Pojačanje Ramanovog raspršenja pomoću fotonskog nanomlaza dielektričnih mikrosfera

Gašparić, Vlatko

Doctoral thesis / Disertacija

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:321474

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Vlatko Gašparić

POJAČANJE RAMANOVOG RASPRŠENJA POMOĆU FOTONSKOG NANOMLAZA DIELEKTRIČNIH MIKROSFERA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Vlatko Gašparić

POJAČANJE RAMANOVOG RASPRŠENJA POMOĆU FOTONSKOG NANOMLAZA DIELEKTRIČNIH MIKROSFERA

DOKTORSKI RAD

Mentor:
dr. sc. Mile Ivanda

Zagreb, 2022.

University of Zagreb

Faculty of Science
Department of Physics

Vlatko Gašparić

RAMAN SCATTERING ENHANCEMENT USING PHOTONIC NANOJET OF DIELECTRIC MICROSPHERES

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
dr. sc. Mile Ivanda

Zagreb, 2022

Informacije o mentoru

Mile Ivanda rođen je u 24. kolovoza 1961. godine u Prisoju. Od prosinca 1986. godine zaposlen je na Institutu Ruđer Bošković (IRB). Krajem 1994. godine dobitnik je ugledne tromjesečne poslijedoktorske stipendije Europske Unije za istraživački rad na Sveučilištu u Würzburgu. Prestižnu nagradnu stipendiju Alexander von Humbolt dobiva 1995. godine te sljedeće dvije godine nastavlja svoj istraživački rad na Sveučilištu u Würzburgu u S. R. Njemačkoj. Od 2000. do 2001. godine kontinuirano boravi na Sveučilištu u Trentu, Italija. Godine 2005. dobitnik je NATO nagradne stipendije te boravi 3 mjeseca na Institutu za primijenjenu fiziku Nello Carrara u Firenci, Italija. U lipnju 2006. godine izabran je na radno mjesto znanstvenog savjetnika na Institutu Ruđer Bošković, a od 2011. godine znanstveni je savjetnik u trajnom zvanju na istom institutu. Mile Ivanda aktivni je član Hrvatskog fizikalnog društva, Hrvatskog vakuumskog društva, Hrvatskog astronomskog društva, Kluba hrvatskih Humboldtovaca i stručne udruge MIPRO. Obnašao je dužnosti blagajnika Hrvatskog fizikalnog društva, tajnika i predsjednika Kluba hrvatskih Humboldtovaca u dva mandata. Zamjenik je predsjednika Znanstvenog vijeća fizike IRB-a od 2006. do 2016. Predsjednik je Upravnog vijeća Instituta za fiziku, Zagreb od 2016. do 2020. godine.

Voditelj je i suradnik na 22 znanstvena projekta. Vodio je tehnologijski projekt Usavršavanje i razvoj LPCVD procesa, u okviru kojeg je razvio CVD metodu za depoziciju tankih poluvodičkih i oksidnih tankih filmova. Voditelj je Laboratorija za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala IRB-a od 2011. godine koji trenutno okuplja petnaest djelatnika. Voditelj je pri izradi 11 diplomskih odnosno magistarskih radova i 11 doktorskih disertacija.

Mile Ivanda sudjeluje u radu više od 20 međunarodnih programskih odbora znanstvenih konferencija. Pozvani je predavač na tridesetak međunarodnih konferencija i institucija. Voditelj je i organizator međunarodnih konferencija i škola: 2nd Adriatic School of Nanoscience, Dubrovnik 2012.; Training School on Raman Spectroscopy u okviru COST akcije MP1302 Nanospectroscopy, Zagreb 2015; 2nd MC meeting & 1st Annual conference of the COST action MP1401, Zadar, 2016. te Humboldt College konferencije *Science and education challenges of Croatia and Europe for the next decade*, Zagreb, 2019.

Član je dvaju uredničkih odbora znanstvenih časopisa te sudjeluje kao recenzent u većem broju inozemnih časopisa. Objavio je 275 znanstvenih radova među kojima su 176 radova indeksirani u bazi podataka Web of Science te citirani 3110 puta sa H-indeksom 28. U bazi podataka Google Scholar citiranost radova je 4619 puta, a H-indeks je 34. Glavno područje znanstvenog istraživanja je struktura i vibracijska dinamika poluvodičkih i oksidnih nanostruktura te razvoj novih tehnika Ramanove spektroskopije. Godine 2015. pokreće projekt Centra izvrsnosti za nove funkcionalne materijale, CEMS. Dobitnik je i vrlo kompetitivnog projekta Hrvatske zaklade za znanost *Hibridne silicijeve nanostrukture za senzore* 2016-2019. Trenutno je voditelj projekata JamINNO+, 2021-2024., u suradnji s tvrtkom Jamnica d.d. (KK.01.2.1.02.0305) i projekta Center of Excellence for Advanced Materials and Sensing Devices, 2017-2022., (KK.01.1.1.01.0001).

Zahvale

Veliko hvala mom mentoru dr. sc. Mili Ivandi na svesrdnoj pomoći, podršci i vođenju kroz cjelokupan put doktorskog istraživanja i rada. Zahvaljujem kolegama dr. sc. Davoru Ristiću, dr. sc. Hrvoju Gebavom i dr. sc. Nikoli Baranu na pomoći i suradništvu tijekom doktorata, te svim ostalim članovima Laboratorija za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala na pomoći i potpori.

I am extremely grateful to Prof. Dr. Jürgen Popp, his group members: PD Dr. Thomas Mayerhöfer, Dr. David Zopf, apl. Prof. Dr. Michael Schmitt, Dr. Dana Cialla-May and all other colleagues from Jena, for collaboration, help and support during and after my research stay in Jena. Special thanks to D. Sc. Mikós Veres, Ph. D. István Rigó and all other colleagues from Budapest for collaboration and great hospitality during my research stay in Budapest. I am also thankful to dr. sc. Stefano Taccheo for collaboration and help during my research stay in Swansea. Hvala dr. sc. Pavi Dubčeku i svim ostalim kolegama Instituta Ruđer Bošković na pomoći i suradnji tijekom istraživanja. Hvala svim profesorima integriranog preddiplomskog i diplomskog studija fizike te doktorskog studija fizike, te svim članovima ureda za studente i ureda za poslijediplomski studij Fizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta.

Hvala mojim prijateljima i obitelji na podršci. Beskrajno hvala mojoj supruzi Ani Gašparić na ljubavi kojom me neprestano obasipa, na podršci i osloncu u svakom trenutku. Na kraju, zahvalan sam dragom Bogu na snazi da provedem ovo istraživanje i napišem ovaj rad, i na svemu u životu što mi je omogućio.

Sažetak

Ramanova spektroskopija metoda je karakterizacije i identifikacije materijala bazirana na neelastičnom Ramanovom raspršenju fotona svjetlosti na materijalu. Primjenjuje se u raznim znanstvenim i industrijskim područjima, od fizike, kemije, biologije, medicine, znanosti o materijalima, do kontrola sigurnosti, detekcije nedozvoljenih tvari i proučavanja umjetničkih dijela. Zbog neelastičnosti procesa, Ramanovo raspršenje daje vrlo slab signal, zbog čega su razvijene različite metode pojačanja.

Jedna od novih metoda pojačanja, čije su prednosti jednostavnost i niska cijena primjene, neinvazivnost, reproducibilnost i stabilnost, temelji se na fotonskom nanomlazu koji nastaje obasjavanjem mikroleće svjetlošću. Odabirom pogodnih parametara, fotonski nanomlaz može imati izrazito visok intenzitet, usku širinu, ili veliku duljinu, zbog čega se osim za Ramanovu spektroskopiju, istražuje i za primjene u nanolitografiji, super-rezoluciji, optičkim silama, pohrani podataka i sličnim poljima. Trenutno, njegova primjena u Ramanovoj spektroskopiji nedovoljno je istražena, a i sama svojstva i uvjeti za njegov nastanak nerazjašnjeni su.

Istraživanjima u sklopu ovog doktorskog rada unaprijeđena je metoda pojačanja, te su dobivena i nova saznanja o fotonskom nanomlazu općenito. Napravljen je računalni program temeljen na Generaliziranoj-Lorenz Mie teoriji, kojim je izračunat širok raspon različitih konfiguracija za fotonski nanomlaz iz dielektrične mikrosfere. Dobiven je sistematičan uvid u svojstva i ovisnost fotonskog nanomlaza o parametrima te uvid u promjene pojedinih ovisnosti u različitim uvjetima. Pokazana je kritična važnost parametra pozicije upadne zrake. Odabirom određene kombinacije parametara dobiven je izrazito intenzivan, vrlo uzak ili izrazito dug fotonski nanomlaz daleko izvan mikrosfere.

Istraživanjem područja visokog indeksa loma mikrosfere, modeliranjem je pokazano da fotonski nanomlaz može nastati izvan mikrosfere i kada je indeks loma viši od 2, što je u dosadašnjoj literaturi bilo označeno kao gornja granica.

Varijacijom eksperimentalnih parametara optimizirano je pojačanje. Pomoću vertikalnog ramanskog mapiranja određena je optimalna pozicija upadne zrake za pojačanje te je pokazana njezina važnost. Izmjerena je ovisnost pojačanja o kolekcijskom vlaknu, mikroskopskom ob-

jektivu i veličini mikrosfere. Diskutiran je mehanizam pojačanja, koji smo podijelili u dva doprinosa - od fotonskog nanomlaza, te od kolekcijskog sustava. Dobiveno je kombinirano pojačanje mikrosfere i plazmonskog pojačanaja.

Dizajniran je i testiran novi sustav za mehaničku kontrolu mikrosfere pod mikroskopskim objektivom, kojim je moguće iskoristiti pojačanje za svaku točku ramanskog mapiranja. Dobiveno je pojačanje intenziteta i rezolucije mapiranja.

