közelítésben:

$$\alpha_j = \frac{V_2 \left( (\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \left( \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_{j,1} - vL_{j,2}) \right) + v\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \right)}{\left( \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_{j,1} - vL_{j,2}) \right) \left( \varepsilon_3 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)L_{j,2} \right) + vL_{j,2}\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \quad (20)$$

ahol  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  és  $\varepsilon_3$  rendre a mag, a héj és a közeg permittivitása (9. ábra),  $V_2 = 4\pi R_{x,2}R_{y,2}R_{z,2}/3$  a részecske teljes térfogata, továbbá  $v = V_1/V_2$  a mag és teljes részecske térfogatok aránya.

A képletben  $L_{j,k}$  geometriai faktor (depolarizálhatóság) hordozza magában az tengelyekre vonatkozó alakfüggést:

$$L_{j,l} = \frac{R_{x,l}R_{y,l}R_{z,l}}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(R_{j,l}^2 + u)f_l(u)}, \text{ ahol } (j = x, y, z), (l = 1, 2) \quad (21)$$

és  $f_l(u) = \sqrt{(u + R_{x,l}^2)(u + R_{y,l}^2)(u + R_{z,l}^2)}$ . Szférikus esetben  $L_{j,l} = 1/3$ , szferoidnál pedig az ellipticitás függvénye. A korábban tárgyalt szférikus/elongált tömör és mag-héj geometria a (21) formula speciális esetei. A kvázisztatikus közelítésből kilépve a problémát a szórás egyenletek vagy a Maxwell-egyenletek numerikus megoldása szolgáltatja.

### 2.1.2.3. *Analitikus formulák dimer nanorészecskére*

A nanohéj esetében láttuk, hogy egyetlen részecskén kelthető primitív gömbi és üreg plazmon egymással képes kölcsönhatásba lépni és hibrid módusokat létrehozni, amelyek tulajdonságai ötvözik és átalakítják a primitív plazmonokét [37]. Két plazmonikus nanorészecske közelítésével az individuális felületi plazmonok tulajdonságainak fokozatos változása tapasztalható, ami jelzi, hogy interakció jöhet létre két egymás mellé helyezett nanorészecskén keltett plazmonok között is [38]. Az így létrehozott konfigurációt nanorészecske dimernek nevezték el a kétatomos molekulák atompályáival mutatott hasonlósága miatt [39]. A kölcsönhatás jellege elsősorban a hibrid plazmon töltésszimmetriájától függ. Ha a gerjesztő fény polarizációja a dimer hossz tengelyével párhuzamos, akkor longitudinális kötő és anti-kötő módusról beszélhetünk attól függően, hogy rendre azonos vagy ellentétes fázisban oszcillálnak a kölcsönható plazmonok. A jelenség tárgyalható klasszikus keretek között a csatolt dipólus modell segítségével és szemléletes képet ad a hibrid módusok tulajdonságairól, amelyeket dominánsan a kialakuló rés mérete határoz meg [40], [41].

Egy dipólus elektromágneses tere a távolság harmadik hatványával fordított arányban cseng le. 2.1.2.1. fejezetben láttuk, hogy a gömbön keltett plazmon tere a részecske középpontjába helyezett dipólus terével közelíthető. Mivel egymás mellé helyezett részecskére a gerjesztő és a szomszédos részecskén indukált  $\mathbf{p}$  dipólus tere is hatással van, ezért az egyes nanorészecskék által érzékelt térerősség:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \frac{\kappa \cdot \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_d\epsilon_0 d^3}, \quad (22)$$

ahol  $\kappa$  egy konstans szorzófaktor, amivel a dipólusok orientációját vesszük figyelembe<sup>9</sup> és  $d$  az individuális nanorészecskétől mért távolság. A (22) egyenletet és a dimer teljes polarizálhatóságára vonatkozó:

$$\alpha_{dimer} = \frac{\mathbf{p} + \mathbf{p}}{\epsilon_d E_0} = \frac{2\alpha\mathbf{E}}{E_0} \quad (23)$$

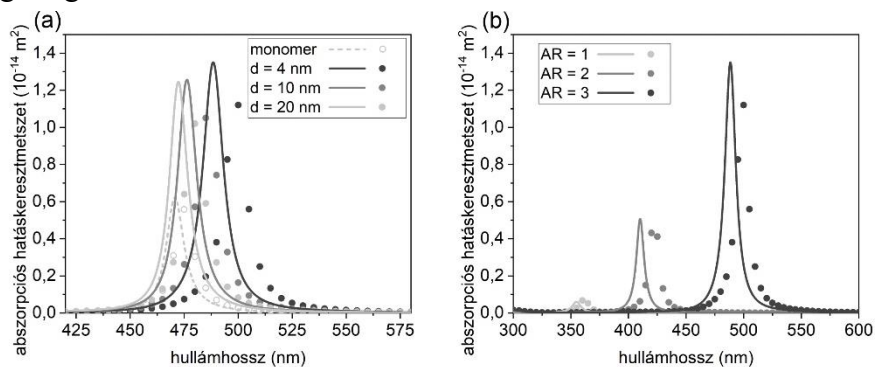
összefüggésből kapjuk, hogy szimmetrikus dimerre

$$\alpha_{dimer} = \frac{2\alpha}{\left(1 - \frac{\kappa\alpha}{4\pi\epsilon_0 d^3}\right)}, \quad (24)$$

ahol  $\alpha$  az egyes alkotóelemek polarizálhatósága.

<sup>9</sup>  $\kappa = 2$  ideális esetben, amikor a dimer a tengelyével párhuzamos polarizációjú fényvel van gerjesztve, és rajta kötő módus alakul ki.  $\kappa = -1$ , ha tengelyre merőleges polarizációval világítjuk ki és egymást taszító dipólusokat indukálunk.

Ha a részecskék közel vannak egymáshoz ( $d \ll R$ ) akkor közelterükön keresztül hatnak kölcsön, és emiatt kötő módus esetében a csatolás exponenciálisan erősödik a részecskék közötti távolság csökkentésével ( $\sim d^{-3}$ ). A csatolás erősödésének következménye, hogy a módus energiája csökken, ami spektrumának vörösebb tartomány felé tolódását eredményezi (az anti-kötő módus energiája ezzel szemben növekedik, ezért a kék felé tolódik). A tengelyarány növelésével ellentétben itt a maximum vándorlásának mértéke a rés méret növelésével exponenciálisan csökken [40], [42] és közelítőleg 150 nm fölött már az individuális részecske spektruma kapható vissza (11. ábra). A rés csökkentésével a fém abszorpciója és a résben kialakuló elektromágneses tér intenzitása is exponenciálisan növekedik. Utóbbit ún. forró pontnak (angol kifejezéssel hot-spot) nevezzük, ami extrém esetben nem-lineáris válaszban is megnyilvánul [43]. Ez a közeltér erősítés nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint akár a kis-gömbületi sugarú geometriával rendelkező individuális nanorúd.



**11. ábra** Ezüst nanorészecske dimerek abszorpciós hatáskeresztmetszet spektrumai különböző geometriában. (a)  $AR = 3$ ,  $2R_x = 10 \text{ nm}$  tömör nanoszferoid – rész méret hatás és (b)  $2R_y = 10 \text{ nm}$ ,  $d = 4 \text{ nm}$  –  $AR$  hatás. A folytonos vonalak az analitikus, a szimbólumok a numerikus megoldást jelölik.

A legalacsonyabb rendű módus két dipoláris rezonancia hibridizálásából keletkezik. A kötő és anti-kötő formákat, valamint a rezonancia rendjét a töltéeloszlások szimmetriájából és összetettségéből lehet meghatározni. Bizonyos értelemben az egyes részecskék közötti csatolás intenzitására is lehet ezekből következtetni, mert minél erősebb a csatolás, annál inkább módusok a töltéeloszlás a rés körül. A töltéeloszlás vizsgálata arra is alkalmas, hogy általa megállapítsuk héj, vagy mag domináns válaszunk van-e [42], [44], [42].

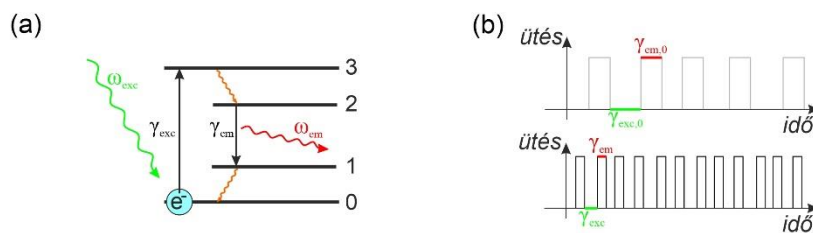
A hangolhatóság tovább fokozható heterodimerek alkalmazásával [45], [46], [47], [48], [49]. A szimmetria megtörése enyhít a kiválasztási szabályokon és lehetővé teszi a különböző karakterisztikájú módusok közötti kölcsönhatást is, így téve lehetővé kötő/anti-kötő dipólus-multipólus vagy eltérő rendű multipólus-multipólus módusok létrejöttét. A kölcsönhatás erőssége ebben az esetben is a rés méretének függvénye, így nagyon kicsi rés esetében sok kompozit módus kelthető. Kis rész méreteknél előfordulhat, hogy az egyik részecske módusa lokalizált töltést indukál a szomszédos részecskén, vagy több kötő/anti-kötő módus hat kölcsön egymással. Az így kialakuló spektrum ezért nagyon összetett, ugyanakkor jól hangolható [30]. A dimerek további nagyon jelentős előnye, hogy az egyes individuális részecskéken keletkező nem-radiatív módusok radiatívvá tudnak hibridizálódni [50], [51], [52]. A nagy térerősség a nanorésben és a hibridizáción keresztül megjelenő radiatív komponens együttesen jelentős mértékben csökkenti a nanorészecskék közvetlen közelében a nem-radiatív energia transzfer miatti fluoreszcencia kioltást. A mag-héj struktúrák módusai is tovább tudnak hibridizálódni dimer módusokká, ami rezonanciák és a szabadsági fokok számát még tovább növeli [53], [54]. A résben megjelenő hatalmas térerősségnek és az optikai válasz nagyfokú érzékenységének a rész méretre fontos alkalmazási vannak, mint például a felület erősített Raman spektroszkópia, a többfotonos abszorpció vagy nanoszkópikus távolságok mérése [55], [56], [57].



## 2.2. Fluoreszcencia

### 2.2.1. Fluoreszcencia jelenség

Egy többszintes rendszerként modellezhető emitter fényemissziója több folyamat összeségeként áll elő (12. ábra/(a)). Az emitter képes lehet a rá beeső fény energiáját elnyelni, majd azt belső struktúrájának és környezetének függvényében fény formájában újra kibocsátani. Egy ilyen fényforrást a legegyszerűbb esetben két energiaszintből álló, egyetlen elektront tartalmazó kvantum-rendszerrel szoktak leírni. Az alacsonyabb energiájú szintet alapállapotnak, amíg a magasabbat gerjesztett állapotnak hívjuk. A modellben a szintek közötti energiakülönbség meghatározza, hogy a molekula milyen frekvenciájú fényt tud elnyelni és kibocsátani. A gerjesztett állapothoz rendelhető a rendszer tulajdonságaitól függő élettartam, ami megadja, hogy átlagosan mennyi időt tölt az elektron a magasabb energiájú nívón mielőtt energiáját spontán leadva újra az alapállapotba tér vissza. A valóságot jobban közelítik a kettőnél több, három, vagy leggyakrabban négy energiaszintet tartalmazó rendszerek. Ezekben a relaxáció lehet nem-sugárzó, vagyis létrejöhetnek olyan átmenetek, mikor a többletenergiát a rendszer fononok, végül hő formájában adja le. Egy tipikus négyszintes rendszerben a gerjesztés hatására az elektron a legmagasabb energiájú állapotba kerül ( $0 \rightarrow 3$ ), ahonnan egy nem-sugárzó átmeneten keresztül egy köztes energiaszintre esik vissza ( $3 \rightarrow 2$ ). A következő lépésben történik a felvett energia egy részének optikai úton történő kibocsátása, vagyis emissziója ( $2 \rightarrow 1$ ). Ez az átmenet megtörténhet spontán, vagy indukált formában is. A rendszer által kibocsátott foton energiája a korábbi nem-sugárzó relaxációs folyamatok következtében kisebb lesz, mint a  $0 \rightarrow 3$  átmeneté. Ezt a gerjesztő és emittált fény között fellépő hullámhossz különbséget Stokes-eltolódásnak nevezzük. A két folyamat spektrális elkülönülése kulcsfontosságú több szempontból is: egyrészt alkalmazható a közelítés, miszerint a gerjesztés és emisszió egymástól elkülöníthető és külön kezelhető, másrészt az elnyelt és kibocsátott foton közötti frekvenciakülönbség több módus közrejátszását követeli meg a teljes folyamat erősítésének érdekében. Végül az emitter a megmaradó energiáját további nem-sugárzó csatornákon leadva alapállapotába tér vissza, ezzel leírva egy teljes ciklust ( $1 \rightarrow 0$ ).



12. ábra Gerjesztés és emisszió folyamatának sematikus ábrája atomi rendszeren. (a) Négyszintes, egy elektronos rendszer Jablonski-diagramja. (b) Élettartam diagram, felül a nem-erősített, alul az erősített eset.

Az emitter többször is végig mehet a fényelnyelés és kibocsátás ciklusain és folyamatosan ismétlődő felvillanások formájában emittálhat egészen addig, amíg visszafordíthatatlanul nem roncsolódik (12. ábra/(b)). Minél több ciklusra képes a rendszer, annál fotostabilabb. A felvillanások között eltelt időt az átlagos élettartam, és annak valószínűsége határozza meg, hogy a rendszer energiát abszorbeálva gerjesztett állapotba kerül [58], [59]. Az előbb említett tulajdonságokat az emitter saját belső szerkezete és közvetlen környezete is meghatározza. Festék-molekulákon alapuló fluorofórok esetében például az irreverzibilis fotokémiai degradációk jelentős mértékben korlátozzák a festék fluoreszkálásra vonatkozó élettartalmát („photobleaching”) és így az időtartamot, amely alatt a rendszer vizsgálható [59]. Ezért fontos a fluorofór fotostabilitását növelő minden törekvés.

### 2.2.2. Színcentrumok

Az egyfoton források számos jelenlegi kutatási- és felhasználási terület fontos elemei [60]. Segítségükkel például a részecske-hullám kettősség [61], kvantum összefonódás [62], erős-csatolás [63] vagy az alagút effektus [64] is vizsgálható. Az infravörös tartományban működő fluoreszcens források alkalmazhatók *in vivo* és *in vitro* biológiai mérésekben [65] a közvetlen környezetükre érzékeny emitterek pedig használhatók nanométer pontosságú szenzorokként, amelyekkel akár nanostruktúrák elektromágneses közeltére is – fluoreszcencia mérés útján – feltérképezhető [66], [67].

Az egy-foton források számunkra most legfontosabb alkalmazási és kutatási területei a kvantuminformáció feldolgozáshoz köthetők [68]. Egyetlen fotonba, például polarizációján keresztül kódolt információ a kvantumkriptográfia protokolljaival titkosítható [69], hordozhat információt két qubit között kvantumhálózatokban [70], [71] vagy megkülönböztethetlenségéből fakadóan lehet kvantumszámítógépek alapvető építőeleme [72]. Ezeken a területeken használatos ideális egyfoton források tulajdonságai közé tartozik a stabilitás<sup>10</sup> keskeny emissziós sáv, rövid élettartam, és az egy-fotonos működés<sup>11</sup>. Mivel kvantumhálózatokban a qubitek és fotonok spinje hordozza az információt, az emitterektől megköveteljük, hogy spin állapotuk optikailag kiolvasható és manipulálható legyen, valamint nagy polarizáció kontraszttal működjenek.

A gyémánt színcentrumok a gyémánt kristályrácsban található hibahelyből és szennyező centrumból állnak. Ezek a szerkezeti elváltozások módosítják a gyémánt elektron szerkezetét, új sávokat hoznak létre. Ha ezek tiltott sávba esnek, akkor a közöttük végbemenő elektronátmenet optikailag gerjeszhető és kiolvasható, ami szabad szemmel érzékelhető emisszióban is megnyilvánul. Az elektronátmeneteken túl a szennyeződések momentumot is átadnak a kristályrácsnak, ami a spektrumban egy széles fonon oldalsávként jelenik meg. A színcentrumok fotostabilak [73], [74], [75] és kristályszerkezetükből adódóan a termális és kémiai behatásokkal szemben is ellenállóak [76]. Szobahőmérsékleten is hosszú spin koherencia idővel rendelkeznek (~ 2 ms) ami a fotostabilitással együttesen alkalmassá teszi őket kvantuminformaticai felhasználásra [77]. Stabil gerjesztés és relaxációs folyamatuknak köszönhetően emissziójuk spin állapotukról hordoz információt. Emissziós tulajdonságaikat tekintve hasonlóak a kvantum pöttyökhöz, de jobban funkcionizálhatók és egyáltalán nem mérgezőek [78].

Közelítőleg 500 féle színcentrum keletkezhet természetes-, vagy mesterséges úton, amelyek nagyobb részének tulajdonságai még ismeretlenek [79]. A behatóan vizsgált gyémánt színcentrumok közül kiemelkedő tulajdonságok társíthatók a nitrogén és szilícium vakancia színcentrumokhoz. A nitrogén vakancia (NV) színcentrum esetében a hibahely közelében az egyik szénatomot nitrogén helyettesíti és a kialakult átmeneti dipólusmomentum a szimmetriatengelyre merőleges irányt vesz fel [80], [81]. Fluoreszcenciája szobahőmérsékleten is stabil és aktív spin állapotától függ, ami optikailag inicializálható és kiolvasható. Széles frekvencia tartományban optikai pumpálással is gerjeszhető. A gerjesztés során semleges és töltött állapotot is felvehet. A töltött állapot tulajdonságai igen kedvezőek, hiszen keskeny zéró-fonon-vonala (angol rövidítéssel ZPL, zero-phonon-line) és széles fonon oldalsávja is az infravörös tartományban található 650 nm környékén [82], [83], [84].

---

<sup>10</sup> blinking és photobleaching mentesség

<sup>11</sup> angol elnevezéssel antibunching, vagy purity. Az egyfotonforrások egyértelmű jele az ún. anti-bunching, ami az autokorrelációs függvényben  $\tau=0$ -kor hiányzó maximum. Az egyfoton karakterisztikát ezért az autokorrelációs függvény  $\tau=0$  dipjének mélységével szokták kvalifikálni, ami megadja, hogy mekkora a valószínűsége, hogy egyszerre két foton detektálnak [116].  $g(0)^{(2)} < 0.5$  már egyfotonosnak tekinthető.

A semleges állapot emissziós sávja ezzel szemben 575 nm-re centrált. Az NV színcentrum egyik hátránya innen származtatható, nevezetesen folytonos megvilágítás során a két állapot egymásba alakulása miatt a polarizáció kontraszt alacsony. Kedvezőbb tulajdonságainak és annak köszönhetően, hogy az idő 75%-ban populált, a negatívan töltött állapotot modelleztük. Az NV színcentrum előnyére válik azonban a széles fonon oldalsávja, ami kiterjedt spektrális tartományban lehetővé teszi más nanofotonikai elemekkel történő csatolását, jóllehet a nagyobb sávszélességű jel nehezebben különíthető el a környezeti zajoktól. A gerjesztett állapotának élettartalma viszonylag rövid, azonban tényleges értéke függ a gyémánt struktúra aktuális geometriájától, így például a tömör szerkezetben jellemzően 10 ns körüli, míg nano-gyémántban kétszer hosszabb is lehet ~24 ns [68]. Az NV színcentrum átmeneti dipólus momentuma és az általa kisugárzott intenzitás is relatíve erős,  $2 \cdot 10^{29}$  C·m, illetve  $40 \cdot 10^3$  -  $200 \cdot 10^3$  cps attól függően, hogy tömb vagy nano-gyémánt formátumról beszélünk. A ZPL-jében kevés energia koncentrálódik, a teljes spektrum mindössze 4%-a, félérték szélessége pedig 13 MHz is lehet alacsony hőmérsékleten. A kvantumhatásfoka magas, 0,7-0,9 közötti érték [85].

A másik előnyös tulajdonságokkal rendelkező emitter a negatívan töltött szilícium vakancia (SiV) színcentrum, amelyet gyémántrácsban két hibahely mellett egy helyettesítő szilícium atom alkot. Az SiV színcentrum is rendelkezik a gyémánt színcentrumokra jellemző nagy fotostabilitással, hosszú koherenciaidővel és szobahőmérsékleti működéssel [86], [87], [88], [89]. Gerjesztése 460-620 nm-es sávban történhet. Szemben az NV színcentrummal, az SiV egy nagyon keskeny ZPL-lel rendelkezik, ami szobahőmérsékleten is mindössze 5 nm széles és az emittált energia 70%-át foglalja magában [90]. A több emissziós vonalból felépülő ZPL 737 nm körül jelenik meg és sávszélessége miatt könnyen detektálható. A gerjesztett állapot időtartalma mindössze ~1 ns [79], azonban belső kvantumhatásfoka is alacsony, gyártási technológiától függően 0,1 körüli [88], ami erősen befolyásolja a színcentrum fényességét is. Az SiV színcentrum előnye, hogy nagy a polarizáció kontrasztja, sajátossága pedig, hogy az egyes átmenetekhez tartozó dipólusmomentumok egymásra merőlegesek.

A gyémánt színcentrumok emissziója a többi egyfoton forráshoz viszonyítva nagyobb intenzitású [91], azonban kvantuminformáció feldolgozásban történő alkalmazáshoz még így sem elegendően fényes. A gyémánt nagy törésmutatója miatt a szimpla nanokristály külső elektromágneses térrel való csatolása is gyenge, ami a begyűjtési hatékonyságra (angol kifejezéssel collection efficiency) van kedvezőtlen hatással [92]. Általánosan elmondható, hogy minden felhasználásban a hatékony optikai inicializálás nagyon fontos szerepet játszik. A gyémánt színcentrumok esetében az alapvető nehézséget a hosszú élettartam, alacsony polarizáció kontraszt és begyűjtési hatékonyság okozza. Ezek és más releváns optikai tulajdonságok is erősíthetők a nanofotonikai környezet szerkezetének megfelelő tervezésével, be- és kicsatolási hatásfokának növelésével úgy, hogy a fényemisszió egy-fotonos jellege is megőrződik [93], [94].

### 2.2.3. Fluoreszcencia erősítés

Egy emitter fluoreszcenciájának erősítése több tulajdonság javításával történhet. A gerjesztés valószínűségének növelésével vagy az élettartam csökkentésével a rendszer adott idő alatt többször halad végig a fényemisszió szakaszain, így gyorsabb és fényesebb működésre lesz alkalmas. Az emisszió erősíthető a kvantumhatásfok megnövelésével is, ami a fényesség mellett a rendszer fotostabilitásának is kedvező. A direktivitás növelésével az adott irányba történő kicsatolás és ezzel a detektálás valószínűsége növekedik. A polarizáció kontraszt szintén az élettartam csökkentésével és direktivitás növelésével javítható, valamint a fényesség erősítésével növekedik a jel-zaj viszony, hiszen a színcentrum intenzitása erősödik a sávközi átmenetekből fakadó háttér fluoreszcenciához képest.

Az életidőt, kvantumhatásfokot, direktivitást és fényességet nem csak a választott emitter belső szerkezete, hanem annak közvetlen környezetének nanofotonikai szerkezete is befolyásolja. Ez utóbbi megfelelő tervezésével lehetőség nyílik a választott tulajdonságok tetszés szerinti modifikálására bizonyos korlátok között. A nanofotonikai környezet megváltoztatása lehetséges plazmonikus nanorészecskék alkalmazásával, szerkezetének tervezése pedig a plazmonok tulajdonságainak módosításával a részecskék konfigurációjának hangolásán keresztül. A nanorészecskék emellett nanofotonikai áramkörök komponenseinek is alkalmasak, mert hatékonyabbá teszik a fény be- és kicsatolását, vezetését vagy éppen csapdázását, modulálják és szelektálják a polarizációt.

A Stokes-eltolódásnak köszönhetően a gerjesztés és emisszió folyamata eltérő frekvencián következik be, ezért befolyásolásuk egymástól függetlenül is lehetséges. A későbbiek során ezt használjuk ki, mikor a gerjesztést és emissziót külön rendszerként (és külön modellben) kezeljük, és együttes hatásukat ezen jelenségek kombinációjaként írjuk le. Ez a tárgyalásmód azért is előnyös, mert a fluoreszcens jel javítása történhet a két folyamat külön-külön vagy akár egyszerre történő erősítésével is. Kísérletileg az erősítés forrása telítéssel módszerekkel közvetve meghatározható [95], a modellekből viszont egzaktul kinyerhető, hogy a teljes jel erősítéséhez az egyes folyamatok milyen mértékben járulnak hozzá.

### 2.2.3.1. Gerjesztés erősítése

Az abszorbeáló rendszerhez rendelhető egy a beeső fény által „látott” felület dimenziójú abszorpciós hatáskeresztmetszet, ami eltér a rendszer valós geometriai hatáskeresztmetszetétől. Minél nagyobb ez a hatáskeresztmetszet, illetve a beeső fény intenzitása, annál valószínűbb, hogy időegység alatt az alapállapotú rendszer fényt abszorbeál és magasabb energiaállapotba kerül. A gerjesztés valószínűségének megnövelésével egy emitter kevesebb időt tölt az alapállapotban és adott idő alatt többször járja végig a fluoreszcencia ciklusát, többször villan fel és ennek eredményeként több fotont bocsát ki.

A gerjesztés valószínűsége arányos az abszorpciós hatáskeresztmetszet ( $\sigma_{abs,0}$ ) lokális intenzitással vett szorzatával. Egy emitter abszorpciós hatáskeresztmetszete az Abraham-Lorentz egyenlet értelmében adott közegben csak a megvilágító fény hullámhosszától és a környezet törésmutatójától függ [96]. Ez az ideális érték a természetes vonalszélesség ( $\gamma_0$ ) és a homogén kiszélesedés ( $\Gamma_{hom}$ ) arányával skálázódik egy valós közegben, azonban továbbra is igen kicsiny marad<sup>12</sup>:

$$\sigma_{abs,0} = \frac{3}{\pi} \lambda \cdot n_d \cdot \frac{\gamma_0}{\Gamma_{hom}}. \quad (25)$$

$\sigma_{abs,0}$  csak korlátozottan modulálható, azonban a lokális tér 2.1.2. fejezetben leírtaknak megfelelően plazmonikus részecske közelében erősíthető. Ha az abszorbeáló emittert egy meghatározott iránnyal rendelkező dipólussal írjuk le akkor az abszorpció valószínűsége arányos lesz a lokális (erősített) elektromos tér dipólus irányú komponensének négyzetével, erősítése pedig [92], [95]:

$$\frac{\gamma_{exc}}{\gamma_{exc,0}} \sim \left| \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}}{\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{p}} \right|^2 \quad (26)$$

ami összefüggés alkalmas lehet a plazmonikus részecske közel-terének feltérképezésére is.

<sup>12</sup> Például egy atom, kvantumpötty vagy akár színcentrum esetében értéke  $\sim 0.4 \text{ nm}^2$ .

### 2.2.3.2. Emisszió erősítése

Az emisszió erősítése az életidő csökkenéséből, valamint a kvantumhatásfok és direktivitás növekedéséből tevődik össze.

Egy fluoreszcens molekula életideje nemcsak saját belső tulajdonsága, hanem függ annak környezetétől is. Inhomogén közegben a gerjesztett állapot számára új relaxációs csatornák nyílnak meg, amelyekbe energiáját leadhatja, ezáltal megnövekedik annak valószínűsége, hogy alapállapotba esik vissza. Az átlagos élettartam csökkenése pedig fotonszám növekedéssel jár. A spontán emisszió lecsengési rátája arányos fotonállapotok számosságával, ahogyan azt a Fermi-féle arany szabály is kimondja [14]:

$$\frac{1}{\tau} = \gamma_{rad} + \gamma_{non-rad} = \frac{2\omega|\boldsymbol{\mu}|^2}{3\hbar\epsilon_0} \rho(\mathbf{r}_0, \omega), \quad (27)$$

ahol  $\mathbf{r}_0$  az emitter helyvektora,  $\boldsymbol{\mu}$  az átmenet mátrixeleme,  $\omega$  a frekvencia és  $\rho(\mathbf{r}, \omega)$  az optikai állapotok sűrűsége. Látható, hogy a fotonállapotok  $\rho(\mathbf{r}, \omega)$  számosságának (angol kifejezéssel Local Density of Optical States: LDOS) megváltozásával a spontán emisszió csökkenhet vagy növekedhet is [97]. A  $\rho(\mathbf{r}, \omega)$  meghatározása a rendszer diadikus Green-függvényével lehetséges, amit az  $\mathbf{r}_0$ -ba helyezett emitter  $\mathbf{r}$  pontban létrehozott elektromos tere definiál:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{c^2\epsilon_0\epsilon_d} \bar{\mathbf{G}}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \cdot \boldsymbol{\mu} \quad (28)$$

és

$$\rho_\mu(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{6\omega}{\pi|\boldsymbol{\mu}|^2 c^2} \boldsymbol{\mu} \mathcal{J}m[\bar{\mathbf{G}}_\omega(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)] \boldsymbol{\mu}, \quad (29)$$

amely összefüggés egy  $\boldsymbol{\mu}$  irányú dipoláris emitterre vonatkozik. A Green-függvény magában hordozza a beeső elektromágneses teret és a geometriát, segítségével ki tudjuk számolni, hogy egy részecske milyen hatással van az elérhető optikai állapotok sűrűségeire, és rajta keresztül a spontán emisszió erősítésére. A Green-függvény megadható az egyszerűbb struktúrákra analitikusan, vagy bonyolultabbakra numerikusan [14]. Az LDOS erősítéséből származtatható

$$\frac{\rho_\mu(\mathbf{r}_0, \omega)}{\rho_{\mu,0}(\mathbf{r}_0, \omega)} \quad (30)$$

mennyiséget felfedezője után Purcell faktornak hívjuk. Ez megadja az inhomogén közegben módosuló spontán emisszió változását a homogén közeghez viszonyítva, és nem függ az emitter mátrixelemétől, csak a nanorészecske – emitter rendszer saját tulajdonsága. Másképpen annak a valószínűsége, hogy az emitter gerjesztett állapotban található az idő előrehaladtával exponenciálisan csökken, a (30) aránynak megfelelő mértékben. Eredetileg a spontán emisszió életidejének csökkentését a rezonátoroknál fontos két mennyiséggel, nevezetesen a lokális elektromágneses tér fotonjainak életidejével arányos  $Q$  faktoral és az egy fotonra jutó elektromos térerősséget besűrítését jellemző  $V_{eff}$  módus-térfogattal írták le, melyek rendre a spektrális és térbeli energiasűrűség viszonyokkal vannak kapcsolatban [98], [99]:

$$Purcell\ faktor = \frac{3}{4\pi^2} \left( \frac{\lambda_{res}}{n_d} \right)^3 \left( \frac{Q}{V_{eff}} \right). \quad (31)$$

Az ilyen módon történő meghatározás, jóllehet szemléletes képet ad, szigorúan véve csak egyetlen módushoz történő gyenge csatolás és rezonáns esetben ( $\lambda_{res}$ ) ad pontos eredményt és túlhaladottá vált a nyílt nanorezonátorok leírására kidolgozott kvázi-normált módusok bevezetésével [100], [101], [102]. A (31) egyenletben a  $Q/V_{eff}$  hányados írja le az emitter és a módus közötti csatolás erősségét.

Dielektrikum struktúrák nagyon nagy  $Q$  faktórral rendelkezhetnek, azonban ez inherensen kis sáv szélességet biztosít és az is hátrányt jelent, hogy módus térfogatuk kiterjedt és a struktúra méreteinek növelésével egyre kevésbé lokalizált. Ezzel szemben a plazmonikus módusok noha veszteségesebbek<sup>13</sup>, jelentős mértékben képesek csökkenteni a módus térfogatot, felerősíteni az LDOS-t és fény-anyag kölcsönhatás erősségét.

Az emitterek egyik fontos tulajdonsága a kvantumhatásfokuk, amely megadja, hogy a gerjesztésük felvett energia mekkora hányadát sugározzák ki magukból relaxációjuk során. Ezt a belső „intrinsic” kvantumhatásfokot ( $QE_0$ ) az emitterek elektronszerkezete határozza meg [14]. Egy ideális emitter kvantumhatásfoka egységnyi, azonban a valóságban  $QE_0 = 0.3$  már egy jó értéknek számít az alkalmazások során (Cy5, Alexa Fluor 647), és ennél nagyságrenddel kisebb értékek is gyakran előfordulhatnak [103]. Az LDOS növekedése magával vonhatja a rendszer teljes hatásfokának ( $QE$ ) megnövekedését és csökkentését is, attól függően, hogy inkább új sugárzó, vagy nem-sugárzó csatornák nyílnak meg. Ennek azért van jelentősége, mert az élettartó csökkenés nem jelent automatikusan fotonszám növekedést. Egyszerű példa a kioltás (angolul quenching) jelensége, ami a fémtől számított  $\sim 5$  nm távolságban jelentkező hatás [104]. Az emitter dominánsan a legalacsonyabb rendű sugárzó módusokba csatol a nanorészecske plazmonjával vett kölcsönhatása során. Azonban ahogy közelítjük a fém felületéhez, úgy egyre jelentősebbé válik a csatolás a magasabb rendű sötét módusokba. Ezzel párhuzamosan a nem-radiatív energiatranszfer is megnövekedik, ami végeredményben nagy ohmikus veszteséghez és a fluoreszcencia kioltásához vezet [105], [106], [107]. Az emitter-nanorészecske közelítésével a távolsággal  $d^{-3}$  mértékben növekvő nem-radiatív átmenet miatt az élettartó drasztikusan lecsökken, azonban vele együtt a kvantumhatásfok is, a két folyamat pedig így teljes egészében kioltja a fluoreszcenciát [108], [109].

A fluoreszcencia kioltása enyhíthető az emitter és dipoláris módus közötti csatolás erősítésével a konfiguráció megfelelő hangolásán keresztül [110]. Az izolált nanorészecskékkel szemben a nanorészecske dimerek olyan módushibridizációt mutatnak, amelyek szintén csökkentik a kioltást [50], [51], [52] (2.1.2.3. fejezet). Nanorészecskékben a magasabb rendű komponensekből hibridizálódott módusok sugárzási hatékonysága megnövekedik. Ahogy csökkentjük a rész méreteit egyre magasabb rendű módusok hibridizálódnak sugárzóakká, így a radiatív lecsengés lépést tud tartani az exponenciálisan növekvő nem-radiatívval. A hatásfok egy nagyságrenddel, az erősítés pedig nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint monomer részecskékénél.

A direktivitás definíció szerint egy emitter adott irányba kisugárzott intenzitása ( $s(\theta, \varphi)$ ) és a kisugárzott teljes teljesítményének aránya ( $P_{rad}$ ) [111]:

$$D(\theta, \varphi) = 4\pi \frac{s(\theta, \varphi)}{P_{rad}}. \quad (32)$$

A direktivitás tehát megadja, hogy milyen mértékben irányított egy emitter sugárzása az adott irányban. Ha az emitter és nanorészecske közötti csatolás erős, akkor a távotérbeli sugárzási teret a közrejátszó módus determinálja [112]. Ez lehetővé teszi a sugárzási tér irányának és polarizációjának tetszés szerinti befolyásolását, ami az irányultság növelésével szintén a fényerősség növeléséhez vezet. Már a legegyszerűbb gömbi vagy elongált nanorészecske esetében is a direktivitás megnövekedik, mert a dipoláris sugárzási tér a hosszabb tengely eredményeként keskenyebb lesz. A hossz növelésével a retardáció miatt a nanorészecskén multipólusok keletkeznek, amelyeknek interferenciája bizonyos irányokba erősítést vagy kioltást okoz [112], [113].

<sup>13</sup> Általában  $Q \sim 10$  nagyságrendben mozog szemben a  $10^8$  nagyságrendet is elérő dielektrikum közegekkel.

### 2.2.3.3. Plazmonikus erősítés

A gerjesztés és emisszió plazmonikus nanorészecskékkel erősítésének módjai rendszerezhetők és leírhatók az antenna elmélet törvényszerűségeivel a Maxwell-egyenletek helyes leskalázása mellett (2.1.2.2. fejezet). A plazmonikus részecskék hatékonyan közvetítenek az emitter és a távotér között, a bejövő fény általi gerjesztést az emitter köré, diffrakciós limit alá képesek lokalizálni és hasonlóképpen, az emittált energiát plazmonikus módusaikon keresztül hatékonyabban és irányítottabban sugározhatják ki a távotérbe. Optikai tartományon a forrás/detektor és az antenna között a közvetítő a szabad sugárzási közeli- és távotér. Ezért az optikai választ a teljes konfiguráció együttesen határozza meg, így az anyagi állandók, a méret, az alak és az emitter orientációja is befolyásolja.

A homogén közegbeli fényforrás gerjesztett állapotához rendelt  $\tau_0$  élettido reciproka az emitter teljes lecsengési rátája ( $\gamma_{tot,0}$ ). Mivel az emitter energiáját sugárzó és nem-sugárzó csatornákon keresztül is leadhatja, a teljes lecsengési ráta radiatív ( $\gamma_{rad,0}$ ) és nem-radiatív ( $\gamma_{nonrad,0}$ ) komponensekből tevődik össze ((27) egyenlet). A lecsengési rátákkal kifejezhető az emitter belső kvantumhatásfoka:

$$QE_0 = \frac{\gamma_{rad,0}}{\gamma_{rad,0} + \gamma_{nonrad,0}}. \quad (33)$$

Nanorészecske közelében az LDOS megváltozik, és új nem-sugárzó ( $\gamma_{nonrad} = \gamma_{nonrad,0} + \gamma_{nonrad,SP}$ ) és sugárzó ( $\gamma_{rad} = \gamma_{rad,0} + \gamma_{rad,SP}$ ) csatornák jelennek meg, így a hatásfok is ennek megfelelően módosul:

$$QE = \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad} + \gamma_{nonrad}}. \quad (34)$$

Az emitter belső hatásfokát figyelembe véve - azzal a feltételezéssel élve, hogy a nanorészecske az emitter belső kvantumhatásfokát nem változtatja meg - a (33) és (34) egyenletekből

$$cQE = \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad} + \gamma_{nonrad,SP} + \gamma_{rad,0} (1 - QE_0)/QE_0} \quad (35)$$

korrigált kvantumhatásfok adódik. A (35) egyenletből látszik, hogy  $QE_0 < 1$  esetben elérhető  $cQE > QE_0$  reláció, vagyis az emitter kvantumhatásfoka is növelhető.

A fluoreszcencia erősítés vizsgálatához a lecsengési ráták erősítését szükséges elsődlegesen meghatározni. Az emitter belső veszteségei utólagos korrekcióval egyszerűen figyelembe vehetők, ezért az erősítés viszonyítását az egységnyi kvantumhatásfokú emitter homogén közegbeli radiatív lecsengési rátájához végezhetjük el, ami a (27) és a Larmor-formula felhasználásával:

$$\gamma_{rad,0} = \frac{\omega^3 |\boldsymbol{\mu}|^2}{3\pi\hbar\epsilon_0 c^3}. \quad (36)$$

A Purcell faktor megadja az élettido, így a teljes lecsengési ráta megváltozását, azaz:

$$\text{Purcell faktor} = \frac{\gamma_{tot}}{\gamma_{rad,0}} = \frac{\gamma_{rad} + \gamma_{nonrad}}{\gamma_{rad,0}} \quad (37)$$

a lecsengési ráták erősödésének összegeként áll elő. A teljes lecsengési ráta és a kvantumhatásfok szorzata megadja, hogy mekkora a felhasználások szempontjából hasznos, radiatív csatornákon keresztül történő erősítés:

$$\text{Purcell faktor} \cdot QE = \frac{\gamma_{rad} + \gamma_{nonrad}}{\gamma_{rad,0}} \cdot \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad} + \gamma_{nonrad}} = \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad,0}}, \quad (38)$$

ami megegyezik a radiatív ráta erősítéssel. Ez fontos mérőszám, mert közvetlenül megadja, hogy a homogén közeghez viszonyítva a nanofotonikai rendszer időegység alatt történő fénykibocsátása (a gerjesztési, detektálási és intrinsic hatásfokokat figyelmen kívül hagyva) hányszorosára növekedik.