Ključne riječi: Ramanovo raspršenje, fotonski nanomlaz, dielektrična mikrosfera, Generalizirana Lorenz-Mie teorija, ramansko mapiranje

Extended abstract

Raman spectroscopy is a method for characterization and identification of materials, which is widely used in a broad range of scientific and industrial fields, like materials science, physics, chemistry, biology, medicine, security control, substance control and art examination. It is based on Raman scattering of light on molecules and crystals. As opposed to its elastic counterpart - Rayleigh scattering, Raman scattering is inelastic, which means that the scattered photon has a different energy than the incident one. Because of this, Raman scattering has low probability of occurrence and the scattered Raman intensity is very low. For this reason, many methods for the enhancement of Raman scattering have been developed through the years.

One of the new methods of enhancement is based on photonic nanojet, which is a concentrated beam of light emerging from the shadow side of an illuminated microlens. This method of enhancement is characterized by a low cost and a simple principle of implementation. It is a non-invasive, reproducible and reliable way of enhancement. By careful choice of parameters, photonic nanojet can have very high intensity, very narrow width, or very long length. This makes it suitable not only for Raman scattering enhancement, but also for applications in nanolithography, super resolution, optical forces, data storage and similar fields. Although being a promising technique, the role and usage of photonic nanojet in Raman spectroscopy is currently underexplored. Moreover, the properties and conditions for emergence of the photonic nanojet generally are still not clear.

This PhD dissertation is a result of four years of research on photonic nanojet and its usage for Raman spectroscopy. It is based on four published papers [1, 2, 3, 4], one still unpublished body of work, and a patent application [5, 6]. This research has resulted not only in the improvement of the method of Raman enhancement, but also with new findings in the general field of photonic nanojet.

The research was performed from two angles, experimental and computational. The series of computer codes were written in order to model the photonic nanojet in various conditions. The codes, based on Generalized Lorenz-Mie theory, calculate the electric field intensity from scattering of a Gaussian beam on a dielectric microsphere, upon which a photonic nano-

jet emerges. A large amount of configurations was calculated which provided a systematic overview of photonic nanojet properties and its dependence on parameters. Also, the change of dependencies is detected and investigated by variation of other parameters. The parameters which are varied are the incident Gaussian beam wavelength, position and waist radius, and the microsphere radius. The microsphere refractive index was taken to correspond to SiO_2 material. The investigated properties of a photonic nanojet are its maximum intensity, position, width and length. The incident Gaussian beam position is shown to be of critical importance for photonic nanojet properties. Two types of photonic nanojet are identified: Type 1 has lower intensity, its position is further away from the microsphere and has larger dimensions, while Type 2 has higher intensity, it is positioned close to the microsphere edge, and has smaller dimensions. The size matching between the incident beam waist radius and microsphere radius is shown to improve the intensity of the photonic nanojet, but it is not the main contribution. Proper positioning of the incident beam, small waist radius and short wavelength are shown to be important for high intensity. It is also shown that all parameters are important in their absolute value, and that size parameter from Lorenz-Mie theory cannot be applied. Furthermore, parameter combinations for the photonic nanojet of extremely high intensity, very narrow width, or extremely long length with long working distance are determined. In some regimes, intensity oscillations are also detected, and they are identified as whispering-gallery modes and Mie interferences.

The occurrence of the photonic nanojet is also investigated when a high refractive index microsphere is used. The investigation followed three theoretical levels: geometrical optics, ray transfer matrix analysis, and Generalized Lorenz-Mie theory. Geometrical optics show that divergent incident light rays can be focused outside a high refractive index microsphere. Ray transfer matrix analysis show that divergent cone of a Gaussian beam produces output beam with a waist outside a high refractive index microsphere. The mathematical condition for that occurrence is derived. Finally, the Generalized Lorenz-Mie theory calculations show that a photonic nanojet can emerge outside the microsphere even when the refractive index of a microsphere is higher than two, which was up to now considered a limit in literature. The calculations also show the difference in focusing of the incident beam based on the refractive index of the microsphere, which is confirmed by the vertical Raman mapping.

The Raman enhancement is optimized by variation of experimental parameters. Optimal position of the incident laser beam is determined by vertical Raman mapping, and explained with ray transfer matrix analysis. Laser beam profiles under the microscope objective are determined by a knife-edge method. Antenna effect of the microsphere for the enhancement is detected. The dependence of the enhancement on the collection fiber diameter, microscope objective and microsphere size is determined. Two microsphere materials were used: SiO_2 and barium ti-

tanate glass. The dependence on microsphere radius shows different behaviors depending on the objective used. The calculations of a photonic nanojet intensity are compared with experimental values of the Raman enhancement, which suggest that the photonic nanojet is not the only contribution to the enhancement. The enhancement strongly lowers by increasing the numerical aperture of the objective. The highest enhancement of the silicon substrate, of 19.29× is achieved in configuration of barium titanate glass microsphere of radius of 4.5 μm and 10× NA 0.25 microscope objective. The mechanism of the enhancement is discussed, which is separated into two contributions. The first contribution comes from the photonic nanojet, and the second contribution comes from the collection system. The model of the effective numerical aperture of the microsphere-objective system is presented, and compared with the experimental results.

The usage of the microsphere for the enhancement was further improved by designing the new system for mechanical control of the microsphere. The system is called two-stemmed microsphere and allows positioning of the microsphere under the laser beam of the microscope objective independently of the substrate position. This way, Raman mapping can be performed in which each point is enhanced. The system is tested on a silicon substrate with domains separated by visible borders. Raman mappings are compared with atomic force microscope measurements. With two-stemmed microsphere, the intensity enhancement is 4× and the estimated resolution enhancement is 3×.

Combined enhancement of SERS (surface-enhanced Raman scattering) and microsphere is achieved. The SERS substrates which were used were non-uniform and uniform silver nanoislands. The used analytes were 4-mercaptophenylboronic acid or 4-mercaptobenzoic acid. The non-uniform substrates combined with the microsphere show higher but less reproducible enhancement than the uniform substrates with the microspheres.

Keywords: Raman scattering, photonic nanojet, dielectric microsphere, Generalized Lorenz-Mie theory, Raman mapping

Sadržaj

Informacije o mentoru

Zahvale

Sažetak

Extended abstract **i**

1 Uvod **1**
1.1 Svjetlost i materija . . . 1
1.2 Dva glavna pojma . . . 2
1.3 O disertaciji . . . 3

2 Teorije raspršenja i optike **5**
2.1 Ramanovo raspršenje . . . 5
2.1.1 Klasični model Ramanovog raspršenja . . . 6
2.1.2 Ramanov spektar . . . 8
2.1.3 Otkriće Ramanovog raspršenja . . . 10
2.2 Geometrijska optika . . . 12
2.2.1 Tanka leća . . . 12
2.2.2 Kuglična leća . . . 13
2.3 Gausijanska zraka . . . 14
2.3.1 Izvod gausijanske zrake . . . 15
2.3.2 Propagacija gausijanske zrake . . . 16
2.4 Matrična analiza prijenosa zraka . . . 17
2.4.1 Svjetlosne zrake i RTMA . . . 18
2.4.2 Gausijanska zraka i RTMA . . . 20
2.5 Lorenz-Miejevo raspršenje . . . 21
2.5.1 Vektorski harmonici . . . 22
2.5.2 Električno i magnetsko polje . . . 23
2.6 Generalizirana Lorenz-Mie teorija (GLMT) . . . 25
2.6.1 Bromwichevi skalarni potencijali . . . 26
2.6.2 Električno i magnetsko polje u GLMT . . . 29
2.6.3 Koeficijenti raspršenja, mikrosfere i oblika zrake . . . 32

3 Fotonski nanomlaz **34**
3.1 Otkriće fotonskog nanomlaza . . . 34
3.2 Opis fotonskog nanomlaza . . . 35
3.2.1 Uvjet na veličinu i materijal mikroleće . . . 36
3.2.2 Intenzitet fotonskog nanomlaza . . . 39
3.2.3 Dimenzije fotonskog nanomlaza . . . 40
3.2.4 Eksperimentalna mjerenja fotonskog nanomlaza . . . 42
3.3 Ovisnost fotonskog nanomlaza o parametrima . . . 43
3.3.1 Upadni ravni val . . . 43
3.3.2 Upadna gausijanska ili fokusirana zraka . . . 46

4 Pojačanje Ramanovog raspršenja fotonskim nanomlazom **52**
4.1 Dosadašnja postignuća i svojstva pojačanja . . . 52
4.2 Utjecaj parametara na pojačanje . . . 55
4.3 Mehanizam i uzrok pojačanja . . . 59
4.4 Slobodne i pričvršćene mikrosfere . . . 62
4.4.1 Spoj s pretražnom optičkom mikroskopijom . . . 62
4.5 Kombinirano pojačanje . . . 64

5 Materijali i metode **66**
5.1 Profiliranje laserske zrake . . . 66
5.1.1 Računalni program za pretvorbu profila . . . 70
5.2 Priprava uzoraka . . . 71
5.2.1 Pojedinačne mikrosfere na siliciju . . . 71
5.2.2 Izrada TSMS . . . 72
5.2.3 SERS podloge . . . 75
5.3 Ramanova spektroskopija . . . 76
5.3.1 Ramanova mikroskopija . . . 77
5.3.2 Postav za optimizaciju pozicije upadne zrake . . . 80
5.3.3 Postav za optimizaciju pojačanja . . . 81
5.3.4 Postav za TSMS mjerenja . . . 83
5.3.5 Postav za kombinirano pojačanje . . . 84
5.4 Mikroskopija atomske sile . . . 85
5.4.1 AFM mjerenja silicija s domenama . . . 87
5.5 Pretražna elektronska mikroskopija . . . 88
5.6 GLMT izračuni . . . 89
5.6.1 Sistematizacija parametara i svojstava . . . 89
5.6.2 Normiranje intenziteta . . . 94
5.6.3 Računalni program za GLMT izračune . . . 95