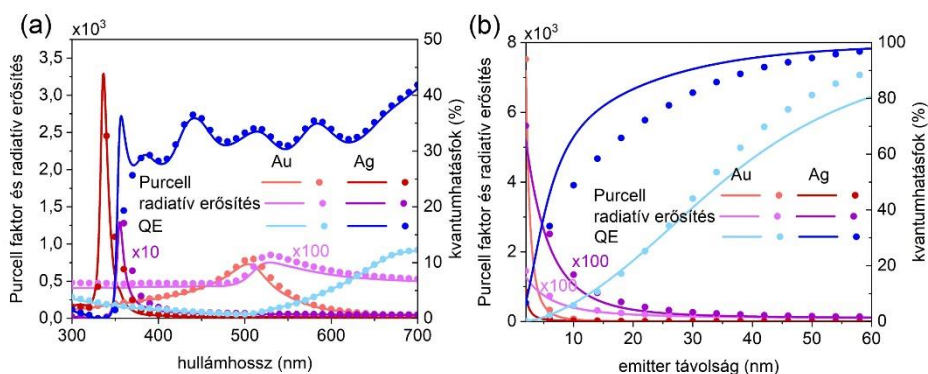
A teljes, a sugárzó és nem-sugárzó lecsengési ráták erősítése, és az ezeket jellemző *Purcell faktor* és *QE* analitikusan kiszámolható a legegyszerűbb esetekre. A nem-radiatív erősítés megadható egy tükör-töltés segítségével, azzal a feltételezéssel élve, hogy a nanorészecske felületét az emitter síknak érzékeli [14]:

$$\frac{\gamma_{nonrad}}{\gamma_{rad,0}} = \frac{3}{8k^3 d^3} \mathcal{Jm} \left[ \frac{\varepsilon_m(\omega) - 1}{\varepsilon_m(\omega) + 1} \right], \quad (39)$$

ahol megkööttük, hogy a fémtől  $d$  távolságban lévő emitter a részecske felületére merőleges. A radiatív erősítés meghatározásánál kihasználhatjuk, hogy az emissziót az emitter saját és a nanorészecske indukált dipólusmomentuma határozza meg. Az  $R$  sugarú szférikus nanorészecske által keltett tér Green-függvényének és polarizálhatóságának felhasználásával a kvázisztatikus közelítésben merőleges emitterre:

$$\frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad,0}} = \left| 1 + 2 \frac{R^3}{(R+d)^3} \cdot \frac{\varepsilon_m(\omega) - 1}{\varepsilon_m(\omega) + 2} \right|^2 \quad (40)$$

A (39) és (40) összefüggésekből látszik, hogy a hatáskeresztmetszetekhez hasonlóan a lecsengési ráták erősítésének (és a *Purcell faktornak*) spektrumában is megjelennek a plazmon rezonanciához társítható maximumok (13. ábra/(a)). A teljes és nem-radiatív erősítés  $d$  csökkentésével a végtelenbe-, viszont a *QE* zérusba tart. A két hatás együttesen eredményezi, hogy a távolság csökkentésével a radiatív erősítéshez véges érték társítható  $d = 0$  esetben, azaz a fluoreszcencia kioltódik (13. ábra/(b)). Az elméletből következő tulajdonságokat, melyek szerint radiális irányban a molekula nagyobb hatásfokkal sugároz a szférikus részecske mellett és a legnagyobb erősítés a dipoláris módus segítségével érhető el, kísérletileg is kimutatták [58], [110].



**13. ábra**  $R=20$  nm arany vagy ezüst nanorészecskehez csatolt emitter optikai válasza. A rendszer Purcell faktor, kvantumhatásfok és radiatív erősítés (a) spektruma  $d=5$  nm távolságnál és (b) értékének távolság függése  $\lambda_{res,Au}=530$  nm és  $\lambda_{res,Ag}=380$  nm esetében. Folytonos vonal: analitikus megoldás, szimbólumok: numerikus megoldás



## **2.3. Kísérleti megvalósíthatóság**

### **2.3.1. Gyémánt színcentrumok**

Egyes gyémánt színcentrumok a nagy nyomás és hőmérséklet paraméterekkel jellemezhető extrém körülmények között, a megfelelő szennyeződések jelenlétében természetes úton is létrejöhetnek. Mesterséges előállításukra két módszer terjedt el széleskörben [68], [79], [91]. Az egyik az ún. kémiai gőzfázisú leválasztás (angol rövidítéssel CVD, chemical vapor deposition), valamint annak különféle speciális változatai. A CVD során a gyémántot egy vákuumkamrában növesztéssel hozzák létre. A növesztés úgy történik, hogy a kamrában található metán gáz részecskéi ráakódnak a szubsztrátumra helyezett nano-kristály „magokra” (angolul ezért a technikát seed-growth elnevezéssel illetik). Magként korábbi gyémántok összezúzott formáját használják, ami már önmagában tartalmazhat színcentrumot. A módszer előnye, hogy a létrejövő gyémánt magok mérete és mennyisége egyszerűen kontrollálható. A szennyeződések szintén a vákuumkamrában kerülnek bele a kristályszerkezetbe a növesztés során végbemenő diffúzióval. A szennyeződések forrása lehet maga a szubsztrátum (SiV színcentrumnál szilícium lapka) vagy a gáz elegy (NV színcentrumnál levegő). A CVD legnagyobb hátránya, hogy nem kontrollálható a színcentrumok laterális pozíciója.

A másik elterjedt gyártási módszer az ún. ionimplantáció, amely során a szerkezetbe ágyazni kívánt szennyeződések ionizálják és elektromos térrel felgyorsítva sugarakkal meglövik a céltárgyat. A behatolási mélység és szennyeződés koncentrációja függ a nyaláb intenzitásától és energiájától, valamint a céltárgy tulajdonságaitól is. Az implantálás alatt erősen sérül az anyag szerkezete, ezért a behatást hőkezelés követi, amely során az eredeti mátrix visszaállhat és a szennyeződések is diffundálhatnak az energetikailag legkedvezőbb pozíciókba. A módszer előnye, hogy a laterális pozíció, a mélység és a koncentráció is könnyen hangolható a nyaláb tulajdonságainak változtatásával. A színcentrum laterális pozícióját néhány tíz nanométeres pontossággal is tudják kontrollálni fókuszált ionsugár és AFM tú kollimátorként történő használatával [114]. Ezzel a módszerrel a színcentrumok a gyémánt geometriák széles választékában implantálhatók, így például tömör gyémántokba, nanokristályokba (15-25 nm [95], 35 nm [115]) vagy akár gyémánt nanooszlopokba [116].

### **2.3.2. Fém nanorészecskék**

Fém nanorészecskék létrehozására alkalmas módszereket három csoportra lehet bontani. Az első csoportba tartoznak a fizikai módszerek, mint a párologtatás és kondenzáció. A fizikai módszerek gyorsak, az emberre és környezetére nézve nem ártalmasak. Hátrányuk, hogy költségesek és a legyártott struktúrák méreteinek szórása nagy. A fizikai módszerekhez szokás még sorolni a litográfiát is. A litográfia a párologtatásos és kondenzációs módszerekhez viszonyítva jól skálázható és reprodukálható, azonban a mérettartománya limitált, fényel ~60 nm-es részecskék gyártása tekinthető költséghatékonynak, míg a 10 nm-es tartomány már csak elektronnyalábbal készíthető el. A kémiai módszerek csoportjába tartoznak azok a szintetizáló eljárások, amikor a struktúrákat fém-perkurzor, redukálószer és valamilyen stabilizáló/fedőanyag elegyével hozzák létre. Az ún. top-down módszerek közé tartozik az, amikor egy tömör anyagból maratás útján szedjük le a felesleget. Ez sokkal inkább monodiszperzív, azonban kevésbé költséghatékony szemben a bottom-up eljárásokkal, ahol kémiai redukcióval vagy elektrolízissel hozzák létre a nanorészecskéket. A kémiai módszerek előnye a nagy hatékonyság és viszonylag olcsó előállíthatóság, azonban a reagensek erősen toxikusak, szennyeznek a végtermékeket, és az aggregáció elkerülése mindig valamilyen kompromisszummal jár. A harmadik módszer a kémiai növesztésekhez hasonlóan azonban a mérgező anyagokat biztonságosabb biológiai entitásokkal váltják fel [117], [118].

### **2.3.2.1. Kémiai növesztés**

A bottom-up módszerek közül a legelterjedtebb a kémiai úton történő növesztés, mert a szintetizált részecskék mérete, alakja és monodiszperzitása a reakció körülményeinek beállításával könnyen változtatható. Arany nanorészecskék szintézise egészen Faraday idejéig datálható, [119] aminek modern megfelelőjét 1951-ben dolgozták ki [120]. Az egyszerűbb, egylépcsős eljárás lényege, hogy arany só ( $\text{HAuCl}_4$ ) és citrátot mint redukálószer kevernek el vízzel. A disszociációt követve a citrát ionok redukálják az arany ionokat, amelyek kristályos formában aggregálódnak és fokozatosan gömb formájú részecskék jönnek létre. A méreteloszlást a hőmérsékelt, illetve a só és redukálószer arányával lehet beállítani.

A módszer bonyolultabb többlépcsős változataival nem gömbi struktúrák is létrehozhatók, amelynek legelterjedtebb protokollját 2001-ben publikálták [121]. Fedőanyag alkalmazásával a nanorúd további növekedése és aggregálódása meggátolható. A nanorudak tulajdonságait elsődlegesen tengelyarányuk határozza meg, ezért nagy erőfeszítéseket tesznek az arány pontos beállítására és manipulálására. Nagy,  $\sim 25$  tengelyarány hozható létre úgy, hogy magként nanorudakat használnak egy vagy további két lépcsőben [122], [123]. Sikert már egészen extrém 85,5 tengelyarányt is elérni a kísérleti feltételek megfelelő beállításával [124].

Nanohéjak növesztése során az arany redukciója hasonló módon érhető el, mint a nanogömb és nanorúd esetében azzal a különbséggel, hogy az arany kiválása már előre legyártott kvarc vagy más dielektrikum magra történik [125]. Ezek a módszerek általában érdes felületeket alkotnak [125].

### **2.3.2.2. Litográfiai eljárás**

A litográfiai eljárást lehet alkalmazni top-down és bottom-up konfigurációban is. Ezekkel a módszerekkel a szubsztrátum egy jól definiált területén lehet létrehozni egy immobilis nanorészecske mintázatot. A litográfiai eljárás költséges kísérleti berendezésekkel lehetséges. A leggyakrabban alkalmazott technika az elektron sugár litográfiai eljárás. Ezen folyamat első lépéseként elektron szenzitív rezisztbe lőnek valamilyen kívánt mintázatot, amit aztán le tudnak oldani a felületről. Az így létrejött néhány 10 nanométeres résekbe lerakódhatnak a fématomok [126]. Az épen maradt reziszt és a rá lerakódott fém ezt követően le tudják marni pl. acetonnal. Ezzel az ún. lift-off eljárással jól kontrollálható a mintázat a néhány 10 nanométeres tartományig. Egy másik módszerben fókuszált ion sugárral (tipikusan gallium) lövik szét a fém film felesleges részeit. Mindkét módszerrel nagyon pontos méret, alak és elhelyezkedés szabályozás lehetséges, jóllehet a fizikai korlátok miatt 10 nm alatti feloldás nehezen érhető el. Hátránya a költséges működés és az, hogy nagyobb felületek nem készíthetők el vele [127], [128], [129].

### **2.3.2.3. Vegyes módszerek**

A bottom-up és top-down módszerek ötvözésével további eljárások dolgozhatók ki. A kolloid litográfia lényege, hogy a felületre önrendeződés útján szabályosan visznek fel dielektrikum nanorészecske mintázatot. A mintázatra ezután fizikai CVD segítségével fémréteget párologtatnak. A felesleges dielektrikumot és fémot utána lift-off eljárással távolítják el ezzel hozva létre az éllel rendelkező fém mintázatot [130], [131].

Nanorészecskék dimerekbe rendeződése megtörténhet spontán módon, amikor a tartalmazó oldatból elpárolog a folyadék [132]. Az önrendeződés ebben az esetben a kapillaritás okozta erőhatások következménye, azonban a különböző adalékok és felületaktív anyagok is hatással lehetnek a kialakuló végső rendezettségre [133], [134]. A kémiaileg vezetett rendeződés előnye, hogy megválasztható a végtermék struktúrája. Elérhető, hogy a rudak vége vagy oldalai csatlakozzanak egymáshoz a megfelelő molekulák (pl. DNS) vagy polimerek felületen történő alkalmazásával.

### **2.3.3. Fém részecske – gyémánt rendszerek**

Nanorészecskével csatolt gyémánt rendszerek létrehozásához hasonlóképpen létezik több módszer is, amelyeket a struktúra és a komponensek kívánt tulajdonságai determinálnak. Három nagy eljárás csoportot különíthetünk el. Az ismertetett top-down és bottom-up módszerek mellett az előre legyártott struktúrákat valamilyen precíziós eljárással (jellemzően AFM tüvel) is lehetséges egymás mellé pozicionálva összefűzni (angol kifejezéssel assembling). Utóbbi előnye, hogy a létrehozott rendszer utólag módosítható, így kiválóan alkalmas kutatási célokra. Hátránya azonban, hogy nem skálázható, szemben az additív és szubtraktív módszerekkel.

A következőkben konkrét vizsgálatokon keresztül mutatok be csatolt rendszereket, hogy a gyártási módszereken túl példát lássunk a fluoreszcencia erősítésre is.

#### **2.3.3.1. Összefűzés**

Nanoassembling segítségével kémiailag növesztett 1-10  $\mu\text{m}$  hosszú és 50-70 nm átmérőjű fém nanohuzal mellé AFM tüvel pozicionáltak NV színcentrumot tartalmazó 50 nm átmérőjű nanogyémántokat. Az életidőben 4,6-szoros csökkenést tapasztaltak a plazmonba csatolásnak köszönhetően, ami a nanohuzalhoz közelítéssel és kisebb átmérő mellett tovább csökkent [135]. A fényemissziót a nanohuzal végében érzékelték, ami megőrizte egyfotonos jellegét.

Ún. nanopatch antennát hoztak létre ezüst lapkára véletlenszerűen szórt 20 nm-es nanogyémántokkal és 100 nm-es ezüst nanokockákkal. Kialakulhattak olyan csatolt rendszerek, ahol a nanogyémántok az ezüst részecskék és a lapka közé szorultak. A gyémántok egyenként 1-2 NV színcentrumot tartalmaztak. A minta fluoreszcenciájának lecsengésében két komponenst figyeltek meg. A lassabb megfeleltethető volt a magányosan elhelyezkedő nanogyémánt életidejével (~62 ns), a gyorsabb komponens életideje pedig mindössze 0,93 ns volt. A 70-szeres életidő csökkenés mellett 100-szoros intenzitás növekedést mértek, ami a nanorészecskék közeltér növekményéből következő gerjesztés és emisszió erősítés eredménye [136]. Hasonló ezüst nanokockákat AFM tüvel pozicionáltak úgy, hogy a kettejük között létrejövő résben NV színcentrumot tartalmazó gyémánt helyezkedjen el, nanorészecske dimereket létrehozva [137]. A módszer előnye, hogy a színcentrum átmeneti dipólusmomentumához tudták igazítani a dimer tengelyét ezzel maximalizálva az emisszió erősítését. Sikerült rendre 5,86 és 6,6-szoros gerjesztés és emisszió erősítést elérni az egyfoton jelleg megőrzésével 35%-os kvantumhatásfok mellett. Az erősítést a résben kialakult nagy térerősség okozta, valamint a módusok hibridizációja, ami a fluoreszcencia kioltást csökkentette (2.1.2.3. fejezet). Az aszimmetriát itt nem vették figyelembe.

AFM tüvel pozicionáltak két arany nanogömböt a gyémánt kristály két oldalára. Az erősítésben 9,5-szörös életidő csökkenést és 8,9-szeres fluoreszcencia erősítést tapasztaltak. A dimer nagyobb erősítést mutatott, mint monomer párja a pozicionálási hibák ellenére is [138].

#### **2.3.3.2. Top-down és Bottom-up**

Ionsugár maratást követő lift-off módszerrel (top-down) gyártottak gyémántot körbelelő fém nanoüregeket többféle konfigurációban. A módszer jól skálázhatónak bizonyult. Az üregekben 7-szeres közeltér erősítést tapasztaltak. Az NV színcentrumok ZPL és IR vonalát is erősítő struktúrával 50-szeres fluoreszcencia erősítést értek el a gerjesztés és emisszió szimultán erősítésével 40%-os hatásfok mellett [139].

A klasszikus seed-growth technikák [140], [141] módosításával megoldható, hogy a növekedés magjaiként szolgáló arany szemcsék is a reakció során jöjjenek létre. 6 nm átmérőjű nanokristályokból kiindulva plazma erősített CVD segítségével gyémántot hoztak létre majd arra arany héjat növesztettek [109].

Az SiV színcentrumhoz a szennyeződést az Si szubsztrátum szolgáltatta. Az arany redukcióját a pH érték változtatásával indították be. A fluoreszcencia mérések kimutatták, hogy az arany felületi egyenetlenségei és az elhangolt rezonancia ellenére is csak 70%-ra esett vissza az emisszió a nano-gyémántos formához viszonyítva. A csökkenéshez a quenching mellett az arany extinkciója is hozzájárult.

Bottom-up gyártási technológiával a gyémánt felszínre ezüst atomokat is képesek voltak felvinni. Az ezüst héj vastagságát (3-30 nm) az idő és hőmérséklet változtatásával állították be. A módszerrel ötvözetek és dielektrikum távtartók (SiO<sub>2</sub>, 3-100 nm vastagsággal) is növeszthetők a gyémánt magra [142]. A növesztett ezüst struktúrákkal 2,4-szeres élettartam csökkenést tudtak kimutatni, és a lefedettség maximalizálásával további 3,5-szörös csökkenés következett be, ami meghaladta az arany héjjal elérhető értékeket.

Előbbi folyamatok megfordíthatók, vagyis a nanorészecskék felületére is növeszthető folytonos gyémántréteg [143]. Az elkészítési folyamat egy szilícium hordozóval kezdődik, amire első lépésben CVD-vel egy ~100 nm vastag gyémánt réteget növesztenek. A gyémánt rétegre ezt követően egy vékony, folytonos fém réteget vittek fel párologtatás segítségével. Ebben a lépésben van lehetőség a későbbi nanorészecske méretét szabályozni a párologtatás időtartamának változtatásával. A minta hevítésével a fém film cseppeké olvad és véges kiterjedésű nanorészecskék jönnek létre a felületen. Ezt követve egy újabb gyémánt réteggel fedték be a mintát. A vastagság itt is szabadon szabályozható az időtartam változtatásával, és ekkor hozhatók létre a színcentrumok is. A vázolt eljárással 20-100 nm vastag gyémánt rétegbe burkolt 20 nm-től többszáz nanométer átmérőjű nanorészecskét hoztak létre. Ez a módszer azért is előnyös, mert a gyémánt réteg ellenállóvá teszi a benne lévő fémet, ami így nem korrodálódik és nagy termális valamint kémiai ellenállóképességre tesz szert. A folytonos gyémánt réteggel bevont ezüst nanorészecskékkal a tömör gyémántban mért SiV élettartamhoz viszonyítva 7-szer gyorsabb emissziós folyamatot is regisztráltak, ami egyértelműen a megnövekedett LDOS-nek köszönhető [143].

### 3. Motiváció

A hardver kapacitások és a széles felhasználói körnek létrehozott numerikus módszereken alapuló software-ek is rohamos fejlődésen mentek keresztül az elmúlt évtizedekben. Mára lehetségessé vált a „kisebb teljesítményű”, felhasználóknak szánt asztali számítógépeken is kisebb modellrendszereken tudományos igényességű modellezés. A komolyabb számítási kapacitással rendelkező szervereken pedig rendkívül komplex modellezés is lehetséges, a tervezéshez szükséges széles paramétertartományokat lefedve. A tudományos felhasználói közösség számára elérhető IT eszközökkel szerverparkokon vagy szuperszámítógépeken nagy számosságú párhuzamos számítás is elvégezhető, ami jelentős mértékben lerövidíti a teljes paramétertér feltérképezését vagy a célzott lokális keresést.

A numerikus modellezés egyik ígéretes területe a nanofotonika jelenségeinek feltérképezése. A kísérletileg összetett módszerekkel és költségesen megvalósítható nanofotonikai rendszerek, közöttük a plazmonikus fém nanorészecskék és részecskerendszerek, klasszikus és fél-klasszikus megközelítésben nagy pontossággal modellezhetők numerikusan. Többnyire nem lehetséges minden környezeti tényezőt figyelembe venni egy-egy szimulációnál, azonban kvalitatíve jól modellezhető a valóság a klasszikus módszereken alapuló numerikus modellekkel. A numerikus modellezéssel lehetőség nyílik megtervezni és előre tesztelni egy nanofotonikai rendszer optikai válaszát, ami az alap- és alkalmazott kutatásban is költséghatékony és előremutató eszköz a kutatók és mérnökök kezében.

A nanofotonika, a tárgyát képező rendszerek hullámhossznál kisebb méreteiből fakadóan egy relatíve újszerű tudományterület, amelyben számos ismeretlen és kiaknázatlan lehetőség rejlik. Az egyre szélesedő ismeretek mellett a fentebb tárgyalt „numerikus tervezés és tesztelés” helyes megvalósításához az alapvető szaktudás is elengedhetetlen (például térhálózás vagy a numerikus instabilitások ismerete). A numerikus modellezésen alapuló nanofotonikai tervezés egyre meghatározóbbá válik, amelynek mozgatórugója a miniatürizálás és a szilícium alapú rendszerek korlátjainak elérése által inicializált egyre aktuálisabbá váló paradigmaváltás. A nanofotonikai rendszerek alkalmasak lehetnek többek között kvantum-információ-feldolgozásra vagy foton-alapú számítógépek létrehozására. A nanofotonika nyújtotta lehetőségek kiaknázásának nemcsak technikai, de egy nagyon erős interdiszciplináris motivációja is van. Az tumorterápiával már hosszú ideje próbálkoznak plazmonikus nanorészecskéken alapuló fototermális módszerekkel, amelynek lényege, hogy a tumorban felhalmozódott nanorészecskék hőt termelnek, amihez az energiát a szerveken áthaladó elektromágneses fény szolgáltatja. Mindemellett nanostruktúrákkal lehetséges javítani az orvosi képalkotás felbontásán és pontosságán, továbbá különböző jótékony, vagy kártékony anyagok is nagy érzékenységgel kimutathatók plazmonikus szenzorizációval. Végül, de nem utolsósorban, megfelelő tervezéssel lehetséges az emberiség energiaigényét környezetbarát módon ellátni plazmonikusan erősített napelemekkel, vagy akár plazmonikusan elősegített fúzióval is [22], [144], [145].

A nanofotonikai problémák széleskörű alkalmazási lehetőségei motiváltak a Szegedi Nanoplazmonika Kutatócsoport munkatársaként, hogy a plazmonikusan erősített fényemisszió vizsgálatát megvalósítsuk. A kutatócsoport előzetes eredményekkel rendelkezett a plazmonikusan elősegített egyfoton detektálás vizsgálatában, ezért adott volt a motiváció, hogy az egyfoton erősítés numerikus modellezésére és optimalizálására új módszert dolgozzunk ki. Az új módszerek alkalmazhatóak interdiszciplináris tudományterületeken még komplexebb és hatékonyabb rendszerek tervezésére és optimalizálására. Az egyfoton detektálás vizsgálata során hatékony együttműködés jött létre a kutatócsoport és a Számítógépes Optimalizálás Tanszék között, melynek eredménye egy olyan szoftver-környezet, amellyel a nanofotonikai rendszerek tetszőleges tulajdonsága optimalizálható, akár feltételek megkötése mellett is. Ebben a környezetben lehetőségünk volt az eddig csak paraméter feltérképezéssel vizsgált egyfoton emissziót erősítő rendszerek optimalizálására is, ami egyedi a tudományterületen.

Jelen disszertáció alapjául szolgáló tudományos kutatásra az motivált, hogy a nanofotonikai rendszerek numerikus modellezésében korábban felhalmozott tudás gyarapításához hozzájáruljak a fényemisszió plazmonikus erősítését leíró végeselemes módszer kidolgozásával és alkalmazásával. Az újonnan szerzett ismereteket arra is fel szerettem volna használni, hogy egyre komplexebb rendszereket tervezhessünk és vizsgálhassunk, amelyek a nanofotonikai jelenségeket hatékonyan használják fel ahhoz, hogy az interdiszciplináris alkalmazásokban hasznos tulajdonságokkal rendelkezzenek. A kutatócsoportok közötti együttműködés alapját biztosította annak a törekvésnek, hogy a megfelelő célfüggvény megtalálását követően a megtervezett rendszerek konfigurációját akár feltételeken optimalizáljuk, a felhasználói igényeknek megfelelően. Ezeken felül a fő motiváció a nanofotonikai jelenségek megismerésének folyamatában aktív részvétel volt.

## 4. Célkitűzés

Tudományos kutatómunkám során célul tűztem ki egy olyan véges elemes numerikus módszeren alapuló modell realizálását, amivel tetszőleges nanorezonátor és nanorezonátor-emitter rendszer optikai tulajdonságai meghatározhatók. Az inicializáló szakmai ötlet az volt, hogy az individuális nanorezonátoron kelthető több módus megfelelő hangolásával a teljes fluoreszcencia erősítést a gerjesztés és emisszió szimultán erősítésével hajtjuk végre. Ezért célul tűztem ki a modell olyan módosulatának létrehozását, amivel megvalósítható a gerjesztés és emisszió szimultán erősítése. Megoldandó probléma volt a modell alkalmassá tétele arra, hogy a Számítógépes Optimalizálás Tanszék által fejlesztett optimalizáló algoritmussal a rendszerek optikai válasza optimalizálható legyen, tetszőleges feltételek megköthetése mellett is. A létrehozott numerikus módszer alkalmazásával először az eltérő konfigurációjú és anyagi paraméterű individuális nanorudak segítségével NV és SiV színcentrum spontán emisszió erősítésének maximalizálása. Ezt követően azt terveztük, hogy a numerikus modellt tovább fejlesztve, alkalmazhatóságát kibővítve bonyolultabb feladatokat és struktúrákat – mint maghéj nanorezonátorok és dimerek – optimalizálunk és vizsgálunk vele. A rendszerek optimalizálásával NV és SiV színcentrumok fluoreszcencia erősítésének és kvantumhatásfokának maximalizálását tűztük ki célul. A kapott eredményekből terveztem összeállítani a vizsgált rendszerek összehasonlító analízisét, amelyből kiderül, hogy az egyes tulajdonságok szempontjából melyik típusú rendszerrel érdemes az erősítés végrehajtani. Nem utolsó sorban pedig szerettem volna feltérképezni és megérteni a nanofotonikai rendszerek válasza mögött megbújó plazmonikus jelenségeket és bebizonyítani azok alkalmazhatóságát. Távlati célunk az volt, hogy a numerikus környezet megalkotásával és a vele optimalizált, valamint vizsgált rendszerek megértésével megalapozzuk későbbi kutatásainkat a kollektív és indukált jelenségek területén, összetettebb rendszerek és problémák megoldására.

## 5. Vizsgálati módszerek

Az elektrodinamikát és elektrosztatikát a Maxwell-egyenletek írják le, amelyekből levezethető a fény közegbeli terjedésére vonatkozó hullámegyenlet. Ha ehhez a parciális differenciálegyenlethez (PDE) tartozó kezdeti- és határfeltétel problémát megoldjuk, akkor megkapjuk az elektromágneses tér eloszlását bármely időpillanatban. Az ide vonatkozó PDE megoldása azonban – leszámítva a legegyszerűbb eseteket – nem lehetséges analitikusan, ezért numerikus eszközökhöz kell folyamodnunk. Ezeknek a módszereknek a lényege, hogy a felírt egyenleteket és a megoldást diszkretizálják és így az egy bonyolult probléma helyett több<sup>14</sup> egyszerűbb összefüggést oldanak meg lineárisan vagy párhuzamosítva. Kutatói tevékenységem során az ún. végeselemes módszert (angol kifejezéssel Finite Element Method: FEM) alkalmaztam behatóbban [146]. Ebben a fejezetben a röviden vázolólok működésének legfontosabb alapelveit, valójában már egy teljes tudományág épült a numerikus módszerek stabilitásának, pontosságának és hatékonyságának növelésére.

---

<sup>14</sup> Jellemzően  $1-10^7$  ismeretlent tartalmazó és ugyanennyi elemből felépülő egyenletrendszer.

## 5.1. Végeselemes módszer

Nanofotonikai rendszerek numerikus modellezésére és tanulmányozására a COMSOL Multiphysics nevű szoftvert használtam [147]. Ez a szoftver a FEM-en alapul, és több modullal is rendelkezik, amelyek mindegyike egy-egy fizikai diszciplína modellezésére szolgál. A rádiófrekvenciás (RF) modul alapértelmezetten a klasszikus Maxwell-egyenleteket oldja meg, azonban lehetőség van határainak kiterjesztésére, például lézerműködést leíró egyenletek, Maxwell-hidrodinamikai egyenletek, vagy bizonyos szintig akár kvantumelektrodinamikai (QED) egyenletek implementálására.

Legyen szó bármilyen fizikai jelenségről a vonatkozó matematikai egyenletek konstrukciójához a COMSOL az egyenletek gyenge alakját (angol kifejezéssel weak form) használja. Ennek a formának lényege, hogy a PDE-eket integrál-egyenletekké alakítja át. Erre azért van szükség, mert több problémánál is előfordulhat, hogy a szóban forgó függvény nem differenciálható a teljes tartományon, például a határfelületeken. A differenciálhatóságra a numerikus módszerek jellemzően nagyon érzékenyek, azonban integrál-egyenletté való átalakításukkal az ebből adódó problémák részben kiküszöbölhetők.

A gyenge alak bevezetéséhez és megoldásának ismertetéséhez vegyük az elektromágneses hullámterjedésre vonatkozó forrásmentes stacionárius egyenletet azaz a Helmholtz-egyenlet, aminek megoldása központi szerepet kap jelen kutatásban:

$$\frac{1}{\mu_r} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \varepsilon_r \mathbf{E} = \mathbf{0}, \quad (41)$$

ahol  $\mu_r$  és  $\varepsilon_r$  rendre a relatív mágneses permeabilitás<sup>15</sup> és elektromos permittivitás a közegben,  $k_0$  a hullámvektor vákuumbeli hossza és  $\mathbf{E}$  az elektromos térerősség vektor. Ennek gyenge alakját úgy képezhetjük, hogy a teljes  $\Omega$  vizsgált tartományra vesszük a térbeli integrálját:

$$\int_{\Omega} \left( \frac{1}{\mu_r} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \varepsilon_r \mathbf{E} \right) d\Omega = 0. \quad (42)$$

A (41) azonosságnak minden pontban teljesülnie kell, azonban a rotáció jelenléte differenciálhatósági kérdéseket vet fel. Az integrálás a folytonosságra vonatkozó feltételeken enyhít, de ezzel együtt a teljes tartományra vonatkozó átlagra követeli meg (42)(41) teljesülését. A gyenge alak elnevezés is innen ered, hogy az egyenlet teljesülésére vonatkozó feltételek gyengülnek. Az eredeti probléma reprodukálható, ha több kisebb  $\Omega_j$  tartományra végezzük el az integrálást:

$$\int_{\Omega_1} \left( \frac{1}{\mu_r} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \varepsilon_r \mathbf{E} \right) d\Omega_1 = 0, \quad \dots, \quad \int_{\Omega_n} \left( \frac{1}{\mu_r} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \varepsilon_r \mathbf{E} \right) d\Omega_n = 0 \quad (43)$$

úgy, hogy

$$\Omega_1 \cup \dots \cup \Omega_n = \Omega \quad (44)$$

a teljes tartomány. Látható, hogy ha  $\Omega_j$  résztartományok méretét csökkentjük, úgy az eredeti egyenlet tetszőleges pontossággal közelíthető, azonban ezzel párhuzamosan az egyenletek számát is növeljük.

A (43) praktikusabb alakban is felírható, ha az eredeti egyenletünket beszorozzuk egy ún. teszt-függvénnyel, ami végtelenszer differenciálható és az egyes résztartományokon kívül mindenütt zérus. Ezzel (43) a

<sup>15</sup>  $\mu_r=1$  a disszertációban vizsgált esetekben

$$\int_{\Omega} \left( \frac{1}{\mu_r} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \varepsilon_r \mathbf{E} \right) \tilde{\mathbf{T}} d\Omega = 0 \quad (45)$$

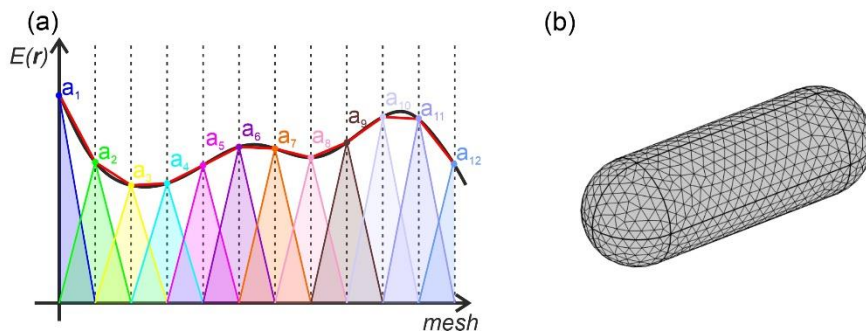
alakot veszi fel, ahol  $\tilde{\mathbf{T}}$  a jól-viselkedő tesztfüggvények halmazát jelöli. Az integrálási azonosságokat alkalmazva az integrandusbeli PDE rendje csökkenthető, ami numerikusan kedvezőbb egyenletet eredményez:

$$\int_{\Omega} \left( \frac{1}{\mu_r} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) \cdot \tilde{\mathbf{T}} - k_0^2 \varepsilon_r \mathbf{E} \cdot \tilde{\mathbf{T}} \right) d\Omega \quad (46)$$

$$= \int_{\Omega} \left( -\frac{1}{\mu_r} (\nabla \times \mathbf{E}) \cdot (\nabla \times \tilde{\mathbf{T}}) - k_0^2 \varepsilon_r \mathbf{E} \cdot \tilde{\mathbf{T}} \right) d\Omega + \int_{\partial\Omega} \frac{1}{\mu_r} (\nabla \times \mathbf{E}) \cdot \tilde{\mathbf{T}} d\Omega$$

ahol a jobb oldal második tagja a parciális integrálás származéka, és ezen keresztül definiálhatjuk a peremfeltételeket<sup>16</sup>. A különböző peremfeltételek definiálását a továbbiakban most figyelmen kívül hagyhatjuk, és Neumann féle határfeltételt vesszük alapul.

A gyenge alak hatékony alkalmazásához diszkretizálni szükséges az értelmezési tartományt. A végeselemes módszerben a geometria térhálózásával inherensen adott egy térbeli diszkretizáció. Az angol kifejezéssel „meshing”-nek nevezett művelet során a vizsgált geometriai tartományt véges kiterjedésű mesh elemekre bontjuk fel. Fejlettebb kódokban, mint amilyen a COMSOL is, a mesh alakja változtatható. Általában tetraédereket alkalmazunk, mert azokkal tetszőleges geometria felépíthető. Speciális tartományokon – mint amilyen az abszorbeáló réteg – köbös mesh-t célszerű használni. Minden egyes elemen (leszámítva a tartomány széleit) két bázisfüggvény<sup>17</sup> van értelmezve, amelyek segítségével közelítjük a valós megoldást. Bármilyen bázisfüggvény alkalmazható, legegyszerűbb a lineáris szakaszokból felépülő fűrészfog (14. ábra), azonban alapértelmezetten az algoritmus a másodrendű Lagrange elemet használja, ami jó kompromisszumot biztosít a pontosság és számítási igény között. A numerikus kódok feladata, hogy az egyes mesh elemek határán a bázisfüggvények koefficienseinek meghatározásával a megoldást közelítse. Ezt az eljárást Ritz-Galerkin módszernek nevezik [146]. Minél sűrűbb a mesh háló, a diszkretizált megoldás annál jobban közelíthető, azonban egy ponton túl a pontosságnak már matematikai korlátai vannak, mert a számok kissebbé válnak, mint amit a számítógép felbontani képes.



14. ábra (a) Megoldás közelítése térhálón értelmezett alakfüggvényekkel (b) térhálózott nanorúd.

<sup>16</sup> Alapértelmezetten a kód a Neumann-féle határfeltételt használja. Bizonyos értelemben ez a legegyszerűbb, hiszen ekkor a határtagot zérussal tesszük egyenlővé. Elérhető emellett Dirichlet-féle, és annál bonyolultabb konstrukciók, így abszorbeáló és emittáló határfeltétel is.

<sup>17</sup> Ezeket szokás „alak függvényeknek” is nevezni.



A megoldás – esetünkben az elektromágneses tér eloszlása – közelíthető tehát az  $E_j$  bázisfüggvények lineáris kombinációjaként:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n a_j E_j \quad (47)$$

A közelítést visszahelyettesítve az egyenlet gyenge alakjába kapjuk a megoldandó összefüggést:

$$\sum_{j=1}^n a_j \int_{\Omega} \left( -\frac{1}{\mu_r} (\nabla \times E_j) \cdot (\nabla \times \tilde{\mathbf{T}}) - k_0^2 \varepsilon_r E_j \cdot \tilde{\mathbf{T}} \right) d\Omega = 0 \quad (48)$$

amelyben a mesh elemek  $n$  számával megegyező ismeretlen van. Minden  $j$  bázisfüggvényre felírva ezeket az összefüggéseket  $n$  darab egyenletet tartalmazó rendszert kapunk  $n$  ismeretlennel. Az ilyen problémák numerikusan egyszerűen megoldhatók az ismeretlenek mátrix-egyenletbe történő felírásával. A végeselemes módszer lényege, hogy az  $E_j$  bázisfüggvényeket ezután azonosítjuk a tesztfüggvények  $\tilde{\mathbf{T}}$  halmazával, ami az első mesh elem körüli tartományra vetítve:

$$\sum_{j=1}^n a_j \int_{\Omega} \left( -\frac{1}{\mu_r} (\nabla \times \tilde{T}_j) \cdot (\nabla \times \tilde{T}_1) - k_0^2 \varepsilon_r \tilde{T}_j \cdot \tilde{T}_1 \right) d\Omega. \quad (49)$$

A 14. ábra alapján látható, hogy (49) egyenletben csak azok a tagok maradnak meg, amelyekre  $j=1,2$ ; mivel ebben az esetben van csak átfedés a bázisfüggvények között, ekképpen a mátrix-egyenlet egyszerűbb alakra redukálódik. Az  $n$  darab mesh elemen felírt problémára azt mondjuk, hogy  $n$  darab szabadsági fokkal (angol kifejezéssel degrees of freedom: DOF) rendelkezik. A DOF vizsgálata a számítási idő és memóriaigény szempontjából kulcsfontosságú. Egy háromdimenziós modell esetében a futtatási idő közelítőleg a DOF harmadik hatványával arányosan növekedik.

A mesh megalkotását körültekintően kell elvégeznünk. A Niquist-kritérium alapján azt gondolhatjuk, hogy elegendő a hullámhossz felének megfelelő mesh méretet választani, azonban három dimenzióban legalább a hullámhossz ötödével skálázás ajánlott. Ez a felbontás sem mindig elegendő, hiszen előfordulhat, hogy a hullámhossznál kisebb modulációk feloldására van szükség, mint például a plazmonikusan erősített tér, vagy a skin-mélység tartománya. Lokálisan ez a térháló sűrítendő (vagy ritkítható). A pontosság és erőforrásigény arányának meghatározása maga is optimalizálás tárgya lehet. Manuálisan úgy végezhető el, hogy egy aránylag durva diszkretizációból kiindulva a mesht fokozatosan sűrítve konvergencia tesztelést végzünk a modellel.

A COMSOL numerikus kódja a mágneses vektorpotenciálra oldja meg a problémát. A kapott értékekből az elektromágneses tér komponensei és rajtuk keresztül az optikai válasz meghatározható, interpoláció segítségével a vizsgált tartomány bármely pontjában, így a köztérben és extrapolációkkal a távotérben is.

## 5.2. Modellek

### 5.2.1. Felépítés

A numerikus környezet átalakításával olyan modellt sikerült realizálni, amelyben tetszőleges frekvenciájú és orientációjú emitter fluoreszcencia erősítése meghatározható tetszőleges geometriájú fém nanorezonátor mellett. Ehhez a klasszikus képet vettük alapul, amelyben az emitter pontszerű fényforrásként közelíthetjük és egy oszcilláló elektromos dipólusként modellezhetjük, amelyet egy  $\mathbf{p}$  dipólusmomentum és egy abszorpciós, illetve emissziós spektrum (dupla Lorentz profil) reprezentál. A gyémántkristályok alakja a valóságban szignifikáns hatással van az intrinsic kvantumhatásfokukra [92]. A szimulációk során ezt nem volt szükséges figyelembe venni, mivel jól meghatározott geometriával dolgoztunk, előre szelektált dipólus orientációkkal. A dipólushoz egységnyi kvantumhatásfokot rendeltünk, és az ettől eltérő értéket utólagos korrekcióval vettük figyelembe. A számolásokat frekvencia tartományban végeztük el, vagyis a dipólus monokromatikus fényforrásként emittált, és a szoftver a Helmholtz-egyenlet megoldását végezte el.

A vizsgált színcentrumok véges kiterjedésű abszorpciós és emissziós sávval rendelkeznek. A harmonikus időfüggés feltételezése miatt a modell adott frekvencián oldja meg az egyenleteket és adja meg az erősítéseket, ezért a gerjesztés és emisszió folyamatának erősítését is egy-egy nevezetes frekvencián határoztuk meg. Az NV és SiV színcentrumok is széles, kb 400-600 nm-es tartományban abszorbeálnak, ezért gerjesztési spektrumuk centrumának a kísérletileg könnyen elérhető 532 nm-t választottuk ( $\lambda_{exc}$ , frekvenciakétszerezett YAG lézer). Az 532 nm hullámhossz választása azért is célszerű, mert ezen a frekvencián jelenik meg a kvázisztatikus arany nanogömb dipoláris rezonanciája (2.1.2.1. fejezet). Az emissziójuk rendre 650 nm és 737-738 nm-re centrált sávban történik ( $\lambda_{em}$ , 2.2.2. fejezet). A célhullámhosszakot, amelyeken a számolásokat végeztük, ezért célszerű volt ezeken a hullámhosszakon választani.

A fény-anyag kölcsönhatás leírásához a fémeket a permittivitásukat leíró Drude-Lorentz modelljünkkel jellemeztük, vagy kísérletileg meghatározott frekvenciafüggő permittivitásukkal definiáltuk. A gyémánt és kvarc közeget egységtől eltérő törésmutatójú tartományokként modelleztük, amelyeknek hullámhossztól függő törésmutatóját kísérleti adatokkal vagy a Cauchy formula segítségével határoztuk meg.

A hullámegyenlet megoldása önmagában nem elegendő, a differenciálegyenleteket szükséges kiegészíteni a megfelelő számosságú határfeltételekkel, amelyek a valós fizikát kódolják. A belső határfelületek az elektromos tér és dielektromos eltolódásvektor normális-, és tangenciális irányú komponenseinek jól ismert ugrásával, vagy folytonosságával definiálhatók. Kivilágítási, és geometriai szimmetriával rendelkező modell esetében van mód tökéletes elektromos és tökéletes mágneses vezető felületekkel a szimmetria síkok mentén a struktúrát megtükrözni. Ezzel – különösen a nagyobb modellek esetében – erőforrást és jelentős futtatási időt lehet megspórolni. Nagyon fontos eszköz még az abszorbeáló határfeltétel, vagy annak egy hatékonyabb megfelelője, az angol kifejezéssel perfectly matched layer (PML) nevezett tartomány. A PML-t leíró egyenletek egy határoló tartományon implementálhatók, amelyen belül egy koordináta transzformáción keresztül történik az azon keresztül haladó elektromágneses tér abszorpciója [146]. A modellrendszerek PML-lel történő körbezárásával és ezek megfelelő beállításával elkerülhetők a hamis reflexiók, PML segítségével végtelen kiterjedésű közegbe ágyazott rendszer modellezhető [101].

A nanorezonátorokat alkotó primitív objektumok, mint a gömb, henger, ellipszoid és téglatest metszeteiből és uniójából nanorudak és elongált mag-héj struktúrák tetszőleges változatban létrehozhatók.

Az ekképpen kialakított geometriák az optimalizálás során idealizáltak voltak tekinthetők, azaz a felületi egyenletlenségek a modellekben nincsenek figyelembe véve. A felületi egyenletlenségeket és a kísérletekben tapasztalható bizonytalanságot a paraméterekben utólagosan például érzékenység vizsgálatokban vettük figyelembe.

Alapos megfontolásoknak szükséges alávetni a megvilágító fény hullámhosszával összemérhető fém struktúrákat tartalmazó rendszereket, hiszen a fény-anyag kölcsönhatás megfelelő leírásához a behatolási mélység kellő pontosságú felbontása szükséges. Számos más speciális esetet is be lehetne mutatni, ami jól mutatja, hogy az egyik legkritikusabb pontja a FEM modellezésnek a térháló generálása. Általános érvényességgel azt mondhatjuk, hogy olyan léptéket szükséges megválasztanunk lokálisan, ami a várható fizikai jeleségek térbeli változását már feloldja. Szerencsés esetben nem kell törődnünk a térháló pontonkénti megtervezésével, mert a probléma kis mérete miatt lehetséges az egész modellt sűrű térhálóval lefedni. Általában azonban ez nem célszerű, mert roppant erőforrás igényes.

### 5.2.2. Kiolvasás

A szimulációk során a teljes 3-vektor Maxwell egyenleteket oldottuk meg, figyelembe vettük a véges háromdimenziós geometriai méretet, a retardációs hatásokat, a veszteséges közeget és anyagi diszperziót is. A numerikus módszer ellenőrzéséhez lehetőséget nyújt a kísérleti eredményekkel, vagy analitikus megoldásokkal való összevetés (2.1.2. fejezet és 2.2.3. fejezet). Láthattuk, hogy az analitikusan kapott megoldások, valamint a numerikus számolás között jó egyezés volt a kvázisztatikus közelítésben. A COMSOL-ban végrehajtott számolások során a részecskék szórási hatáskeresztmetszetét a kisugárzott teljesítménysűrűség egy a teljes rendszert körbe záró gömb  $F$  felületén való integrálásból határoztam meg:

$$\sigma_{scat} = \left( \oint_F \frac{1}{2} \text{Re}[\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*] d\mathbf{f} \right) / S_0, \quad (50)$$

ahol  $S_0$  a bejövő teljesítménysűrűség és  $*$  a komplex konjugálást jelöli. Az abszorpciós hatáskeresztmetszet a részecske  $V$  térfogatában disszipált hőből számolható, amit az elektron-lyuk párok keltése eredményez és klasszikus képen a fémekben keletkező  $\mathbf{J}$  vezetési áramok rezisztív hőveszteségeként tekinthető:

$$\sigma_{abs} = \left( \iiint_V \frac{1}{2} \text{Re}[\mathbf{J} \times \mathbf{E}] dV \right) / I_0. \quad (51)$$

Egészen addig, amíg a geometriai méretek nem túl kicsik ( $R > 1$  nm) a kvantummechanikus mechanizmusok nem válnak karakterisztikussá, a nanorendszerek jó közelítéssel tárgyalhatóak klasszikus keretek között [148], [149]. A megfeleltethetőség belátható QED eszközeivel, vagy klasszikusan is, az oszcilláló dipólusként közelített emitter leadott teljesítménye és lecsengési ideje közötti összefüggés segítségével. A  $\mathbf{J}$  áramsűrűség a töltések mozgásából ered:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \sum_n q \dot{\mathbf{r}}_j(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j] = \sum_j \dot{\mathbf{p}}_j(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j], \quad (52)$$

ahol  $q$  elemi töltés értékű sűrűség,  $\mathbf{r}_j$  az áramsűrűséghez hozzájáruló töltések helyvektorai,  $\mathbf{p}_j = q \cdot \mathbf{r}_j$  a hozzájuk rendelhető dipólus momentum és  $\delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j]$  pedig a Dirac delta disztribúció. A továbbiakban harmonikus függést, valamint egyetlen töltést feltételezve:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -i\omega\mathbf{p}_0\delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_0], \quad (53)$$

ami kimondja, hogy minden dipólushoz rendelhető egy elemi áramsűrűség. A Poynting-tétel kimondja, hogy a forrást bezáró felületen áthaladó teljesítménysűrűség megegyezik a körbezárt térfogatban az áramok okozta rezisztív veszteségekkel:

$$P = -\frac{1}{2} \iiint_V \operatorname{Re}[\mathbf{J}^* \cdot \mathbf{E}] dV, \quad (54)$$

amelyben  $\mathbf{E}$  a forrásoktól származó elektromos tér. Az (53) összefüggést visszaírva (54) egyenletbe megkapjuk az  $\omega$  frekvenciával rezgő,  $\mathbf{p}_0$  momentumú dipólus által leadott teljesítményt:

$$P_0 = \frac{\omega}{2} \operatorname{Im}[\mathbf{p}_0^* \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)], \quad (55)$$

ahol  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$  az elektromos tér a dipólus pozíciójában. Megmutatható, hogy a dipólus terének a forráspontban bekövetkező szingularitása ellenére (55) véges eredményt ad, ami alapján az oszcilláló pontszerű dipólus által homogén közegben kisugárzott teljesítmény<sup>18</sup>:

$$P_0 = \frac{1}{12\pi} \frac{|\mathbf{p}_0|^2 \omega}{\varepsilon_d \varepsilon_0} k^3. \quad (56)$$

Érdekesebb helyzet áll elő akkor, ha  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$  a dipólus retardált  $\mathbf{E}_{scat}(\mathbf{r}_0)$  szórt terét is tartalmazza. Ekkor  $P_0$  mellett megjelenik egy további tag, ami növelheti a kisugárzott teljesítményt:

$$P = P_0 + \frac{\omega}{2} \operatorname{Im}[\mathbf{p}_0^* \cdot \mathbf{E}_{scat}(\mathbf{r}_0)]. \quad (57)$$

A szokatlan eredmény a klasszikus képben úgy szemléltethető, hogy az emitter saját terével interferálva módosítja a leadott teljesítményt például fém tükör mellett elhelyezett emitter esetében [108]. Ezekben az esetekben míg a leadott energia természetesen nem növekedik meg, a

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{6\pi\varepsilon_d\varepsilon_0}{|\mathbf{p}_0|^2 k^3} \operatorname{Im}[\mathbf{p}_0^* \cdot \mathbf{E}_{scat}(\mathbf{r}_0)]. \quad (58)$$

teljesítmény növekedés a dipólus életidejének csökkenésével jár együtt.

A spontán módon emittáló fluoreszcens fényforrás dinamikája is modellezhető egy harmonikus oszcillátorral. A klasszikus fizikai kép szerint a rendszer a gerjesztésből energiát vesz fel, amit utána ettől teljesen független folyamat során oszcillálva emittál  $\gamma_0$  rátával csillapodva. Inhomogén közegben a magára hagyott emittáló dipólusra hathat a környezetéről visszaszórt retardált tér, amely kölcsönhatás egy inhomogén oszcillátor egyenlettel írható le:

$$\ddot{\mathbf{p}}(t) + \gamma_0 \dot{\mathbf{p}}(t) + \omega_0^2 \mathbf{p}(t) = \frac{q_e^2}{m_e} \mathbf{E}_{scat}(\mathbf{r}_0), \quad (59)$$

ennek megoldása egy  $\omega$  frekvenciájú,  $\gamma$  rátával exponenciálisan lecsengő harmonikus rezgés:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 e^{-i\omega t} e^{-\gamma t/2}, \quad \mathbf{E}_{scat} = \mathbf{E}_{scat,0} e^{-i\omega t} e^{-\gamma t/2}. \quad (60)$$

<sup>18</sup> Ugyanezt az eredményt kapjuk a dipólus terét egy zárt gömbfelületen integrálva.

A fenti megoldás alakokat visszahelyettesítve az (59) oszcillátor egyenletbe a kvadratikus tagokat elhagyva, egységnyi kvantumhatásfokot feltételezve és  $\omega_0 \sim \omega$  közelítésben kapjuk, hogy az inhomogén közegben a lecsengési ráta növekedése

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + \frac{6\pi\varepsilon_d\varepsilon_0}{|\mathbf{p}_0|^2 k^3} \mathcal{Jm}[\mathbf{p}_0^* \cdot \mathbf{E}_{scat,0}] \quad (61)$$

ami megegyezik a Poynting-tétel és dipólus teljesítményéből származtatott (58) összefüggéssel, másképpen

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\gamma}{\gamma_0}. \quad (62)$$

Ezt a kvantummechanikai és klasszikus számolások közötti ekvivalenciát széles körben vizsgálták és jó közelítéssel érvényes, hogy a lecsengési ráták és a megfelelő leadott teljesítmények aránya megegyezik [150], [151]. Segítségével lehetőség nyílik egy emitter életidejének csökkenését klasszikus keretek között számolt teljesítmény változások útján meghatározni. Az összefüggés érvényes marad a különböző csatornába csatolt energia esetében is, vagyis a radiatív és nem-radiatív lecsengési ráták erősítése is meghatározható, ha rendre a kisugárzott és elnyelt teljesítményhez viszonyítjuk a homogén közegbeli  $P_0$ -t.

A numerikus modellben a (62) összefüggést alkalmaztam. A *Purcell faktor* – ami az emitter teljes  $\gamma_{tot}$  lecsengési rátájának megváltozása – kiszámítható, mint a dipólust közvetlen körbezáró felületen kiáramló  $P_{tot}$  teljesítmény és a  $P_0$  aránya. Ezzel analóg módon  $\gamma_{rad}$  radiatív lecsengési ráta erősödése a  $P_0$ -hoz viszonyított, teljes rendszert elhagyó teljesítménnyel egyezik meg. A  $\gamma_{nonrad}$  nem-radiatív lecsengés erősítése meghatározható az előző kettőből, vagy a részecskében keletkezett rezisztív veszteség térfogati integráljából (51) összefüggéshez hasonlóan (15. ábra):

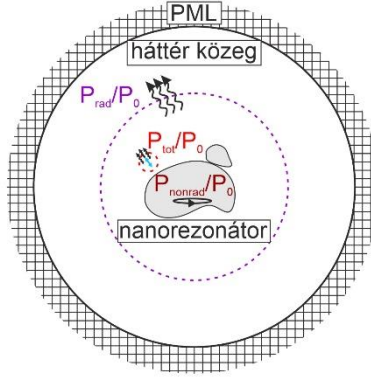
$$\text{Purcell faktor} = \frac{P_{tot}}{P_0} = \frac{P_{rad} + P_{nonrad}}{P_0}. \quad (63)$$

A (korrigált) kvantumhatásfok (62) azonosságnak köszönhetően szintén számolható a megfelelő teljesítmények arányaként:

$$QE = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{nonrad}} \quad \text{és} \quad cQE = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{nonrad} + P_0(1 - QE_0)/QE_0}. \quad (64)$$

A korrigált kvantumhatásfok számolásakor NV és SiV színcentrumra rendre  $QE_0 = 0,9$  és  $0,1$  értékeket vettünk az irodalmi adatok alapján [85], [88].

A gerjesztés valószínűségének megnövelése számolható a dipólus irányú  $\mathbf{E}$  mezővel jellemezhető gerjesztő fény intenzitásának erősödéséből ((26) egyenlet). A nanorezonátor-emitter rendszer a megvilágító fényforrással együtt tekinthető úgy, mint egy forrás-antenna-detektor rendszer. Ebben az aspektusban alkalmazható rájuk a reciprocitás tétele [14], ami kimondja, hogy a fényforrás és a detektor egymással felcserélhető. A tétel alkalmazásával a numerikus modell egyszerűsíthető, mert nincs szükség kivilágító síkhullámra, hanem elegendő az emitter frekvenciáját megváltoztatni a spektrális válaszok meghatározásához.



15. ábra Kiolvasási metodológia sematikus ábrája.

A reciprocitás tétele kimondja, hogy amennyiben van két dipólus,  $\mathbf{p}_1 = \mathbf{n}_1|\mathbf{p}_1|$  és  $\mathbf{p}_2 = \mathbf{n}_2|\mathbf{p}_2|$ , rendre  $\mathbf{r}_1$  és  $\mathbf{r}_2$  pozícióban egymástól távol elhelyezkedve, olyan módon, hogy csak a távolságban hatnak kölcsön egymással az  $\mathbf{E}_1$  és  $\mathbf{E}_2$  mezőn keresztül, akkor

$$\mathbf{n}_1|\mathbf{p}_1| \cdot \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_1) = \mathbf{n}_2|\mathbf{p}_2| \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{r}_2) \quad (65)$$

egyenlőség teljesül. A tételt és  $\mathbf{p}_1 = \bar{\alpha}_1 \mathbf{E}_2$  összefüggést felhasználva, amelyben  $\bar{\alpha}_1$  a polarizálhatóság tenzor, a (55) alapján a dipólus által elnyelt teljesítmény:

$$P_{abs} = \frac{\omega}{2} \text{Im}[\mathbf{p}_1^* \cdot \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_1)] = \frac{\omega}{2} \text{Im}[\alpha_1] |\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_1)|^2 = \frac{\omega}{2} \text{Im}[\alpha_1] \left| \mathbf{n}_2 \frac{|\mathbf{p}_2|}{|\mathbf{p}_1|} \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{r}_2) \right|^2 \quad (66)$$

alakra módosítható. Ebben látható, hogy az abszorbeált teljesítmény – ami a gerjesztés erősítésével arányos –  $|\mathbf{n}_1 \mathbf{E}_2|^2$  szerint skálázódik, vagyis arányos az  $\mathbf{r}_1$  pontbeli lokális tér dipólus irányú komponensének négyzetével. A tétel következményeként a gerjesztés erősítése hasonlóképpen arányos lesz az  $\mathbf{r}_1$  pontba helyezett sugárzó dipólus  $\mathbf{E}_1$  terének négyzetével egy távoli pontban. A kisugárzott teljesítmény jellemezhető a parciális direktivitás (például  $\theta$  polarizációjú fényre) behelyettesítésével

$$D_\theta(\theta, \varphi) = 4\pi \frac{\varepsilon_0 c R^2}{2} \frac{|\mathbf{n}_\theta \mathbf{E}(R, \theta, \varphi)|^2}{P_{rad}}, \quad (67)$$

ahol  $\mathbf{n}_\theta$  a  $\theta$  irányú egységvektor és amellyel

$$P_{abs,\theta} = \frac{\omega}{2} \text{Im}[\alpha_1] \frac{(|\mathbf{p}_2|/|\mathbf{p}_1|)^2}{2\pi\varepsilon_0 c R^2} P_{rad} D_\theta(\theta, \varphi). \quad (68)$$

A homogén közeghez történő viszonyításkor csak a két utolsó tényező marad meg, így

$$\frac{P_{abs,\theta}(\theta, \varphi)}{P_{abs,\theta,0}(\theta, \varphi)} = \frac{P_{rad}}{P_{rad,\theta,0}} \frac{D_\theta(\theta, \varphi)}{D_{\theta,0}(\theta, \varphi)} \leftrightarrow \frac{\gamma_{exc,\theta}}{\gamma_{exc,\theta}} = \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad,0}} \frac{D_\theta(\theta, \varphi)}{D_{\theta,0}(\theta, \varphi)}, \quad (69)$$

vagyis az adott  $\theta$  polarizációval  $(\theta, \varphi)$  irányból érkező síkhullám kivilágítás által kapott gerjesztés erősítése megegyezik az ugyanabban az irányban számolt, direktivitás erősítésével súlyozott radiatív erősítéssel. A modellezés szempontjából ez azt jelenti, hogy a megvilágító síkhullámot helyettesíthetjük az abszorbeáló emitter helyébe helyezett, a gerjesztés frekvenciáján rezgő dipólussal, a gerjesztés erősítése pedig számolható úgy, mint ennek a dipólusnak a radiatív erősítése. Számolásaim során azt is vizsgáltam, hogy milyen dipólus orientáció bizonyul az egyes rendszerek esetében optimálisnak. Az emittáló dipólus orientációja ezért a szimulációkban pre-definiálva volt.

A gerjesztő síkhullám irányultságára nem tettem megkötést, így a direktivitás erősítésének egység értékű átlagával számoltam (leszámítva a mag-héj dimerekre vonatkozó legutóbbi tanulmányt):

$$\delta R_{exc} = \frac{P_{rad}}{P_{rad,0}} \Big|_{\lambda_{exc}}, \quad \left( \delta R_{exc} \cdot \delta D_{exc} = \frac{P_{rad}}{P_{rad,0}} \frac{D_{\theta}(\theta, \varphi)}{D_{\theta,0}(\theta, \varphi)} \Big|_{\lambda_{exc}} \right), \quad (70)$$

ahol a jobb oldali mennyiségek mind a gerjesztésnek megfelelő frekvencián vannak véve. Az emisszió erősítése számolható a rendszert elhagyó, radiatív teljesítmény erősítéseként (15. ábra):

$$\delta R_{em} = \frac{P_{rad}}{P_{rad,0}} \Big|_{\lambda_{em}}. \quad (71)$$

A teljes fluoreszcencia erősítést a gerjesztés és emisszió erősítésének szorzatával kvalifikáltuk, amelyet  $P_x$  faktornak neveztünk:

$$P_x \text{ faktor} = \delta R_{exc} \cdot \delta R_{em}, \quad (72)$$

továbbá  $D_x$  faktoral, amennyiben a gerjesztés irányát is optimalizálandó paraméterként vettük figyelembe, ekkor a nanorezonátor hatást a  $\delta D$  direktivitás növekménnyel történő súlyozással jellemeztük:

$$D_x \text{ faktor} = \delta R_{exc} \cdot \delta D_{exc} \cdot \delta R_{em}. \quad (73)$$

A nanorészecskéken indukált töltéssűrűséget a Gauss-törvény differenciális alakjából határoztuk meg. Mivel az arany és ezüst jó vezetők, az indukált töltés nagy része a felületen halmozódik fel, így jó közelítéssel:

$$\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_d} = \nabla \cdot \mathbf{D} \approx \mathbf{n} \cdot \mathbf{D} \quad (74)$$

ahol  $\rho$  a töltéssűrűség,  $\mathbf{D}$  az elektromos eltolás vektora és  $\mathbf{n}$  a nanorészecske felületi normálisa. A modellben a frekvencia tartományban történő számolások során az elektromágneses térerősség fázisa léptethető. Az ábrázolt töltéseloszlások a teljes cikluson belül elért maximális átmeneti töltéspolarizációt eredményező fázishoz tartoznak és azt reprezentálják.

A rendszert körbevevő zárt felületen számolt elektromágneses térerősség komponensek a Stratton-Chou formulával a távotérbe transzformálhatók [146], amivel a kisugárzott teljesítmény szögeloszlását határoztuk meg.

### 5.2.3. Működés

A rendszerek optimalizálása és analízise a következő módon zajlik (16. ábra). Első lépésben meghatározzuk, hogy milyen rendszer optimalizálását és analízisét szeretnénk elvégezni. Jelen esetben ez a színcentrum (NV, SiV), geometria (rúd, mag-héj, dimer) és anyagi minőség (arany, ezüst) meghatározását jelenti. Ezt követi a választott geometria felépítése, továbbá a fizika definiálása (frekvencia függő permittivitások és törésmutatók, pontszerű fényforrások és határfeltételek alkalmazása) majd a modell térhálózása. A térhálózás minőségének és a fizika beállítás ellenőrzésére is alkalmas a modell konvergenciájának vizsgálata. A térhálót ekkor lépésekben kell sűríteni, és monitorozni, hogy az egyes sűrítések között mekkora eltérés mutatkozik az optikai válaszban.

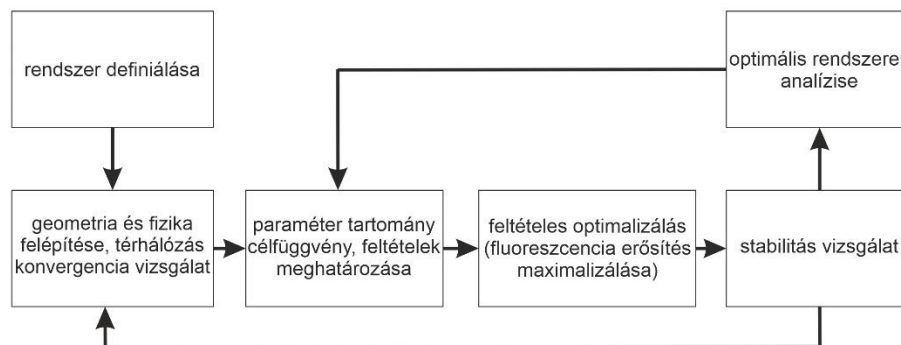
Abban az esetben, ha két lépés között az eltérés a kívánt pontossági érték alatt van (például 0,1% vagy nagyobb modellek esetében 1%), akkor mondhatjuk, hogy a modell konvergált, és már nem érzékeny a mesh variálására. A konvergencia ellenőrzésére célszerű olyan konfigurációt választani, amely szerepel az irodalomban. Egy korábbi eredmény reprodukálása bizonyítja a modell felépítés helyességét. A modell ellenőrzését követi az optimalizálásra való felkészítés. Ehhez meghatározzuk, hogy milyen paramétereket, milyen tartományban szeretnénk variálni. A tartományok határait a kísérleti megvalósíthatóság, az elérni kívánt hatás és a numerikus korlátok szabják meg. A célfüggvény és feltételek megfogalmazása kulcsfontosságú, hiszen ezzel szabjuk meg, hogy milyen tulajdonságokat szeretnénk elérni (például maximális fluoreszcencia erősítést szeretnénk egy kritériumként megadott minimális kvantumhatásfok mellett).

A modell teljes felépítése után megtörténhet az optimalizálás. Esetünkben ez úgy nézett ki, hogy szimultán erősítés eléréséhez két modellt vizsgáltunk egyszerre, amelyek csak az operációs hullámhosszukban különböztek egymástól. Az egyik a gerjesztés, a másik az emisszió hullámhosszán oldotta meg a peremérték problémát. Mindkét modellből visszakaptuk a vonatkozó erősítéseket és azok szorzatából képeztük azt a mennyiséget ( $P_x$  faktor vagy  $D_x$  faktor) amelyet maximalizáltunk. A Számítógépes Optimalizálás Tanszéken együttműködünk a saját fejlesztésű GLOBAL algoritmusával végezte el a feltételes optimalizálást [152], [153]. Ennek működése úgy foglалható össze, hogy először egy Monte-Carlo szimulációval a paramétertér véletlen pontokban feltérképezésre kerül, ezt követve pedig a legnagyobb (a pl. kvantumhatásfokra vonatkozó feltételt teljesítő) értékek körül egy összetett lokális keresés történik. Az optimalizálás pontossága növelhető, ha az első lépésben több pontot veszünk fel, vagy a lokális keresést több maximum körül vizsgáljuk, illetve ha a keresés a problémára specializált algoritmussal zajlik. Az optimalizálás eredménye egy paraméter halmaz, ami a fluoreszcencia erősítés maximumokhoz tartozó geometriát adja meg. A legígéretesebb, vagy legkülönlegesebb rendszereket részletes analízis alá vetjük, először a stabilitásukat vizsgáljuk meg. Előfordulhat, hogy a bizonyos paraméter kombináció előre nem látható geometria/mesh szingularitást okoz. Rosszabb esetben ez egy olyan numerikus artefaktumhoz vezet, ami szélsőértéket eredményez a célfüggvényben és az optimalizáló algoritmus tévesen azokhoz a paraméterekhez konvergál. Az ilyen esetek kiküszöbölhetőek a mesh finomításával, vagy a problémás paramétertartomány kizárásával. Ebben a fázisban derül ki az is, hogy az optimalizáló esetleg nehezen konvergál, mert túl széles a paramétertér, vagy egyes paraméterek hangolása nem vezet maximumokhoz (vagy ellenkezőleg, túl sok maximumhoz vezet a többdimenziós paramétertérben). A konvergencia legegyszerűbben a paramétertartomány, vagy a paramétertér dimenziójának csökkentésével javítható. Olyan is előfordulhat, hogy a paramétertér nem elég széles. Ez abból ismerhető fel, hogy a maximumokat eredményező paraméterek a tartomány határán vannak.

Az optimális rendszerek kiválasztásával megkezdődhet azok analízise, annak felderítése, hogy milyen fizikai jelenségek folyományaként tapasztalhatunk éppen annál a paraméterhalmaznál maximumot a célfüggvényben. Ehhez a rendszerek optikai válaszát vizsgáltam meg. Az élettidő csökkenést a Purcell faktorból ((63) egyenlet) a rendszer hatásfokát a kvantumhatásfokokból ((64) egyenlet), fluoreszcencia erősítést a szeparált sugárzási ráta erősítésekből ((70) és (71) egyenletek) és a szorzatukból adódó  $P_x$  faktor vagy  $D_x$  faktorból ((72) és (73) egyenletek) határoztam meg. Az erősítés spektrumok felvételéhez az előbbi mennyiségeket széles frekvenciatartományban is meghatároztam. Az erősítési spektrumokban maximumokként jelentek meg a plazmonikus rezonanciák. A rezonanciákat okozó plazmonikus módusok rendjét a célhullámhosszakon meghatározott töltéseloszlás alapján azonosítottam ((74) egyenlet).



A módusok sugárzó/nem-sugárzó jellegét és direktivitását a kvantumhatásfokon túl a távotérbe kisugárzott teljesítmény szögeloszlásából is meghatároztam.



16. ábra Modellezés és analízis folyamatábrája.

## 6. Eredmények

A spontán fluoreszcencia erősítés témájában vizsgálatainkat a különböző célfüggvények és a numerikus környezetbe implementált optimalizálási algoritmus tesztelésével kezdtük. Ehhez többféle rendszer optimalizálását végeztük el eltérő célfüggvényekkel [154], [155], [156]. A *Purcell faktor* és kvantumhatásfok között érvényes fordított arányosság miatt feltételes optimalizálást hajtottunk végre: a geometriát és konfigurációt úgy változtattuk, hogy a *Purcell faktort* ( $QE$ -t) maximalizáltuk a minimum  $QE$  (*Purcell faktor*) értékekre tett megkötés mellett. Egy folyamat erősítésekor mindig vagy csak a gerjesztés vagy csak az emisszió hullámhosszán vettük az értékeket. Két folyamat szimultán erősítésekor kompozit célfüggvényt alkalmaztunk, vagyis a két hullámhosszon kapott *Purcell faktor* értékek szorzatát maximalizáltuk, illetve tettük meg kritériumnak. Hasonlóképpen jártunk el a  $\delta R$  mennyiségek maximalizálásakor is, a  $cQE$  kritérium mellett. Célfüggvénytől függetlenül minden esetben a célhullámhosszak környékén a *Purcell faktorban* maximumot mutató rendszereket kaptunk eredményül, ami az optimalizálási eljárás sikerességét bizonyította. Az erősítések mértékét és a spektrális karakterisztikát az anyagi minőség és a geometria együttesen determinálta, ami a nanofotonikai jelenségek sokszínűségét igazolta. Az optimális rendszerek mind egy görbén helyezkedtek el a paramétertérben, azonban a választott célfüggvény szabta meg, hogy milyen tartományban. Plazmonikus tulajdonságait tekintve több kedvező fém is vizsgáltunk, azonban a legígéretesebb eredményeket ezüsttel értük el [157], [158]. A részletesebb vizsgálatokat ezért Ag-nanorezonátorokkal végeztem el, amit arany megfelelőikkel hasonlítottam össze, annak kémiai ellenállósága és egyszerűbb gyártási eljárásából eredő elterjedtsége végett. Az első választott individuális rezonátor geometria – amit optimalizáltunk a fluoreszcencia erősítés maximalizálására – a nanorúd monomer volt.

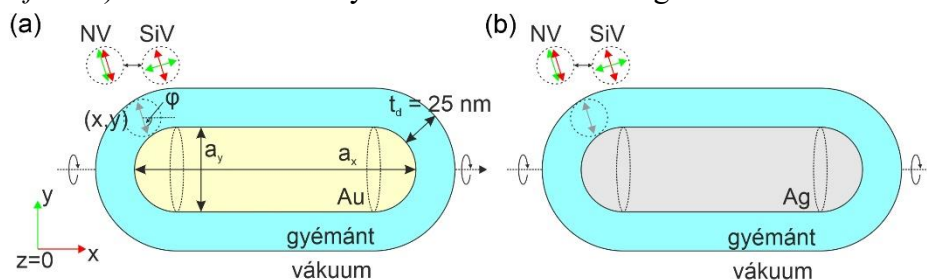
### 6.1. Nanorúd monomer

A legegyszerűbb rendszer, aminek optikai válasza analitikusan már nem megadható, egy fém nanorúd közvetlen közelébe helyezett emittáló dipólus. Ennek az optimalizált konfigurációnak analízisével először célul tűztem ki az optimalizálási metodológia ellenőrzését és a célfüggvény vizsgálatát. Utóbbi érdekében a különböző módon optimalizált rendszereket összehasonlító analízisnek vetettük alá [156].

A nanorudakat két félgömb és az őket összekötő henger egyesítésével kapott geometriával modelleztem (17. ábra). A fém nanorúd egy ugyanilyen alakú, de nagyobb térfogatú gyémánt tartományban helyeztem el, így körülötte egy véges, mindenhol azonos vastagságú gyémánt réteg alakult ki.

Az optimalizálás során egymástól függetlenül változhatott a kis- és nagytengely, amivel a plazmon rezonanciák frekvenciája és karakterisztikus tulajdonságai széles spektrális tartományban modulálhatóak voltak. A dipólusként modellezett emitter konfigurációja is az optimalizálás tárgya volt, azonban itt a hengersizmetria miatt megkötöttük, hogy a dipólus csak a nanorúd hossz tengelyét is tartalmazó egyik szimmetriasíkban mozoghasson. Megköveteltük továbbá, hogy az emitter dipólusmomentuma is ebbe a síkba essen, azon belül viszont szabadon foroghatott. Ezekkel a megkötésekkel – elővizsgálataink alapján – a kisebb erősítésű altereket zártuk csak ki, így az optimalizálás konvergenciáján jelentős mértékben sikerült javítanunk. Az alkalmazott geometriai paraméter tartomány öt dimenziós volt, amelyből kettő a rúd geometriát meghatározó méretet (kis- és nagytengely) három pedig az emitter konfigurációját definiálta (síkbeli koordináták és orientáció). A külső, nanorudat bevonó gyémánt réteg vastagsága nem változott az optimalizálás alatt. A geometriai korlátok meghatározása biztosította, hogy a dipólus ne közelíthesse meg tetszőlegesen a nanorúd felületét (legkisebb távolság: 2 nm), ezzel elkerülve a nem-radiatív energiáttranszfer minden határon túli növekedését, valamint a kvantumos jelenségek felerősödését. Azt is megkötöttük, hogy a dipólus ne távolodhasson el annyira, hogy a csatolás közötté és a nanorúd között megszűnjön (legnagyobb távolság: 25 nm). A nanorúd kis- és nagytengelyére is vonatkozott egy véges tartomány (rendre [13 nm, 158 nm] és [15 nm, 160 nm]), ami biztosította, hogy a nanorúdban ne legyen túl domináns az abszorpció, ugyanakkor mérete még összemérhető maradjon a közegbeli hullámhosszal. Azt, hogy csak hosszúka rudakat kaphassunk eredményül, a  $a_x > a_{y,z} + 2$  nm feltétel teljesítésére vonatkozó kritériummal biztosítottuk. A 2 nm-es különbségre a numerikus instabilitások elkerülése végett volt szükség.

Az emittert közelítve a fémfelülethez a távolság harmadik hatványával arányosan növekedik a térerősség és vele együtt a *Purcell faktor*, ezzel párhuzamosan hasonló ütemben csökken a rendszer hatásfoka a növekvő nem-radiatív energiáttranszfer miatt (2.2.3. fejezet). Ezt a *Purcell faktor* és antenna hatásfok között fennálló fordított arányosságot előzetes vizsgálataink is megerősítették és megállapítottuk, hogy nem csak a *Purcell faktor*, de a teljes fluoreszcencia erősítés ( $P_x$  faktor) is fordítottan arányos a hatásfokkal a vizsgált rendszerekben.



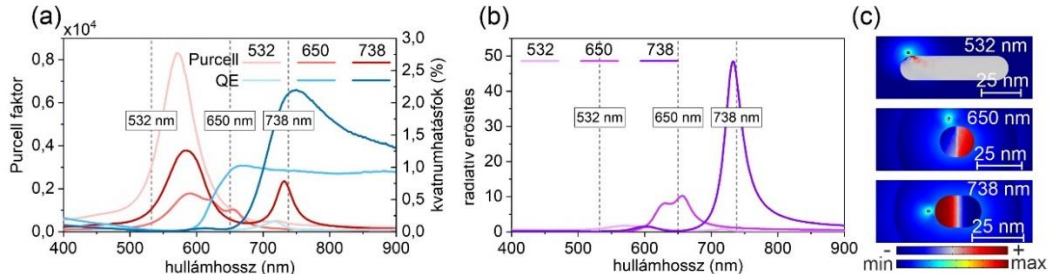
17. ábra A vizsgált nanorúd monomer és optimalizált paraméterek sematikus ábrája (a) arany és (b) ezüst nanorúd.

Az optimalizálást úgy végeztük, hogy a rendszer kvantumhatásfokát maximalizáltuk a *Purcell faktor* minimum értékére tett megkötés mellett. Ezzel biztosítottuk, hogy a hatásfok maximalizálásakor ne csökkentjen le túlságosan a *Purcell faktor*. Az optimalizálás megtörtént a gerjesztés és emisszió folyamatára külön-külön, valamint szimultán is. A feltételes optimalizálást követően azokat a rendszereket választottam ki további vizsgálatra, amelyek a legnagyobb *Purcell faktor* · *cQE* szorzattal rendelkeztek, vagyis a célfüggvénynek egy- illetve két folyamatra történő optimalizáláskor rendre a radiatív erősítések ( $\delta R_{exc}$  és  $\delta R_{em}$ ) és a szorzatuként előálló  $P_x$  faktor is tekinthető.

### 6.1.1. Optimalizálás egy folyamatra

Az egyedi rendszerek *Purcell faktor* és *QE* spektrumának összehasonlításával kiderül, hogy az optikai választ jelentős mértékben befolyásolja a nanorudak anyagi minősége. Ezért az arany és ezüst nanorudakat tartalmazó rendszerek a továbbiakban külön kerülnek tárgyalásra és utólag összehasonlításra.

#### 6.1.1.1. Arany nanorúd



18. ábra Egy folyamatra optimalizált arany nanorúd konfigurációk optikai válasza. (a) Purcell faktor és antenna hatásfok spektrum, (b) radiatív lecsengési ráta spektrum (c) geometria és töltésseloszlás a célhullámhosszokon.