6 Rezultati i diskusija **101**
6.1 Izračuni sveobuhvatne varijacije parametara . . . 101
6.1.1 Tipična konfiguracija . . . 101
6.1.2 Ovisnost o polumjeru mikrosfere R . . . 104

6.1.3 Ovisnost o pojasu upadne zrake w_0 . . . 108
6.1.4 Ovisnost o valnoj duljini λ . . . 114
6.1.5 Primjeri fotonskog nanomlaza . . . 117
6.1.6 Parametar veličine α . . . 120
6.1.7 Važnost parametra z_0 . . . 121
6.1.8 Utjecaj parametara na fotonski nanomlaz . . . 124
6.1.9 Značaj primjerâ fotonskog nanomlaza . . . 126
6.1.10 Oscilacije intenziteta i rezonancije . . . 128
6.2 Fotonski nanomlaz u mikrosferama visokog indeksa loma . . . 130
6.2.1 Visoki indeks loma i geometrijska optika . . . 131
6.2.2 Visoki indeks loma i RTMA . . . 132
6.2.3 Visoki indeks loma i GLMT . . . 139
6.2.4 Pred- i nad-fokusiranje u primjeni . . . 143
6.3 Optimizacija upada zrake za pojačanje . . . 146
6.3.1 Rezultati mjerenja širine zrake . . . 146
6.3.2 Optimizacija pozicije ramanskim mapiranjem . . . 148
6.3.3 RTMA analiza pozicije upadne zrake . . . 152
6.4 Optimizacija pojačanja varijacijom parametara . . . 155
6.4.1 Ovisnost pojačanja o polumjeru mikrosfere . . . 156
6.4.2 Ovisnost pojačanja o NA . . . 158
6.4.3 Ovisnost pojačanja o kolekcijskom vlaknu . . . 159
6.4.4 Usporedba s GLMT izračunima . . . 161
6.4.5 Doprinos kolekcije raspršenja pojačanju . . . 162
6.5 Two-stemmed microsphere (TSMS) . . . 166
6.5.1 TSMS, uzorak i dubinski profili . . . 166
6.5.2 Mjerenja glavne lokacije uzorka . . . 169
6.5.3 Mjerenje detalja lokacije . . . 171
6.5.4 GLMT model eksperimentalne konfiguracije . . . 175
6.5.5 Značaj TSMS-a i primjena u ramanskom mapiranju . . . 177
6.6 Dva doprinosa pojačanju . . . 178
6.7 Mjerenja kombiniranog pojačanja . . . 181

7 Zaključak **184**

Popis literature **187**

Dodatak A Popis kratica **194**

Životopis **195**

Popis slika

2.1 Shematski prikaz infracrvene apsorpcije te Rayleighovog i Ramanovog raspršenja. Infracrvena svjetlost se apsorbira u vibracijsko stanje molekule i emitira kao svjetlost iste frekvencije. Raspršenje je drugačiji fizikalni proces, koji uključuje virtualna stanja. U slučaju Rayleighovog raspršenja, raspršena svjetlost ostaje iste frekvencije ν_0 kao i upadna. Ramanovo raspršenje je neelastično, stoga raspršena svjetlost ima nižu $\nu_0 - \nu_m$ ili višu $\nu_0 + \nu_m$ frekvenciju od upadne. Razlika u frekvenciji ν_m odgovara vibracijskom stanju molekule. U slučaju niže frekvencije, radi se o Stokesovom raspršenju, dok raspršenje više frekvencije nazivamo anti-Stokesovo raspršenje. 8

2.2 Shematski prikaz ramanskog spektra. Na y-osi nalazi se intenzitet signala, dok je na x-osi prikazana valna duljina i valni broj prikupljenog signala. Na sredini grafa, na 0 cm^{-1} relativnih valnih brojeva nalazi se laserska vrpca dobivena iz Rayleighovog raspršenja na uzorku. U praksi se ta vrpca filtrira kako ne bi oštetila detektor. Na pozitivnim relativnim valnim brojevima nalaze se linije Stokesovog raspršenja, a na negativnom dijelu linije anti-Stokesovog raspršenja. Intenzitet Stokesovog raspršenja je veći zbog većeg broja molekula u osnovnom stanju u odnosu na pobuđeno stanje. Preuzeto s web stranice https://www.raman.de/. 9

2.3 Jedan od prvih ramanskih spektara koji je Raman objavio 1928. (1) označava spektar upadne svjetlosti živine lampe, a (2) je spektar raspršene svjetlosti na tekućem uzorku toluena. Vrpce označene slovima a, b i c proizlaze iz neelastičnog raspršenja, odnosno radi se o ramanskim vrpcama. Preuzeto iz [31]. . . . 11

2.4 Skica debele leće s pripadajućim svojstvima. Radijus prednje strane označen je s R_1, radijus stražnje strane s R_2, d_l je debljina leće, a n_l indeks loma leće. . . . 13

2.5 (a) Shematski prikaz gausijanske zrake koja putuje duž osi z. Radijus zrake označavamo s w, a pojasni radijus s w_0. Kružnim lukovima radijusa R označene su valne fronte. Širina zrake se asimptotski približava polupravcu koji zatvara kut θ s osi z. (b) Amplituda $|u|$ i radijus w gausijanske zrake na određenoj vrijednosti z. 14

2.6 Shematski prikaz (a) translacije svjetlosne zrake, (b) refrakcije svjetlosne zrake na sferičnoj granici između medija indeksa loma n i n'. 17

3.1 (a) Fokusiranje kaustika kroz dielektrični valjak indeksa loma 1.807. Preuzeto iz [51]. (b) i (c) Računalni prikazi pojava nalik fotonskom nanomlazu prije utemeljenja pojma 2004. godine: (b) Distribucija intenziteta ravnog vala raspršenog na dielektričnoj sferi polumjera 49.1 μm i indeksa loma 1.5. Preuzeto iz [52]. (c) Raspršenje ravnog vala na polistirenskoj mikrosferi polumjera 1.7 μm za korištenje pri laserskom čišćenju. Preuzeto iz [53]. 35
3.2 Prijelazak iz režima Rayleighovog raspršenja u Lorenz-Miejevo raspršenje. Pritom se distribucija raspršene svjetlosti premješta iz dipolnog oblika (za $\alpha = 0.1$) u fotonski nanomlaz (za $\alpha > \pi$). Preuzeto iz [54]. 36
3.3 (a) Fokusiranje makroskopskog valjka za različite indekse loma. Preuzeto iz [51]. (b) Simulacije fotonskog nanomlaza dielektričnog mikrocilindra promjera 5 μm pri različitim indeksima loma. Preuzeto iz [65]. (c) Simulacije fotonskog nanomlaza dielektične mikrosfere promjera 5 μm. Na zadnjoj slici simuliran je medij indeksa loma 1.33, gdje je vidljivo da se fotonski nanomlaz sada nalazi izvan mikrosfere jer je omjer indeksa loma manji od 2. Preuzeto iz [68]. 37
3.4 Simulacijski primjeri prijelaska granice $n_s = 2$ prepravkama na jednostavnim mikrolećama i korištenjem drugih složenijih geometrijskih tijela. (a) Dvoslojna mikrosfera čija jezgra ima indeks loma 2, a plašt 3.85. Preuzeto iz [76]. (b) Obasjavanje mikrosfere u refleksiji postavljanjem zrcala na suprotnoj strani od izvora. Preuzeto iz [70]. (c) Mikrotoroid indeksa loma 3.5. Preuzeto iz [73]. (d) Sužena mikrosfera paraboličnih stranica indeksa loma 2.5. Preuzeto iz [72]. (e) Krnja mikrosfera od titanijevog dioksida ($n_s > 2.5$). Preuzeto iz [74]. 38
3.5 Simulacije ultra-uskih (lijevi stupac) i ultra-dugačkih (desni stupac) fotonskih nanomlazova. (a) Ultra-uski fotonski nanomlaz (87 nm, 0.14λ) dobiven raspršenjem ravnog vala valne duljine 632.8 nm na krnjem dvoslojnom mikrocilindru. Preuzeto iz [78]. (b) Ultra-uski fotonski nanomlaz (70 nm, 0.13λ) dobiven raspršenjem ravnog vala valne duljine 550 nm na spljoštenom mikrocilindru. Preuzeto iz [79]. (c) Ultra-uski fotonski nanomlaz (0.06λ) na krnjoj mikrosferi. Preuzeto iz [74]. (d) Ultra-dugački fotonski nanomlaz (10λ) nastao iz dvoslojne mikrosfere. Preuzeto iz [76]. (e) Ultra-dugački fotonski nanomlaz (60λ) dobiven korištenjem dvoslojne mikrosfere. Preuzeto iz [82]. (f) Ultra-dugački fotonski nanomlaz (40λ) dobiven korištenjem mikrotoroida. Preuzeto iz [73]. 41
3.6 Eksperimentalna mjerenja fotonskog nanomlaza. (a) Prvi eksperimentalni prikaz fotonskog nanomlaza. Preuzeto iz [88]. (b) Snimanje pomoću visoko rezolucijskog interferencijskog mikroskopa. Preuzeto iz [98]. (c) Vrlo dugačak fotonski nanomlaz od 7.7λ snimljen laserskim pretražnim konfokalnim mikroskopom. Preuzeto iz [99]. (d) Snimanje pretražnim optičkim mikroskopom. Preuzeto iz [100]. 42