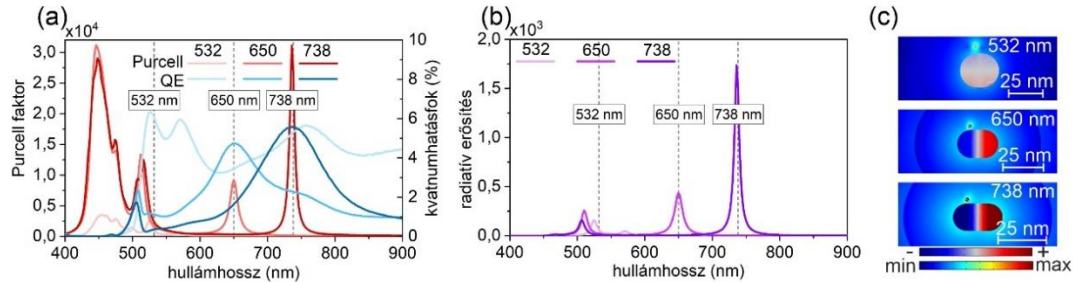
A gerjesztés (532 nm) erősítésére optimalizált arany nanorúd esetében széles és rendkívül intenzív lecsengés erősítést bizonyító,  $10^4$  nagyságrendű *Purcell faktor* érték jelenik meg a gerjesztésénél nagyobb hullámhosszra centrált maximummal (18. ábra/(a)). Az 532 nm-ről való eltolódás miatt a célhullámhosszon a *Purcell faktor* értéke  $3,01 \cdot 10^3$ . A *QE* spektrum maximuma a *Purcell faktor* maximumától szignifikáns eltolódással, kisebb energiákon (nagyobb hullámhosszokon) jelenik meg. A gerjesztés hullámhosszán ezért a *QE* nagyon alacsony ( $\ll 1\%$ ), vagyis a keltett módus dominánsan nem-radiatív. A nagy *Purcell faktor*hoz társított alacsony kvantumhatásfok együttesen alacsony, a gerjesztésnél nagyobb hullámhosszokra centrált  $9,60 \cdot 10^{-1}$  nagyságú radiatív erősítés spektrumot eredményez (18. ábra/(b)). Az 532 nm-en  $\delta R_{exc} < 1$  teljesül, vagyis az optimalizált konfiguráció ellenére sem történik gerjesztés erősítés ebben a csatolt rendszerben. A töltésseloszlás alapján belátható, hogy ilyen magas energiákon (kis hullámhosszokon) a nanorészecskén csak lokális töltésszeparáció kelthető, és nem jelenik meg rezonáns plazmonikus módus a hosszúkás nanorúdon (18. ábra/(c)). Az irodalom alapján, az 580 nm körüli sávban megjelenő intenzív *Purcell faktor* maximumot a magasabb rendű módusok szuperpozíciója egy ún. pseudo-módus eredményezi [159]. Ezek a módusok nem-radiatívak, ezért a közeli színcentrum fluoreszcenciáját gyengítik/kioltják.

Nitrogén vakancia színcentrum emissziójának (650 nm) erősítésére optimalizált gyémántba ágyazott arany nanorúd rendszer *Purcell faktor* spektruma sokkal kevésbé intenzív lecsengés erősítést bizonyít, azonban több szélsőérték látható rajta (18. ábra/(a)); az 590 nm-en található globális maximumhoz társul 650 nm-en egy lokális maximum is ( $1,00 \cdot 10^3$ ). A *QE* értéke csak 600 nm felett válik számottevővé és a 0,9%-os maximuma 650 nm-en jelenik meg, ami mutatja, hogy a rendszer az optimális tartományban van (18. ábra/(a)). Az alacsonyabb *Purcell faktor*, de magasabb *cQE* együttesen eredményezik, hogy 650 nm-en a radiatív erősítés spektruma is maximumot vet ( $\delta R = 9,42$ ), a fluoreszcencia erősítés így majdnem tízszeres a homogén közeghez viszonyítva (18. ábra/(b)). A gerjesztés erősítése a közel gömb formájú nanorészecskén keltett longitudinális dipóláris móduval lehetséges, ami a 650 nm-en lokális maximumot eredményező rezonanciát eredményezi (18. ábra/(c)).

Szilícium vakancia színcentrum emissziójának (738 nm) erősítésére optimalizált arany nanorúd rendszer *Purcell faktor* spektrumán két egymástól spektrálisan jól elkülönülő maximum látható (18. ábra/(a)). A globális maximum pozíciója hasonló a korábbi rendszerekéhez, a lokális maximum azonban 738 nm-en jelenik meg. A *Purcell faktor* itt köztes értéket vesz fel ( $2,05 \cdot 10^3$ ), a *QE* széles rezonanciája pedig itt éri el 2,1%-os maximumát.

A Purcell és  $QE$  maximumok egybeesésének eredményeként a  $\delta R_{em}$  spektrum maximuma is az emisszió hullámhosszán jelenik meg (18. ábra/(b),  $\delta R_{em} = 4,41 \cdot 10^1$ ). Az erősebb rezonancia és kétszeresére növekedett hatásfok együttesen tehát majdnem 45-szeres fluoreszcenciaerősítést eredményez, ami az eddigi legnagyobb elért érték. Az erősítés egy longitudinális irányú dipoláris plazmonikus módusnak tulajdonítható, ami a nagyobb tengelyarányának köszönhetően 738 nm-en rezonáns (18. ábra/(c)).

### 6.1.1.2. Ezüst nanorúd



19. ábra Egy folyamatra optimalizált arany nanorúd konfigurációk optikai válasza. (a) Purcell faktor és antenna hatásfok spektrum, (b) radiatív lecsengési ráta spektrum (c) geometria és töltéeloszlás a célhullámhosszakon.

Második lépésben a vizsgálat tárgya a gyémánt színcentrumok fluoreszcenciájának ezüst nanorúddal történő erősítése volt. A gerjesztés folyamatának erősítésére optimalizált ezüst nanorúd rendszer Purcell faktor spektrumában számos szélsőérték hely megjelenik (19. ábra/(a)) amelyek közül egy köztes lokális maximum ( $\sim 10^4$  nagyságrendben) 532 nm-nez közel található és a felfutó szakaszon erősíti a gerjesztést ( $1,08 \cdot 10^3$ ). A Purcell faktor maximummal egybeesik a legmagasabb energiájú (legkisebb hullámhosszon megjelenő), 6,1%-on tetőző  $QE$  maximum. Az arany részecskénél látottaknál kisebb a Purcell faktor, azonban a nagyobb  $QE$  kis mértékben a gerjesztés alá hangolt maximumot és  $\delta R_{exc} = 6,52 \cdot 10^1$  értéket eredményez a radiatív erősítés spektrumában (19. ábra/(b)). Az arany nanorúdnál látottaktól eltérően a gerjesztés erősítését ezüst esetében egy a gömb geometriát közelítő nanorúdon keltett transzverzális dipoláris rezonancia eredményezi (19. ábra/(c)).

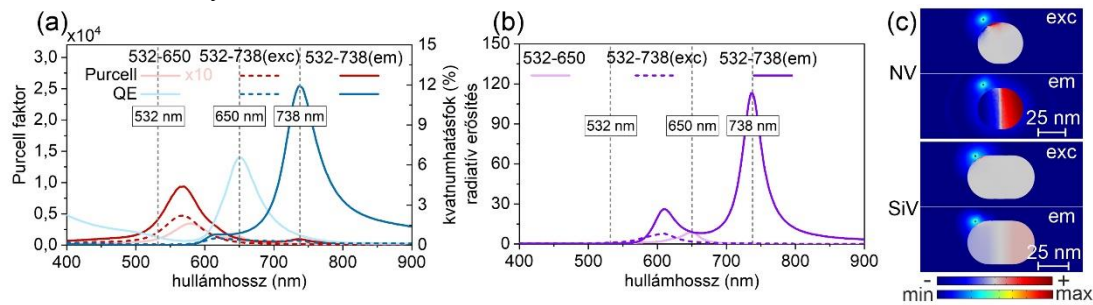
Növelve a célhullámhosszt az NV emissziós hullámhosszának megfelelő 650 nm-re az optimális rendszerben egy jelentősen nagyobb ( $9,26 \cdot 10^3$ ), jól behangolt lokális Purcell faktor maximumhoz 4,7%-os  $QE$  maximum társul (19. ábra/(a)). Ez a  $\delta R_{em}$  spektrumban egy jelentős 438-szoros erősítési maximumot eredményez, pontosan 650 nm-es hullámhosszra hangolva (19. ábra/(b)). A spektrumban 500 nm körül is megjelenik egy lokális maximum, ami már jelzi, hogy megfelelően hangolt ezüst nanorészecskével lehetséges a gerjesztés és emisszió folyamatának szimultán erősítése. Ebben a 650 nm-re optimalizált konfigurációban a nanorúd tengelyaránya nagyobb, és az emissziót egy longitudinális dipoláris rezonancia erősíti (19. ábra/(c)), míg az 500 nm körül jelentkező lokális Purcell faktor,  $QE$  és  $\delta R$  maximum forrása ennek transzverzális párja.

A 738 nm-es célhullámhosszra optimalizált rendszer Purcell faktor spektruma a kisebb hullámhosszakon nagyon hasonló a 650 nm-re optimalizált rendszer spektrumához. A legkisebb energiájú (legnagyobb hullámhosszon megjelenő) maximum azonban 738 nm-re van hangolva, intenzitása mutatja, hogy globális szélsőértékké válik a spektrumban ( $2,77 \cdot 10^4$ -es értékkel). Ehhez a maximumhoz egy globális maximum társul a  $QE$  spektrumban is (19. ábra/(a),  $cQE = 5,6\%$ ). A nagyobb Purcell és  $cQE$  együtt  $1,55 \cdot 10^3$ -os emisszió erősítést eredményez, valamint egy kisebb lokális maximumot is megfigyelhetünk 500 nm fölött (19. ábra/(b)). Ennek köszönhetően, hogy az optimális geometria nagyobb tengelyarányal rendelkezik, mint a 650-es optimalizálásban, a dipoláris rezonancia 738 nm-en lesz gerjeszthető (19. ábra/(c)). A nagyobb Purcell faktor és  $cQE$  az ezen a frekvencián a kisebb anyagi veszteségeknek köszönhető.

### 6.1.2. Optimalizálás két folyamatra

A gerjesztés és emisszió szimultán erősítéséhez célfüggvény váltásra van szükség. Az alternatív  $\delta R_{exc}$  és  $\delta R_{em}$  mennyiségek helyett a  $\delta R_{exc} \cdot \delta R_{em} = P_x$  faktor kompozit függvény maximalizálása a szimultán erősítést biztosítja. Ahhoz, hogy valós rendszert kapjunk természetesen a két hullámhosszhoz tartozó konfigurációnak egyeznie kell (figyelembe véve az SiV színcentrum azon tulajdonságát, hogy az abszorbeáló dipólus orientációja merőleges az emittálóéra). A továbbiakban az optimalizált rendszerek nem egy-egy hullámhosszhoz köthetők, hanem az abszorbeáló és emittáló színcentrumokhoz. A nitrogén vakancia (NV) konfigurációhoz így 532 nm és 650 nm gerjesztési és emissziós hullámhossz, a szilícium vakancia (SiV) színcentrumhoz pedig 532 nm és 738 nm hullámhosszak tartoznak.

#### 6.1.2.1. Arany nanorúd

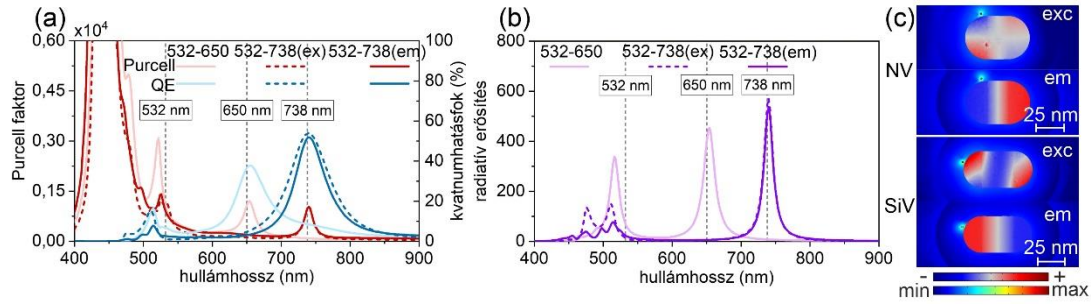


20. ábra Két folyamatra optimalizált arany nanorúd konfigurációk optikai válasza. (a) Purcell faktor és antenna hatásfok spektrum, (b) radiatív lecsengési ráta spektrum (c) geometria és töltéeloszlás a gerjesztés (exc) és emisszió (em) hullámhosszán.

Az optimális arany nanorúd-NV rendszer *Purcell faktor* spektrumában több rezonancia is megjelenik a vizsgált hullámhossz tartományon (20. ábra/(a)). A globális maximum a sávközi átmenetek miatt nem hangolható a geometriával a gerjesztés hullámhosszára, ellenben 650 nm-en egy lokális maximum emelkedik ki. A viszonylag alacsony *Purcell faktor* értékek mellett (emisszió:  $1,35 \cdot 10^2$ ) a gerjesztésen nagy az abszorpció ( $QE < 1\%$ ) amíg az emisszió relatíve nagyobb radiatív veszteséghez nagy hatásfok ( $cQE = 6,6\%$ ) társul. Együttes hatásuk eredménye az 5,35-szörös teljes fluoreszcencia erősítés, amelynek egésze az emisszió erősítéséből származik (20. ábra/(b),  $\delta R_{exc} = 0,6$  és  $\delta R_{em} = 8,92$ ). Ennek magyarázata abban rejlik, hogy hasonlóan az egy hullámhosszra történő optimalizálásnál látottakhoz, 532 nm-en csak pseudo-módus és lokális töltésszeparáció kelthető, míg az emisszió 650 nm-es hullámhossza már kellően távol van a sávközi átmenetektől, ezért a longitudinális dipoláris rezonancia oda hangolható (20. ábra/(c)).

Az SiV színcentrumra optimalizált konfiguráció *Purcell faktor* spektruma ugyanazon a hullámhossz-tartományon veszi fel globális maximumát, mint az Au-NV rendszer, viszont a lokális maximuma 738 nm-re van hangolva az elvártaknak megfelelően (20. ábra/(a), *Purcell faktor* =  $9,49 \cdot 10^2$ ). A gerjesztésen a  $cQE$  jelentős mértékben kisebb az Au-NV rendszerénél (a csökkenés oka, hogy SiV színcentrumnál megköveteltük a gerjesztéshez és emisszióhoz rendelt emitterek merőleges orientációját), amit nagyobb *Purcell faktor* kompenzál. Az emisszió a hatásfok 11,8%-os, ami meghaladja az eddigi rendszerekét. Az Au-SiV rendszer előnye itt is megmutatkozik, nevezetesen, a nagyobb célhullámhossz miatt az ohmikus veszteségek kisebbek az arany antennában. Ennek hatása látszik a radiatív erősítés spektrumán, ahol egy 113-as emisszió erősítésben tetőző maximum jelenik meg 738 nm-en, ami a  $P_x$  faktor = 117 teljes fluoreszcencia erősítést teszi lehetővé (20. ábra/(c), és  $\delta R_{exc} = 1,04$  közel egységnyi). 532 nm-en nem kelthető valós plazmonikus módus, az emissziót viszont a nagyobb tengelyarány következtében egy dipoláris longitudinális módus erősíti (20. ábra/(c)).

### 6.1.2.2. Ezüst nanorúd



21. ábra Két folyamatra optimalizált ezüst nanorúd konfigurációk optikai válasza. (a) Purcell faktor és antenna hatásfok spektrum, (b) radiatív lecsengési ráta spektrum (c) geometria és töltéeloszlás a gerjesztés (exc) és emisszió (em) hullámhosszán.

Az NV színcentrumot erősítő optimális rendszer *Purcell faktor* spektrumán lokális maximumok jelennek meg a gerjesztéshez és emisszióhoz közeli hullámhosszakon is (21. ábra/(a)). A gerjesztés hullámhosszán egy lokális maximum emelkedő szakasza halad át, az emisszió azonban rezonánsan van erősítve ( $9,15 \cdot 10^2$ ). A gerjesztéstől kis mértékben elhangolt rezonancia hatásfoka még így is viszonylag magas ( $\sim 7\%$ ), az emissziót rezonánsan erősítő módus azonban ennél lényegesen nagyobb  $38,7\%$ -os  $cQE$ -vel rendelkezik. A radiatív erősítés spektrumában is két maximum jelenik meg, a gerjesztéstől  $16$  nm-rel eltolva, illetve az emisszió hullámhosszára hangolva (21. ábra/(b)). A rendre  $\delta R_{exc} = 72,4$  és  $\delta R_{em} = 354$ -szeres sugárzási ráta erősítést biztosító módusok együttesen  $2,56 \cdot 10^4$ -szer nagyobb fluoreszcenciát tesznek lehetővé, mint a homogén közeg. A töltéeloszlások alapján a gerjesztést egy kvadrupoláris, az emissziót pedig a longitudinális dipoláris plazmonikus módus erősíti.

Az SiV-t erősítő optimális rendszer kevésbé intenzív lecsengési ráta erősítést igazoló *Purcell faktor* rezonanciákat mutat, de a célhullámhosszaktól kisebb elhangoltsággal (21. ábra/(a), *Purcell faktor* =  $10^3$  az emisszió). A *QE* spektrumában is megjelenik ezen rezonanciák hatása. A gerjesztést erősítő *QE* maximum a *Purcell faktor* rezonanciához képest kisebb hullámhosszakon jelenik meg, amely spektrális elhangolódás azt eredményezi, hogy a *QE* alacsonyabb ( $\sim 1\%$ ). Az emisszió keltett rezonanciánál ilyen nem tapasztalható, így az optimalizált rendszer az eddigi legjobb hatásfokot mutatja ( $cQE = 52,5\%$ ). A *QE* spektrum elhangoltsága miatt a radiatív erősítés a gerjesztésen off-rezonáns ( $\delta R_{exc} = 31,1$ ). Az emisszió nagy hatékonyságú erősítéséből ( $\delta R_{em} = 712$ ) a  $P_x$  faktorra  $2,21 \cdot 10^4$  érték adódik, ami kisebb, mint az NV színcentrumnál kapott érték (21. ábra/(b)). Ez a szignifikáns visszaesés a gerjesztés erősítésében az NV-hez képest az SiV színcentrum gerjesztési és emissziós dipólusainak merőlegességére vezethető vissza. A gerjesztés erősítését a longitudinális irányú kvadrupoláris, míg az emisszió erősítését a longitudinális irányú dipoláris módus eredményezi, amely a nagyobb tengelyaránynak köszönhetően  $738$  nm-en jelenik meg (21. ábra/(c)).

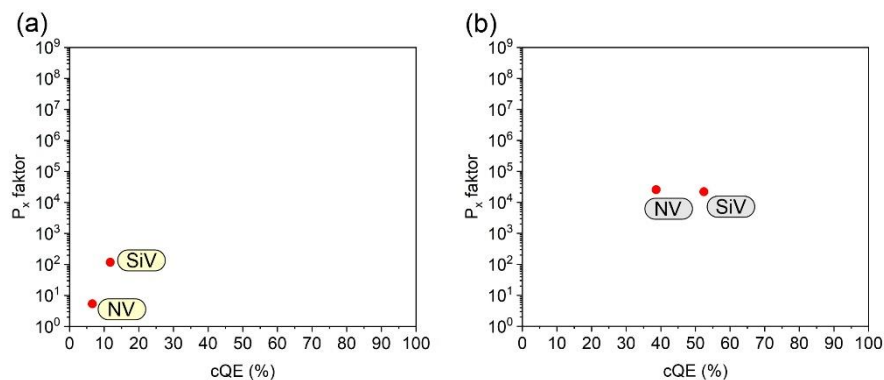
### 6.1.3. Diszkusszió és összehasonlító analízis

Gyémánt közegbe ágyazott, egy emissziót kísérő folyamatra optimalizált arany nanorúd-gyémánt színcentrum rendszerek optikai tulajdonságait összehasonlítva az állapítható meg, hogy a gerjesztésre optimalizált rendszerrel nem érhető el fluoreszcencia erősítés. Ennek oka az arany sávközi átmenetek közelsége, és a magasabb rendű nem-radiatív módusok szuperpozíciójából kialakuló pseudo-módus, amit a lokális töltésszeparáció is jelez. A célhullámhossz fokozatos növelésével azonban az arany anyagi korlátai enyhíthetők: a rezonancia maximumok jobban hangolhatóbbá válnak és az aranyban bekövetkező ohmikus veszteségek csökkenésével egyre nagyobb hatásfok érhető el.

Az optimalizálás jóságát mutatta, hogy az erősítések a legalacsonyabb rendű, legnagyobb hatásfokot biztosító, longitudinális irányú dipoláris plazmon módusokon keresztül történnek. A három optimális ezüst nanorudat vizsgálva belátható, hogy ezüsttel a gerjesztés hullámhosszának megfelelő 532 nm is erősíthető, ami annak köszönhető, hogy az ezüst sávközi átmenetei távol esnek ettől a frekvencia tartománytól. Nem csak a gerjesztés, de az emisszió erősítése is hatékonyabb az ezüsttel, mint arannyal, ami a kisebb energiákon is kedvezőbb dielektromos tulajdonságainak köszönhető.

Az arany dielektromos tulajdonságai miatt a gerjesztés nem erősíthető hatékonyan a gerjesztés és emisszió szimultán erősítésére optimalizált rendszerekben sem. Ezekben a célhullámhosszakon a radiatív lecsengési ráták kisebbek, mint a csak gerjesztési vagy csak emissziós folyamatra optimalizált rendszerekben, azonban a  $\delta R_{exc} \cdot \delta R_{em}$  szorzat jelentősen jobb, ami a szimultán optimalizálás módszer sikerességét mutatja.

Gyémánttal bevont ezüst nanorúddal a gerjesztés és emisszió is hatékonyan erősíthető. A két hatás együttes eredménye, hogy mind a fluoreszcencia erősítés, mind a hatásfok nagyobb az ezüstről felépülő rendszerekben, mint az aranyat tartalmazókéban. Szimultán erősítés is lehetséges a gerjesztés közelébe hangolt magasabb rendű és az emisszióra hangolt longitudinális irányú dipoláris rezonanciákkal. A gerjesztéstől mindkét színcentrumnál látszólag el van hangolva az erősítő módus. Ez mutatja, hogy a legnagyobb erősítés olyan geometriával érhető el a nanorudak esetében, amely az emissziót hatékonyabban erősíti. Ezt támasztja alá az is, hogy a két hullámhosszra optimalizált rendszer geometriája mindig az emisszióra optimalizált rendszeréhez volt hasonló, vizsgált fémtől függetlenül.



22. ábra Az optimális rendszerek teljes fluoreszcencia erősítés és kvantumhatásfok térképe: (a) arany és (b) ezüst nanorudak.

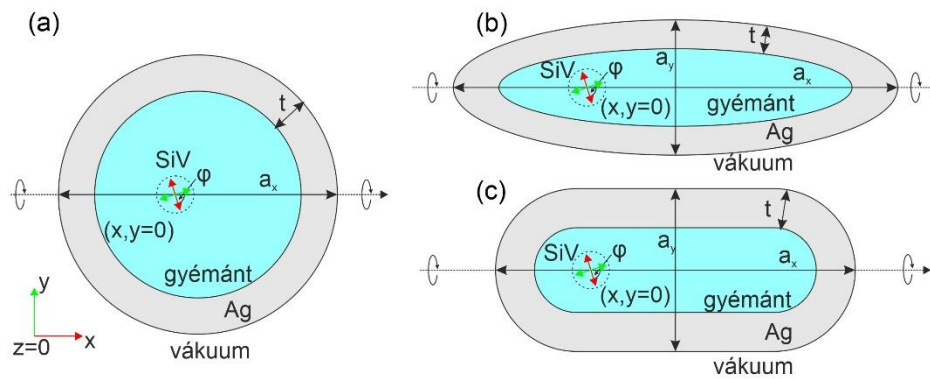
Az NV színcentrum fluoreszcenciája gyémánttal bevont arany nanorúddal 5,35-szörösére, amíg az SiV színcentrumé 117-szeresére növelhető. Az ehhez társítható hatásfokok rendre 6,6% és 11,8%, vagyis  $cQE$  erősítést csak SiV esetében sikerült elérni (22. ábra/(a)).

Az NV színcentrum fluoreszcenciája gyémántba ágyazott ezüst nanorúddal  $2,56 \cdot 10^4$ -szeresére, az SiV fluoreszcenciája pedig  $2,21 \cdot 10^4$ -szeresére növelhető (22. ábra/(b)). Az optimális rendszerek kvantumhatásfoka rendre 38,7 és 52,5%. Az Ag-SiV rendszerben elérhető nagyobb hatásfok a nagyobb operációs hullámhossznak köszönhető. Ebben a rendszerben így 5,25-szörös  $cQE$  erősítés történik.

## 6.2. Mag-héj monomer

Mag-héj nanorezonátorok *GAR*-jének változtatásával széles spektrális tartományban hangolható hibrid plazmonikus módusok kelthetők, és a tengelyhosszakra vonatkozó degeneráció megszüntetésével a tömör nanorudaknál is több plazmonikus módus keltésére alkalmasak (2.1.2.2. fejezet). A potenciálisan kisebb fém térfogat miatt a rendszer ohmikus veszteségei is kisebbek lehetnek. Ezen megfontolásokból elvégeztük az optimalizálást gyémántba ágyazott kvarc-fém mag-héj szférikus/szferoidális monomerek mellé helyezett NV és SiV rendszerekre is. Ezek a rendszerek ugyan nagyobb kvantumhatásfokot biztosítottak, de  $P_x$  faktoruk dominánsan kisebb volt, mint amit a nanorudakkal értünk el [160], [161], [162].

A fenti eredmények tükrében részletesebben vizsgáltuk azt az esetet, amikor egy gyémánt nanorészecskét vonunk be folytonos fémmel. Korábbi tanulmányunkban beláttuk, hogy a mag-héj geometriában sem lehet arany nanorezonátorral a gerjesztést hatékonyan erősíteni [155], ezért csak Ag-SiV konfigurációban végeztük el az (az összevethetőséget szem előtt tartva először szférikus, majd) elongált mag-héj nanorezonátorok optimalizálását.

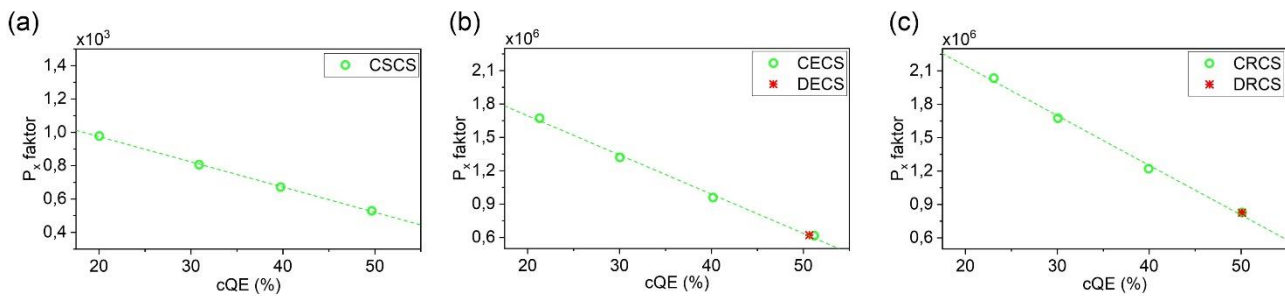


23. ábra Vizsgált mag-héj monomerek és az optimalizált paraméterek sematikus ábrája. (a) szférikus, (b) szferoidális és (c) rúd-alakú geometria.

A geometria egy gyémánt magból és a magot körbe ölelő fém héjból épült fel (23. ábra). A nanorészecske teljes átmérője  $a_x = [8;160 \text{ nm}]$  tartományban mozoghatott, ami összemérhető a nanorudak paramétertartományával. A héjvastagság is széles intervallumban változhatott, egészen a folytonos réteg kialakulásának alsó határáig:  $t = [2;20 \text{ nm}]$ . Az optimalizálást három különböző geometriára végeztük el. Az első típusú geometria a szférikus mag-héj nanorészecske volt,  $a_x = a_{y,z}$ . A második típusban elongáltuk a geometriát, ezzel hosszúkas szferoidot képezve:  $a_x > a_y = a_z$ . A harmadik típusban megtartottuk az elongációt, azonban a szferoid helyett üreges nanorúd geometriát alkalmaztunk (a geometriai felépítés megegyezett a tömör nanorudakéval, csak a gyémánt-fém helyzete cserélődött fel). Az emittert közelítő dipólus a gyémánt magban helyezkedett el. Az optimalizálást az elongált esetekre kettéválasztottuk, hogy megvizsgáljuk az emitter elhelyezkedésének milyen hatása van az erősítésre. Az első lépésben megkötöttük, hogy a dipólus a mag geometriai középpontjában helyezkedjen el (centralizált eset), utána megengedtük, hogy egy adott irányban kimozdulhasson (decentralizált eset).

A nanorúd geometriát a 6.1. fejezettel való jobb összevethetőség céljából vizsgáltuk meg. Az SiV színcentrum merőlegességét itt is figyelembe vettük. A két egymásra merőleges dipólus a hossz tengelyt tartalmazó szimmetriasímban kellett elhelyezkedjen, és ebben a síkban változhatott csak orientációjuk. A decentralizálást a hossz tengely irányában kimozgatással ( $x$ -irány) végeztük el.



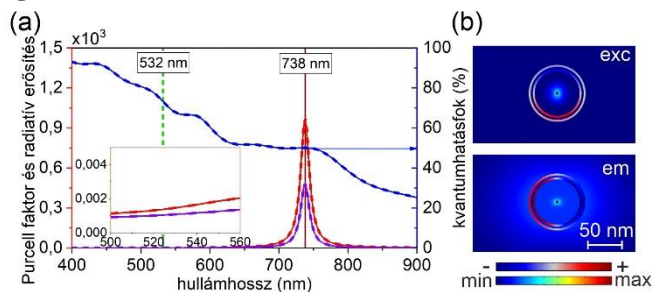


24. ábra SiV színcentrum teljes fluoreszcencia erősítése optimalizált mag-héj ezüst nanorezonátorokkal a minimum antenna hatásfok függvényében. (a) szférikus (b) sferoidális és (c) rúd alakú struktúra. (CSCS / CECS / CRCS – szférikus/ellipszoidális/rúd alakú mag-héj nanorezonátor centralizált emitterrel, DECS / DRCS – ellipszoidális/rúd alakú mag-héj nanorezonátor decentralizált emitterrel).

Az optimalizálást csak a szimultán erősítésre végeztük el, így célfüggvénynek a teljes fluoreszcencia erősítést kvalifikáló  $P_x$  faktort adtuk meg. A rendszer kvantumhatásfokára különböző minimum értékek voltak megkövetelve 20-30-40-50% lépésekben (megfeleltethető 2-3-4-5-szörös  $\delta QE$  belső kvantumhatásfok erősítéseknek), hogy láthatóvá váljon, milyen geometriai tulajdonságok módosítása szükséges a nagyobb fluoreszcencia vagy hatásfok elérésének érdekében.

A feltételes optimalizálásokból jól látszik, hogy a minimum kvantumhatásfok csökkentésével a  $P_x$  faktor lineárisan növekedik a vizsgált tartományon (24. ábra). A legnagyobb, 50%-os  $cQE$  az összes rendszerrel elérhető. Adott hatásfok kritériumnál a szférikus – ellipszoidális – rúd alakú geometriákkal fokozatosan nagyobb fluoreszcencia érhető el. A decentralizált rendszerek a centralizáltak által definiált egyenesen helyezkednek el. A részletesebb analízist a  $cQE = 50\%$ -os kritériummal optimalizált rendszerekre végeztem el.

### 6.2.1. Szférikus geometria

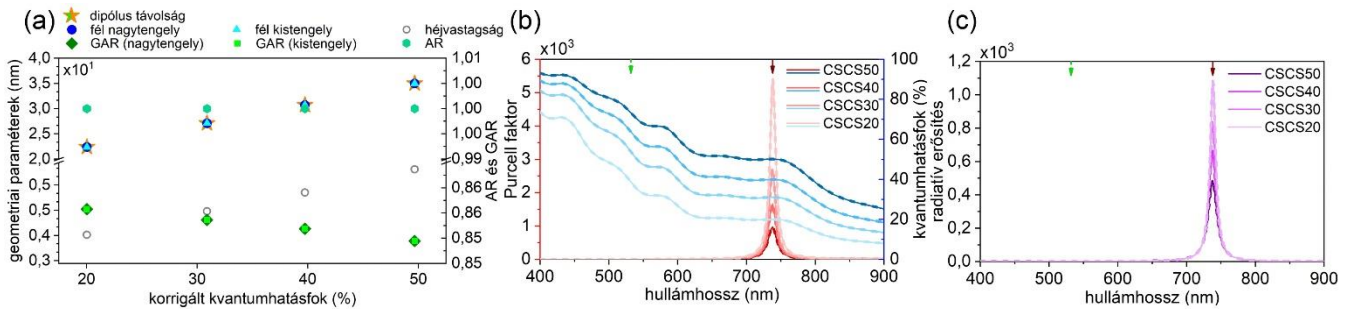


25. ábra Optimalizált centralizált SiV-vel csatolt szférikus gyémánt-ezüst mag-héj nanorezonátor optikai válasza. (a) erősítés és hatásfok spektrumok, (b) közel tér erősítés és töltésseloszlás a fém héj metszetén.

A centralizált szférikus rendszer Purcell spektruma csak egyetlen keskeny rezonanciát mutat az emisszióra hangolva (25. ábra/(a), Purcell faktor = 971). A  $QE$  spektrumon ennek nincs nyoma, a kvantumhatásfok a hullámhosszal monoton csökken és 738 nm-nél éri a kritériumnak megfelelő értéket ( $cQE = 49,7\%$ ). A radiatív erősítés spektrum a Purcell spektrumot követi. A gerjesztésen minimális erősítés ( $\delta R_{exc} = 1.1$ ), az emisszió pedig 482-szeres erősítés tapasztalható, ami  $P_x$  faktor = 529 teljes fluoreszcencia erősítést eredményez.

Az 532 nm-en jelentkező gyenge és az emisszióon megjelenő két nagyságrenddel nagyobb kötő dipoláris töltésszétválasztás mutatja, hogy a gerjesztésen nincs plazmon keltés, és az emissziót a legalacsonyabb rendű és legnagyobb hatásfokú módus erősíti (25. ábra/(b)). Az anti-kötő dipoláris módus a nagyobb frekvenciákon, a sávközi átmenetek által csillapított és nem hangolható 532 nm-re a geometria megadott tartományon belüli változtatásával.

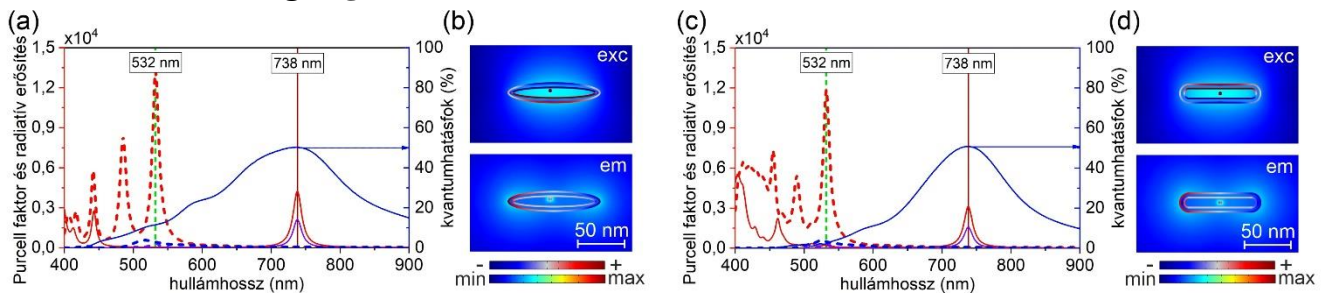
A geometria alkalmas megválasztásával lehetséges a *Purcell faktor* és radiatív erősítés spektrumában maximumként megjelenő rezonanciát a gerjesztés hullámhosszára hangolni [155], azonban a teljes fluoreszcencia erősítés és kritérium teljesülésének szempontjából az emisszió erősítése kedvezőbb.



26. ábra A különböző *QE* kritériummal optimalizált centralizált szférikus rendszerek és optikai válaszuk áttekintése. (a) geometria, (b) Purcell faktor és *QE* spektrum, (c) radiatív erősítés spektrumok.

A szférikus mag-héj részecskékkel elérhető fluoreszcencia erősítés növelhető egészen  $P_x$  faktor = 978 értékig a megadott paraméter és kritérium tartományban az kísérő *cQE* rovására. A szimulációk kimutatták, hogy ez az emitter fémtől vett távolságának csökkentésével érhető el, amihez a mag sugarának és vele a héj vastagságának csökkentése szükséges, azért, hogy a *GAR* ~0.86 közel állandó maradjon (26. ábra/(a), 2.1.2.2. fejezet). A gömbszimmetrikus konfigurációban n csak egy rezonancia kelthető, amit az emisszió hullámhosszára hangolva erősíti optimálisan a fluoreszcenciát. A kritériumot csökkentve a módus szerepe változatlan marad és így a spektrális válasz csak kvantitatív tekintetben: a *Purcell faktor* maximumhely változatlan, értéke egyre intenzívebb lecsengési ráta növekedést mutat, míg a *cQE* egyre alacsonyabb lesz (26. ábra/(b)). A radiatív erősítés spektrumon mindig csak egy rezonancia mutatkozik, a kritérium csökkentésével fokozatosan növekedő maximális értékekkel (26. ábra/(c)).

### 6.2.2. Elongált geometria

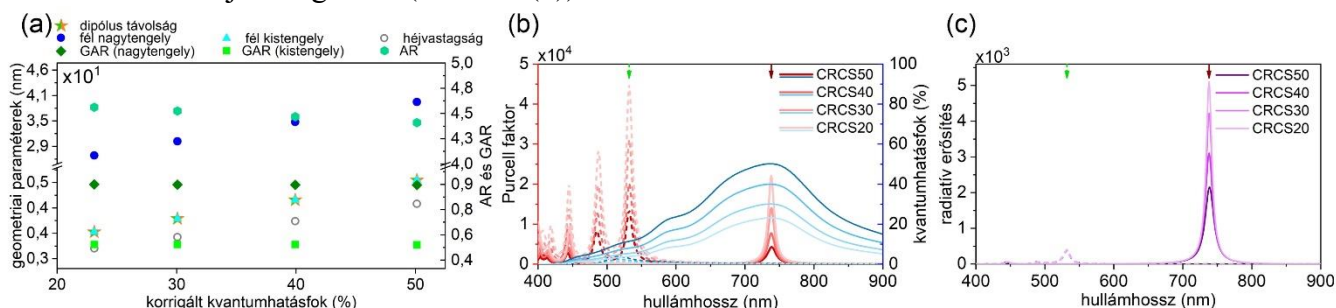


27. ábra SiV-vel csatolt optimalizált elongált gyémánt-ezüst mag-héj nanorészecskék optikai válasza. (a), (c) erősítés és hatások spektrum, (b), (d) közeltér erősítés és töltéeloszlás a fém héj metszetén. Decentralizált (a), (b) szferoidális és (c), (d) rúd-alakú struktúra.

A mag-héj struktúra elongálásával megszüntethető a konfiguráció szimmetriája, amivel több módus keltése válik lehetségessé. Az optimalizált ellipszoid mag-héj - decentralizált SiV rendszerben a gerjesztés konfigurációjában – mikor az emitter átmeneti dipólus momentuma merőleges a szferoid hossz tengelyére – több, a nagyobb frekvenciák felé sűrűsödő *Purcell faktor* maximum jelenik meg, amelyek közül a legkisebb energiájú 532 nm-re hangolt (27. ábra/(a)). Ez a maximum nagyon intenzív (~10<sup>4</sup>) köszönhetően a lecsökkent emitter-fém távolságnak. Az emisszió konfigurációjában is több maximum mutatkozik, közülük a legalacsonyabb energiájú (*Purcell faktor* = 3,13·10<sup>3</sup>) 738 nm-re van hangolva. A gerjesztéshez és emisszióhoz egyaránt köthető egy-egy széles rezonancia maximum a *QE*-ben is.

Értéke a gerjesztésen jóval kisebb, ami relatíve nagyobb abszorpciójú módusra utal, ellenben az emisszió a kritériumot teljesítő 50,6%-os hatásfokot elértük. A radiatív erősítés spektrumában mindössze két maximum látható a vizsgált tartományon, egy kisebb a gerjesztésre ( $\delta R_{exc} = 3,92 \cdot 10^2$ ), egy pedig az emisszióra hangolva ( $\delta R_{em} = 1,58 \cdot 10^3$ ), ami mutatja az optimalizálás jóságát és együttesen  $P_x faktor = 6,20 \cdot 10^5$  erősítést eredményez. Ez az erősítés érték majdnem 2000-szer nagyobb, mint ami szférikus mag-héj részecskével elérhető. A javulás nagyrészt a gerjesztés, kisebb mértékben az emisszió hatékonyabb erősítésének tulajdonítható. A töltéseloszlásból kiderül, hogy a gerjesztést a transzverzális, az emissziót pedig a longitudinális irányú dipoláris kötő plazmon rezonancia erősíti, rendre nagyobb primitív üreg és primitív tömör plazmon komponensekkel (27. ábra/(b)).

Rúd alakú geometriára váltással a spektrum nem változik jelentősen (27. ábra/(c)). A *Purcell faktorban* sűrűsödő maximumok jelennek meg nagy energiákon. Ezek száma kevesebb a centralizáltabb emitter következtében. A legalacsonyabb rendű módusok 532 nm ( $\sim 10^4$ ) és 738 nm-re hangoltak ( $4,27 \cdot 10^3$ ), és a szferoidénál nagyobb intenzitásúak. A *QE* spektrum lefutása is hasonló, a gerjesztésen keltett módus azonban jobban abszorbeál, az emissziót erősítő rezonancia sávzélessége pedig nagyobb, a maximum értéke 50,3% az elvártaknak megfelelően. A gerjesztésen tapasztalható szferoidéval azonos ( $\delta R_{exc} = 3,88 \cdot 10^2$ ) és emisszió jellegű magasabb ( $\delta R_{em} = 2,15 \cdot 10^3$ ) radiatív erősítés eredménye az 1,35-ször nagyobb fluoreszcencia erősítés ( $P_x faktor = 8,34 \cdot 10^5$ ). Az optimális geometria a tengelyek értékét és arányát, valamint a héjvastagságot tekintve csak kevésbé különbözik az optimális szferoid értékeitől. Ez magyarázza a hasonló spektrumot és értékeket, valamint determinálja a közreműködő módusok szimmetriájának azonosságát is. A gerjesztést a transzverzális, az emissziót pedig a longitudinális irányú dipoláris kötő plazmon rezonancia erősíti a szferoidnál is látott tulajdonságokkal (27. ábra/(d)).



28. ábra A különböző *QE* kritériummal optimalizált centralizált rúd-alakú rendszerek és optikai válaszuk áttekintése. (a) geometria, (b) Purcell faktor és *QE* spektrum, (c) radiatív erősítés spektrumok.

Az elongált rendszerek esetében a fluoreszcencia erősítés növeléséhez is a dipólus távolság csökkentése bizonyult célszerűnek, ami jól szemléltethető a rúd-alakú részecskék spektrumának vizsgálatával (28. ábra/(a)). Ez a kistengely hosszának csökkentésével érhető el. A rezonanciák pozíciójának megtartásához a tengelyarány ( $AR \sim 4,5$ ) és a két tengelyhez tartozó általánosított méretarány ( $GAR_x = 0,9$  és  $GAR_{y,z} = 0,5$ ) fixen tartására van szükség, ami így a hossz tengely és héj vastagság csökkentését vonja maga után. Mivel ezen rendszerek a kvázisztatikus közelítést megengedő méretet meghaladják, az optimális *AR* és *GAR* értékek enyhén növekednek a kritérium csökkentésével a rezonancia frekvenciák megtartásához. A *Purcell faktor* és *QE* görbék menete megegyezik minden vizsgált kritériumnál. A kritérium csökkentésével előbbi növekedik, utóbbi csökken értékeiben (28. ábra/(b)). A módusok szerepének változatlansága eredményezi, hogy a radiatív erősítés spektrumában mindig két szignifikáns maximum jelenik meg (28. ábra/(c)). A gerjesztés erősítése kritériumtól független, míg az emisszióé a kritérium csökkentésével növekedik.

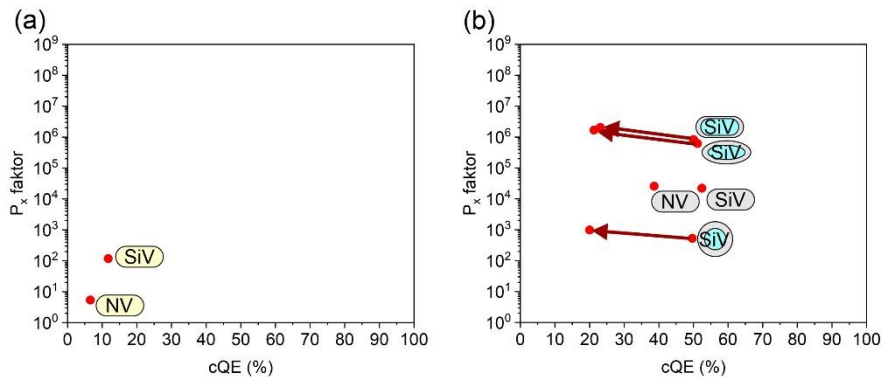
### 6.2.3. Diszkusszió és összehasonlító analízis

Az optimalizálást elvégeztük mag-héj nanrezonátorok mellé helyezett gyémánt színcentrumok fluoreszcencia erősítésére. Megmutattuk, hogy a vizsgált nanorezonátorokkal lehetséges a színcentrumok erősítése [160], [161], [162]. Szférikus arany nanorezonátorokkal a fluoreszcencia erősítése színcentrumtól függetlenül teljes egészében az emisszió erősítéséből fakadt, mert a gerjesztésen csak pszeudo-módus kelthető, a tömör részecskékhez hasonlóan. Ezüst esetében létezik a gerjesztésre hangolható magasabb rendű módus, azonban annak erősen nem-radiatív jellege miatt ebben az esetben is a dipoláris kötő módus emisszió erősítése a domináns. Elongált geometria megengedésével a rendszerek  $P_x$  faktora további egy nagyságrenddel növelhető (kivéve az Au-NV rendszert). Az üreges nanorezonátorok kisebb fém térfogatuknak köszönhetően az optimális tömör nanorudak kvantumhatásfokainál nagyobb  $cQE$  értékeket eredményeztek színcentrumtól és anyagi minőségtől függetlenül. A  $P_x$  faktor tekintetében azonban a nanorudak bizonyultak jobb erősítő struktúráknak (kivéve Au-NV konfiguráció).

A gyémánt színcentrumot a magba áthelyezve is elvégeztük az optimalizációt. Az eredmények szignifikáns fluoreszcencia erősítést mutattak. Ezzel beláttuk, hogy a fény távotérbe közvetlen kicsatolását megszüntetve is van az energiának lehetősége távozni a plazmonokba történő csatolás útján egy gyémánt-fém mag-héj struktúrában.

A centralizált szférikus rendszerben a megszabott keresési és kritérium tartományban az SiV fluoreszcencia erősítés  $5,29 \cdot 10^2$ -ról  $9,78 \cdot 10^2$ -ig növelhető a mag-héj részecskeméret és a  $cQE$  kritérium csökkentésével (29. ábra). Elongálással több mint három nagyságrenddel nagyobb SiV erősítés érhető el, ami a gerjesztésre hangolt transzverzális és emisszió megjelenő longitudinális dipoláris módusok, valamint a kisebb dipólus távolság eredménye. A szferoid és rúd-alakú geometria spektrumai egymáshoz nagyon hasonlóak, ami a hasonló geometria és közrejátszó módusok következménye. A rúd-alakú üreges részecske a szferoid korrekciójának tekinthető, amin az antenna tulajdonságok jobban kifejezésre juthatnak. A legnagyobb 50%-os  $cQE$  melletti SiV erősítés ( $P_x$  faktor =  $8,34 \cdot 10^5$ ) rúd-alakú geometriával érhető el, ami a kritérium, valamint a tengely hosszak csökkentésével egészen  $2,03 \cdot 10^6$  erősítésig növelhető. Az összes vizsgált rendszerrel elérhető 50%-os hatásfok, ami SiV esetében ötszörös intrinszc kvantumhatásfok növekedésnek felel meg ( $\delta QE = 5$ ).

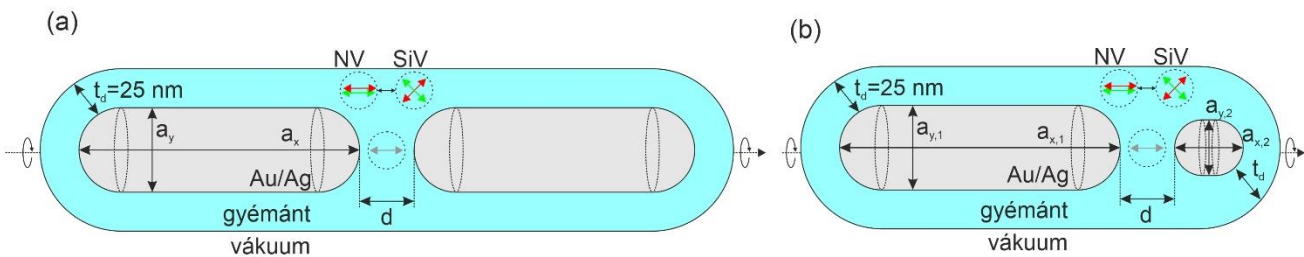
A vizsgált tartományban elérhető rendszerek mindegyike jobban erősítette az SiV belső kvantumhatásfokát és fluoreszcenciáját, mint az optimalizált tömör arany nanorúd (29. ábra/(a)). Ezüst nanorúddal való összevetés változatosabb képet mutat (29. ábra/(b)). A szférikus részecskékkel majdnem két nagyságrenddel kisebb SiV erősítés érhető csak el, a szferoid és rúd-alakú mag-héj részecskék viszont 1-2 nagyságrenddel jobban erősítik az SiV fluoreszcenciáját attól függően, hogy mekkora a minimális  $cQE$  követelmény. Elmondható, hogy hasonló  $cQE$  mellett az elongált mag-héj részecskével közel 30-szor nagyobb erősítés érhető el, mint tömör nanorúddal.



29. ábra Az optimális rendszerek teljes fluoreszcencia erősítés és kvantumhatásfok térképe. (a) Arany nanorudak és (b) ezüst nanorudak és mag-héj rendszerek.

### 6.3. Nanorúd dimer

A 2.1.1.2.3. és 2.2.3.2. fejezetekben szó esett arról, hogy individuális nanorészecskék dimerré alakításával a részecskék között kialakuló nanorésben jelentős lokalizáció és rendkívül nagy elektromos EM-tér jön létre, ami nagyságrendekkel nagyobb erősítést eredményez a gerjesztésben. Az individuális nanorészecskéken kelthető nem-sugárzó magasabb rendű módusok a hibridizációnak köszönhetően erős sugárzó komponenst képezhetnek, amely fokozhatja a radiatív erősítést és így a kvantumhatásfokot. A két jelenség együttesen enyhíti a fluoreszcencia kioltást a közeli fém felületek ellenére. A lehetséges fluoreszcencia erősítés szempontjából ezért megvizsgáltuk a fém nanorúd dimereket is [163], [164].



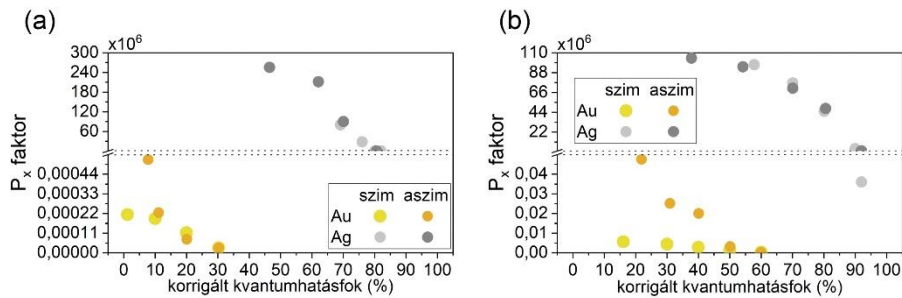
30. ábra A vizsgált nanorúd dimer és optimalizált paraméterek sematikus ábrája. (a) szimmetrikus és (b) aszimmetrikus eset.

A dimert felépítő individuális nanorészecskék geometriája és a hangolási tartomány is azonos volt a 6.1. fejezet nanorúdjaival. A szimulációs tartományban azonban most két nanorúd volt elhelyezve úgy, hogy hossz tengelyeik egy egyenesre estek (a dimer tengelye, 30. ábra). A két nanorúd egymástól vett távolsága az optimalizálás során [4-20 nm] tartományban változhatott, ezzel biztosítva nagyobb résbeli EM-tér lokalizációt és nagy módus számot, paramétereiktől függően magasabb  $QE$ -t. A dipólus a két részecske között mindig félúton helyezkedett el, így a legkisebb, 4 nm-es résméret analóg volt az individuális nanorudaknál megkötött minimális 2 nm-es fémtől vett távolsággal. A dipólus orientációja az előtanulmányok során teljes  $4\pi$  térszögben foroghatott. Anyagi tulajdonságoktól függetlenül az NV színcentrum esetében a dimer tengellyel párhuzamos volt, amíg SiV-nél azzal  $45^\circ$ -os szöget bezáró orientáció bizonyult ideálisnak ezekben a számításokban, ezért az optimalizáció során ezek a fix konfigurációk voltak megkötve. Az orientáció és pozíció megkötésével optimalizáló algoritmus konvergenciája jelentős mértékben gyorsabb volt.

Aszimmetrikus dimerekben a hangolható módusok száma sokszorosára növekedik, mivel különböző rendű individuális módusok is hibridizálódhatnak a kiválasztási szabályok gyengülésével (2.1.2.3. fejezet). Az optimalizálást ezért két módon hajtottuk végre. Először megköveteltük, hogy a dimert alkotó nanorudak geometriája azonos legyen, és így csak szimmetrikus módusok keltését tettük lehetővé.

Ezt követve az optimalizálást végrehajtottuk az aszimmetrikus geometria engedélyezésével is. Utóbbtól nagyobb erősítésekre számítottunk a több és hangolhatóbb módus keletkezésének következményeként. A várhatóan jelentékenyebb erősítés és a magasabb  $QE$  miatt optimalizáltuk az arany és NV eseteket is.

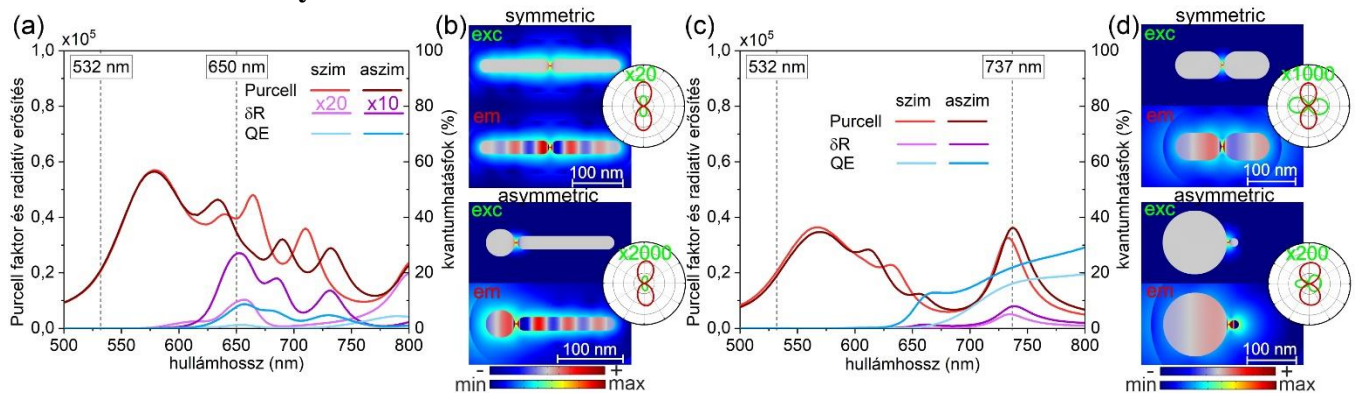
A cél az optimalizálás során a  $P_x$  faktor maximalizálása volt. Első lépésben a  $cQE$ -re nem tettünk megkötést, annak kivizsgálására, hogy az egyes rendszerekkel mekkora erősítés érhető el. A második lépésben a kritériumot fokozatosan növelve megvizsgáltuk, hogy a rendszerekkel mekkora kvantumhatásfok érhető el a  $P_x$  faktor maximalizálásával párhuzamosan.



31. ábra Gyémánt szincentrummal elérhető teljes fluoreszcencia erősítés arany és ezüst nanorúd dimer csatolásával. (a) NV és (b) SiV szincentrum erősítése.

A 31. ábra mutatja a kritérium nélküli, és növekvő kritériumokkal optimalizált dimer rendszerek teljes fluoreszcencia erősítéseit. A fordított arányosság a  $P_x$  faktor és  $cQE$  között megmarad, azonban az összefüggés elveszíti lineáris jellegét a nagyobb  $cQE$  értékeknél. Látható, hogy az arany részecskékkel történő erősítés nanorúd dimerekkel is elmarad az ezüstétől, szincentrumtól függetlenül. NV erősítésekor az elérhető  $P_x$  faktor és  $cQE$  tartományok az anyagválasztástól függően teljesen külön válnak egymástól (31. ábra/(a)). Átfedés tapasztalható SiV erősítésekor mindkét mennyiségben, de azonos  $cQE$  felett minden esetben az ezüst bizonyul jobbnak, és ezüsttel ezen mennyiségek maximuma is nagyobb (31. ábra/(b)). Az aszimmetria megengedésével az arany nanorudak fluoreszcencia erősítése és kvantumhatásfoka egyaránt javítható. Az ezüst nanorudaknál a  $P_x$  faktor a  $cQE$  rovására fokozható. A legnagyobb  $P_x$  faktorú (és legalacsonyabb  $cQE$ -t mutató) optimalizált rendszerek analizését végeztem el részletesebben a geometria és közreműködő módusok megértésének céljából.

### 6.3.1. Arany nanorúd dimer



32. ábra SiV és NV - arany nanorúd dimer optimalizált rendszer optikai válasza (a), (c) erősítés és kvantumhatásfok spektrumok és (b), (d) töltélosztás a célhullámhosszakon. (a), (b) NV és (c), (d) SiV szincentrum. (d), (d) alábbiak: a csatolt rendszer által kisugárzott teljesítmény szögeloszlása.

Az optimalizált gyémántba ágyazott szimmetrikus arany nanorúd dimer-NV rendszer Purcell faktor spektrumában megjelenik a dimerekre jellemző több rezonancia (32. ábra/(a)).

A maximumok 600 nm felett sűrűsödnek, a gerjesztéssel a széles globális maximumnak csak a felfutó szakasza fed át és az emisszió is egy lokális minimumban van ( $2,09 \cdot 10^4$ ). A *QE* spektrumán csak 600 nm felett figyelhető meg maximum, értéke a gerjesztésen nagyon alacsony. A 600 nm alatt mutatott alacsony *QE* értékek alapján az 500-600 nm között húzódó *Purcell faktor* maximum a magasabb rendű módusok szuperpozíciójából létrejövő pszeu-  
módus, ami erősen nem-radiatív jellege miatt nem tudja a gerjesztést hatékonyan erősíteni, ahogyan az individuális nanorúd monomereknél is tapasztalhattuk (6.1. fejezet). Az emisszió egy lokális, 1,2%-os *cQE* maximum jelentkezik. A radiatív erősítés spektrumát a célhullámhosszak tartományában a *QE* spektrum determinálja. A gerjesztésen ezért nem történik erősítés ( $\delta R_{exc} = 0,45$ ), azonban az emisszió egy  $\delta R_{em} = 4,75 \cdot 10^2$  értékű sugárzási ráta erősítés maximummal fed át. A teljes fluoreszcencia erősítés  $P_x$  faktor  $= 2,14 \cdot 10^2$  értékű.

Az optimális geometria erősen elongált, és a rés mérete a lehető legkisebb 4 nm (32. ábra/(b)). A gerjesztésen csak egy gyenge felületi dipólus jelenik meg a rés két oldalán a pszeu-  
módus reprezentációjaként (6.1. fejezet). Az emisszió egy magasabb rendű kötő  $3 \cdot \lambda/2$  dimer módus keltésével erősíthető optimálisan. A rés körül megjelenik egy erős lokális felületi dipólus, ami igazolja, hogy a két részecske között erős az interakció a 4 nm-es résnek köszönhetően. A gerjesztésen kalkulált sugárzási tér szögeloszlása noha nem valós, csak a reciprocitás tétel alkalmazásának mellékterméke, információt szolgáltat a gerjesztés erősítésére keltett módusok tulajdonságairól. Jelen esetben a téreloszlás dipoláris jellegű, azonban meglehetősen kis értékeket vesz fel, ami jelzi, hogy az NV és arany nanorúd dimer között gyenge a csatolás az 532 nm-es hullámhosszon. Az emisszió sugárzási tere a felületi és magasabb rendű módusok együttes jelenlétének ellenére is dipólus jellegű, vagyis a felületi dipólussal kiegészített  $3 \cdot \lambda/2 - 3 \cdot \lambda/2$  módus sugárzónak tekinthető.

A gerjesztés hullámhosszára az aszimmetria megengedésével sem hangolható rezonancia a *Purcell faktor* spektrumában (32. ábra/(c)). Az emisszió off-rezonánsan erősített, a *Purcell faktor*  $3,50 \cdot 10^4$  értékű. A gerjesztés körül a *QE* továbbra is nagyon alacsony, 600 nm felett azonban a szimmetrikus esethez viszonyítva a *QE* erősödik, ami egy  $cQE = 7,7\%$  globális maximumot eredményez 650 nm körül. A radiatív erősítés spektrumának maximumai közel esnek a *QE* spektrum maximumaihoz. A gerjesztés erősítése  $\delta R_{exc} = 1,90 \cdot 10^{-1}$  alacsony, viszont a globális maximum pontosan 650 nm-re esik  $2,68 \cdot 10^3$ -os értékkel, ami a szimmetrikus esetet több mint kétszeresen meghaladó  $5,14 \cdot 10^2$   $P_x$  faktort eredményez.

Az aszimmetria megengedésével a dimer geometria jelentős mértékben megváltozik. Az egyik komponens változatlanul nagy tengelyarányú, míg a másik szférikus formát ölt (32. ábra/(d)). A szférikus részecskén kisebb számú individuális plazmon módus kelthető, ami magyarázza, hogy az aszimmetrikus geometria ellenére miért lesz kevesebb maximum a *Purcell faktor* spektrumában. A gerjesztésen csak egy felületi dipólus jelenik meg a töltéseloszlásban. Az aszimmetria eredménye, hogy a dimeren kötő kompozit módus kelthető:  $1 \cdot \lambda/2$  a gömbön, a résen parallel felületi dipólus, az elongált részecskén pedig  $3 \cdot \lambda/2$  módus erősíti az emissziót. A kisugárzott teljesítmény szögeloszlása alapján a kompozit módus sugárzó, multipoláris mivoltának ellenére, ami magyarázza nagy hatásfokát.

Az optimalizált arany nanorúd dimer-SiV rendszer *Purcell spektruma* mindössze három maximumot mutat a vizsgált tartományon (32. ábra/(c)). A gerjesztésre nem hangolható be a pszeu-  
módus, az emissziót azonban egy 737 nm alá hangolt lokális maximum erősíti  $3,12 \cdot 10^4$  értékkel. A *QE* 650 nm felett válik jelentőssé, onnan monoton növekedik. A gerjesztésen 1% alatti, az emisszió 16,0%-os a hatásfok, amit a széles *QE* oldalsáv eredményez.

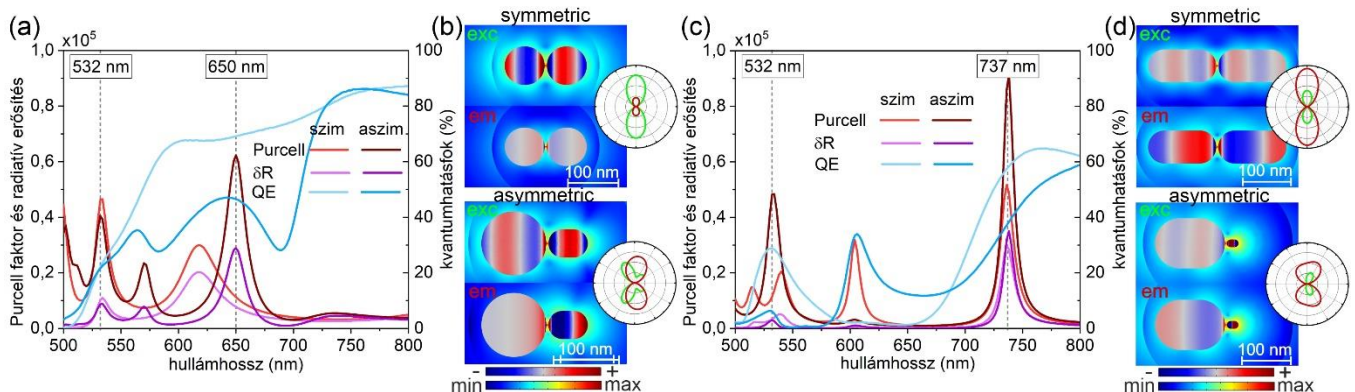
A radiatív erősítés spektrumában a gerjesztésen csak kis erősítés tapasztalható ( $\delta R_{exc} = 1,12$ ) és az egyetlen szignifikáns maximum  $\delta R_{em} = 5,00 \cdot 10^3$ -os erősítést mutat 737 nm-en. A gerjesztés és emisszió  $5,60 \cdot 10^3$ -os  $P_x$  faktort mutat, ami egy nagyságrenddel nagyobb, mint az NV erősítésnél.

A geometria kevésbé elongált, mint az NV színcentrum erősítésére optimalizált rendszerekben volt. A gerjesztésen csak lokális töltésszétválasztás van a rés körül. Az emisszió viszont, a kisebb AR-nek köszönhetően a legalacsonyabb rendű  $1 \cdot \lambda/2$  móduson által erősített, amihez egy parallel felületi töltésszeparáció is társul a rés körül. A kisugárzott teljesítménysűrűség szögeloszlása alapján a gerjesztésen nincs csatolás az emitter és dimer között, mert a mintázatot a  $45^\circ$ -ban álló dipólus határozza meg. A dipólus jellegű emisszió viszont a dimer tengelyére merőleges, vagyis a sugárzási teret a dimeren keltett módusok határozzák meg.

Az aszimmetrikus rendszer Purcell faktor és QE spektruma a célhullámhosszak közelében nagy hasonlóságot mutat a szimmetrikus rendszerével, a köztes hullámhossz tartományban azonban két további maximum is megjelenik (32. ábra/(c)). A Purcell faktor értéke a gerjesztésen nem változik jelentősen az aszimmetria megengedésével, azonban az emisszió javulás tapasztalható ( $3,65 \cdot 10^4$ ). A QE spektrumán fluoreszcencia kioltás látszik 650 nm alatt, felette azonban megjelenik egy váll, amit a szimmetrikus esethnél intenzívebb sáv követ. Az oldalsáv értéke 737 nm-nél  $cQE = 21,8\%$ , ami az eddigi legnagyobb érték a vizsgált arany rendszerek között (32. ábra/(c)). A radiatív spektrumok között is kicsiny az eltérés, aszimmetrikus esetben a nagyobb Purcell faktor és cQE együttesen  $\delta R_{em} = 7,95 \cdot 10^3$ -os radiatív erősítést eredményez egy tökéletesen behangolt maximum formájában, míg a gerjesztés erősítése is számottevő lehet ebben az esetben,  $\delta R_{exc} = 5,97$ . A szimultán erősítés együttesen  $P_x$  faktor =  $4,75 \cdot 10^4$  erősítést eredményez, ami közel egy nagyságrenddel nagyobb a szimmetrikus esethez viszonyítva.

Az optimális dimer geometria erősen aszimmetrikus, egy nagyobb és jóval kisebb, közel szférikus részecskéből épül fel. Ez a gerjesztésen továbbra sem teszi lehetővé plazmonikus módus keltését (32. ábra/(d)). A 737 nm-en az individuális részecskéken  $1 \cdot \lambda/2$ -es módusok keltése történik, melyek dipólus momentuma egymással ellentétes irányítottágú. Az intenzív lokális töltésfelhalmozódás a rés körül parallel a nagyobb részecskén keltettel. A távotér szögeloszlása alapján a keltett módus sugárzó, jóllehet az irányítottága kisebb, mint az eddig látott rendszereké.

### 6.3.2. Ezüst nanorúd dimer



33. ábra SiV és NV - ezüst nanorúd dimer optimalizált rendszer optikai válasza (a), (c) erősítés és kvantumhatásfok spektrumok és (b), (d) töltéseloszlás a célhullámhosszakon. (a), (b) NV és (c), (d) SiV színcentrum. (d), (d) alábbiak: a csatolt rendszer által kisugárzott teljesítmény szögeloszlása.



Optimalizált szimmetrikus ezüst nanorúd dimer-NV rendszer *Purcell faktor* spektrumán a vizsgált tartományon két maximum jelenik meg 532 nm-re és 650 nm-től kisebb hullámhosszra hangolva (33. ábra/(a)). A rezonanciák az aranyhoz viszonyítva keskenyebbek, az ezüst kisebb rezisztív veszteségeinek köszönhetően. A *Purcell faktor* értékek összemérhetők az aranytól tapasztaltakkal. Az off-rezonánsan erősített emisszió értéke negyedakkora ( $1,12 \cdot 10^4$ ), mint a gerjesztésén. A *Purcell faktor* maximumokhoz nem társulnak kifejezett *QE* maximumok. A vizsgált tartomány egy széles *QE* oldalsávval fed át. Ez a gerjesztésen egy ~20%-os vállat, az emisszió pedig egy  $cQE = 68,5\%$ -os platót biztosít. A radiatív erősítés spektrumán a *Purcell faktor* maximumokkal egybeesve jelennek meg maximumok, amelyek  $\delta R_{exc} = 1,06 \cdot 10^4$  és  $\delta R_{em} = 7,70 \cdot 10^3$  erősítéseket eredményeznek. A teljes fluoreszcencia erősítés így  $P_x$  faktor =  $8,19 \cdot 10^7$ , ami nagyságrendekkel nagyobb, mint az eddig tapasztalt erősítések.

Az rendszer érdekessége, hogy az individuális nanorúdak optimális alakja közel szférikus (33. ábra/(b)). Ez magyarázza a *Purcell faktor* spektrumban megjelenő kevés rezonanciát. A gerjesztés hatékony erősítését eredményező rezonanciát a nanorészecskéken keltett kötő  $1 \cdot \lambda/2 - 1 \cdot \lambda/2$  párhuzamos antenna módus eredményezi, amihez egy a rés körül keletkező erős, anti-párhuzamos felületi dipólus társul. Az emisszió a töltésakkumuláció lényegesen gyengébb, ami az off-rezonáns erősítésből ered. A részecskéken itt gyengébb párhuzamos  $1 \cdot \lambda/2$ -es módus keltése történik, amihez egy sokkal erősebb párhuzamos felületi dipólus társul a rés körül. A sugárzási tér szögeloszlása dipólus szerű a célhullámhosszakon, ami sugárzó multipoláris módusokra utal.

Az aszimmetria megengedésével olyan optimális rendszert kapunk, amelyben nem csak a gerjesztés, de az emisszió is rezonánsan erősített, valamint egy további *Purcell faktor* maximum jelenik meg a két célhullámhossz között (33. ábra/(a)). A hatás kettős, ugyanis a módosult konfiguráció a gerjesztésen enyhén kisebb, az emisszió viszont közel hatszor nagyobb,  $6,25 \cdot 10^4$  *Purcell faktor* értéket eredményez. Az aszimmetria miatt kelthető több módus jelenléte tükröződik a több modulációt tartalmazó *QE* spektrumon is. A gerjesztést ismét egy ~20%-os váll, amíg az emissziót most egy 46,1%-os lokális maximum erősíti. A radiatív erősítés spektrum követi a *Purcell faktor* spektrum extrémumait, így a gerjesztés és emisszió rendre lokális ( $\delta R_{exc} = 9,00 \cdot 10^3$ ) és globális maximum ( $\delta R_{em} = 2,88 \cdot 10^4$ ) jelenik meg. A teljes fluoreszcencia erősítés háromszorosa a szimmetrikus esetben tapasztalténak:  $P_x$  faktor =  $2,59 \cdot 10^8$ .

A nanorúd dimer optimális geometriája egy nagyobb, közel szférikus részecskéből és egy kisebb elongáltabb rúdból épül fel. Az aszimmetria itt kevésbé kifejezett, mint az arany részecskéknél volt (33. ábra/(b)). A szférikus elem 2  $\cdot \lambda/2$  kvadrupólusból és az elongált elem 1  $\cdot \lambda/2$  dipoláris rezonanciáiból, valamint egy erős felületi párhuzamos dipoláris töltésszeparációból felépülő kompozit módussal erősíthető a gerjesztés. Az emisszió egy  $1 \cdot \lambda/2 - 1 \cdot \lambda/2$  szimmetrikus módus jelenik meg, a résnél ismét megjelenő erős párhuzamos felületi dipólus kíséretében. A szférikus részecskén ebben az esetben kisebb a töltésakkumuláció, ami azt jelzi, hogy dominánsan az elongált komponens rezonáns és az indukálja a szférikus töltésmegosztását. A gerjesztésen keltett kompozit módus sugárzási tere aszimmetrikus kvadrupoláris karakterisztikára utal a relatíve magas hatásfok ellenére, ami egyedi a vizsgált rendszerek között. Az emisszió keltett módus dipólusként sugároz a nagyobb részecske felől intenzívebb visszaszórással.

Optimalizált szimmetrikus ezüst nanorúd dimer-SiV rendszer *Purcell faktor* spektrumán több maximum is megjelenik a vizsgált tartományon (33. ábra/(c)). A gerjesztés off-rezonánsan, az emisszió rezonánsan ( $5,10 \cdot 10^4$ ) van erősítve.

Árnyalja a képet, hogy a *QE* spektrumon 532 nm-re esik a kisebb és keskenyebb maximum, amíg a nagyobb 750 nm felett veszi fel legnagyobb értékét, amivel a rendszer hatásfoka az emisszió  $cQE = 57,5\%$ . Ez az érték meglepő módon kisebb, mint az NV-re optimalizált szimmetrikus rendszer hatásfoka, a vörösebb operációs hullámhossz, és kisebb anyagi veszteségek ellenére. A szignifikánsan különböző spektrumok együttes hatása, hogy a radiatív erősítésnek a gerjesztésen ( $\delta R_{exc} = 3,36 \cdot 10^3$ ) és emisszió ( $\delta R_{em} = 2,93 \cdot 10^4$ ) is van maximuma. A rendszer fluoreszcencia erősítése  $9,83 \cdot 10^7$ , ami elmarad az aszimmetrikus ezüst-NV rendszer erősítésétől.

Az elongált részecskéken 532 nm-en  $2 \cdot \lambda/2$  módusok jelennek meg, amelyekhez a résen egy parallel felületi dipólus is társul. Az emissziót egy alacsonyabb rendű, mindkét részecskén  $1 \cdot \lambda/2$ -es módus erősíti, egy összemérhető intenzitású felületi dipólussal a rés körül (33. ábra/(d)). A távotérbe kisugárzott teljesítménysűrűség szögeloszlása alapján a sugárzási teret teljes egészében a dimer határozza meg. A szögeloszlás szerint a módus dipólus jellegű, vagyis sugárzó multipoláris módusokról beszélhetünk.

Az aszimmetria megengedésével a gerjesztés és emisszió is rezonánsan erősíthetővé válik a *Purcell faktor* spektrum alapján (33. ábra/(c)). A nagyon magas  $\sim 5 \cdot 10^4$  és  $9,18 \cdot 10^4$  *Purcell faktor* maximumokhoz *QE* maximumok társulnak kisebb elhangoltsággal. Az emisszió egy szélesebb *QE* maximum felmenő ága található 37,8%-os korrigált kvantumhatásfokkal. A radiatív erősítés spektruma a *Purcell faktort* követi le 532 és 737 nm-re centrált maximumokkal. Az ezekből eredő  $\delta R_{exc} = 3,00 \cdot 10^3$  és  $\delta R_{em} = 3,47 \cdot 10^4$  együtt  $1,04 \cdot 10^8$  nagyságú  $P_x$  faktort eredményez, ami nagyobb, mint szimmetrikus esetben, de kisebb, mint amivel NV színcentrumot sikerült erősíteni.

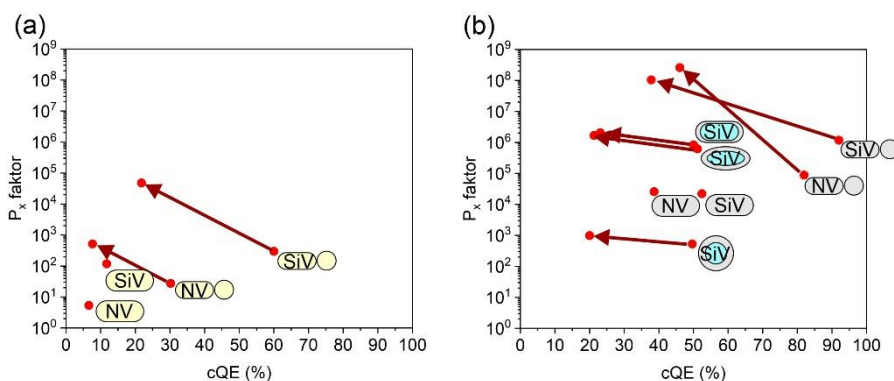
A geometria erősen aszimmetrikus, egy nagyméretű és egy sokkal kisebb térfogatú elongált nanorúdból épül fel. Utóbbi kis mérete csak kevés módus gerjesztését teszi lehetővé, ami magyarázza a rezonanciák számának csökkenését a szimmetrikus esethez viszonyítva (33. ábra/(d)). A gerjesztést erősítő kötő kompozit módus a nagyobb részecskén keltett  $2 \cdot \lambda/2$  és kisebbben megjelenő  $1 \cdot \lambda/2$ -es csatolásából, valamint a hozzájuk társuló parallel felületi dipólusból tevődik össze. Az emisszió az egyes részecskéken  $1 \cdot \lambda/2$ -es módusok jelennek meg egymással anti-parallel fekvéssel és lokális résminti töltéseloszlással. Mindkét hullámhosszon a kisebb részecske rezonáns a töltéseloszlás alapján. A sugárzási tér mindkét hullámhosszon dipólus jellegűt, az aszimmetria következtében a kisebb részecske felé eltolt maximumokkal.