3.7 Ovisnost maksimalnog intenziteta I_{max}, širine t i duljine l fotonskog nanomlaza o polumjeru mikrosfere R za tri različita polumjera pojasa $w_0 = 1,2,3$ µm gausijanske zrake. Fotonski nanomlaz ima veći intenzitet, uži je, te za određene R i duži što je upadna gausijanska zraka šira. Istraživači su držali konstantnu valnu duljinu od 800 nm, indeks loma od 1.5, a pozicija pojasa nije varirana, te nije specificirana. Preuzeto iz [67]. 46

3.8 (a) Ovisnost I_{max} o R, w_0 i λ. I_{max} ima maksimum kada je R sličan w_0. I_{max} oscilirajući opada porastom λ. Preuzeto iz [96]. (b) Ovisnost t i l o w_0, te I_{max} o z_0. t i l eksponencijalno padaju porastom w_0 ($R = 4$ µm). Za konstantne $R = 4$ µm i $w_0 = 4$ µm, I_{max} slabo ovisi o z_0. Preuzeto iz [96]. 48

3.9 (a) Ovisnost maksimalnog intenziteta I_{max}, širine t i duljine l fotonskog nanomlaza, te žarišne duljine f mikrosfere o poziciji upadne gausijanske zrake z_0 u odnosu na mikrosferu polumjera $R = 2.5$ µm i indeksa loma $n_s = 1.49$. Valne duljina zrake je $\lambda = 532$ nm, a polumjer pojasa $w_0 = 2\lambda$. Preuzeto iz [92]. (b) Uzdužni profil fotonskog nanomlaza za različite polumjere pojasa w_0. $z_0 = 0$µm, $R = 2.5$ µm, $n_s = 1.49$ i $\lambda = 532$ nm. Preuzeto iz [92]. 49

3.10 (a) Ovisnost fokusa f (koji je povezan s pozicijom d) i širine t fotonskog nanomlaza o promjeru mikrosfere $2R$ i NA zrake, za slučaj upadne divergentne zrake. Preuzeto iz [71]. (b) Ovisnost fokusa f i širine t o promjeru mikrosfere $2R$ i NA zrake, za slučaj upadne konvergentne zrake. Preuzeto iz [71]. 50

4.1 (a) Ovisnost neposrednog pojačanja o promjeru mikrosfere i numeričkoj aperturi (NA) mikroskopskog objektiva. Pojačanje ima maksimum za određeni promjer, ovisno o NA. Pojačanje je manje što je NA veća. Preuzeto iz [108]. (b) Ovisnost neposrednog pojačanja o omjeru indeksa loma između podloge i mikrosfere. Veći omjer daje veće pojačanje. Preuzeto iz [113]. 57

4.2 Sheme obasjavanja mikrosfera iz literature. (a) Fokusiranje na mikrosfere. Preuzeto iz [106]. (b) Podešavanje pozicije fokusa tako da divergentni dio zrake pokriva gornju hemisferu. Preuzeto iz [109]. (c) Fokusiranje na mikrosfere. Preuzeto iz [111]. (d) Podešavanje pozicije fokusa tako da se izmjeri maksimalan signal. Preuzeto iz [114]. 59

4.3 (a) Ovisnost ramanskog signala $E_{g(1)}$ moda tankog sloja TiO_2, bez mikrosfere i s mikrosferom, o numeričkoj aperturi (NA) mikroskopskog objektiva. Apsolutni signal povećanjem NA raste. Signal s mikrosferom veći je ili usporediv sa signalom bez mikrosfere, a veće NA. Preuzeto iz [110]. (b) Shematski prikaz prihvata raspršene svjetlosti kroz konfokalni otvor, ovisno o poziciji mikroskopskog objektiva na žarišnu (fokalnu) ravninu. Preuzeto iz [111]. (c) Antenski efekt mikrosfere pri prikupljanju raspršenja s podloge. Raspršenje s podloge bez mikrosfere ima sferično širenje. Raspršenje s podloge s mikrosferom je značajno kolimirano. Preuzeto iz [111]. (d) Povećanje ramanskog signala Ru:LN podloge niskog indeksa loma za red veličine uslijed pomaka konfokalnog otvora na poziciju boljeg prikupljanja signala iz veće dubine podloge. Preuzeto iz [113]. 60

4.4 Tanki film mikrosfera sačinjen od matrice od polidimetilsiloksana (PDMS) u koju je uložen monosloj mikrosfera. Preuzeto iz [112]. 62
4.5 Izvedbe kontroliranja mikrosfere iz literature. (a) Mikrosfera prilijepljena na prednju stranu AFM držača. Preuzeto iz [116]. (b) Mikrosfera pričvršćena na mjesto AFM igle u AFM držaču. Preuzeto iz [117]. (c) Posebno dizajniran držač za veći broj mikrosfera. Preuzeto iz [118]. (d) Lijepljenje mikrosfere neposredno na prednju leću mikroskopskog objektiva. Preuzeto iz [119]. (e) Posebno dizajniran nastavak s mikrosferom koji se instalira na mikroskopski objektiv. Preuzeto iz [120]. (f) Mikrosfera prilijepljena na staklenu cjevčicu. Preuzeto iz [121]. (g) Mikrosfera zatočena u optičku stupicu. Preuzeto iz [122]. (h) Mikrosfera s držačem koji je stanjeno optičko vlakno. Preuzeto iz [114]. . . 63

5.1 Shema eksperimentalnog postava za rubno profiliranje laserske zrake. Postav u sklopu Ramanovog spektroskopa sastoji se od laserskog izvora, optičkih elemenata za vođenje laserske zrake te ramanskog mikroskopa s automatiziranim pomacima po x, y i z-osi. Dodatni elementi su oštrica žileta, fotodioda, djelitelj napona te voltmetar. Fotodioda bilježi intenzitet laserske zrake koju u različitim dijelovima prekriva oštrica, iz čega se dobiva radijus zrake. Mjerenjem radijusa na više mjesta duž zrake, dobiva se njezin profil. 67
5.2 (a) Shema našeg Python programa za pretvorbu signala s voltmetra koji ima vremensku os, u signal koji ovisi o položaju oštrice. Prepoznavanje kraja svakog "rezanja", te pojedinih položaja oštrice podešavamo različitim parametrima osjetljivosti i brojačima unutar programa, koji tako omogućuju gotovo automatsku pretvorbu signala iz vremenskog u položajni. (b) Primjer sirovog signala izmjerenog voltmetrom. Mjerenje sadrži neprekinuti niz točaka koje ovise o vremenu, a pojedina "rezanja" nisu razdvojena. Crvenim plusevima označeni su prosjeci točaka koje je program identificirao da pripadaju pojedinom položaju oštrice. Između pojedinih položaja oštice dolazi do skoka u signalu, zbog pomaka oštrice. (c) Primjer pretvorenog signala pomoću našeg Python programa, koji sada ovisi o položaju oštrice i pogodan je za prilagođavanje funkcije $f(x)$. . 69
5.3 (a) Fotografija pripremljenog uzorka koji se sastoji od silicijeve podloge veličine 1×1 cm^2 na koju su kapnute BTG mikrosfere promjera od 5 do 22 μm (b) Prikaz dobrog rasporeda i koncentracije SiO_2 mikrosfera promjera 5 μm kroz $20\times$ 0.40 NA mikroskopski objektiv. 72
5.4 Shema TSMS naprave. Sastoji se od mikrosfere zalijepljene na stanjeno optičko vlakno, koje je pričvršćeno na $x-y-z$ spravu za pozicioniranje. Drugo stanjeno optičko vlakno na svojoj spravi za pozicioniranje okomito je zalijepljeno na prvo, u svrhu mehaničke potpore. 73
5.5 Izrada TSMS naprave. (a) Uranjanje kraja stanjenog optičkog vlakna u kap optičkog ljepila. (b) Lijepljenje mikrosfere na vrh stanjenog vlakna. (c) Lijepljenje drugog stanjenog optičkog vlakna (prethodno uronjenog u optičko ljepilo) okomito na prvo stanjeno vlakno. (d) Testiranje izdržljivosti spoja vlakana. (e) Dvije $x-y-z$ mikrometarske sprave za pozicioniranje. (f) Proces izrade TSMS u trenutku lijepljenja drugog vlakna na prvo. 74