### 6.3.3. Diszkusszió és összehasonlító analízis

Az optimalizált arany nanorúd dimer rendszerek vizsgálatából kiderült, hogy a vizsgált spektrális tartományon több rezonancia maximum is kiemelkedhet. A nanorésben megjelenő nagyon nagy térerősség, és a radiatív rátára kedvezően ható módus hibridizáció ellenére az arany dimer nanorezonátorral sem erősíthető az NV és SiV színcentrum gerjesztése a monomer eseteknél is tárgyalt okokból (6.1. fejezet). A színcentrum emissziótól távoli spektrális tartományokban is megjelenhetnek valós módusok. Jelentős eltérések voltak megfigyelhetők az NV és SiV-t erősítő rendszerek spektrumai között. Az optimalizált esetekben NV-t off-rezonánsan, míg az SiV-t rezonánsan erősítette egy a *Purcell faktorban* maximumot eredményező rezonancia (ami azonban nem járt jelentős növekedéssel), míg a *QE* spektrumban ez ellenkezőleg történik. A radiatív erősítés spektrumát NV-nél a *QE*, míg SiV-nél a *Purcell faktor* határozta meg. A  $P_x$  faktor és  $cQE$  értékek mindig magasabbak voltak az aszimmetrikus rendszerben és SiV erősítésekor. Ennek következménye, hogy a radiatív erősítés és a  $P_x$  faktor is az aszimmetrikus-SiV rendszerénél a legnagyobb az arany nanorúd dimerek között. Az optimális geometriák NV esetében jóval elongáltabbak, ami több módust eredményez a vizsgált tartományon.

A gerjesztésen mindegyik rendszerben csak lokális töltésszeparáció figyelhető meg és az emitter által meghatározott sugárzási tér arra utal, hogy nem volt csatolás az emitter és nanorészecskék között. Az emisszió az elongáltabb geometria miatt az NV esetében magasabb rendű módusok jelennek meg, amíg az SiV-nél a felületi dipólussal kiegészített kötő  $1\cdot\lambda/2 - 1\cdot\lambda/2$  módus játszik szerepet. Az emisszió az emitter és részecskék közötti csatolást a dimer által meghatározott sugárzási tér bizonyította.

Az optimalizált ezüst rendszerek a vizsgált spektrális tartományon több rezonanciát eredményeznek. A rezonanciák számát a konkrét geometria határozta meg, mintsem színcentrum típusa vagy az optimalizálási eljárás. A gerjesztés hatékony erősítése mellett az emisszió is nagy *Purcell faktor*, *cQE*, és így nagyobb radiatív lecsengés érhető el, a kedvezőbb anyag tulajdonságoknak köszönhetően (nagyobb térerősítés és kisebb rezisztív veszteség). Aszimmetrikus rendszerek előnye már a *Purcell faktor* spektrumon is megmutatkozott, hiszen velük a gerjesztés és emisszió hullámhosszára egyszerre volt rezonancia hangolható, jóllehet a kvantumhatásfok jelentős csökkenése mellett. A radiatív erősítések spektruma a *Purcell faktort* követi le. A szimmetrikus nanorúd-NV rendszer kivételével az emisszió jobban erősített volt, mint a gerjesztés. Általánosan igaz, hogy az SiV-t tartalmazó rendszerek *Purcell faktora* nagyobb, azonban kvantumhatásfoka – a nagyobb hullámhosszon kedvezőbb anyagi tulajdonságok ellenére – kisebb. Az aszimmetrikus geometria megengedése kedvezőnek bizonyult, mert elősegítette a teljes fluoreszcencia erősítés növekedését. A legnagyobb  $P_x$  faktor az aszimmetrikus-NV rendszerrel volt elérhető, legnagyobb *cQE* pedig a szimmetrikus-NV rendszerrel. Az optimális geometriákról elmondható, hogy az SiV-t erősítő rendszerek jobban elongáltak és aszimmetriájuk is nagyobb. A gerjesztés erősítésére szolgáló magasabb rendű módusok rendje az SiV rendszerekben volt nagyobb. Az emisszió minden esetben egy a rés körül létrejövő erős felületi dipólus által kísért kompozit kötő  $1\cdot\lambda/2 - 1\cdot\lambda/2$  sugárzó módus által van erősítve.



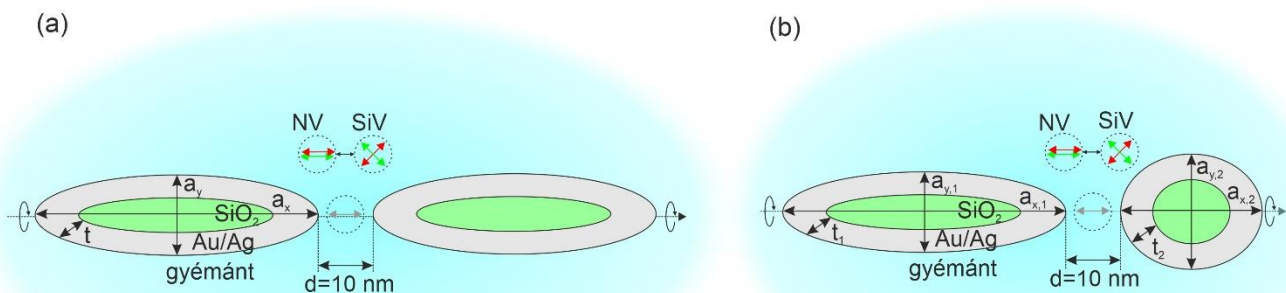
**34. ábra** Az optimális rendszerek teljes fluoreszcencia erősítés és kvantumhatásfok térképe. (a) Arany nanorúd monomerek és dimerek, (b) ezüst nanorúd és mag-héj monomerek, illetve nanorúd dimerek.

Mindkét színcentrum fluoreszcencia erősítése jelentősen növelhető individuális nanorúd monomerekről dimerekre történő váltással. Au-NV rendszerekben aszimmetrikus dimerekre váltással a  $P_x$  faktor majdnem két nagyságrenddel  $5,14\cdot 10^2$  értékig növelhető azonos kvantumhatásfok mellett (34. ábra/(a)). A *cQE*-ben a kritérium fokozatos megkövetésével 30% is elérhető. Az Au-SiV rendszerekben ennél is jelentősebb, több mint 400-szoros növekedést értünk el dimerre váltással – nagyobb kvantumhatásfok mellett –  $P_x$  faktor =  $4,75\cdot 10^4$  értékig. A hatásfok is 60%-ig növelhető, ami hatszoros kvantumhatásfok erősítéssel analóg.

Ag-NV rendszer esetében a nanorés és individuális részecskék közötti hibridizáció négy nagyságrenddel növelte a  $P_x$  faktort ( $2,59\cdot 10^8$ ) a hasonló kvantumhatásfokú optimalizált nanorúd monomerhez képest (34. ábra/(b)).

A legnagyobb elérhető  $cQE$  82%-nak bizonyult, ami csak kis mértékben csökkenti az NV színcentrum belső kvantumhatásfokát. Az Ag-SiV rendszerekben, az aszimmetrikus dimerekkel elérhető  $1,04 \cdot 10^8 P_x$  faktor egy több min három nagyságrendnyi javulásnak feleltethető meg az individuális nanorúd monomerekhez képest, és 50-szeres javulásnak az individuális elongált mag-héjakhoz viszonyítva. Az elérhető legmagasabb 92%-os kvantumhatásfok kilencszeres erősítést biztosít az intrinsic értékhez képest. A feltételes optimalizálások sorozatával az állapítható meg, hogy a kvantumhatásfok a mérettel és szimmetria fokozásával növelhető.

#### 6.4. Mag-héj dimer



35. ábra Vizsgált mag-héj dimerek és az optimalizálási eljárás sematikus ábrája. (a) szimmetrikus és (b) aszimmetrikus eset.

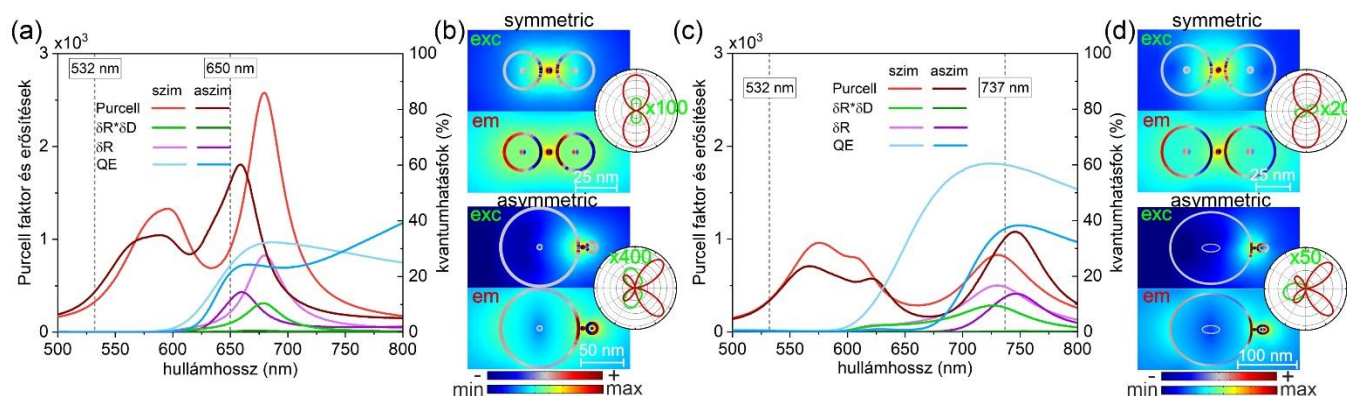
A gyémántba ágyazott kvarc-fém mag-héj dimer nanorezonátor típus ötvözi a dimerek alkalmazhatóságát a nagy tér- és radiatív ráta erősítésre a hibridizáción keresztül, valamint a mag-héj részecskék kiváló hangolhatóságát és kisebb fém mennyiségét (2.1.2.2. fejezet). A geometria optimalizálását elvégeztük NV és SiV fluoreszcenciájának maximalizálására a nanorúd dimerekkel analóg célfüggvénnyel és geometriai tartományban. Kimutattuk, hogy egyes tendenciák hasonlóképpen teljesülnek a nanorúd és mag-héj dimerekre és az elérhető fluoreszcencia erősítések nagyságrendileg egyeznek az analóg párosításokban [160], [161], [162], [165], [166], [167].

A mag-héj dimerek optimalizálását olyan módon is elvégeztük, hogy az minél pontosabban tükrözze az együttműködésen alapuló potenciális kísérleti megvalósítást (35. ábra), [165]. A kísérletben a nanorészecskék egy tömör gyémánt hasábjában lennének elhelyezve, amelyben számos létrehozott színcentrum lenne ionimplantálás útján elhelyezve. A mag-héj részecskék a meghatározott irányból érkező elektromágneses teret a közöttük létrejövő résben lokalizálják, így az ott elhelyezkedő színcentrumo(ka)t erősítik. A modellt ezért úgy módosítottam, hogy a részecskéket végtelennek tekinthető (kellően nagy) gyémánt réteg vette körbe. A dimert felépítő individuális nanorészecskék geometriája azonos volt a 6.2.2. fejezet elongált sferoidjaival. A paraméter halmazt leszűkítettük a kísérletileg megvalósítható tartományra azáltal, hogy a legkisebb héjvastagságnak 5 nm-t szabtuk meg. Ahhoz, hogy ne zárjuk ki a tömör részecskéket sem a keresésből a GAR egészen addig csökkenhetett, amíg nem okozott numerikus problémát a mag kis méretének térhálózása. A megengedett nagy és kistengely tartomány egymástól függetlenül változhatott,  $a_x > a_{y,z}$  megkötéssel [12-200 nm] tartományban. A két mag-héj nanorészecske egymáshoz viszonyított távolsága az optimalizálás során fixen 10 nm volt, ami még nagy lokális térerősítést biztosít.

A dipólus a két részecske között félúton helyezkedett el, orientációja is a nanorúd dimereknél látottaknak megfelelően volt meghatározott, amivel a konvergenciát gyorsítottuk és biztosítottuk egyúttal, hogy az elérhető legnagyobb erősítés értéket kapjuk vissza. A mag anyagának a minél egyszerűbb és reprodukálhatóbb kísérleti megvalósítás érdekében kvarcot választottuk, amelyet frekvenciafüggő törésmutatójával modelleztem.

Az optimalizálást itt is két módon hajtottuk végre először a szimmetria megkötésével majd az aszimmetria megengedésével. Mivel az arany stabilabb és jobban kezelhető kísérleti körülmények között, a vele elérhető erősítést is megvizsgáltuk az ezüsttel együtt. A meghatározott kivilágítási irányt a direktivitás  $\delta D = D/D_0$  erősítésével vettem figyelembe a reciprocitás elvének alkalmazásakor. A célfüggvény a vizsgálati módszerekben definiált  $D_x$  faktor maximalizálása volt, kritériumok megkötése nélkül [165].

### 6.4.1. Arany mag-héj dimer



**36. ábra** SiV és NV - arany mag-héj dimer optimalizált rendszer optikai válasza (a), (c) erősítés és kvantumhatásfok spektrumok és (b), (d) töltéeloszlás a célhullámhosszakon. (a), (b) NV és (c), (d) SiV szincentrum. (d), (d) alábrák: a csatolt rendszer által kisugárzott teljesítmény szögeloszlása.

Az optimalizált Au mag-héj dimer-NV rendszer *Purcell faktor* spektrumában mindössze két maximum jelenik meg (36. ábra/(a)). A nagyfokú hangolhatóság ellenére ezek egyike sincs tökéletesen a célhullámhosszakra hangolva. A gerjesztés ebben a rendszerben sem erősíthető jelentős mértékben, ahogyan azt a 600 nm alatt tapasztalható nagyon alacsony hatásfok mutatja, az emissziót pedig egy maximum felfutó ága erősíti ( $9,04 \cdot 10^2$ ). A *QE* spektrumban 600 nm felett egy széles, 650 nm-en 24%-os hatásfokot biztosító sáv jelenik meg. A nagyszámú szabadsági fok ellenére 650 nm-től elhangolt *Purcell faktor* és *QE* maximum arra enged következtetni, hogy a  $\delta R_{exc} \cdot \delta D = 0,35$  és  $\delta R_{em} = 2,17 \cdot 10^3$ -ból következő  $D_x$  faktor =  $7,57 \cdot 10^1$  ( $P_x$  faktor =  $7,71 \cdot 10^1$ ) erősítés úgy érhető el, ha a rezonancia a célhullámhossztól a vörösebb tartomány felé hangolt.

Az optimális geometria tömör gömb, ami a 10 nm-es részecsketávolsággal együtt megmagyarázza, hogy miért jelenik meg kevés maximum a *Purcell faktor* spektrumban. Az indukált töltéeloszlás vizsgálata megerősíti, hogy a gerjesztésen plazmonikus módus nem kelthető, csak egy lokalizált felületi dipólus jelenik meg a rés körül (36. ábra/(b)) Az emisszió azonban a legalacsonyabb rendű  $1 \cdot \lambda/2 - 1 \cdot \lambda/2$  kötő móduval erősíthető. Mivel az optimális geometria gyakorlatilag tömör, a primitív gömbi plazmon játszik az erősítésben fontos szerepet. A nanorudakkal ellentétben, a nagyobb részecskék közötti távolság miatt itt nem jelenik meg a rés körül felületi dipólus. A sugárzási tér szögeloszlása dipólus jellegű mindkét hullámhosszon.

Az aszimmetria megengedése nem változtatja meg jelentősen a *Purcell faktor* spektrumot (36. ábra/(a)). A nagyobb hullámhosszon megjelenő maximum a kékebb tartomány felé tolódik, ami a maximális érték csökkenése ellenére így nagyobb erősítést biztosít 650 nm-en ( $1,61 \cdot 10^3$ ).

A  $cQE$  650 nm-en csökkent (21,3%), 600 nm alatt ezen rendszerben sem jelentős. A  $QE$  spektrum következménye, hogy a gerjesztés nem erősíthető hatékonyan ( $\delta R_{exc} \cdot \delta D = 2,94 \cdot 10^{-1}$ ), azonban az emisszió hullámhosszához közel a radiatív erősítésben globális maximum van ( $\delta R_{em} = 3,43 \cdot 10^2$ ). A gerjesztés és emisszió erősítése együtt  $D_x faktor = 1,01 \cdot 10^2$  ( $P_x faktor = 1,17 \cdot 10^2$ ) erősítést eredményezett, amivel az aszimmetrikus rendszer jobbnak bizonyult szimmetrikus mag-héj dimernél, azonban az emisszió elérhető kisebb  $cQE$  mellett.

A kapott hasonló spektrumok annak tükrében érdekesek, hogy a geometriai paraméterekben jelentős eltérés van (36. ábra/(b)). Az aszimmetrikus rendszer ugyanis két tömör, de egy nagyobb és egy sokkal kisebb térfogatú gömb részecskéből áll. A gerjeszthető módusok kevesebb számát az magyarázza, hogy a kisebb részecskén csak dipoláris módus kelthető, valamint a nagyobb térfogatú komponensen a magasabb rendű módusok beleolvadnak a 600 nm alatti *Purcell faktor* maximumba a szférikus geometria miatt. Amíg gerjesztésen csak lokális töltésszeparáció keletkezik, addig az emisszió  $1 \cdot \lambda/2$  módusok jelennek meg. A nagyobb részecskén a kisebb töltéssűrűség és a résnél tapasztalható erős felületi töltésakkumuláció arra utal, hogy azokat a kisebb részecske indukálja. A dipoláris távoltér eloszlás sugárzó módust jelez, viszonylag erős szórással a nagyobb részecske irányából.

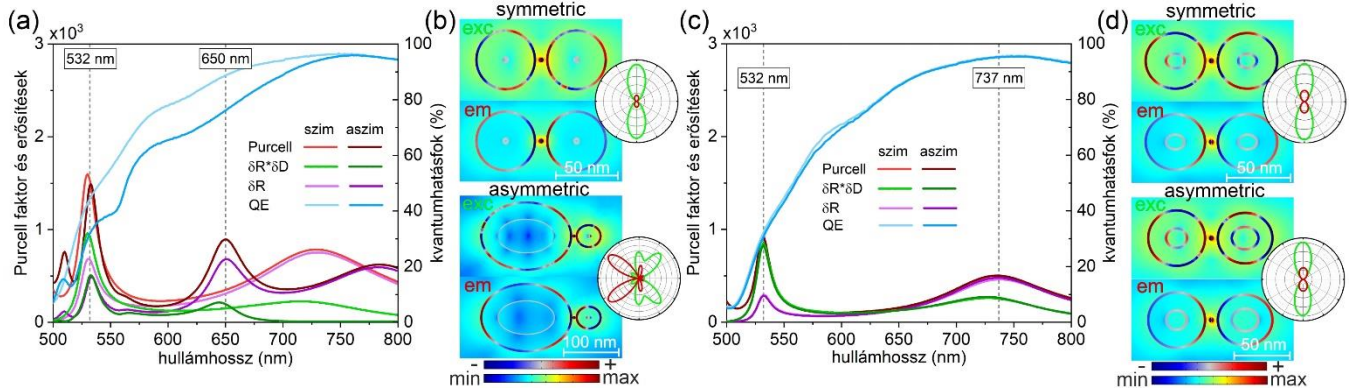
A SiV színcentrum optimális erősítését biztosító rendszer spektruma hasonló az előző két vizsgált rendszeréhez (36. ábra/(c)). A leglényegesebb különbség, hogy a legkisebb energiájú rezonancia az emisszió hullámhosszára van hangolva. A kisebb intenzitás ellenére a jobb behangoltság hasonló *Purcell faktor* értékeket eredményez ( $8,08 \cdot 10^2$ ). A 600 nm felett egy széles, az emisszió közelében tetőző  $QE$  sáv húzódik, amelynek értéke 737 nm-en 60,0%. A nagyobb hatásfok az IR-ben tapasztalható kisebb ohmikus veszteségeknek köszönhető. Mivel a gerjesztés nem erősödik ebben a rendszerben ( $\delta R_{exc} \cdot \delta D = 3,54 \cdot 10^{-1}$ ), az emisszió erősítésével együtt ( $\delta R_{em} = 4,85 \cdot 10^2$ ) a  $D_x faktor = 1,72 \cdot 10^2$  ( $P_x faktor = 9,73 \cdot 10^2$ )-nek adódik, ami majdnem kétszerese az Au-NV rendszerekkel elérhető erősítésnek.

Optimális geometriának itt is a tömör gömb bizonyul (36. ábra/(d)). A töltéseloszlás vizsgálata alapján a gerjesztésen nincs plazmon keltés, amíg az emissziót ebben a rendszerben is a legalacsonyabb  $1 \cdot \lambda/2$  módus erősíti. A rendszer a nagyobb méretének köszönhetően alkalmas a dipoláris módus 737 nm-re hangolására. A távoltér sugárzási szögeloszlása alapján nincs csatolás a gerjesztésen míg az emisszió a tengelyre merőleges dipólus sugárzást végez, ami hatékony, sugárzó csatolást jelez az emitter és nanorezonátor között.

Aszimmetrikus geometria megengedésével kapott optimális rendszerben a spektrumok nagyon hasonlóak a szimmetrikus rendszeréhez (36. ábra/(c)). Az emissziót erősítő maximum intenzívebbé válik, azonban a rezonancia hatásfoka visszaesik (*Purcell faktor* =  $1,01 \cdot 10^3$  és  $cQE=37,1\%$ ). A szimmetrikus rendszerhez viszonyítva a  $\delta R_{exc} \cdot \delta D = 8,05 \cdot 10^{-1}$  megnövekedik, így a lecsökkent  $\delta R_{em} = 3,74 \cdot 10^2$  emissziós ráta erősítés ellenére a teljes fluoreszcencia erősítés nagyobb lesz az aszimmetrikus rendszerrel a szimmetrikushoz viszonyítva:  $D_x faktor = 3,01 \cdot 10^2$  ( $P_x faktor = 4,55 \cdot 10^2$ ).

Az optimális geometria erőteljesen aszimmetrikus a részecskék térfogatának vonatkozásában (36. ábra/(d)). A gerjesztésen csak lokális töltésszeparáció, az emisszió pedig a kisebb részecskén keltett intenzív  $1 \cdot \lambda/2$  módus csatol a nagyobb részecskén megjelenő  $1 \cdot \lambda/2$  módushoz, amihez egy indukált lokális töltés akkumuláció is társul. A távoltér szögeloszlása alapján a gerjesztésen itt sem történik csatolás az emitter és részecskék között. Az emisszió keltett módus a nagyfokú aszimmetria következtében eltorzul, a teljesítmény nagyobb hányada halad a kisebb részecske felé, ami jobb az irányítottságot tesz lehetővé.

## 6.4.2. Ezüst mag-héj dimer



37. ábra SiV és NV - ezüst mag-héj dimer optimalizált rendszer optikai válasza (a), (c) erősítés és kvantumhatások spektrumok és (b), (d) töltéeloszlás a célhullámhosszakon. (a), (b) NV és (c), (d) SiV színcentrum. (b), (d) alábbiak: a csatolt rendszer által kisugárzott teljesítmény szögeloszlása.

Az NV színcentrum erősítésére optimalizált ezüst mag-héj szimmetrikus dimer *Purcell faktor* spektruma mindössze két maximumot mutat a vizsgált tartományban (37. ábra/(a)). A nagyobb energiájú 532 nm-re, a kisebb az emissziótól nagyobb hullámhosszakra hangolt, 650 nm-en csak  $3,50 \cdot 10^2$  értékű. A *QE* nagyon magas, kevés modulációval perturbált, széles spektruma szintén nagyobb hullámhosszakra centrált, a gerjesztésen még ~40%-ot, míg az emisszió már 88,7%-ot mutat. A gerjesztés és a radiatív erősítés spektruma is a *Purcell faktor* spektrum menetét követi. A gerjesztés ( $\delta R_{exc} \cdot \delta D = 9,24 \cdot 10^2$ ) az arany rendszerekhez viszonyítva nagyságrendekkel jobban erősíthető rezonánsan. Az emisszió erősítése a *Purcell faktor* menetéből fakadóan off-rezonáns, de nem elhanyagolható a 650 nm-en számolt nagy hatásfokának köszönhetően ( $\delta R_{em} = 3,10 \cdot 10^2$ ). A két erősítés együttesen  $2,87 \cdot 10^5 D_x$  faktort ( $P_x$  faktor =  $2,10 \cdot 10^5$ ) eredményez, ami több mint három nagyságrenddel nagyobb, mint az Au-NV rendszerekben, a gerjesztés és emisszió, valamint a *cQE* hatékonyabb erősítésének hatásaként. Optimális geometriának ebben az esetben is a tömör gömb bizonyul meglepő módon, ami megmagyarázza a vizsgált tartományon megjelenő módusok kis számosságát (37. ábra/(b)). A gerjesztést rezonánsan a kötő  $1 \cdot \lambda/2$ - $1 \cdot \lambda/2$ -es dimer módus erősíti, ami kiegészül egy erős rés körüli felületi dipólussal. Ez a töltésszeparáció a dimer komponensek közötti erős kölcsönhatásra utal. Az emisszió erősítése a legalacsonyabb rendű, tiszta  $1 \cdot \lambda/2$ - $1 \cdot \lambda/2$ -es móduson által történik, off-rezonánsan. Mindkét módus sugárzó, a távotér eloszlásuk alapján.

Az aszimmetria megengedésével egy újabb maximum jelenik meg a *Purcell* spektrumon, ami a geometriával 650 nm-re hangolható (*Purcell faktor* =  $8,93 \cdot 10^2$ ) olyan módon, hogy a nagyobb energiájú maximum 532 nm-en marad (37. ábra/(a)). A *QE* spektrum hasonló, mint a szimmetrikus esetben volt, félértékszélessége azonban csökken, ezzel alacsonyabb hatékonyságot eredményezve a gerjesztésen (~30%) és az emisszió (*cQE* = 76,1%) egyaránt. Az így kapott gerjesztési és radiatív erősítés spektrumok mutatják, hogy a mindkét folyamat rezonánsan erősített ( $\delta R_{exc} \cdot \delta D = 4,95 \cdot 10^2$  és  $\delta R_{em} = 6,80 \cdot 10^2$ ), ami a szimmetrikus rendszerénél tapasztaltnál nagyobb  $3,37 \cdot 10^5 D_x$  faktorban ( $P_x$  faktor =  $3,17 \cdot 10^5$ ) mutatkozik meg.

A spektrum ilyen jellegű modulációja a geometria erősen aszimmetrikussá válásával lehetséges (37. ábra/(b)). Az optimális geometria ebben az esetben üreges és elongált részecskékből épül fel. A gerjesztés erősítése a kisebb részecskén keltett  $1 \cdot \lambda/2$  és nagyobbban megjelenő  $3 \cdot \lambda/2$  módus, valamint a résen keletkező felületi töltésszeparáció által történik. Az emissziót alacsonyabb rendű-, nevezetesen a  $1 \cdot \lambda/2$  és  $2 \cdot \lambda/2$  kompozit módus erősíti, amin megjelenik a kisebb részecske által indukált felületi töltésakkumuláció is. A teljesítménysűrűség szögeloszlása alapján az emisszió jelentős a szórás a nagyobb részecskéről.

Az SiV erősítésére optimalizált szimmetrikus ezüst rendszer *Purcell faktor* spektrumán szintén csak két rezonancia lelhető fel a vizsgált tartományban (37. ábra/(c)). A nagyobb energiájú 532 nm-re, a kisebb pedig 737 nm-re hangolt ( $4,83 \cdot 10^2$ ). Az optimalizálás jóságát mutatja, hogy a *QE* spektrum egyetlen 95,4%-os maximuma 737 nm-re centrált, de sáv szélességének köszönhetően a gerjesztésen is még relatíve nagy (~30%) a hatások. A gerjesztés és emisszió is rezonánsan erősített ( $\delta R_{exc} \cdot \delta D = 8,55 \cdot 10^2$  és  $\delta R_{em} = 4,61 \cdot 10^2$ ). Az Ag-NV rendszerekhez képest a radiatív erősítések egyenként köztes értéket vesznek fel azonban a kombinált hatásuk kis mértékben nagyobb  $3,94 \cdot 10^5$  *D<sub>x</sub> faktorban* (*P<sub>x</sub> faktor* =  $1,37 \cdot 10^5$ ) nyilvánul meg, amihez nagyobb *cQE* is társul.

A geometria ebben az esetben is közel gömbszerű, azonban jóval üregebb, mint a többi szimmetrikus rendszernél volt (37. ábra/(d)). A töltéseloszlás alapján a két legalacsonyabb rendű antenna módus játszik szerepet. A gerjesztésen  $1 \cdot \lambda/2 - 1 \cdot \lambda/2$  egy parallel felületi dipólussal, míg az emisszió egy tiszta  $1 \cdot \lambda/2 - 1 \cdot \lambda/2$  módussal történik az erősítés. Mindkét hullámhosszon a sugárzási tér dipólus-szerű.

Az aszimmetria megengedésével a *Purcell faktor* és *QE* spektrumon csupán kis változás látható (37. ábra/(c)). A *Purcell faktor* mindkét hullámhosszon enyhén erősödik (emisszió az értéke  $5,03 \cdot 10^2$ ), azonban a hatások ugyanitt csökkennek (*cQE* = 95,2%), ami kisebb erősítéshez vezet a gerjesztésen ( $\delta R_{exc} \cdot \delta D = 8,34 \cdot 10^2$ ), de nagyobb radiatív erősítést eredményez az emisszió ( $\delta R_{em} = 4,79 \cdot 10^2$ ). A változások összességében kicsit nagyobb fluoreszcencia erősítést eredményeznek a szimmetrikus rendszerhez képest: *D<sub>x</sub> faktor* =  $3,99 \cdot 10^5$  (*P<sub>x</sub> faktor* =  $1,38 \cdot 10^5$ ). A geometria magyarázatot ad a kis különbségekre, az látható, hogy az aszimmetrikus eset a szimmetrikusnak egyfajta korrekciója (37. ábra/(d)). Következésképpen az erősítés mögött rejlő módusok nem változnak, a töltéseloszlások és távotér szögeloszlások nagyon hasonlatosak a szimmetrikus esetenél tapasztaltakhoz.

#### 6.4.3. Diskusszió és összehasonlító analízis

A mag-héj dimerek vizsgálatát a célfüggvény módosításával is elvégeztünk, azonban ez nem változtatott azon a korláton, hogy az arany nanorezonátorokkal hatékonyan nem lehet erősíteni a gyémánt NV és SiV színcentrumok gerjesztését, annak anyagi eredetű korlátai végett. Az optimalizálással megmutattuk, hogy a hangolhatóság ellenére a gyémántba ágyazott kvarc-arany mag-héj szimmetrikus dimerek esetében a tömör szférikus geometria biztosítja a legnagyobb erősítést. Ez kis módus számot és a rezonanciák látszólagos rossz behangoltságát eredményezi. A *QE* csak 600 nm fölött számottevő, és kevés modulációt mutat. Minden esetben egy emelkedő sáv található az emisszió hullámhosszán. Aszimmetrikus rendszereknél a tömör struktúra továbbra is előnyös marad, azonban az mag-héj komponensek térfogata között nagy eltérés az optimális. Az aszimmetria elősegíti a nagyobb *Purcell faktort* a célhullámhosszokon, a *cQE* visszaesése árán, amely tendencia megkülönbözteti az arany mag-héjakat az arany nanorúd dimerektől. Nagyobb teljes fluoreszcencia erősítés érhető el SiV színcentrummal, ami aszimmetrikus geometriával mindig tovább fokozható. Az SiV előnye a nagyobb *QE*-ből származik. Az emissziót mindig a legalacsonyabb rendű kötő dipólus-dipólus módus erősíti, amit aszimmetrikus esetben egy a kisebb részecske által a nagyobbban indukált töltésakkumuláció kísért. Az aszimmetrikus részecskékkel a sugárzási tér deformálható olyan módon, hogy szögeloszlása jobban irányult legyen.

A gyémántba ágyazott, egymástól 10 nm távolságra elhelyezett kvarc-ezüst mag-héj dimerekkel színcentrumtól függetlenül legalább két nagyságrenddel nagyobb erősítés és közel 20%-al nagyobb *cQE* volt elérhető, mint arany megfelelőivel.



Ezen rendszerek esetében már dominánsan az elongáltabb és üreges geometriák bizonyultak optimálisnak, azonban ezek is kevés módussal operálnak a vizsgált tartományon. Az NV-t és SiV-t erősítő rendszerek között is nagy hasonlóság mutatkozik a spektrumokban. Ez alól az aszimmetrikus Ag-NV rendszer annyiban képez kivételt, hogy erős aszimmetriája miatt eggyel több módust támogat a köztes hullámhosszakon. A *QE* spektrum az erősített színcentrumtól függetlenül kevés modulációval, magas értékekkel és nagy sávszélességgel rendelkezett. A gerjesztés és radiatív erősítés spektrumok a *Purcell faktor* spektrumát követték le. A gerjesztés minden esetben rezonánsan volt erősítve, és az emisszió is ez alól csak a szimmetrikus Ag-NV volt kivétel. Az SiV jobban erősíthetőnek bizonyult a színcentrumok összevetésében nagyobb kvantumhatásfoka és kiegyenlítettebb erősítései szerint. A teljes fluoreszcencia erősítés az aszimmetria megengedésével tovább növelhető a kvantumhatásfok kárára.

Az emissziót mindig a legalacsonyabb rendű kötő dipólus-dipólus módus erősíti, amihez a gerjesztésen egy felületi dipólus társult. Kivételt jelentett ez alól az aszimmetrikus Ag-NV rendszer, ami erős aszimmetriája következtében magasabb rendű módusokkal operál a nagyobb mag-héj komponensén. Ezzel szemben az SiV erősítésére optimalizált rendszer közel szimmetrikus, a megengedett aszimmetria csupán egy enyhe korrekciót eredményez. A sugárzási terek dipolárisak az aszimmetrikus Ag-NV kivételével, amelynek nagyobb részecskéjé történő szóródás elősegíti a direktivitás növelését.

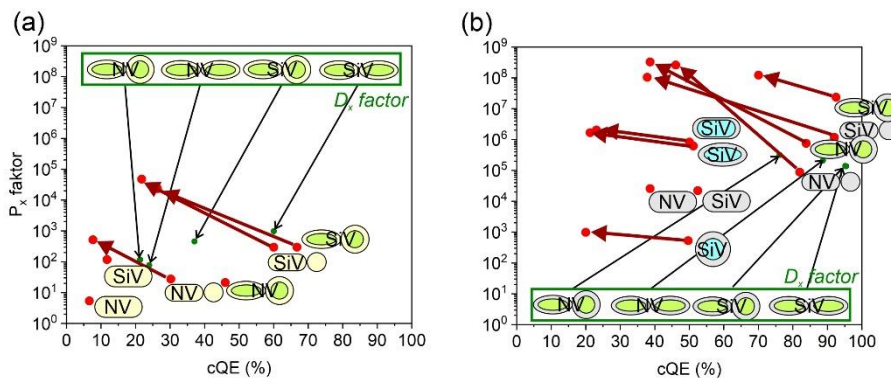
#### **6.4.3.1. Kiegészítés a $P_x$ faktor – *cQE* paraméterterhez**

Az optimalizált mag-héj dimereket a célfüggvény és modellszerkezet módosítása miatt szigorúan véve nem vethetjük össze a többi optimalizált rendszerrel, azonban az analóg mennyiségek kiolvasásával érdemes a fluoreszcencia-*cQE* térképre felhelyezni.

Au-NV rendszerekben a szimmetrikus dimerekre váltással több mint egy nagyságrenddel nagyobb  $P_x$  faktor volt elérhető egészen  $9,73 \cdot 10^2$  értékig, az emisszió hatékonyabb és jobb hatásfokú erősítésének együttes hatásaként. Az emisszió hatékonyabb erősítse annak figyelembevételével jelentős eredmény, hogy a dimereknél a minimális dipólus távolság 2 nm-ről 5 nm-re növekedett. Ez jelzi, hogy a dipólus távolság növelésével elveszített térnövekményt a nanorés megjelenésével lehetett kompenzálni. A több, mint kétszer nagyobb 24%-os *cQE* is a nagyobb dipólus távolság és a módus hibridizáció együttes hatása. Az aszimmetrikus nanorudakhoz viszonyítva ezek a fix távolságú rendszerek köztes  $P_x$  faktor és *cQE* értékeket tesznek elérhetővé. Az imént felsorolt pozitív tulajdonságok és hatások vezetnek oda, hogy az SiV fluoreszcenciája is két nagyságrenddel jobban erősíthető Au dimerekkel, mint individuális nanorudakkal. A  $P_x$  faktor és az elért 60%-os *cQE* egyaránt köztes értékek az aszimmetrikus nanorúd dimerekhez viszonyítva, de nagyobbak az Au-NV rendszerekéhez képest.

Az Ag-NV rendszerek esetében a mag-héj dimer alkalmazása több mint egy nagyságrenddel növeli az elérhető  $P_x$  faktort a tömör nanorudakhoz képest, ami elsődlegesen a nanorésben keltett nagy térerősítésből fakadó hatékonyabb gerjesztés eredménye. A nanorúd dimerekhez képest a maximum  $P_x$  faktor =  $3,17 \cdot 10^5$  erősítés lényegesen, közel három nagyságrenddel kisebb. A jelentős csökkenést itt az okozza, hogy a mag-héj dimereknél nagyobb résméretet kötöttünk meg, így mind a gerjesztés, mind az emisszió erősítése is csak kisebb értékeket tudott felvenni. A mag-héj dimerek előnye, hogy velük a dimer nanorudaknál nagyobb 88,7%-os *cQE* érhető el (ami mindössze 1,3%-os csökkenés a belső kvantumhatásfokhoz képest),  $10^5$  nagyságrendű erősítése mellett. Az analóg kvantumhatásfokoknál felvett nagyobb  $P_x$  faktor érték mutatja, hogy a mag-héj dimerekkel az NV erősítése hatékonyabb lehet, mint a nanorudakkal.

Az Ag-SiV rendszerek tekintetében megállapítható, hogy a vizsgált mag-héj dimer struktúrákkal az individuális nanorudakhoz képest 50-szer nagyobb erősítés érhető el, azonban az individuális mag-héjakhoz viszonyítva az elérhető legmagasabb  $1,38 \cdot 10^5$  erősítés több mint egy nagyságrenddel elmarad az individuális elongált mag-héjak erősítéséhez viszonyítva. Ez utóbbi reláció eredete, hogy az individuális mag-héjak keresési tere tágabb volt, kisebb emitter távolság és héjvastagság is megengedett volt, emellett figyelembe kell venni, hogy a két optimalizálásban a célfüggvény is különbözött. Erősítésben nagyobb volt a különbség a nanorúd és analóg optimalizált mag-héj dimerekhez képest, amelyekkel majdnem három nagyságrenddel nagyobb erősítés volt elérhető a kisebb résméretnek köszönhetően. A  $D_x$  faktorra optimalizált mag-héj dimerek alkalmazása ebben az esetben azért is lehet előnyös, mert velük érhető el a legnagyobb 95%-os  $cQE$ , ami 9,5-szörös belső kvantumhatásfok erősítést jelent  $10^5$  nagyságrendű  $P_x$  faktor mellett.



38. ábra Az optimális rendszerek teljes fluoreszcencia erősítés és kvantumhatásfok térképe: (a) arany, (b) ezüst monomerek és dimerek.

A mag-héj dimerek másik – itt nem részletezett – 6.3. fejezettel analóg módon történő,  $P_x$  faktor maximumra optimalizálásából megállapítottuk, hogy arany mag-héj dimer geometriával több mint egy (két) nagyságrenddel nagyobb  $P_x$  faktor érhető el NV (SiV) erősítésekor tömör és üreges arany monomerekhez képest, hasonló  $cQE$  mellett. A nagyságrendnyi különbségek az emisszió szignifikánsabb erősítéséből származtak. Az ezüst mag-héj dimer a gerjesztés és emisszió szimultán erősítésével 3-4 nagyságrenddel (legalább 60-szorosan) múlja fölül fluoreszcencia erősítésben az optimalizált ezüst monomereket és az arany mag-héj dimert is, azonos vagy nagyobb kvantumhatásfok mellett, színcentrumtól függetlenül a nanorezonátoron kívül (belül) elhelyezett színcentrum konfigurációjában. Aszimmetrikus geometria megengedésével a  $P_x$  faktor tovább növelhető a  $cQE$  csökkenése mellett. Továbbá igaz marad, hogy az NV színcentrum, ha nem is jelentős mértékben, de jobban erősíthető, mint az SiV. Az optimalizált dimer geometriák összehasonlításával beláttuk, hogy azonos anyagi és szimmetria feltételek- valamint célhullámhosszak mellett a nanorúd és mag-héj geometriákkal elérhető  $P_x$  faktorok egy nagyságrendbe esnek (38. ábra). Egyértelmű preferencia nem mutatható ki, anyagi minőségtől és a szimmetria feltételektől is függ, hogy melyik típus biztosít nagyobb elérhető maximális  $P_x$  faktort. A feltételes optimalizálások segítségével azonban belátható, hogy a fordított reláció a  $P_x$  faktor és  $cQE$  között továbbra is fennáll, és hogy az analóg  $cQE$  mellett elérhető  $P_x$  faktor, valamint az elérhető legmagasabb  $cQE$  tekintetében is a mag-héj dimer preferált. A kvantumhatásfok a mérettel növelhető, arany esetében döntően a szférikus és tömör-, amíg ezüsthöz az elongáltabb és üreges geometriákkal érhető el nagyobb kvantumhatásfok.