5.6 Mikrograf SERS podloge sa srebrnim nanotocima, snimljen pretražnim elektronskim mikroskopom. (a) Povećanje 3000×. (b) Povećanje 30000×. Izmjereni su promjeri nanotoka, koji se kreću oko 150 nm. 76
5.7 Shema Ramanovog mikroskopa. Laserska zraka iz laserskog izvora vodi se kroz mikroskop i pada na uzorak, gdje dolazi do refleksije, Rayleighovog, te Ramanovog rapsršenja. Prikupljena svjetlost se filtrira tako da ostane samo Ramanovo raspršenje, koje se vodi na spektrometar, gdje se razlaže na spektralne komponente i bilježi na CCD senzoru. Zabilježenu svjetlost računalo analizira i prikazuje spektar. 78
5.8 (a) Ramanov spektrometar HORIBA Jobin Yvon T64000 Laboratorija za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu. Fotografija preuzeta s web stranice https://www.croris.hr/oprema/oprema/9. (b) *Free space* konfiguracija vođenja laserske zrake s podesivim konfokalnim sustavom. (c) Prolazak laserske zrake kroz trokutasti podesivi konfokalni otvor. (d) Ramanov spektrometar WITec alpha 300R grupe prof. Poppa Instituta za fizikalnu kemiju Sveučilišta Friedrich Schiller u Jeni. (e) Laserska zraka vođena je optičkim vlaknima između pojedinih elemenata uređaja. Ulogu konfokalnog otvora ima otvor optičkog vlakna koje je spojeno na izlazak iz mikroskopa. . . 79
5.9 Shema postava za optimizaciju pozicije upadne zrake. Za mjerenje pojačanja korišten je Ramanov spektrometar HORIBA Jobin Yvon T64000. Na silicijevom uzorku nalazi se SiO_2 mikrosfera promjera 5 µm koja obasjavanjem laserom stvara fotonski nanomlaz. Pojačanje je mjereno mapiranjem vertikalnog pravokutnika, prikazano dolje lijevo. 81
5.10 Shema postava za TSMS mjerenja. Za mjerenje pojačanja korišten je Ramanov spektrometar HORIBA Jobin Yvon T64000. Na silicijevom uzorku s dislokacijama nalazi se TSMS naprava koja obasjavanjem laserom stvara fotonski nanomlaz. 83
5.11 (a) Shema AFM mikroskopa. Sastoji se od glave, skenera i baze. Unutar glave nalazi se AFM držač čiji pomak zbog reljefa uzorka uzrokuje pomak u reflektiranoj laserskoj zraci. Pozicije reflektirane zrake bilježi se detektorom. Grubi pomak odvija se pomoću mikrometarskih vijaka, a fini pomak i pretraživanje po površini uzorka odvija se pomoću piezo motora. Preuzeto iz [138]. (b) AFM držač duljine 450 µm snimljen elektronskim mikroskopom. Vrh igle može imati radijus i 10 nm. Preuzeto iz [138]. (c) Princip mjerenja trenja igle s uzorkom. Sila trenja uzrokuje lateralni pomak AFM držača koji se bilježi detektorom. Preuzeto iz [138]. 86
5.12 AFM mikroskop NT-MDT Spectrum Instruments NTEGRA Prima, Laboratorija za poluvodiče Instituta Ruđer Bošković, korišten u našim mjerenjima. Fotografija preuzeta s web stranice https://www.croris.hr/oprema/oprema/327 . . 87
5.13 (a) Shema međudjelovanja primarne zrake elektrona (PE) s uzorkom, pri čemu nastaju sekundarni elektroni (SE), pozadinski raspršeni elektroni (BSE), Augerovi elektroni (AE), te rendgenske zrake (X). Preuzeto iz [139]. (b) Pretražni elektronski mikroskop Jeol JSM 7000F, Zavoda za kemiju materijala, Instituta Ruđer Bošković. Fotografija preuzeta s web stranice https://www.croris.hr/oprema/oprema/6. 88

5.14 Shema upada gausijanske zrake na mikrosferu koja stvara fotonski nanomlaz, s pripadajućim parametrima i svojstvima. Središte koordinatnog sustava nalazi se u središtu mikrosfere. Parametri gausijanske zrake su valna duljina λ, polumjer pojasa w_0, te udaljenost pojasa od središta mikrosfere z_0. Parametri mikrosfere su indeks loma n_s i radijus R. Svojstva fotonskog nanomlaza su maksimalan intenzitet I_{max}, udaljenost maksimuma od ruba mikrosfere d, širina fotonskog nanomlaza t, te njegova duljina l. 90
5.15 Shema procesa redukcije broja dimenzija. Indeks loma n_s fiksirali smo na materijal SiO_2. Preostali peterodimenzionalan prostor ovisnosti svojstva I_{max} o parametrima pretvorili smo u veći broj trodimenzionalnih prostora. 90
5.16 Shema prve dvije jedinice računalnog programa za GLMT izračune. (a) Prva jedinica je C++ program koji računa i zapisuje Miejeve koeficijente a_n, b_n, c_n i d_n od 0 do n za svaku kombinaciju parametara n_s, λ i R unutar njihovih raspona i za one korake koje smo zadali. Da bi se koeficijenti izračunali, program rekurzivno izračuna funkcije ψ_n, ξ_n, ψ_n' i ξ_n' za svaki n. Unutar programa napravili smo posebne *if* uvjetne naredbe kojima se popravljaju divergentne situacije. (b) Druga jedinica sadrži dvije Python skripte i Delphi skriptu. Ima za zadaću izračun koeficijenata oblika zrake g_n^m. Prva Python skripta priprema listu parametara λ, w_0 i z_0. Delphi skripta računa g_n^m koeficijente za svaku kombinaciju parametara i zapisuje ih u novu .txt datoteku za svaku kombinaciju. Drugom Python skriptom preimenujemo dobivene .txt datoteke u prikladan oblik. 97
5.17 Shema treće jedinice računalnog programa za GLMT izračune koju čini naš posebno napisan C++ program. Programu zadajemo parametre n_s, λ, w_0, R i z_0, te geometrijske granice i korake prostora. Program učitava .txt datoteke s koeficijentima g_n^m, a_n, b_n, c_n i d_n, iz prethodne dvije jedinice, računa specijalne funkcije, te zatim računa električna polja za zadanu točku prostora i zadanu kombinaciju parametara. Također, program očitava svojstva fotonskog nanomlaza iz izračunatih električnih polja. Rezultat treće jedinice su .txt datoteke s električnim poljima za svaku točku prostora za svaku kombinaciju parametara, te .txt datoteka sa svojstvima fotonskog nanomlaza za svaku kombinaciju parametara. 99

6.1 Linijski prikaz fotonskog nanomlaza nastao GLMT izračunom u tipičnoj konfiguraciji parametara: $\lambda = 535$ nm, $w_0 = 0.7$ µm i $R = 2.5$ µm. Rubovi mikrosfere označeni su sivim vertikalnim linijama. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u µm. Vidimo značajnu promjenu fotonskog nanomlaza promjenom pozicije upadne gausijanske zrake z_0 duž smjera propagacije. 102
6.2 Prikaz GLMT izračuna fotonskog nanomlaza u ravnini. (a) Tip 1 fotonskog nanomlaza koji nastaje pred-fokusiranjem upadne gausijanske zrake. Ima umjereno velik intenzitet, veliku duljinu, veliku širinu, te poziciju značajno izvan površine (ruba) mikrosfere. (b) Tip 2 fotonskog nanomlaza koji nastaje nadfokusiranjem upadne gausijanske zrake. Ima velik intenzitet, malu duljinu, malu širinu, te poziciju na rubu mikrosfere. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u µm. 103

6.3 (a) Prikaz svojstva I_{max} u ovisnosti o polumjeru R i poziciji upadne zrake z_0. Fiksni parametri su $\lambda = 535$ nm i $w_0 = 0.7$ µm. Vidljiv je oblik slova "V". Lijevo krilo slova "V" odgovara Tipu 1, a desno Tipu 2. Između dva krila nalazi se tamno područje koje odgovara prijelaznom dijelu između tipova. Povećanjem R, prijelazno područje se širi, a I_{max} postupno pada. (b) Linijski grafovi oba tipa fotonskog nanomlaza za odabrane polumjere R. Za mikrosferu malog polumjera nema razlike između tipova fotonskog nanomlaza i oba imaju obilježja Tipa 2. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u µm. 105
6.4 Primjeri podešavanja nagiba i površine područja dobrog fokusiranja u prikazu ovisnosti I_{max} o R, iz režima 02. (a) Povećavanjem w_0, nagib se smanjuje, a područje se širi. (b) Povećanjem λ, područje se sužava, a nagib povećava. . . . 106
6.5 Utjecaj usklađenosti veličina pojasa zrake i polumjera mikrosfere na I_{max}. Fiksni parametar je $\lambda = 535$ nm, a na unutarnjoj osi nalazi se R. (a) Primjer iz režima 05. Za svaku od tri vrijednosti w_0, maksimum od I_{max} za pojedini prikaz je pozicioniran tako da je $R \approx w_0$. (b) Primjer iz režima 01. Trend postoji, ali je slabiji i manje uočljiv zbog pojave alternirajućih linija višeg i nižeg intenziteta duž promjene polumjera. 107
6.6 Ovisnost sva četiri svojstva o polumjeru mikrosfere R. Fiksni parametri su $\lambda = 535$ nm i $w_0 = 0.7$ µm. Povećanjem polumjera R, svojstvima d, t i l raste vrijednost, najviše u slučaju Tipa 1 u pred-fokusiranju, no djelomično i u dalekom nad-fokusiranju upadne zrake. U prijelaznom dijelu, svojstva d, t i l imaju najviše vrijednosti. 109
6.7 Prikaz ovisnosti o R pri većim valnim duljinama. Bijeli okviri na prikazima označavaju granicu unutar koje je $I_{max} > 1$. (a) Prikaz svojstva d u primjerima iz režima 08 i 12. Povećanjem R, d raste u pred-fokusiranju, te u manjoj mjeri u nad-fokusiranju, no značajnije tek za veći R i w_0. (b) Prikaz svojstva l u primjerima iz režima 07, 09 i 10. Povećanjem R, l se smanjuje. 110
6.8 (a) Prikaz svojstva I_{max} u ovisnosti o polumjeru pojasa w_0. Fiksni parametri su $\lambda = 535$ µm i $R = 2.5$ µm. Osim za male vrijednosti w_0, ne postoji podjela na tipove fotonskog nanomlaza. Udaljavanjem od $z_0 = 0$ µm i povećanjem w_0, I_{max} postupno pada. (b) Linijski grafovi s odabranim kombinacijama parametara. Postoje dva tipa fotonskog nanomlaza za gausijansku zraku užeg pojasa, te spajanje u jedan tip za širi pojas. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u µm. . . 111
6.9 Primjeri podešavanja ovisnosti I_{max} o w_0 pri promjeni R i λ. (a) Povećanje R uzrokuje nastanak prijelaznog područja i širenje područja dobrog fokusiranja. (b) Povećanjem λ, područje dobrog fokusiranja i prijelazno područje se sužavaju. 112
6.10 Ovisnost svojstava o polumjeru pojasa w_0. Fiksni parametri su $\lambda = 535$ µm i $R = 2.5$ µm. Povećanjem w_0, d, t i l se smanjuju za područje pred-fokusiranja, a povećavaju za nad-fokusiranje. 113
6.11 Primjeri ponašanja ovisnosti d o w_0 za različite valne duljine. Pri $\lambda = 210$ nm, povećanjem w_0, d se smanjuje u pred-fokusiranju, a raste u nad-fokusiranju. Pri $\lambda = 535$ nm, pozicija d je 0, dok pri $\lambda = 1410$ nm u pred-fokusiranju d raste povećanjem w_0, dok u nad-fokusiranju d pada. Bijeli okviri na prikazima označavaju granicu unutar koje je $I_{max} > 1$. 113

6.12 Ovisnost I_{max} o valnoj duljini λ. Fiksni parametri su $w_0 = 0.7$ µm i $R = 2.5$ µm. (a) Prikaz svojstva I_{max}. Vidljiv je snažan pad intenziteta porastom valne duljine. Postoje dva odvojena područja fotonskog nanomlaza, koja odgovaraju Tipu 1 i Tipu 2. (b) Linijski prikazi fotonskog nanomlaza za odabrane kombinacije parametara. Oscilacije unutar mikrosfere znatno su gušće za kraću valnu duljinu. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u µm. 115
6.13 Podešavanje ovisnosti I_{max} o λ promjenom parametara R i w_0. (a) Povećanjem R dolazi do razdvajanja područja dobrog fokusiranja na dva "brijega", te proširenja cjelokupnog područja. (b) Povećanjem w_0 dolazi do međusobno blagog udaljavanja dvaju "brijegova", te do širenja svakog od područja. 116
6.14 Sva četiri svojstva u ovisnosti o λ. Utjecaj valne duljine na svojstva d, t i l, te na prijelazno područje nije značajan. Povećanje valne duljine skraćuje raspon parametra z_0 pri kojem nastaje fotonski nanomlaz te dolazi do pomicanja maksimuma od I_{max} bliže $z_0 = 0$ µm. 117
6.15 Primjeri fotonskog nanomlaza s izraženim nekim od svojstava prikazani kao linijski grafovi presjeka po z i y-osi. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u µm. Vertikalna siva linija označava rub mikrosfere. (a) Fotonski nanomlaz izrazito visokog intenziteta. (b) Fotonski nanomlaz vrlo malene širine. (c) Fotonski nanomlaz izrazito daleko od ruba mikrosfere s velikom duljinom. 118
6.16 Ovisnost svojstva I_{max} o polumjeru R za fiksne parametre $\lambda = 535$ nm, $w_0 = 0.7$ µm i $z_0 = 12.5$ µm. Vidljivi su rezonantni vrhovi. (a) Vidljiva su tri tipa WGM modova: TE, TM i mod višeg reda. (b) Crtanjem samo raspršenog električnog polja vidljiva je i oscilacija zbog interferencije Lorenz-Miejevog raspršenja. 129
6.17 Refrakcija svjetlosnih zraka kroz kugličnu leću prikazana modeliranjem unutar geometrijske optike. U gornjem redu leća ima indeks loma $n_s = 1.5$, a upadna svjetlost su (a) paralelne zrake, (b) konvergentne zrake i (c) divergentne zrake. U donjem redu leća ima indeks loma $n_s = 2.5$, a upadna svjetlost su (d) paralelne zrake, (e) konvergentne zrake i (f) divergentne zrake. Fokus svjetlosti kod visokog indeksa loma je izvan leće za divergentne upadne zrake. Prikazi su simulirani programom otvorenog koda s web stranice https://ricktu288.github.io/ray-optics/. 131
6.18 Shema transformacije upadne gausijanske zrake kroz kugličnu leću. Smjer propagacije je prema dolje. Kompleksni parametar q_i označen je prije i poslije svake transformacije (označena crtkanom linijom), gdje je $i = 1,2,3,4$ pojedina pozicija. Udaljenost od položaja q_i do odgovarajućeg pojasa zrake (označenog točkastom linijom) dana je parametrom z_i, gdje je $i = 1,2,3,4$ pojedina udaljenost. Vrijednost parametra z_i pozitivna je ako je q_i iza pojasa, a negativna ako je q_i ispred pojasa. 132
6.19 Graf tipične funkcije $z_4(z_1)$. Funkcija ima globalni minimum i maksimum, koji su označeni plavim točkama, te horizontalnu asimptotu označenu crtkanom linijom. 135

6.20 Graf gornje granice za Rayleighovu duljinu upadne zrake z_{R1} u ovisnosti o indeksu loma n_s. Za z_{R1} ispod gornje granice (i iznad 0), postojat će barem jedna pozicija pojasa upadne zrake z_1 za koju će pozicija pojasa izlazne zrake z_4 biti izvan ili na rubu kuglične leće. U ovom primjeru $R = 5$ µm. Graf ima vertikalnu asimptotu u $n_s = 2$ i horizontalnu asimptotu u $R/4$. 137
6.21 Ponašanje funkcije $z_4(z_1)$ pri različitim kombinacijama parametara na mikroskopskoj skali. (a) Povećanjem n_s apsolutna vrijednost ekstrema pada, i funkcija se pomiče gore. (b) Povećanjem z_{R1} funkcija se "rasteže". (c) Povećanjem R, apsolutna vrijednost ekstrema se povećava. 138
6.22 Prikaz intenziteta električnog polja u $y-z$ ravnini pri raspršenju svjetlosti ($\lambda =$ 515 nm) na mikrosferi visokog indeksa loma $n_s = 2.5$ i polumjera $R = 5$ µm. Smjer propagacije je u pozitivnom smjeru z-osi. (a) Upadna svjetlost je ravni val. Nastali fotonski nanomlaz duboko je unutar mikrosfere. (b) Upadna svjetlost je gausijanska zraka čiji je polumjer pojasa $w_0 = 0.7$ µm, a pozicija pojasa $z_0 = -13$ µm (pred-fokusiranje). Nastali fotonski nanomlaz nalazi se izvan mikrosfere. 140
6.23 Prikaz u parametarskom prostoru. Ovisnost svojstava fotonskog nanomlaza o indeksu loma mikrosfere n_s. Fiksni parametri su $\lambda = 515$ nm, $w_0 = 0.7$ µm i $R = 5$ µm. Za intenzitet fotonskog nanomlaza ispod 0.5, ostala tri svojstva stavljena su na 0 kako bi se izbjegao šum i artefakti u prikazima. 141
6.24 Ovisnost svojstava fotonskog nanomlaza o indeksu loma mikrosfere n_s. Izdvojene su vrijednosti svojstava najintenzivnijeg fotonskog nanomlaza iz pojedine linije po osi z_0 sa slike 6.23. Fiksni parametri su $\lambda = 515$ nm, $w_0 = 0.7$ µm i $R = 5$ µm. 142
6.25 Prikazi dvaju vertikalnih ramanskih mapiranja slicijeve pločice. Signal je pojačan pomoću dvije različite mikrosfere, SiO_2 i BTG. Površina silicijeve pločice označena je crnom crtkanom linijom, a položaj mikrosfere bijelom kružnicom. Gore lijevo prikazana je procedura mapiranja i koordinatne osi. 144
6.26 Ramanski spektri silicijeve vrpce pojačani BTG i SiO_2 mikrosferama, na lokacijama pred-fokusiranja ($x = 3$ µm i $z = 20$ µm za SiO_2 i $x = 5$ µm i $z = 30$ µm za BTG) i nad-fokusiranja ($x = 3$ µm i $z = 4$ µm za SiO_2 i $x = 5$ µm i $z = 4$ µm za BTG) s mapiranja sa slike 6.26. Za SiO_2 najveći signal je u nad-fokusiranju (ujedno i ukupno najveći signal), a za BTG najveći signal je u pred-fokusiranju. 145
6.27 (a) Profil laserske zrake koja izlazi iz mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50. Vidljivo je slaganje prilagođene funkcije profila gausijanske zrake s izmjerenim profilom laserske zrake. (b) Primjer prilagodbe funkcije $f(x)$ (jednadžba 5.1) na izmjereni napon s fotodiode prilikom jednog "rezanja" zrake. Vidljivo je slaganje funkcije prilagodbe i izmjerenih vrijednosti. 146

6.28 (a) Vertikalno Ramansko mapiranje silicijeve pločice pojačano upadom laserske zrake iz mikroskopskog objektiva 50× NA 0.75 na različite pozicije u i oko SiO_2 mikrosfere. (b) Intenzitet po z-osi s vertikalnog mapiranja za $x = 1$ μm i (c) za $x = 7$ μm. (d) Ramanski spektar silicijeve vrpce pojačan mikrosferom, i bez mikrosfere. Crvene crtkane vertikalne linije označavaju granice integracije vrpce. (e) Horizontalno mapiranje $x - y$ ravnine mikrosfere na siliciju za $z = -5$ μm i (f) za $z = -10$ μm. 149
6.29 (a) Vertikalno Ramansko mapiranje silicijeve pločice pojačano upadom laserske zrake iz mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50 na različite pozicije u i oko SiO_2 mikrosfere. (b) Intenzitet po z-osi s vertikalnog mapiranja za $x = 0$ μm i (c) za $x = 7$ μm. (d) Ramanski spektar silicijeve vrpce pojačan mikrosferom, i bez mikrosfere. Crvene crtkane vertikalne linije označavaju granice integracije vrpce. 151
6.30 (a) Vertikalno Ramansko mapiranje silicijeve pločice pojačano upadom laserske zrake iz mikroskopskog objektiva 100× NA 0.90 na različite pozicije u i oko SiO_2 mikrosfere. (b) Intenzitet po z-osi s vertikalnog mapiranja za $x = 0$ μm i (c) za $x = 7$ μm. (d) Ramanski spektar silicijeve vrpce pojačan mikrosferom, i bez mikrosfere. Crvene crtkane vertikalne linije označavaju granice integracije vrpce. 152
6.31 Shematski prikaz polumjera upadne (w_1) i izlazne (w_4) zrake, koji se računaju na području polovice mikrosfere za upadnu zraku, te na rubu na izlazu iz mikrosfere za izlaznu zraku. 153
6.32 Grafovi polumjera upadne zrake w_1 na polovici mikrosfere, polumjera izlazne zrake w_4 na izlazu iz mikrosfere, te pozicije pojasa izlazne zrake z_4 u ovisnosti o poziciji upadne zrake z_1. (a) Za 50× NA 0.50 objektiv. (b) Za 50× NA 0.75 objektiv. (c) Za 100× NA 0.90 objektiv. Crveno podebljani dijelovi krivulja označavaju idealne uvjete izlazne zrake za pojačanje. Crvena vertikalna široka linija označava raspon z_1 u kojem je izmjeren maksimalan ramanski intenzitet s mapiranja. 154
6.33 Primjer vertikalnog ramanskog mapiranja za optimizaciju pojačanja. Svaka točka mape odgovara jednom ramanskom spektru silicijeve podloge. Gornji spektar pripada točki na površini silicija bez mikrosfere, dok donji graf pripada spektru silicija najvećeg intenziteta dobivenog pomoću mikrosfere. 156
6.34 Ovisnost neposrednog pojačanja o polumjeru R SiO_2 mikrosfere, gdje je korišteno kolekcijsko vlakno promjera 100 μm. Ovisno o upotrijebljenom mikroskopskom objektivu, ovisnost može imati maksimum i blaži ili strmiji pad, ili globalno pada povećanjem R. 157
6.35 Ovisnost neposrednog pojačanja o NA mikroskopskog objektiva za različite polumjere SiO_2 i BTG mikrosfera. Korišteno je kolekcijsko vlakno promjera 100 μm. Pojačanje značajno pada povećanjem NA. Za NA ≥ 0.80 nema pojačanja. Iznimka je objektiv 60× NA 0.80. Najveće pojačanje (19.29×) dobiveno je za BTG mikrosferu polumjera 4.5 μm i objektiv 10× NA 0.25. 159