## 7. Összefoglalás

Doktori témám tárgya a fényemisszió plazmonikus erősítésének tanulmányozása volt. Ennek kutatásához gyémánt színcentrumok spontán, nem-kooperatív emissziójának megváltozását vizsgáltam numerikus módszerekkel. A fluoreszcencia erősítés a színcentrumok individuális plazmonikus nanorezonátor monomerekkel és dimerekkel történő csatolása révén valósult meg. A Szegedi Nanoplazmonika Kutatócsoport széleskörű ismeretekkel rendelkezett a terjedő és lokalizált plazmonok modellezése terén. A tudásanyag segítségével a végeselemes módszeren alapuló modelleket úgy fejlesztettem tovább, hogy tetszőleges geometriájú és konfigurációjú nanorezonátorhoz csatolt emitter optikai válasza meghatározható legyen. A módszer alkalmasnak bizonyult a nanofotonikai rendszer Purcell faktorának, kvantumhatásfokának, gerjesztés és emisszió erősítésének, közel- és távolterének spektrális meghatározására, valamint a töltésfelhalmozódás feltérképezésével a nanorezonátorokon keltett plazmonikus módusok beazonosítására is lehetőség nyílt. A végeselemes módszer alkalmazása realiztikus szimulációkat tett lehetővé. Az alkalmazott numerikus módszerrel tetszőleges geometria vizsgálható volt tetszőleges frekvenciákon és kivilágítási konfigurációkban. Számos tényezőt figyelembe lehetett venni, így az anyagi diszperziót, radiatív és nem-radiatív veszteséget, belső kvantumhatásfokot és felületi egyenetlenséget néhány nanométerestől a többszáz nanométeres tartományig. A numerikus környezetet alkalmassá tettük a Számítógépes Optimalizálás Tanszék GLOBAL optimalizáló algoritmusával történő összekapcsolásra. A teljes implementáció lehetővé tette, hogy nanofotonikai rendszerek kiválasztott tulajdonságát optimalizáljuk a megfelelő célfüggvény alkalmazásával. A frekvencia tartományban történő vizsgálódás és a modell szeparálása a gerjesztés és emisszió hullámhosszára lehetővé tette kompozit célfüggvények alkalmazását. A gerjesztés és emisszió hullámhosszán nyert erősítések szorzataként előállított  $P_x$  faktorral kvalifikálhattuk a teljes fluoreszcencia erősítést. A  $P_x$  faktor célfüggvényként történő megadásával maximalizálhattuk a fluoreszcenciát a gerjesztés és emisszió folyamatának szimultán erősítésével, a minimum kvantumhatásfokra szabott feltétel mellett, a többváltozós paraméterterben.

Individuális, gyémánttal körbevett arany és ezüst nanorúd monomerek egyik- valamint szimultán mindkét folyamatra optimalizálásával beláttuk a numerikus módszer jóságát és robusztusságát. Megmutattuk, hogy az optimalizált geometriával és emitter konfigurációval NV és SiV színcentrum fluoreszcenciája erősíthető, amennyiben az alkalmazott fém anyagi korlátjai ezt lehetővé teszik. Feltételes optimalizálás segítségével kimutattuk, hogy fordított arányosság áll fent a vizsgált rendszerek kvantumhatásfoka és a  $P_x$  faktor között.

Az gerjesztési hullámhosszra, azaz 532 nm-re történő optimalizálással beláttuk hogy, a színcentrumok fluoreszcenciája nem erősíthető ezen folyamaton keresztül a gyémántba ágyazott arany nanorudakkal. Az optimális rendszer spektrális analízisével megmutattam, hogy intenzív lecsengési ráta erősítést igazoló Purcell faktor maximum jelenik meg 532 nm fölött. Beláttam, hogy ennek alacsony hangolhatósága és hatásfoka anyagi korlátra, nevezetesen az elektronok sávközötti átmenetének közelségéből eredő nem-radiatív pseudo-módus keltésére vezethető vissza, és hozzá lokális töltésszeparáció társítható a nanorezonátor felületén. A célhullámhossz emisszió tartományba növelésével – 650 nm és 738 nm-en – már jelentős erősítést értünk el arany nanorudakkal is az ohmikus veszteségek párhuzamos csökkenésének köszönhetően. Beláttuk, hogy az inherensen kisebb veszteségei és a távolabb eső elektronátmenetei következtében a gyémánttal bevont ezüst nanorúd alkalmas mind a gerjesztés, mind az NV és SiV emisszió hatékonyabb erősítésére.

A részletesebb analízissel kimutattam, hogy az NV és SiV optimális erősítése úgy érhető el, ha a legalacsonyabb rendű dipoláris módusokat (532 nm-re transzverzális, 650 és 738 nm-re longitudinális) tudjuk a geometriával a célhullámhosszakra hangolni.

Bebizonyítottuk a szimultán erősítés hasznosságát annak kimutatásával, hogy a  $P_x$  faktor nagyobb volt a szimultán optimalizált rendszerekben, mint az egy folyamatot maximalizálókéban. Az erősítési spektrumok meghatározásával megmutattam, hogy gyémánttal bevont ezüst nanorudakon a megfelelő geometriával több módus kelthető, amelyek a színcentrumok gerjesztésének és emissziójának közelében jelennek meg. Aranyra (anyagkorlátok miatt) és ezüstre is igaz volt, hogy az emisszió erősítése a meghatározóbb, mert a két hullámhosszra optimalizált rendszer geometriája mindig az emisszióra optimalizált rendszeréhez volt hasonló, az erősítést végző plazmonikus módusok az emisszióval spektrálisan jobban átfedtek, mint a gerjesztéssel. A töltéseloszlások ábrázolásával azt a konklúziót vontam le, hogy a legnagyobb erősítés konfigurációiban az emissziót a legalacsonyabb rendű dipoláris longitudinális módusok, a gerjesztést pedig színcentrumtól függő magasabb rendű rezonanciák erősítik.

Szférikus és szferoid kvarc-fém mag-héj nanorezonátorokról megállapítottuk, hogy gyémánttal bevonva, NV és SiV színcentrum mellé helyezve azok fluoreszcenciáját lehetséges erősíteni az optimális konfigurációban. Ezek a rendszerek a tömör nanorudakhoz viszonyítva nagyobb kvantumhatásfokot tettek lehetővé, azonban  $P_x$  faktoruk elmaradt azokétól.

Gyémánt-ezüst mag-héj nanorezonátorok geometriájának optimalizálását is elvégeztük, a magba implantált SiV színcentrum fluoreszcenciájának maximalizálására. Feltételes optimalizálás segítségével megmutattuk, hogy a vizsgált szférikus, szferoidális és rúd-alakú rendszerek mindegyike hangolható 20-50% emissziós kvantumhatásfok intervallumban, és hogy a  $P_x$  faktor és  $cQE$  között jó közelítéssel lineáris fordított arányosság van ezen a  $cQE$  tartományon. Beláttuk, hogy szférikus geometriával csak egy erősítésre alkalmas módus létezik, mivel centralizált esetben csak a kötő dipoláris plazmon rezonancia kelthető. Megmutattuk, hogy a szferoid és rúd-alakú nanorezonátorok nagyságrendekkel nagyobb erősítést tesznek lehetővé azonos  $cQE$  mellett, mint ami szferoid geometriával elérhető. A rendszerek részletes analízisével megállapítottam, hogy a nagyobb fluoreszcencia erősítés a geometria elongálásával kelthető nagyobb energiájú módusoknak köszönhető, amikkel a gerjesztés és emisszió szimultán erősíthető. A töltéseloszlások vizsgálatával beláttam, hogy az optimális erősítés úgy érhető el, ha a gerjesztést a transzverzális-, az emissziót pedig a longitudinális kötő dipoláris módussal erősítjük. Megmutattuk, hogy a rúd-alakú geometria alkalmazása előnyt jelent a szferoidálissal szemben, mivel azonos  $cQE$  mellett nagyobb  $P_x$  faktor érhető el velük a kifejezettebb antenna tulajdonságoknak köszönhetően. Az optimális szferoidális és rúd-alakú nanorezonátorok spektrális viselkedése nagyon hasonló, és ugyanazok a módusok gerjesztésével érhető el velük erősítés. Az emitter decentralizálása csak kis előnnyel jár továbbá, hogy nagyobb  $P_x$  faktor akkor érhető el, amikor a geometria méreteit csökkentjük, ezzel közelítve a dipólus átlagos távolságát a fémfelülethez. Beláttam, hogy a különböző kritériummal optimalizált rendszerek domináns módusai változatlanok maradtak, ami a tengely- és általánosított méretarány viszonylagos állandóságával volt elérhető és a héjvastagság fokozatos csökkenésével járt.

Az NV és SiV színcentrum fluoreszcencia erősítését mutattuk ki két fém nanorúd egymás mellé helyezésével alkotott dimerek mellett is. A rendszerek geometriáját optimalizáltuk és a monomerekénél nagyságrendekkel nagyobb  $P_x$  faktort értünk el a plazmon hibridizációnak köszönhető erős radiatív komponenseknek és a nanorésben kialakuló nagy térerősségnek.

Az optimalizálást elvégeztük a fluoreszcencia maximalizálására szimmetrikus és aszimmetrikus elrendezésben is. A részletesebb analízissel megállapítottam, hogy arany részecskével dimer elrendezésben sem lehetséges NV vagy SiV színcentrum gerjesztésének szignifikáns erősítése az 532 nm körül bekövetkező nem-radiatív veszteségek miatt. Megmutattuk, hogy aszimmetrikus elrendezéssel az arany nanorúd dimerekkel elérhető fluoreszcencia erősítés és a kvantumhatásfok egyaránt növelhető.

A monomereknél tapasztaltakkal összhangban aranyról ezüstre váltással a  $P_x$  faktor nagyságrendekkel és a  $cQE$  is szignifikánsan növelhető analóg optimalizálási tartomány és feltételek mellett. Részletes analízisen keresztül megmutattam, hogy a gyémántba ágyazott ezüst nanorúd dimerek előnye abból származik, hogy ugyanazon a spektrális tartományon több és keskenyebb módus kelthető, amelyek számosságát a geometria határozta meg. Az anyagi korlátok elkerülésével a gerjesztés és emisszió szimultán erősítése lehetséges, eltérő módusok célhullámhosszak közelébe hangolásával. A geometria aszimmetriájának megengedése itt is  $P_x$  faktor növekedéssel járt. A spektrumok vizsgálatával megmutattam, hogy ez a módusok jobb hangolhatóságából ered, aszimmetrikus geometriával minkét hullámhossz rezonánsan erősíthető, azonban a  $cQE$  csökkent színcentrumtól függetlenül. A kedvezőbb spektrális tulajdonságok ellenére az NV erősítése nagyobb volt. A töltéseloszlások feltérképezésével kiderült, hogy az optimális esetekben az emissziót mindig a kompozit kötő  $1\cdot\lambda/2 - 1\cdot\lambda/2$  sugárzó módus erősítette, egy a rés körül kialakult intenzív felületi töltéssel társulva, ami a komponensek közötti kölcsönhatás erősségét mutatta. A feltételes optimalizálással megállapítottuk, hogy a kvantumhatásfok szférikus és szimmetrikus rendszerekkel maximalizálható, a méret növelésével.

A kisebb fém-térfogató és az nanohéjon kelthető hibrid módusok hangolhatóságát és a dimerek között megjelenő nanorés és individuális módusok hibridizációjának előnyeit ötvöztük gyémántba ágyazott kvarc-fém mag-héj dimerek geometriájának vizsgálatokor. Az optimalizálást elvégeztük a nanorúd dimerekkel teljesen analóg feltételek mellett. A két rendszer összehasonlításával megmutattuk, hogy a két dimer rendszerrel azonos nagyságrendekbe eső  $P_x$  faktor és hasonló  $cQE$  tartomány érhető el. Az, hogy a nanorúd vagy mag-héj geometria előnyösebb az erősített színcentrumtól és a rendszer geometriájának szimmetriájától is függött. A feltételes optimalizálások eredményei alapján megállapítottuk, hogy analóg kvantumhatásfok mellett mutatott  $P_x$  faktorban és az elérhető maximális kvantumhatásfokban döntően a mag-héj geometria bizonyul jobbnak és hogy a kvantumhatásfok maximalizálásához tömör szférikus arany, vagy elongált üreges ezüst geometria és minél nagyobb méret preferált.

Az optimalizálást elvégeztük módosított geometriai és konfigurációs feltételek mellett, így a megvilágító fény rögzített irányát is figyelembevéve a módosított célfüggvénnyel ( $D_x$  faktor), a kísérletek minél jobban történő közelítése céljából. Az arany nanorezonátorok tanulmányozásából nyert eredményekkel megmutattam, hogy a gerjesztés nem erősíthető ezekkel a rendszerekkel hatékonyan, és hogy nem szükséges bonyolult geometria a maximális fluoreszcencia eléréséhez. Szimmetrikus rendszerekben a tömör és szférikus dimer biztosította a legnagyobb értékeket. Aszimmetrikus rendszereknél is a tömör struktúra volt előnyös, azonban a mag-héj komponensek térfogatója közötti nagy eltérés bizonyult optimálisnak. Az aszimmetria mindig elősegítette a nagyobb erősítést a  $cQE$  csökkenésének árán.

Megmutattuk, hogy a nagyságrendekkel nagyobb erősítés érhető el ezüst rendszerekkel a megváltoztatott célfüggvény esetében is.

Az optimalizálással és a részletes analízissel beláttuk, hogy kevés módusú üreges és elongált geometriák alkalmazhatóak az NV és SiV színcentrumok  $D_x$  faktorának maximalizálására azért, hogy (az Ag-NV rendszer emisszióját kivéve) a célhullámhosszak mindig rezonánsan erősítettek. Az aszimmetria megengedése előnyös volt az elérhető  $D_x$  faktor értékében, azonban ez a  $cQE$  csökkenésével járt.

Megmutattam, hogy az optimális rendszerekben az emissziót mindig a legalacsonyabb rendű kötő dipólus-dipólus módus erősíti fémtől függetlenül. Ehhez az erősen aszimmetrikus geometriáknál (arany és Ag-NV rendszer) egy a kisebb részecske által a nagyobb indukált töltésakkumuláció társult. Az SiV erősítésére optimalizált mag-héj nanorezonátorokban az aszimmetria megengedése csupán egy kismértékű korrekciót eredményez.

Numerikus számításaink szerint a vizsgált individuális arany nanorúd és mag-héj monomer vagy dimerek közül az NV színcentrum fluoreszcenciája aszimmetrikus nanorúd dimerekkel maximalizálható, a homogén közeghez viszonyítva 514-szeres erősítés is elérhető, amihez 7,7%-os hatásfok társul. A veszteségek csökkenthetők és mag-héj dimerekkel 46%-os hatásfok is elérhető 21,2-szeres teljes fluoreszcencia erősítés mellett. Az SiV színcentrum jobban erősíthető,  $4,75 \cdot 10^4$ -es  $P_x$  faktor is elérhető aszimmetrikus arany nanorúd dimerekkel 21,8%-os hatásfokkal, ami mag-héj dimerekkel 66,7%-ig növelhető 296-szoros erősítéssel.

Nagyságrendekkel nagyobb erősítések érhetőek el ezüst nanorezonátorokkal. Az NV színcentrum fluoreszcenciája mag-héj dimerekkel maximalizálható, a vizsgált paraméter tartományban  $3,26 \cdot 10^8$ -szoros erősítés is elérhető 38,6%-os hatásfok mellett, ami ugyanezzel a struktúrával úgy növelhető 83,9%-ra, hogy az erősítés  $7,52 \cdot 10^5$  marad. Az SiV színcentrum maximális erősítése is mag-héj dimerrel érhető el, homogén közeghez viszonyítva  $1,22 \cdot 10^8$ -szoros, 70,1%-os hatásfokkal. A legnagyobb kvantumhatásfok is ezzel a geometriával érhető el, 92,5% a  $2,33 \cdot 10^7$ -szoros erősítés mellett.

## Summary

My PhD topic was the study of plasmonic enhancement of light emission. To investigate this, I used numerical methods to study the change in spontaneous, non-cooperative emission of diamond color centers. The fluorescence enhancement was achieved by coupling the color centers to individual plasmonic nanoresonator monomers and dimers. The Group for Nanoplasmonics research group in Szeged had extensive know-how in the modeling of propagating and localized surface plasmons. Using this knowledge, I improved the models based on the finite element method to determine the optical response of an emitter coupled to a nanoresonator of arbitrary geometry and configuration. The method proved to be suitable for the spectral determination of the Purcell factor, quantum efficiency, excitation and emission enhancements, near and far field of the nanophotonic system, and also for the identification of plasmonic modes induced on the nanoresonators by mapping the charge distributions. The application of the finite element method allowed realistic simulations. The numerical method used allowed the investigation of arbitrary geometries at arbitrary frequencies and illumination configurations. Several factors could be taken into account, such as material dispersion, radiative and non-radiative loss, intrinsic quantum efficiency and surface roughness from a few nanometres to several hundred nanometres. The numerical environment was adapted to be coupled with the GLOBAL optimization algorithm of the Department of Computational Optimization. The complete implementation allowed to optimize selected properties of nanophotonic systems by applying the appropriate objective function.

The investigation in the frequency domain and the separation of the model into excitation and emission wavelengths allowed the use of composite objective functions. The  $P_x$  factor obtained by multiplying the excitation and emission enhancements was used to qualify the total fluorescence enhancement. By specifying the  $P_x$  factor as an objective function, we could maximize the fluorescence by simultaneously enhancing the excitation and emission processes under the condition of minimum quantum efficiency in the parameter space of multiple variables. By optimizing individual gold and silver nanorod monomers surrounded by diamond for single or simultaneously for both processes, we have demonstrated the strength and robustness of the numerical method. We have shown that with optimized geometry and emitter configuration, the fluorescence of NV and SiV color centers can be significantly enhanced if the material limitations of the metal used allow it. Using conditional optimization, we show that there is an inverse proportionality between the quantum efficiency and the  $P_x$  factor of the investigated systems.

By optimizing only to the excitation wavelength of 532 nm, it is shown that the fluorescence of the color centers cannot be enhanced with gold nanorods embedded in diamond. By the spectral analysis of the optimized system, it has been shown that an intense Purcell factor maximum appears above 532 nm confirming strong decay rate enhancement. Its low tunability and efficiency can be attributed to a material limitation, namely the generation of a non-radiative pseudo-mode due to the spectral proximity of the electron interband transitions, associated with a local charge separation near the dipole at the nanoresonator surface. By changing the target wavelength to the emission – 650 nm and 738 nm – significant enhancement has been achieved with gold nanorods due to the decrease in ohmic losses. It has been shown that due to its inherently lower losses and more distant electron interband transitions, the diamond-coated silver nanorod is suitable for more efficient enhancement of both excitation and NV and SiV emission. Through a more detailed analysis, it has been shown that optimal enhancement of NV and SiV can be achieved by tuning the lowest order dipolar modes (transverse mode to 532 nm and longitudinal mode to 650 and 738 nm) with the geometry to the target wavelength.

The utility of simultaneous enhancement has been demonstrated by showing that the  $P_x$  factor was larger in the simultaneously optimized systems than in the configurations optimized to single processes. By determining the enhancement spectra, it has been shown that on diamond-coated silver nanorods with the appropriate geometry, multiple modes can be excited that appear near the excitation and emission wavelength of the color centers. For both gold (due to material limitations) and silver, it was true that the enhancement of emission was more dominant, because the geometry of the system optimized for the two wavelengths was always similar to that of the system optimized for emission, and the overlap of plasmonic modes with the emission wavelength was better than with the excitation wavelength. By plotting the charge distributions, it has been concluded that in the highest enhancement configurations, emission is enhanced by lower order dipolar longitudinal modes and the excitation by multipolar resonances whose order were color center dependent.

Optimal configuration of spherical and spheroidal silica-metal core-shell nanoresonators coated with diamond were capable to enhance the fluorescence when placed next to NV and SiV color centers. These systems allowed a higher quantum efficiency compared to solid nanorods, but their  $P_x$  factor was lower.

The geometry of diamond-silver core-shell nanoresonators has also been optimized to maximize the fluorescence of the SiV color center implanted in the core. Using conditional optimization, we show that the studied spherical, spheroidal and rod-shaped systems are all tunable in the 20-50% corrected quantum efficiency interval, and that there is a linear inverse proportionality between the  $P_x$  factor and  $cQE$  over this range.

It has been shown that with spherical geometry there is only one plasmonic mode, since in the centralized case only the bonding dipolar plasmon resonance can be excited. We have shown that spheroidal and rod-shaped nanoresonators allow orders of magnitude higher amplification at the same  $cQE$  than that achievable with spherical geometry. By detailed analysis of the systems, it has been found that the higher fluorescence enhancement is due to the modes of higher energy that can be excited by elongating the geometry which excitation and emission can be simultaneously enhanced. By examining the charge distributions, it can be found that the highest fluorescence is obtained by enhancing the excitation with the transverse bonding dipolar mode and the emission with the longitudinal bonding dipolar mode. It is shown that the use of a rod-shaped geometry has an advantage over the spheroidal one, since a higher  $P_x$  factor can be obtained with them for the same  $cQE$  due to more pronounced antenna properties. The spectral behaviour of the optimal spheroidal and rod-shaped nanoresonators is very similar and the fluorescence enhancement can be obtained by excitation of the same modes. In addition, decentralization of the emitter has only a small advantage in terms of higher  $P_x$  factor. Larger fluorescence can be obtained when the geometry is reduced, thus the average distance of the emitter to the metal surface is smaller. It was found that the dominant modes of the systems optimized by different criteria are unchanged. The higher  $P_x$  factor was achieved with a nearly constant aspect ratio and generalized aspect ratios, while gradually reducing the shell thickness. Fluorescence enhancement of NV and SiV color centers was also maximized by optimizing the geometry of nanoresonator dimers formed by two adjacent metal nanorods. The  $P_x$  factor was orders of magnitude higher than that of the monomers due to the strong radiative component acquired and the high E-field strength in the nanogap due to plasmon hybridization. The optimization was performed to maximize fluorescence in both symmetric and asymmetric arrangements. Through a more detailed analysis, it was found that it is not possible to significantly enhance the excitation of NV or SiV color center with gold nanorod dimer due to non-radiative losses around 532 nm. It has been shown that both the fluorescence enhancement and quantum efficiency can be increased with asymmetric arrangement.

Consistent with what has been observed for monomers, switching from gold to silver can significantly increase the  $P_x$  factor by orders of magnitude under analogous optimization conditions and  $cQE$  range. Through a detailed analysis, it has been shown that the advantage of silver nanorod dimers embedded in diamond is from the more and narrower modes in the same spectral range. Their number was determined by the geometry. By avoiding material constraints, simultaneous enhancement of excitation and emission is possible by tuning different modes to the proximity of target wavelengths. Allowing asymmetry also resulted in an increase in the  $P_x$  factor. By analyzing their spectra, it has been shown that the advantage of asymmetry is from the better tunability of the modes. With asymmetric geometry both wavelengths can be resonantly enhanced regardless of the color center, however the  $cQE$  is reduced. Despite the more favorable spectral properties, the enhancement of NV was higher. By mapping the charge distributions, it was found that in the optimal cases the emission was always enhanced by the  $1 \cdot \lambda/2 - 1 \cdot \lambda/2$  radiative bonding composite mode, associated with an intense surface dipole charge around the gap, indicating the strong interaction between the components. Using conditional optimization, we found that the quantum efficiency can be maximized by increasing the size and with spherical geometry and symmetric systems.

Better tunability, smaller metal volume and hybrid modes that can be created on individual nanoshell monomers, and the advantages of hybridization of individual modes between dimers, were combined with silica-metal core-shell dimers embedded in diamond. The optimization was performed under conditions fully analogous to those of the nanorod dimers.



By comparing the two system types, it has been showed that a  $P_x$  factor of the same order of magnitude and a similar  $cQE$  range can be achieved. Whether the nanorod or core-shell geometry is preferable also depended on the color center type and the symmetry of the geometry. Based on the results of the conditional optimizations, it was found that the core-shell geometry is preferable regarding the  $P_x$  factor at analogous quantum efficiencies and the maximum quantum efficiency achievable as well. To maximize the  $cQE$  solid spherical-, and elongated hollow geometry is preferred for gold and silver respectively silver geometry while larger size is advantageous in both cases.

The optimization was performed under modified geometric and configurational conditions, including the fixed direction of the illuminating light via a modified objective function ( $D_x$  factor), to approximate the experiments as closely as possible. With the results obtained from the detailed study of gold nanoresonators, it has been shown that excitation cannot be enhanced efficiently with these systems. No complicated geometry is required to achieve maximum fluorescence: in symmetric systems, the solid and spherical dimer provided the highest values. In asymmetric systems, the solid structure was also preferred, but the large discrepancy between the volume of the core-shell components was found to be optimal. Asymmetry always promoted higher  $P_x$  factor at the cost of a decrease in  $cQE$ .

We show that orders of magnitude higher gain can be achieved with silver systems even for the altered objective function. By optimization and detailed analysis, it has been shown that hollow and elongated geometries can be used to maximize the  $D_x$  factor of NV and SiV color centers by always resonantly enhancing the target wavelengths (except for the emission of the Ag-NV system). Allowing asymmetry was beneficial in the achievable  $D_x$  factor, however, it was associated with a decrease in  $cQE$ .

It has been shown that in optimal systems, the emission is always enhanced by the lowest order bonding dipole-dipole mode regardless of metal used. This was accompanied by a charge accumulation induced by the smaller particle on the larger one in strongly asymmetric geometries (gold and Ag-NV systems). In core-shell nanoresonators optimized for SiV enhancement, allowing of asymmetry results in only a slight correction.

The numerical calculations show that among the investigated individual gold nanorod and core-shell monomers or dimers, the NV color center fluorescence can be maximized with asymmetric nanorod dimers, with 514-fold enhancement compared to the homogeneous medium, accompanied by a corrected quantum efficiency of 7.7%. Losses can be reduced and an efficiency of 46% can be achieved with core-shell dimers with a 21.2-fold total fluorescence enhancement. The SiV color center can be better enhanced, a  $P_x$  factor of  $4.75 \cdot 10^4$  can be achieved with asymmetric gold nanorod dimers with a  $cQE$  of 21.8%, which can be increased to 66.7% via core-shell dimers with 296-fold total fluorescence enhancement.

Orders of magnitude higher fluorescence can be achieved with silver nanoresonators. In the parameter range studied, the fluorescence of the NV color center can be maximized with core-shell dimers, with a  $3.26 \cdot 10^8$ -fold enhancement along 38.6% corrected quantum efficiency, which can be increased to 83.9% with the same structure while maintaining a  $P_x$  factor of  $7.52 \cdot 10^5$ . The maximum gain of the SiV color center can also be achieved with a core-shell dimer, with a  $1.22 \cdot 10^8$ -fold enhancement compared to a homogeneous medium, along 70.1%  $cQE$ . The highest corrected quantum efficiency of 92.5% with a  $P_x$  factor of  $2.33 \cdot 10^7$  is also achieved via core-shell dimer geometry.

## **Köszönetnyilvánítás**

Ezúton szeretném megköszönni mindenkinek, aki bátorított arra, ami ennek a doktori dolgozatnak a megszületéséhez vezethetett. Témavezetőmnek a témáért, hogy elindított, támogatott és végig egyengette utamat az alapszaktól kezdve egészen a PhD képzésig és a dolgozat megírásáig. A rengeteg időt, amit idejéből rám szánt, tanácsait és javaslatait. A

Fizika Doktori Iskolának a képzési és adminisztrációs, valamint az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéknek az infrastrukturális háttérét. Szeretném megköszönni a közvetlen családomnak, hogy kitartottak mellettem, eltértek és vigyáztak rám ez idő alatt.

Nagymamámnak, hogy mindig gondol rám és segít tanácsaival. Nagyszüleimnek és Kálmánnak, akik késedelmem miatt már nem élhették meg a disszertáció befejezését.

Barátaimnak és ismerősimnek, akik szava – ha tudtuk nélkül is – segítségemre volt.

## 8. Irodalomjegyzék

- [1] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, p. 4370, 1972.
- [2] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 1991.
- [3] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli and D. J. Norris, "Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 3, p. 326, 2015.
- [4] M. Giloan and S. Astilean, "Negative index optical chiral metamaterial based on asymmetric hexagonal arrays of metallic triangular nanoprisms," *Optics Communications*, vol. 315, p. 122, 2014.
- [5] R. Zhao, T. Koschny and C. M. Soukoulis, "Chiral metamaterials: retrieval of the effective parameters with and without substrate," *Opt. Express*, vol. 18, no. 14, p. 14553, 2010.
- [6] R.-L. Chern, X.-X. Liu and C.-C. Chang, "Particle plasmons of metal nanospheres: Application of multiple scattering approach," *Phys. Rev. E*, vol. 76, p. 016609, 2007.
- [7] S. L. Westcott, J. B. Jackson, C. Radloff and N. J. Halas, "Relative contributions to the plasmon line shape of metal nanoshells," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 155431, 2002.
- [8] E. S. Kooij, H. Wormeester, E. A. M. Brouwer, E. van Vroonhoven, A. van Silfhout and B. Poelsema, "Optical Characterization of Thin Colloidal Gold Films by Spectroscopic Ellipsometry," *Langmuir*, vol. 18, no. 11, pp. 4401-4413, 2002.
- [9] P. Ginzburg, A. V. Krasavin, G. A. Wurtz and A. V. Zayats, "Nonperturbative Hydrodynamic Model for Multiple Harmonics," *ACS Photon.*, vol. 2, no. 1, pp. 8-13, 2015.
- [10] G. Toscano, J. Straubel, A. Kwiatkowski, C. Rockstuhl, F. Evers, H. Xu, N. A. Mortensen and M. Wubs, "Resonance shifts and spill-out effects in self-consistent hydrodynamic nanoplasmonics," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7132, 2015.
- [11] H. M. Baghrmian, F. D. Sala and C. Ciraci, "Laplacian-Level Quantum Hydrodynamic Theory for Plasmonics," *Phys. Rev. X*, vol. 11, p. 011049, 2021.
- [12] M. Scalora, M. A. Vincenti, D. de Ceglia, V. Roppo, M. Centini, M. Akozbek and M. J. Bloemer, "Second- and third-harmonic generation in metal-based structures," *Phys. Rev. A*, vol. 82, p. 043828, 2010.
- [13] T. V. Shahbazyan and M. I. Stockman, Plasmonics: Theory and Applications, New York: Springer Dordrecht, 2013.
- [14] L. Novotny és B. Hecht, Principles of Nano-Optics (2nd edition), Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2012.
- [15] C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, New York: John Wiley & Sons, 1998.

- [16] I. A. Larkin, M. I. Stockman, M. Achermann and V. I. Klimov, "Dipolar emitters at nanoscale proximity of metal surfaces: giant enhancement of relaxation in microscopic theory," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 121403, 2004.
- [17] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (3rd edition), New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [18] A. Szenes, D. Vass, B. Bánhelyi and M. Csete, "Active Individual Nanoresonators Optimized for Lasing and Spasing Operation," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 5, p. 1322, 2021.
- [19] N. Arnold, K. Piglmayer, A. V. Kildishev and T. A. Klar, "Spasers with retardation and gain saturation: electrodynamic description of fields and optical cross-sections," *Opt. Mater. Express*, vol. 5, no. 11, pp. 2546-2577, 2015.
- [20] S. I. Azzam, A. V. Kildishev, R.-M. Ma, C.-Z. Ning, R. Oulton, V. M. Shalaev, M. I. Stockman, J.-L. Xu and X. hang, "Ten years of spasers and plasmonic nanolasers," *Light. Sci. Appl.*, vol. 9, p. 90, 2020.
- [21] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi and K. Miyano, "Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 4625, 2003.
- [22] K. Tanabe, "Plasmonic energy nanofocusing for high-efficiency laser fusion ignition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, p. 08RG01, 2016.
- [23] L. Novotny, "Effective wavelength scaling for optical antennas," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 266802, 2007.
- [24] A. Brioude, X. C. Jiang and M. P. Pileni, "Optical Properties of Gold Nanorods: DDA Simulations Supported by Experiments," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 27, p. 13138–13142, 2005.
- [25] B. Yan, Y. Yang and Y. Wang, "Comment on "Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant", " *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 34, p. 9159, 2003.
- [26] E. Prodan and P. Nordlander, "Structural Tunability of the Plasmon Resonances in Metallic Nanoshells," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 543-547, 2003.
- [27] E. Prodan, P. Nordlander and N. J. Halas, "Electronic Structure and Optical Properties of Gold Nanoshells," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 10, pp. 1411-1415, 2003.
- [28] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas and P. Nordlander, "A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures," *Science*, vol. 302, no. 5644, pp. 419-422, 2003.
- [29] E. Prodan and P. Nordlander, "Plasmon hybridization in spherical nanoparticles," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 11, pp. 5444-5454, 2004.
- [30] L. V. Brown, H. Sobhani, J. B. Lassiter, P. Nordlander and N. J. Halas, "Heterodimers: Plasmonic Properties of Mismatched Nanoparticle Pairs," *ACS Nano*, vol. 4, no. 2, pp. 819-832, 2010.
- [31] R. Bardhan, N. K. Grady, T. Ali and N. J. Hala, "Metallic Nanoshells with Semiconductor Cores: Optical Characteristics Modified by Core Medium Properties," *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 6169-6179, 2010.

- [32] F. Tam, A. L. Chen, J. Kundu, H. Wang and N. J. Halas, "Mesoscopic nanoshells: Geometry-dependent plasmon resonances beyond the quasistatic limit," *J. Chem. Phys.*, vol. 127, p. 204703, 2007.
- [33] M. Csete, A. Szenes, D. Vass, B. Bánhelyi and P. Dombi, "Few-cycle localized plasmon oscillations," *Sci. Rep.*, vol. 10, p. 12986, 2020.
- [34] F. Tam, C. Moran and N. J. Halas, "Geometrical Parameters Controlling Sensitivity of Nanoshell Plasmon Resonances to Changes in Dielectric Environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 45, pp. 17290-17294, 2004.
- [35] E. Prodan and P. Nordlander, "Electronic structure and polarizability of metallic nanoshells," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 352, no. 3, pp. 140-146, 2002.
- [36] H. Wang, D. W. Brandl, F. Le, P. Nordlander and N. J. Halas, "Nanorice: A Hybrid Plasmonic Nanostructure," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 827-832, 2006.
- [37] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, M. Li and M. I. Stockman, "Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers," *2004*, vol. 5, p. 4, 899-903.
- [38] J. Qiu, M. Xie, Z. Lyu, K. D. Gilroy, H. Liu and Y. Xia, "General Approach to the Synthesis of Heterodimers of Metal Nanoparticles through Site-Selected Protection and Growth," *Nano Lett.*, vol. 19, no. 9, pp. 6703-6708, 2019.
- [39] F. Alkan and C. M. Aikens, "Understanding the Effect of Symmetry Breaking on Plasmon Coupling from TDDFT," *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 22, pp. 12198-12206, 2021.
- [40] P. K. Jain, W. Huang and M. A. El-Sayed, "On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 7, pp. 2080-2088, 2007.
- [41] S. Sheikholeslami, Y.-w. Jun, P. i. Jain and A. P. Alivisatos, "Coupling of Optical Resonances in a Compositionally Asymmetric Plasmonic Nanoparticle Dimer," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 7, pp. 2655-2660, 2010.
- [42] Y. Huang, Q. Zhou, M. Hou, L. Ma and Z. Zhang, "Nanogap effects on near- and far-field plasmonic behaviors of metallic nanoparticle dimers," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 29298, no. 17, p. 29293, 2015.
- [43] S. Palomba, M. Danckwerts and L. Novotny, "Nonlinear plasmonics with gold nanoparticle antennas," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, vol. 11, p. 114030, 2009.
- [44] C. P. Byers, H. Zhang, D. F. Swearer, M. Yorulmaz, B. S. Hoener, D. Huang, A. Hoggard, W.-S. Chang, P. Mulvaney, E. Ringe, N. J. Halas, P. Nordlander, S. Link and C. F. Landes, "From tunable core-shell nanoparticles to plasmonic drawbridges: Active control of nanoparticle optical properties," *Sci. Adv.*, vol. 1, no. 11, p. e1500988, 2015.
- [45] G. Lu, J. Liu, T. Zhang, H. Shen, P. Perriat, M. Martini, O. Tillement, Y. Gu, Y. He, Y. Wang and Q. Gong, "Enhancing molecule fluorescence with asymmetrical plasmonic antennas," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 6545-6551, 2013.

- [46] M. P. Busson, B. Rolly, B. Stout, N. Bonod and S. Bidault, "Accelerated single photon emission from dye molecule-driven nanoantennas assembled on DNA," *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 962, 2012.
- [47] H. Harutyunyan, G. Volpe, R. Quidant and L. Novotny, "Enhancing the Nonlinear Optical Response Using Multifrequency Gold-Nanowire Antennas," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 217403, 2012.
- [48] M. Abb, Y. Wang, P. Albella, C. H. de Groot, J. Aizpurua and O. L. Muskens, "Interference, Coupling, and Nonlinear Control of High-Order Modes in Single Asymmetric Nanoantennas," *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 6462-6470, 2012.
- [49] L. S. Slaughter, Y. Wu, B. A. Willingham, P. Nordlander and S. Link, "Effects of Symmetry Breaking and Conductive Contact on the Plasmon Coupling in Gold Nanorod Dimers," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4657-4666, 2010.
- [50] T. B. Hoang, G. M. Akselrod and M. H. Mikkelsen, "Ultrafast room-temperature single photon emission from quantum dots coupled to plasmonic nanocavities," *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 270-275, 2016.
- [51] R. Faggiani, J. Yang and P. Lalanne, "Quenching, Plasmonic, and Radiative Decays in Nanogap Emitting Devices," *ACS Photon.*, vol. 2, pp. 1739-1744, 2015.
- [52] N. Kongsuwan, A. Demetriadou, R. Chkkraddy, F. Benz, V. A. Turek, U. F. Keyser, J. J. Baumberg and O. Hess, "Suppressed Quenching and Strong-Coupling of Purcell-Enhanced Single-Molecule Emission in Plasmonic Nanocavities," *ACS Photon.*, vol. 5, pp. 186-191, 2018.
- [53] D. W. Brandl, C. Oubre and P. Nordlander, "Plasmon hybridization in nanoshell dimers," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, p. 024701, 2005.
- [54] J.-W. Liaw, J.-H. Chen, C.-S. Chen and M.-K. Kuo, "Purcell effect of nanoshell dimer on single molecule's fluorescence," *Opt. Express*, vol. 17, no. 16, pp. 13532-13540, 2009.
- [55] O. L. Muskens, V. Giannini, A. Sanchez-Gil and G. Rivas, "Strong Enhancement of the Radiative Decay Rate of Emitters by Single Plasmonic Antennas," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 9, pp. 2871-2875, 2007.
- [56] B. M. Reinhard, S. Sheikholeslami, A. Mastroianni, A. P. Alivisatos and J. Liphardt, "Use of plasmon coupling to reveal the dynamics of DNA bending and cleavage by single ecorv restriction enzymes," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 104, no. 8, p. 2667-2672, 2007.
- [57] B. M. Reinhard, M. Siu, H. Arawal, A. P. Alivisatos and J. Liphardt, "Calibration of dynamic molecular rulers based on plasmon coupling between gold nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 2246-2252, 2005.
- [58] P. Holzmeister, E. Pibiri, J. J. Schmied, T. Sen, G. P. Acuna and P. Tinnefeld, "Quantum yield and excitation rate of single molecules close to metallic nanostructures," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 5356, 2014.
- [59] W.-T. Yip, D. Hu, J. Yu, D. A. Vanden Bout and P. F. Barbara, "Classifying the Photophysical Dynamics of Single- and Multiple-Chromophoric Molecules by Single Molecule Spectroscopy," *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, no. 39, pp. 7564-7575, 1998.