6.36 Ovisnost neposrednog pojačanja o promjeru kolekcijskog optičkog vlakna za različite mikroskopske objektive i polumjere SiO_2 mikrosfere. Utjecaj promjera vlakna relativno je malen za mikroskopske objektive nižih NA, dok je relativno veći za objektive visokih NA. Ovisno o kombinaciji objektiva i mikrosfere, povećanje promjera vlakna može spuštati pa podizati pojačanje, raditi obrnuto, ili jednolično podizati pojačanje. 160
6.37 Usporedba ovisnosti pojačanja o polumjeru mikrosfere i GLMT izračuna intenziteta fotonskog nanomlaza za slične konfiguracije. Dolazi do poklapanja, no i odstupanja, poglavito za najveću mikrosferu. 162
6.38 Shematski prikaz kolekcije raspršene svjetlosti mikrosferom polumjera R koja se nalazi na površini uzorka. Raspršena svjetlost modelirana je točkastim izvorom na dubini L, čija je prividna dubina L' zbog refrakcije. Označen je polukut prihvata svjetlosti θ. Lom svjetlosnih zraka simuliran je programom otvorenog koda s web stranice https://ricktu288.github.io/ray-optics/. 163
6.39 Ovisnost neposrednog pojačanja o NA mikroskopskog objektiva za različite polumjere SiO_2 i BTG mikrosfera, u usporedbi s modelom efektivne numeričke aperture (NA_{eff}). Korišteno je kolekcijsko vlakno promjera 100 μm. 165
6.40 (a) Mikrograf pretražnog elektronskog mikroskopa SiO_2 mikrosfere polumjera $R = 2.5$ μm zalijepljene optičkim ljepilom na stanjeno optičko vlakno. (b) Prikaz TSMS-a na uzorku, snimljen kamerom kroz mikroskopski objektiv ramanskog mikroskopa. Laserska zraka obasjava mikrosferu. (c) Ispolirana površina silicija s domenama koje su odvojene nepravilnim granicama. Snimljeno optičkim mikroskopom. Crveni pravokutnik uokviruje glavnu lokaciju mapiranja. (d) Optički snimak glavne lokacije mapiranja. (e) Dubinski profili ramanskog signala kroz uzorak silicija za dva mikroskopska objektiva. Objektiv 50× NA 0.50 korišten je sa i bez TSMS-a. (f) Tipični ramanski spektar silicijevog uzorka sa i bez TSMS-a. 167
6.41 Mjerenja na glavnoj lokaciji uzorka. (a) Ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50 uz korištenje TSMS-a. (b) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50. (c) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 100× NA 0.90. (d) Mikrograf glavne lokacije, gdje su za lakše opisivanje rezultata četiri vidljive domene označene slovima α, β, γ i δ. (e) Trodimenzionalni prikaz topografije lokacije izmjerene AFM-om. (f) Prikaz lokacije preko AFM kanala amplitude oscilacije igle, odnosno visine površine uzorka. (g) Prikaz lokacije preko AFM kanala lateralne sile, odnosno trenja između AFM igle i uzorka. (h) Odabrani profili prvog AFM kanala koji prikazuju profile granica između domena. 170

6.42 Mjerenja granice između domena α i β na glavnoj lokaciji uzorka. (a) Ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50 uz korištenje TSMS-a. (b) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50. (c) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 100× NA 0.90. (d) Trodimenzionalni prikaz topografije lokacije izmjerene AFM-om. (e) Prikaz lokacije preko AFM kanala amplitude oscilacije igle, odnosno visine površine uzorka. (f) Prikaz lokacije preko AFM kanala lateralne sile, odnosno trenja između AFM igle i uzorka. (g) Odabrani profil prvog AFM kanala koji prikazuje profil granice. 172
6.43 Mjerenja granice između domena α i δ na glavnoj lokaciji uzorka. (a) Ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50 uz korištenje TSMS-a. (b) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50. (c) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 100× NA 0.90. (d) Trodimenzionalni prikaz topografije lokacije izmjerene AFM-om. (e) Prikaz lokacije preko AFM kanala amplitude oscilacije igle, odnosno visine površine uzorka. (f) Prikaz lokacije preko AFM kanala lateralne sile, odnosno trenja između AFM igle i uzorka. (g) Odabrani profil prvog AFM kanala koji prikazuje profil granice. 173
6.44 Ramansko mapiranje čestice u domeni β. (a) Mapiranje koraka 0.2 μm objektivom 50× NA 0.50 uz TSMS. (b) Standardno mapiranje koraka 0.2 μm objektivom 50× NA 0.50. (c) Standardno mapiranje koraka 0.2 μm objektivom 100× NA 0.90. (d) Mapiranje koraka 0.06 μm objektivom 50× NA 0.50 uz TSMS. (e) Standardno mapiranje koraka 0.06 μm objektivom 50× NA 0.50. (f) Standardno mapiranje koraka 0.06 μm objektivom 100× NA 0.90. 174
6.45 GLMT izračun fotonskog nanomlaza za parametre $n_s = 1.4607$, $\lambda = 532$ nm, $w_0 = 0.68$ μm, $R = 2.5$ μm i $z_0 = 8.5$ μm, koji odgovaraju eksperimentalnim parametrima. (a) Intenzitet električnog polja u y_z ravnini. Vidljiv je fotonski nanomlaz na rubu mikrosfere, koja je označena bijelom kružnicom. (b) Presjek intenziteta električnog polja po z-osi na $y = 0$ μm. Vidljiva je duljina fotonskog nanomlaza, koja iznosi $l = 0.48$ μm. (c) Presjek intenziteta električnog polja po y-osi, na z koordinati maksimuma fotonskog nanomlaza. Vidljiva je širina fotonskog nanomlaza, koja iznosi $t = 0.29$ μm. 176
6.46 Kombinirano pojačanje Ramanovog raspršenja dobiveno kombinacijom SERS pojačanja podloge u sinergiji s pojačanjem pomoću mikrosfere. 180
6.47 Primjer vertikalnog ramanskog mapiranja SERS podloge s MBA analitom i mikrosferom na podlozi. Svaka točka mape odgovara jednom ramanskom spektru MBA analita. Gornji spektar pripada točki na površini SERS podloge bez mikrosfere, dok donji graf pripada spektru MBA najvećeg intenziteta dobivenog pomoću mikrosfere. Vidljivo je kombinirano pojačanje Ramanovog raspršenja dobiveno kombinacijom SERS pojačanja podloge u sinergiji s pojačanjem pomoću mikrosfere. 182
6.48 Ovisnost udjela pojačanja mikrosfere u kombiniranom pojačanju o numeričkoj aperturi korištenog objektiva. 182

Popis tablica

3.1 Ovisnosti svojstava fotonskog nanomlaza o parametrima iz dosadašnje literature, u slučaju upadnog ravnog vala. 45

4.1 Postignuća pojačanja Ramanovog raspršenja fotonskim nanomlazom iz dosadašnje literature. 54
4.2 Izmjerene ovisnosti pojačanja o parametrima iz dosadašnje literature. Vrijednosti u zagradama su konstantne. 56

5.1 12 režima raspona i koraka parametara za izračun svojstava fotonskog nanomlaza. Sve vrijednosti dane su u μm. 93

6.1 Izmjereni parametri laserske zrake i postignuta neposredna pojačanja za različite mikroskopske objektive. 147
6.2 Efektivne numeričke aperture NA_{eff} za mikrosfere različitih polumjera R 164

Poglavlje 1

Uvod

1.1 Svjetlost i materija

Međudjelovanje svjetlosti i materije sveobuhvatna je pojava koja uvjetuje i oblikuje naš osjetilni doživljaj svijeta od najranijeg doba ljudske povijesti. Proučavanje svjetlosti, odnosno područje znanosti pod nazivom optika, započinje izradom leća na području drevnog Egipta i Mezopotamije. Antički Grci, Indijci i Kinezi razvijali su teorije o svojstvima svjetlosti i vida. Proučavanje se nastavlja tijekom srednjeg vijeka na području islamskog svijeta i Europe, te kasnije u renesansnoj Europi, na temelju makroskopskog poimanja svjetlosti kao svjetlosnih zraka i geometrijskih pojava, čime je razvijena geometrijska optika. Natruhe drugačijeg poimanja svjetlosti, i to i čestične i valne prirode nagovijestio je Newton, dok su u narednom razdoblju Young, Fresnel i Huygens dali čvrste temelje valnoj optici [7]. Novi brzi razvoj dao je Planck kvantiziranjem svjetlosti, te je nakon toga radovima Einsteina i Bohra stvoren temelj za razvoj ne samo kvantne optike, nego i kvantne fizike [8]. Puni zamah kvantne optike dogodio se izumom lasera 1960-ih, koji je donio nebrojene primjene u najrazličitijim područjima ljudske djelatnosti, tako i u spektroskopiji.