- [60] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho and Y. Gogotsi, "The properties and applications of nanodiamonds," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 11-23, 2012.
- [61] R. Kolesov, B. Grotz, G. Balasubramanian, R. J. Stöhr, A. A. Nicolet, P. R. Hemmer, F. Jelezko and J. Wrachtrup, "Wave-particle duality of single surface plasmon polaritons," *Nat. Phys.*, vol. 5, pp. 470-474, 2009.
- [62] J. Yang, G. W. Lin, Y. P. Niu and S. Q. Gong, "Quantum entangling gates using the strong coupling between two optical emitters and nanowire surface plasmons," *Opt. Express*, vol. 21, no. 13, pp. 15618-15626, 2013.
- [63] D. E. Chang, A. S. Sorensen, P. R. Hemmer and M. D. Lukin, "Strong coupling of single emitters to surface plasmons," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 035420, 2007.
- [64] K. J. Savage, M. M. Hawkeye, R. Esteban, A. G. Borisov, J. Aizpurua and J. J. Baumberg, "Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics," *Nature*, vol. 491, pp. 574-577, 2012.
- [65] T. D. Merson, S. Castelletto, I. Aharonovich, A. Turbic, T. J. Kilpatrick and A. M. Turnley, "Nanodiamonds with silicon vacancy defects for nontoxic photostable fluorescent labeling of neural precursor cells," *Opt. Letters*, vol. 38, no. 20, pp. 4170-4173, 2013.
- [66] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko and J. Wrachtrup, "Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions," *Nature*, vol. 455, pp. 648-651, 2008.
- [67] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth and M. D. Lukin, "High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution," *Nat. Phys.*, vol. 4, pp. 810-816, 2008.
- [68] I. Aharonovich and E. Neu, "Diamond Nanophotonics," *Adv. Optical Mater.*, vol. 2, no. 10, pp. 911-928, 2014.
- [69] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel and H. Zbinden, "Quantum cryptography," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 74, p. 145, 2002.
- [70] H. J. Kimble, "The quantum internet," *Nature*, vol. 453, pp. 1023-1030, 2008.
- [71] T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe and J. L. O'Brien, "Quantum computers," *Nature*, vol. 464, pp. 45-53, 2010.
- [72] E. Knill, R. Laflamme and G. J. Milburn, "A scheme for efficient quantum computation with linear optics," *Nature*, vol. 409, pp. 46-52, 2001.
- [73] T. A. Kennedy, J. S. Colton, J. E. Butler, R. C. Linares and P. J. Doering, "Long coherence times at 300 K for nitrogen-vacancy center spins in diamond grown by chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 4190, 2003.
- [74] F. Jelezko and J. Wrachtrup, "Single defect centres in diamond: A review," *Phys. Status Solidi A*, vol. 203, no. 13, pp. 3207-3225, 2006.
- [75] R. Brouri, A. Beveratos and J.-P. Poizat, "Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond," *Opt. Lett.*, vol. 25, no. 17, pp. 1294-1296, 2000.

- [76] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup and L. C. L. Hollenberg, "The nitrogen-vacancy colour centre in diamond," *Phys. Rep.*, vol. 528, no. 1, pp. 1-45, 2013.
- [77] S. Kumar, A. Huck and U. L. Andersen, "Efficient Coupling of a Single Diamond Color Center to Propagating Plasmonic Gap Modes," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 3, pp. 1221-1225, 2013.
- [78] V. Paget, J. A. Sergent, R. Grall, S. Altmeyer-Morel, H. A. Girard, T. Petit, C. Gesset, M. Mermoux, P. Bergonzo, J. C. Arnault and S. Chevillard, "Carboxylated nanodiamonds are neither cytotoxic nor genotoxic on liver, kidney, intestine and lung human cell lines," *Nanotoxicology*, vol. 8, pp. 46-56, 2014.
- [79] I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, C. Su, A. D. Greentree and S. Prawer, "Diamond-based single-photon emitters," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 74, p. 076501, 2011.
- [80] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat and P. Grangier, "Single Photon Quantum Cryptography," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 187901, 2002.
- [81] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda and H. Weinfurter, "Stable Solid-State Source of Single Photons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 290, 2000.
- [82] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber and J. Wrachtrup, "Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 076401, 2004.
- [83] R. Hanson, V. V. Dobrovitski, A. E. Feiguin, O. Gywat and D. D. Awschalom, "Coherent Dynamics of a Single Spin Interacting with an Adjustable Spin Bath," *Science*, vol. 320, no. 5874, pp. 352-355, 2008.
- [84] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber and J. Wrachtrup, "Observation of Coherent Oscillation of a Single Nuclear Spin and Realization of a Two-Qubit Conditional Quantum Gate," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 130501, 2004.
- [85] I. P. Radko, M. Boll, N. M. Israelsen, N. Raatz, J. Meijer, F. Jelezko, U. L. Andersen and A. Huck, "Determining the internal quantum efficiency of shallow-implanted nitrogen-vacancy defects in bulk diamond," *Opt. Express*, vol. 24, no. 24, pp. 27715-27725, 2016.
- [86] C. Hepp, T. Müller, V. Waselowski, J. N. Becker, B. Pingault, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, A. Gali, J. R. Maze, M. Atatüre and C. Becher, "Electronic Structure of the Silicon Vacancy Color Center in Diamond," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 036405, 2014.
- [87] J. N. Becker and C. Becher, "Coherence Properties and Quantum Control of Silicon Vacancy Color Centers in Diamond," *Phys. Status Solidi A*, vol. 214, no. 11, p. 1700586, 2017.
- [88] E. Neu, M. Agio and C. Becher, "Photophysics of single silicon vacancy centers in diamond: implications for single photon emission," *Opt. Express*, vol. 20, no. 18, pp. 19956-19971, 2012.
- [89] I. I. Vlasov, A. A. Shiryaev, T. Rendler, S. Steinert, A.-Y. Lee, D. Antonov, M. Vörös, F. Jelezko, A. V. Fisenko, L. F. Semjonova, J. Biskupek, U. Kaiser, O. I. Lebedev, I. Sildos, P. R. Hemmer, V. I. Konov, A. Gali and J. Wrachtrup, "Molecular-sized fluorescent nanodiamonds," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 54-58, 2013.
- [90] C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter and B. Burchard, "Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 39, p. 37, 2006.



- [91] I. Aharonovich, D. Englund and M. Toth, "Solid-state single-photon emitters," *Nature Photon.*, vol. 10, pp. 631-641, 2016.
- [92] X. Meng, S. Liu, J. I. Dadap and R. M. Osgood, "Plasmonic enhancement of a silicon-vacancy center in a nanodiamond crystal," *Phys. Rev. Materials*, vol. 1, p. 015202, 2017.
- [93] M. Barth, S. Schietinger, T. Schröder, T. Achiele and O. Benson, "Controlled coupling of NV defect centers to plasmonic and photonic nanostructures," *J. Lumin.*, vol. 130, no. 9, pp. 1628-1634, 2010.
- [94] A. Huck and U. L. Andersen, "Coupling single emitters to quantum plasmonic circuits," *Nanophotonics*, vol. 5, no. 3, pp. 483-495, 2016.
- [95] J. Wolters, G. Kewes, A. W. Schnell, N. Nüsse, M. Schoengen, B. Löchel, T. Hanke, R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer, T. Achiele and O. Benson, "Coupling of single nitrogen-vacancy defect centers in diamond nanocrystals to optical antennas and photonic crystal cavities," *Phys. Status. Solidi. B*, vol. 249, no. 5, pp. 918-924, 2012.
- [96] R. Chikkaraddy, V. A. Turek, N. Kongsuwan, F. Benz, C. Carnegie, T. van de Goor, B. de Nijs, A. Demetriadou, O. Hess, U. F. Keyser and J. J. Baumberg, "Mapping Nanoscale Hotspots with Single-Molecule Emitters Assembled into Plasmonic Nanocavities Using DNA Origami," *Nano Lett.*, vol. 18, no. 1, pp. 405-411, 2018.
- [97] G. D. Fuchs, V. V. Dobrovitski, D. M. Toyli, F. J. Heremans, C. D. Weis, T. Schenkel and D. D. Awschalom, "Excited-state spin coherence of a single nitrogen–vacancy centre in diamond," *Nature Phys.*, vol. 6, p. 668–672, 2010.
- [98] E. M. Purcell, "Spontaneous emission probabilities at radio frequencies," *Phys. Rev.*, vol. 69, p. 681, 1964.
- [99] P. Goy, J. M. Raimond, M. Gross and S. Haroche, "Observation of Cavity-Enhanced Single-Atom Spontaneous Emission," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, p. 1903, 1983.
- [100] A. F. Koenderink, "On the use of Purcell factors for plasmon antennas," *Optics Letters*, vol. 35, no. 24, pp. 4208-4210, 2010.
- [101] P. T. Kristensen and S. Hughes, "Modes and Mode Volumes of Leaky Optical Cavities and Plasmonic Nanoresonators," *ACS Photonics*, vol. 1, no. 1, pp. 2-10, 2014.
- [102] C. Sauvan, J. Hugonin, I. S. Maksymov and P. Lalanne, "Theory of the Spontaneous Optical Emission of Nanosize Photonic and Plasmon Resonators," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 237401, 2013.
- [103] M. Bauch and J. Dostalek, "Collective localized surface plasmons for high performance fluorescence biosensing," *Opt Express*, vol. 21, no. 17, pp. 20470-20483, 2013.
- [104] T. Ming, H. Chen, R. Jiang, Q. Li and J. Wang, "Plasmon-Controlled Fluorescence: Beyond the Intensity Enhancement," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 191-202, 2012.
- [105] P. Anger, P. Bharadwaj and L. Novotny, "Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 113002, 2006.

- [106] E. Dulkeith, A. C. Morteani, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, S. A. Levi, F. C. J. M. van Veggel, D. M. Reinhoudt, M. Möllner and D. I. Gittins, "Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles: Radiative and Nonradiative Effects," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 203002, 2002.
- [107] S. Kuhn, U. Hakanson, L. Rogobete and V. Sandoghar, "Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 017402, 2006.
- [108] R. R. Chance, A. Prock and R. Silbey, "Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface," *J. Chem. Phys.*, vol. 60, p. 2744, 1974.
- [109] L. Minati, C. L. Cheng, Y. C. Lin, J. Hees, G. Lewes-Malandrakis, C. E. Nebel, F. Benetti, C. Migliaresi and G. Speranza, "Synthesis of novel nanodiamonds–gold core shell nanoparticles," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 53, pp. 23-28, 2015.
- [110] S. Derom, R. Vincent, A. Bouhelier and G. Colas des Francs, "Resonance quality, radiative/ohmic losses and modal volume of Mie plasmons," *EPL*, vol. 98, p. 47008, 2012.
- [111] C. A. Balanis, *Advanced engineering electromagnetics*, New York: Wiley, 2012.
- [112] T. H. Taminiau, F. D. Stefani and N. F. van Hulst, "Single emitters coupled to plasmonic nano-antennas: angular emission and collection efficiency," *New J. Phys.*, vol. 10, p. 105005, 2008.
- [113] A. G. Curto, T. H. Taminiau, G. Volpe, M. P. Kreuzer, R. Quidant and N. F. van Hulst, "Multipolar radiation of quantum emitters with nanowire optical antennas," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1750, 2013.
- [114] J. Meijer, S. Pezzagna, T. Vogel, B. Burchard, H. H. Bukow, I. W. Rangelow, Y. Sarov, H. Wiggers, I. Plümel, F. Jelezko, J. Wrachtrup, F. Schmidt-Kaler, W. Schnitzer and K. Singer, "Towards the implanting of ions and positioning of nanoparticles with nm spatial resolution," *Appl. Phys. A*, vol. 91, pp. 567-571, 2008.
- [115] J. Zhao, Y. Cheng, H. Shen, Y. Y. Hui, T. Wen, H.-C. Chang, Q. Gong and G. Lu, "Light Emission from Plasmonic Nanostructures Enhanced with Fluorescent Nanodiamonds," *Sci. Rep.*, vol. 8, p. 3605, 2018.
- [116] J. T. Choy, B. J. M. Hausman, T. M. Babinec, I. Bulu, M. Khan, P. Maletinsky, A. Yacoby and M. Loncar, "Enhanced single-photon emission from a diamond–silver aperture," *Nat. Photon.*, vol. 5, pp. 738-743, 2011.
- [117] S. Gurunathan, J.-W. Han, J. H. Park and J.-H. Kim, "A green chemistry approach for synthesizing biocompatible gold nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, p. 248, 2014.
- [118] S. Gurunathan, K. Kalishwaralal, R. Vaidyanathan, V. Deepak, S. R. K. P, J. Muniyandi, N. Hariharan and S. H. Eom, "Biosynthesis, purification and characterization of silver nanoparticles using *Escherichia coli*," *Colloid. Surface. B*, vol. 74, no. 1, pp. 328-335, 2009.
- [119] M. Faraday, "X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light," *Phil. Trans. R. Soc.*, vol. 147, pp. 145-181, 1857.
- [120] J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 11, p. 55, 1951.

- [121] N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy, "Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 18, pp. 1389-1393, 2001.
- [122] A. Gole and C. J. Murphy, "Seed-mediated synthesis of gold nanorods: Role of the size and nature of the seed," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 19, pp. 3633-3640, 2004.
- [123] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi and T. Li, "Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 29, p. 13857–13870, 2005.
- [124] Y.-N. Wang, W.-T. Wei, C.-W. Yang and M. H. Huang, "Seed-Mediated Growth of Ultralong Gold Nanorods and Nanowires with a Wide Range of Length Tunability," *Langmuir*, vol. 29, no. 33, p. 10491–10497, 2013.
- [125] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott and N. J. Halas, "Nanoengineering of optical resonances," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 288, no. 2-4, pp. 243-247, 1998.
- [126] M. K. Corbierre, J. Beerens and B. Lennox, "Gold Nanoparticles Generated by Electron Beam Lithography of Gold(I)-Thiolate Thin Films," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 23, pp. 5774-5779, 2005.
- [127] E. J. Smythe, E. Cubukcu and F. Capasso, "Optical properties of surface plasmon resonances of coupled metallic nanorods," *Opt. Express*, vol. 15, no. 12, pp. 7439-7447, 2007.
- [128] J. Grand, S. Kostcheev, J.-L. Bijeon, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, A. Remyantseva, G. Léron del and P. Royer, "Optimization of SERS-active substrates for near-field Raman spectroscopy," *Synthetic Met.*, vol. 139, no. 3, pp. 621-624, 2003.
- [129] E. Cubucku, E. A. Kort, K. B. Crozier and F. Capasso, "Plasmonic laser antenna," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 093120, 2006.
- [130] W. Huang, W. Qian and M. A. El-Sayed, "Optically detected coherent picosecond lattice oscillations in two dimensional arrays of gold nanocrystals of different sizes and shapes induced by femtosecond laser pulses," *Proc. SPIE 5927, Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties III*, p. 592701, 26 August 2005.
- [131] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Knall, G. W. Bryant and F. J. García de Abajo, "Optical Properties of Gold Nanorings," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 057401, 2003.
- [132] B. Nikoobakht, Z. L. Wang and M. A. El-Sayed, "Self-Assembly of Gold Nanorods," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 36, pp. 8635-8640, 2000.
- [133] Z.-C. Xu, C.-M. Shen, C.-W. Xiao, T.-Z. Yang, S.-T. Chen, H.-L. Li and H.-J. Gao, "Fabrication of gold nanorod self-assemblies from rod and," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 432, pp. 222-225, 2006.
- [134] N. R. Jana, L. A. Gearheart, S. O. Obare, C. J. Johnson, K. J. Edler, S. Mann and C. J. Murphy, "Liquid crystalline assemblies of ordered gold nanorods," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, pp. 2909-2912, 2002.
- [135] A. Huck, S. Kumar, A. Shakoov and U. L. Andersen, "Controlled Coupling of a Single Nitrogen-Vacancy Center to a Silver Nanowire," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 096801, 2011.

- [136] S. I. Bogdanov, M. Y. Shalaginov, A. S. Lagutchev, C.-C. Chiang, D. Shah, A. S. Baburin, I. A. Ryzhikov, I. A. Rodionov, A. V. Kildishev, A. Boltasseva and V. M. Shalaev, "Ultrabright Room-Temperature Sub-Nanosecond Emission from Single Nitrogen-Vacancy Centers Coupled to Nanopatch Antennas," *Nano Lett.*, vol. 18, no. 8, pp. 4837-4844, 2018.
- [137] S. K. H. Andersen, S. Kumar and S. I. Bozhevolnyi, "Ultrabright Linearly Polarized Photon Generation from a Nitrogen Vacancy Center in a Nanocube Dimer Antenna," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 6, p. 3889–3895, 2017.
- [138] S. Schietinger, M. Barth, T. Aichele and O. Benson, "Plasmon-Enhanced Single Photon Emission from a Nanoassembled Metal–Diamond Hybrid Structure at Room Temperature," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1694-1698, 2009.
- [139] I. Bulu, T. Babinec, B. Hausmann, J. T. Choy and M. Loncar, "Plasmonic resonators for enhanced diamond NV- center single photon sources," *Opt. Express*, vol. 19, no. 6, pp. 5268-5276, 2011.
- [140] T. Pham, J. B. Jackson, N. J. Halas and T. R. Lee, "Preparation and Characterization of Gold Nanoshells Coated with Self-Assembled Monolayers," *Langmuir*, vol. 18, no. 12, pp. 4915-4920, 2002.
- [141] W. Shi, Y. Sahoo, M. T. Swihart and P. N. Prasad, "Gold Nanoshells on Polystyrene Cores for Control of Surface Plasmon Resonance," *Langmuir*, vol. 21, no. 4, pp. 1610-1617, 2005.
- [142] J. Gong, N. Steinsultz and M. Ouyang, "Nanodiamond-based nanostructures for coupling nitrogen-vacancy centres to metal nanoparticles and semiconductor quantum dots," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 11820, 2016.
- [143] S. Li, L. Francaviglia, D. D. Kohler, Z. R. Jones, E. T. Zhao, D. F. Ogletree, A. Weber-Bargioni, N. A. Melosh and R. J. Hamers, "Ag–Diamond Core–Shell Nanostructures Incorporated with Silicon-Vacancy Centers," *ACS Mater. Au*, vol. 2, no. 2, pp. 85-93, 2022.
- [144] P. V. Kamat, "Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 7, pp. 2834-2860, 2007.
- [145] Q. Zhang, E. Uchaker, S. Candelaria and G. Cao, "Nanomaterials for energy conversion and storage," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 3127-3171, 2013.
- [146] J.-M. Jin, *The Finite Element Method in Electromagnetics*, New Jersey: John Wiley and Sons, 2014.
- [147] „COMSOL Multiphysics,” [Online]. Available: <https://www.comsol.com>.
- [148] A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park and M. D. Lukin, "Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots," *Nature*, vol. 450, pp. 402-406, 2007.
- [149] J. Zuloaga, E. Prodan and P. Nordlander, "Quantum Plasmonics: Optical Properties and Tunability of Metallic Nanorods," *ACS Nano*, vol. 4, no. 9, pp. 5269-5276, 2010.
- [150] Y. Xu, R. K. Lee and A. Yariv, "Finite-difference time-domain analysis of spontaneous emission in a microdisk cavity," *Phys. Rev. A*, vol. 61, no. 3, p. 33808, 2000.

- [151] Y. Xu, R. K. Lee and A. Yariv, "Quantum analysis and the classical analysis of spontaneous emission in a microcavity," *Phys. Rev. A*, vol. 61, no. 3, p. 033807, 2000.
- [152] T. Csendes, B. Garay and B. Bánhelyi, "A verified optimization technique to locate chaotic regions of Hénon systems," *J. Global. Optim.*, vol. 35, p. 145, 2006.
- [153] T. Csendes, L. Pál, J. O. H. Sedin and J. R. Banga, "The GLOBAL optimization method revisited," *Optim. Lett.*, vol. 2, pp. 445-454, 2008.
- [154] M. Csete, A. Szenes, L. Z. Szabó, B. Bánhelyi, T. Csendes and G. Szabó, "Enhancing fluorescence of diamond vacancy centers near gold nanorods via geometry optimization," in *Comsol Conference*, München, Germany, 12-16 oct. 2016 (talk).
- [155] M. Csete, L. Z. Szabó, A. Szenes, B. Bánhelyi, T. Csendes and G. Szabó, "Optimizing fluorescence of diamond color centers encapsulated into core-shell nano-resonators," in *Comsol Conference*, Boston, Massachusetts, USA, 05-07 oct. 2016 (talk).
- [156] A. Szenes, B. Bánhelyi, L. Z. Szabó, G. Szabó, T. Csendes and M. Csete, "Enhancing diamond color center fluorescence via optimized plasmonic nanorod configuration," *Plasmonics*, vol. 12, pp. 1263-1280, 2017.
- [157] M. Csete, A. Szenes, L. Z. Szabó, B. Bánhelyi, T. Csendes and G. Szabó, "Plasmonic nanoresonators to enhance diamond color center emission," in *NanoWorld Conference*, Newton, Massachusetts, USA, 2017 (talk, proceeding).
- [158] M. Csete, A. Szenes, L. Z. Szabó, B. Bánhelyi, T. Csendes and G. Szabó, "Fluorescence enhancement of SiV color centers via metal nano-shells and rods," in *Quantum Nanoplasmonics*, Benasque, Spain, 2017 (poster).
- [159] A. Delga, J. Feist, J. Bravo-Abad and F. J. Garcia-Vidal, "Quantum Emitters Near a Metal Nanoparticle: Strong Coupling and Quenching," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 253601, 2014.
- [160] M. Csete, A. Szenes, D. Vass, B. Bánhelyi, T. Csendes and G. Szabó, "Enhanced fluorescence of nitrogen vacancy diamond color center via monomer and dimer core-shell nanoresonators," in *OSA Advanced Photonics congress*, Zurich, Switzerland, 2018 (talk, proceeding paper).
- [161] M. Csete, A. Szenes, D. Vass, B. Bánhelyi and T. Csendes, "SiV Diamond Color Center Fluorescence Improvement via Silica-Silver Core-Shell Nanoresonator," in *IEEE Rapid conference*, Miramar Beach, FL, USA, 2018 (talk, proceeding paper).
- [162] M. Csete, A. Szenes, D. Vass, B. Bánhelyi, T. Csendes and G. Szabó, "Improved fluorescence of silicon vacancy diamond color centers via monomer and dimer core-shell nanoresonators," in *NFO15 conference*, Troyes, France, 2018 (talk).
- [163] A. Szenes, B. Bánhelyi, L. Z. Szabó, G. Szabó, T. Csendes and M. Csete, "Enhancing diamond fluorescence via optimized single and dimer nanorod configurations," in *PIERS conference*, St. Petersburg, Russia, 2017 (talk).
- [164] A. Szenes, B. Bánhelyi, T. Csendes, G. Szabó and M. Csete, "Enhancing diamond fluorescence via optimized nanorod dimer configurations," *Plasmonics*, vol. 13, pp. 1977-1985, 2018.

- [165] A. Szenes, D. Vass, B. Bánhelyi, G. Szabó and M. Csete, "Enhancing color center fluorescence via optimized configurations of diamond - gold and silver core-shell type nanoresonators," *in preparation*.
- [166] A. Szenes, D. Vass, B. Bánhelyi, T. Csentes and M. Csete, "High efficiency diamond color center fluorescence enhancement via dimers of ellipsoidal core-shell plasmonic nanoresonators," in *SPP9 conference*, Copenhagen, Denmark, 2019 (poster).
- [167] M. Csete, A. Szenes, D. Vass, B. Bánhelyi, T. Csentes and G. Szabó, "Diamond color centers fluorescence enhancement via plasmonic nanoresonator dimers," in *Nanolight conference*, Benasque, Spain, 2018 (poster).

## 9. Mellékletek

1. táblázat Egy és két hullámhosszra optimalizált individuális arany és ezüst nanorodak optikai válasza.

	gerjesztés			emisszió			
Au	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
532 nm	3.01E+03	0.03	9.60E-01	1.11E+03	0.03	3.32E-01	3.18E-01
650 nm	4.02E+02	0.02	9.85E-02	1.00E+03	0.9	9.42E+00	9.28E-01
738 nm	1.05E+03	0.01	1.35E-01	2.05E+03	2.1	4.41E+01	5.97E+00
532-650 nm	1.00E+02	0.6	6.00E-01	1.35E+02	6.6	8.92E+00	5.35E+00
532-738 nm	1.85E+03	0.06	1.04E+00	9.49E+02	11.8	1.13E+02	1.17E+02
Ag	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
532 nm	1.08E+03	6.06	6.52E+01	4.65E+01	3.5	1.61E+00	1.05E+02
650 nm	1.73E+03	1.12	1.94E+01	9.26E+03	4.7	4.38E+02	8.49E+03
738 nm	2.32E+03	0.36	8.35E+00	2.77E+04	5.6	1.55E+03	1.29E+04
532-650 nm	1.01E+03	7.20	7.24E+01	9.15E+02	38.7	3.54E+02	2.56E+04
532-738 nm	1.00E+03	3.07	3.11E+01	1.35E+03	52.5	7.12E+02	2.21E+04

2. táblázat Két hullámhosszra optimalizált individuális gyémánt-ezüst mag-héj SiV rendszerek optikai válasza szférikus centralizált (CSCS), szferoidális centralizált (CECS) és decentralizált (DECS) valamint rúd-alakú geometriában centralizált (CRCS) és decentralizált (DRCS) emitter konfigurációban, különböző cQE kritériumok mellett.

	gerjesztés			emisszió			
szférikus	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
CSCS50	1.50E+00	7.32E+01	1.10E+00	9.71E+02	4.97E+01	4.82E+02	5.29E+02
CSCS40	1.60E+00	6.37E+01	1.02E+00	1.66E+03	3.98E+01	6.60E+02	6.71E+02
CSCS30	1.79E+00	5.38E+01	9.64E-01	2.71E+03	3.09E+01	8.36E+02	8.06E+02
CSCS20	2.34E+00	3.87E+01	9.03E-01	5.40E+03	2.00E+01	1.08E+03	9.78E+02
szferoid	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
DECS50	1.19E+04	3.30E+00	3.92E+02	3.13E+03	5.06E+01	1.58E+03	6.20E+05
CECS50	1.16E+04	3.42E+00	3.96E+02	3.03E+03	5.12E+01	1.55E+03	6.15E+05
CECS40	1.84E+04	2.21E+00	4.06E+02	5.86E+03	4.01E+01	2.35E+03	9.54E+05
CECS30	2.87E+04	1.43E+00	4.11E+02	1.07E+04	3.00E+01	3.21E+03	1.32E+06
CECS20	4.57E+04	9.04E-01	4.13E+02	1.90E+04	2.13E+01	4.05E+03	1.67E+06
rúd-alak	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
DRCS50	1.32E+04	2.94E+00	3.88E+02	4.27E+03	5.03E+01	2.15E+03	8.34E+05
CRCS50	1.34E+04	2.90E+00	3.88E+02	4.27E+03	5.00E+01	2.14E+03	8.29E+05
CRCS40	2.01E+04	1.96E+00	3.93E+02	7.77E+03	3.99E+01	3.10E+03	1.22E+06
CRCS30	3.11E+04	1.28E+00	3.97E+02	1.40E+04	3.01E+01	4.22E+03	1.67E+06
CRCS20	4.48E+04	8.91E-01	3.99E+02	2.21E+04	2.31E+01	5.10E+03	2.03E+06

3. táblázat Két hullámhosszra optimalizált arany nanorúd dimer gyémánt színcentrum rendszerek optikai válasza szimmetrikus és aszimmetrikus geometriában, különböző cQE kritériumok mellett.

	gerjesztés			emisszió			
Au NV szim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
cQE1	2.06E+04	2.20E-03	4.54E-01	3.93E+04	1.2	4.73E+02	2.14E+02
cQE10	2.34E+04	1.59E-06	3.72E-02	5.17E+04	10.0	5.17E+03	1.92E+02
cQE20	4.52E+03	1.24E-03	5.58E-02	1.01E+04	20.0	2.02E+03	1.12E+02
cQE30	3.68E+02	2.49E-02	9.15E-02	1.00E+03	30.3	3.03E+02	2.77E+01
Au NV aszim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
cQE7	2.10E+04	9.17E-04	1.93E-01	3.47E+04	7.8	2.70E+03	5.21E+02
cQE10	8.00E+03	1.17E-03	9.38E-02	2.16E+04	11.1	2.40E+03	2.25E+02
cQE20	9.22E+02	1.53E-02	1.41E-01	2.68E+03	20.1	5.40E+02	7.63E+01
cQE30	4.60E+02	1.65E-02	7.61E-02	1.19E+03	30.2	3.59E+02	2.73E+01
Au SiV szim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
cQE16	2.05E+04	5.49E-03	1.13E+00	3.12E+04	16.1	5.03E+03	5.66E+03
cQE30	2.02E+04	3.06E-03	6.19E-01	2.41E+04	30.0	7.23E+03	4.48E+03
cQE40	9.22E+03	7.77E-03	7.17E-01	9.76E+03	40.0	3.91E+03	2.80E+03
cQE50	2.81E+03	3.60E-02	1.01E+00	2.79E+03	50.0	1.39E+03	1.41E+03
cQE60	7.58E+02	1.05E-01	7.92E-01	6.27E+02	60.1	3.77E+02	2.99E+02
Au SiV aszim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
cQE22	1.89E+04	3.16E-02	5.99E+00	3.62E+04	21.9	7.93E+03	4.75E+04
cQE30	1.99E+04	2.17E-02	4.32E+00	1.88E+04	30.9	5.82E+03	2.51E+04
cQE40	2.02E+04	1.53E-02	3.10E+00	1.61E+04	40.1	6.46E+03	2.00E+04
cQE50	4.64E+03	4.89E-02	2.27E+00	2.86E+03	50.2	1.43E+03	3.25E+03
cQE60	7.51E+02	1.05E-01	7.85E-01	6.29E+02	60.0	3.78E+02	2.96E+02

4. táblázat Két hullámhosszra optimalizált ezüst nanorúd dimer gyémánt színcentrum rendszerek optikai válasza szimmetrikus és aszimmetrikus geometriában, különböző cQE kritériumok mellett.

	gerjesztés			emisszió			
Ag NV szim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE69	4.64E+04	22.1	1.03E+04	1.13E+04	69.1	7.79E+03	7.99E+07
QE72	2.62E+04	20.7	5.42E+03	1.56E+04	72.0	1.12E+04	6.07E+07
QE80	3.72E+03	2.8	1.04E+02	7.46E+03	80.1	5.98E+03	6.23E+05
QE82	8.05E+02	6.8	5.44E+01	1.97E+03	82.0	1.61E+03	8.77E+04
Ag NV aszim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE46	4.07E+04	21.7	8.82E+03	6.23E+04	46.5	2.89E+04	2.55E+08
QE62	1.96E+04	36.0	7.05E+03	4.83E+04	62.1	3.00E+04	2.11E+08
QE70	4.11E+04	11.8	4.84E+03	2.66E+04	70.0	1.86E+04	9.00E+07
QE76	1.17E+02	21.6	2.53E+01	1.04E+02	76.2	7.95E+01	2.01E+03
Ag SiV szim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE58	1.13E+04	28.9	3.26E+03	5.13E+04	57.8	2.96E+04	9.67E+07
QE70	1.14E+04	26.2	2.98E+03	3.66E+04	70.1	2.57E+04	7.65E+07
QE80	1.21E+04	20.6	2.50E+03	2.25E+04	80.1	1.80E+04	4.50E+07
QE90	6.14E+03	7.1	4.38E+02	9.37E+03	90.0	8.43E+03	3.70E+06
QE92	5.75E+02	7.6	4.39E+01	8.92E+02	92.0	8.21E+02	3.60E+04



Ag SiV aszim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE54	1.13E+04	28.4	3.20E+03	5.44E+04	54.2	2.95E+04	9.44E+07
QE70	1.06E+04	26.6	2.82E+03	3.58E+04	70.1	2.51E+04	7.08E+07
EQ80	1.14E+04	23.3	2.67E+03	2.24E+04	80.6	1.81E+04	4.82E+07
QE90	3.21E+04	9.4	3.02E+03	1.06E+04	90.9	9.63E+03	2.91E+07
QE92	4.88E+03	13.6	6.63E+02	1.92E+03	92.0	1.77E+03	1.17E+06

5. táblázat Két hullámhosszra ( $P_x$  faktor) optimalizált arany mag-héj dimer gyémánt szincentrum rendszerek optikai válasza szimmetrikus és aszimmetrikus geometriában, különböző cQE kritériumok mellett

	gerjesztés			emisszió			
Au NV szim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE11	2.26E+04	2.71E-04	6.12E-02	4.69E+04	11.4	5.35E+03	3.27E+02
QE15	1.99E+04	2.67E-04	5.31E-02	3.90E+04	15.0	5.85E+03	3.11E+02
QE20	2.43E+04	1.37E-04	3.32E-02	4.20E+04	20.0	8.41E+03	2.79E+02
QE25	2.43E+04	1.08E-04	2.62E-02	3.96E+04	24.7	9.74E+03	2.55E+02
Au NV aszim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE11	2.26E+04	2.71E-04	6.13E-02	4.75E+04	11.2	5.33E+03	3.27E+02
QE20	8.45E+03	8.74E-04	7.38E-02	1.74E+04	20.0	3.48E+03	2.57E+02
QE30	3.82E+03	1.85E-03	7.09E-02	7.42E+03	30.0	2.23E+03	1.58E+02
QE46	1.50E+02	7.25E-02	1.08E-01	4.24E+02	46.0	1.95E+02	2.12E+01
Au SiV szim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE25	1.78E+05	2.00E-03	3.56E+00	2.55E+04	25.4	6.47E+03	2.31E+04
QE45	1.98E+04	9.86E-03	1.95E+00	1.99E+04	45.1	8.95E+03	1.75E+04
QE55	2.08E+04	1.05E-03	2.19E-01	1.32E+04	55.0	7.28E+03	1.59E+03
QE60	1.64E+03	8.81E-02	1.45E+00	1.72E+03	60.0	1.03E+03	1.49E+03
QE65	7.40E+02	1.78E-01	1.31E+00	9.25E+02	65.1	6.02E+02	7.92E+02
Au SiV aszim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE26	1.80E+05	2.00E-03	3.60E+00	2.46E+04	26.4	6.50E+03	2.34E+04
QE45	1.99E+04	9.59E-03	1.90E+00	1.92E+04	45.0	8.65E+03	1.65E+04
QE56	1.11E+03	1.23E-01	1.36E+00	1.98E+03	55.5	1.10E+03	1.49E+03
QE65	7.89E+02	1.68E-01	1.33E+00	8.33E+02	65.0	5.42E+02	7.19E+02
QE67	4.52E+02	2.74E-01	1.24E+00	3.57E+02	66.7	2.38E+02	2.96E+02

6. táblázat Két hullámhosszra ( $P_x$  faktor) optimalizált ezüst mag-héj dimer gyémánt szincentrum rendszerek optikai válasza szimmetrikus és aszimmetrikus geometriában, különböző cQE kritériumok mellett

	gerjesztés			emisszió			
Ag NV szim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE39	4.00E+04	24.0	9.61E+03	8.67E+04	39.0	3.38E+04	3.25E+08
QE52	2.56E+04	31.1	7.95E+03	4.10E+04	52.0	2.13E+04	1.70E+08
QE81	4.28E+04	35.9	1.53E+04	1.40E+04	80.5	1.11E+04	1.69E+08
QE84	1.43E+03	46.0	6.57E+02	1.37E+03	83.9	1.15E+03	7.52E+05
Ag NV aszim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE39	3.89E+04	23.9	9.28E+03	9.08E+04	38.6	3.51E+04	3.26E+08
QE51	2.79E+04	31.3	8.73E+03	4.09E+04	51.1	2.09E+04	1.83E+08
QE80	3.75E+04	36.9	1.39E+04	1.55E+04	80.2	1.24E+04	1.72E+08
QE82	4.66E+03	49.4	2.30E+03	2.75E+03	82.1	2.26E+03	5.20E+06

Ag SiV szim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE81	5.64E+03	40.3	2.27E+03	3.17E+04	81.4	2.58E+04	5.85E+07
QE84	5.63E+03	40.4	2.28E+03	2.71E+04	84.0	2.28E+04	5.19E+07
QE86	5.96E+03	38.6	2.30E+03	1.99E+04	86.0	1.72E+04	3.95E+07
QE91	2.02E+04	14.3	2.89E+03	1.07E+04	91.4	9.82E+03	2.84E+07
QE93	1.90E+04	14.2	2.70E+03	9.33E+03	92.5	8.63E+03	2.33E+07
Ag SiV aszim	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor
QE70	1.50E+04	25.3	3.80E+03	4.71E+04	70.1	3.30E+04	1.22E+08
QE76	1.96E+04	19.5	3.82E+03	3.90E+04	76.3	2.98E+04	1.14E+08
QE83	5.57E+03	39.7	2.21E+03	3.08E+04	82.5	2.54E+04	5.60E+07
QE88	1.34E+04	24.0	3.22E+03	1.77E+04	88.1	1.56E+04	5.01E+07
QE92	1.84E+04	26.1	4.81E+03	6.75E+03	92.0	6.21E+03	2.99E+07

7. táblázat Két hullámhosszra ( $D_x$  faktor) optimalizált kvarc-fém mag-héj szferoid dimer gyémánt szincentrum rendszerek optikai válasza szimmetrikus és aszimmetrikus geometriában, aranyra és ezüstre, különböző cQE kritériumok mellett.

	gerjesztés			emisszió				
Au	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc} * \delta D_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor	$D_x$ faktor
NV szim	3.26E+02	0.1	3.50E-01	9.04E+02	24.0	2.17E+02	7.71E+01	7.57E+01
NV aszim	4.33E+02	0.08	2.94E-01	1.61E+03	21.3	3.43E+02	1.17E+02	1.01E+02
SiV szim	3.45E+02	0.6	3.54E-01	8.08E+02	60.0	4.85E+02	9.73E+02	1.72E+02
SiV aszim	3.36E+02	0.4	8.05E-01	1.01E+03	37.1	3.74E+02	4.55E+02	3.01E+02
Ag	Purcell	QE (%)	$\delta R_{exc} * \delta D_{exc}$	Purcell	cQE (%)	$\delta R_{em}$	$P_x$ faktor	$D_x$ faktor
NV szim	1.52E+03	44.3	9.24E+02	3.50E+02	88.7	3.10E+02	2.10E+05	2.87E+05
NV aszim	1.47E+03	31.6	4.95E+02	8.93E+02	76.1	6.80E+02	3.17E+05	3.37E+05
SiV szim	9.25E+02	32.1	8.55E+02	4.83E+02	95.4	4.61E+02	1.37E+05	3.94E+05
SiV aszim	9.40E+02	30.6	8.34E+02	5.03E+02	95.2	4.79E+02	1.38E+05	3.99E+05