Grana znanosti koja primjenjuje znanja o svjetlosti i materiji, spektroskopija, koristi elektromagnetsko zračenje koje međudjeluje s materijom da bi se iz povratnog elektromagnetskog signala dobila informacija o strukturi i svojstvima materije. Spektroskopska metoda našla je primjenu u najrazličitijim područjima ljudske djelatnosti: od određivanja atomske strukture materije, ispitivanja svojstava građevnog materijala, hrane, vode, pesticida, lijekova i primjena u medicini, do opserviranja svojstava zvijezda i galaksija te svemirskog istraživanja. Primjena spektroskopije toliko je široka da su se razvila brojna znanstvena specijalistička područja koja se bave pojedinim spektroskopskim metodama.

Međudjelovanje svjetlosti i materije zajednički je nazivnik i dvaju glavnih pojmova ove

doktorske disertacije - Ramanovog raspršenja i fotonskog nanomlaza. Oba pojma su u srži raspršenje, jer je fotonski nanomlaz rezultat Lorenz-Miejevog raspršenja svjetlosti na mikroleći. Na prvi pogled jedno ima ulogu subjekta istraživanja, ono što se pokušava poboljšati i pojačati - to je Ramanovo raspršenje; a drugo, fotonski nanomlaz, jest alat kojim se to postiže. No tijek istraživanja donio je zamjenu uloga. Da bi se alat, fotonski nanomlaz, optimalno iskoristio za pojačanje, bilo je potrebno da on postane subjekt te da ga se prouči iz više aspekata kao samostalnu cjelinu. Analogno tomu, Ramanovo raspršenje postalo je jedan od alata kojim se proučavao fotonski nanomlaz, jer su se i samim mjerenjima na Ramanovom spektrometru dobivala saznanja o fotonskom nanomlazu općenito.

1.2 Dva glavna pojma

Ramanova spektroskopija moćna je spektroskopska metoda koja laserskim zračenjem koje međudjeluje s materijalom pobuđuje vibracijska stanja kristala ili molekula materijala. Pritom se javlja Ramanovo raspršenje koje se prikuplja optičkim postavom te čijom se analizom doznaju pobuđena vibracijska stanja. Iz analize tih stanja dobiva se informacija o vrsti, strukturi i svojstvima materijala. Određivanje energijskih nivoa molekula, temperature plinova, inspekcija zagađivačkih plinova, karakterizacija materijala, određivanje strukturalnih promjena, pobuđivanje nisko frekventnih nivoa, kemijska identifikacija, biološka karakterizacija, proučavanje fonona DNK i proteina, te identifikacija umjetnina, droga i eksploziva neke su od primjena Ramanove spektroskopije. Glavni nedostatak ove metode je vrlo slab povratni signal čiji je uzrok mala vjerojatnost da se upadom fotona laserske svjetlosti na molekulu ili kristal dogodi Ramanovo raspršenje. Stoga je od početaka razvijanja Ramanove spektroskopije počela i potraga za metodama pojačanja. Neki od primjera metoda pojačanja su: Rezonantno Ramanovo raspršenje, stimulirano Ramanovo raspršenje, koherentno anti-Stokes Ramanovo raspršenje te površinski pojačano Ramanovo raspršenje (*surface enhanced Raman scattering*, SERS) [9].

Upotreba fotonskog nanomlaza nova je metoda pojačanja Ramanovog raspršenja. Fotonski nanomlaz je nerezonantna pojava izrazito uskog i jakog snopa svjetlosti koja se formira pomoću mikroleće koja je obasjana upadnom svjetlošću. Pripada skupu metoda koje baziraju pojačanje na upotrebi dielektričnih materijala, često nazvanom dielektrični SERS. Osim fotonskog nanomlaza, koji se zasniva na Lorenz-Miejevom raspršenju, ovdje se nalaze metode koje se zasnivaju na interferenciji ili totalnoj refleksiji unutar dielektrika te Miejevim rezonancijama. Uobičajeni SERS koristi metalne nanočestice na kojima se pod utjecajem upadnog elektromagnetskog zračenja pobuđuju plazmonske rezonancije koje višestruko pojačavaju Ramanovo raspršenje koje se događa na molekulama analita u blizini nanočestica. Takav metalni SERS već dugo vremena

jedna je od najviše istraživanih metoda pojačanja. S druge strane dielektrični SERS se pojavio mnogo kasnije, te je zadobio manju pažnju istraživača [10]. Iako je područje dielektičnog SERS-a sve popularnije, a interes znanstvenika neprestano raste, još uvijek je slabo istraženo. To se odnosi i na fotonski nanomlaz, koji je već pokazao značajne prednosti nad metalnim SERS-om, kao što je visoka reproducibilnost, izrazito jednostavna priprema i upotreba metode, te univerzalnost primjene. Ramanovo pojačanje samo je jedan djelić širokog raspona upotrebe i potencijala fotonskog nanomlaza. Neke od ostalih dosad istraživanih primjena su: pojačanje luminiscencije [11, 12], pojačanje pojave drugog harmonika [13], nanolitografija [14, 15], super rezolucija [16, 17, 18], optički valovod [19, 20], optičke sile [21, 22], optička pinceta [23], optički preklopnik [24], spremanje podataka [25], solarne ćelije [26] te laserska operacija [27].

1.3 O disertaciji

Ovaj doktorski rad rezultat je četverogodišnjeg istraživanja u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, u suradnji s laboratorijima iz Leibniz-Institut für Photonische Technologien i Das Institut für Physikalische Chemie instituta u Jeni u Njemačkoj. Također, vrijedno iskustvo u istraživanju bila je suradnja s laboratorijem na Wigner istraživačkom centru za fiziku u Budimpešti, te laboratorijem na sveučilištu u Swanseaju. Rezultati ovog rada, odnosno rezultati cijelog istraživanja, sadržani su u četiri objavljena znanstvena članka [1, 2, 3, 4], jednom znanstvenom članku u procesu pisanja te jednoj patentnoj prijavi [5, 6]. U radu je sistematično optimizirana upotreba fotonskog nanomlaza za pojačanje u Ramanovoj spektroskopiji, koristeći kako eksperimentalne, tako i računalne metode, čime se unaprijedila metoda pojačanja [1]. Nadalje, korištenjem mehanički učvršćene mikrosfere razvijen je sustav za pojačanje rezolucije i intenziteta signala fotonskim nanomlazom u ramanskom mapiranju [2], za što je prijavljen i patent [5, 6]. Dobiveno je i kombinirano pojačanje pomoću fotonskog nanomlaza na metalnim SERS podlogama. Također, na sistematičan i sveobuhvatan način istraživani su parametri upadne laserske zrake i mikrosfere za nastanak fotonskog nanomlaza različitih svojstava [3], te je dokazana pojava fotonskog nanomlaza u mikrosferama visokog indeksa loma [4]. Na taj način, ne samo da je unaprijeđena metoda pojačanja Ramanove spektroskopije, nego su dobivena i vrijedna saznanja o fizici fotonskog nanomlaza i njegovim svojstvima općenito.

Doktorski rad podijeljen je u 7 poglavlja. Nakon uvoda, u 2. poglavlju opisane su teorije raspršenja i optike korištene u istraživanju. 3. poglavlje donosi pregled literature o fotonskom nanomlazu općenito, a 4. poglavlje sadrži pregled literature o primjeni fotonskog nanomlaza za pojačanje Ramanovog raspršenja. U 5. poglavlju opisani su materijali i metode korišteni

u našem istraživanju. U 6. poglavlju donosimo rezultate i diskusiju našeg istraživanja, od novih saznanja o fotonskom nanomlazu, do unaprijeđenja metode pojačanja. Zaključak je dan u zadnjem, 7. poglavlju.

Poglavlje 2

Teorije raspršenja i optike

Glavne teorijske podloge disertacije su dva tipa međudjelovanja svjetlosti i materije, odnosno dva tipa raspršenja - Ramanovo raspršenje i Lorenz-Miejevo raspršenje. Prvo od navedenoga je fizikalni proces na kojem se zasniva Ramanova spektroskopija, dok je drugo vrsta raspršenja koja se javlja pri upadu svjetlosti na dielektrične mikroleće koje pritom stvara fotonski nanomlaz. Teorija bazirana na Lorenz-Miejevom raspršenju, pomoću koje je moguće prikazati fotonski nanomlaz, naziva se Generalizirana Lorenz-Miejeva teorija (GLMT). Također, prije uvođenja Lorenz-Miejevog raspršenja, izveden je model gausijanske zrake kojim opisujemo koherentne laserske zrake, te su predstavljene još dvije teorije važne za razmatranje međudjelovanja svjetlosti s mikrosferom - geometrijska optika te matrična analiza prijenosa zraka (*ray transfer matrix analysis*, RTMA).

2.1 Ramanovo raspršenje

Kada elektromagnetsko zračenje pada na materijal, ono može međudjelovati na dva načina: može se apsorbirati ili raspršiti. Da bi se upadni foton apsorbirao, njegova energija mora odgovarati razlici energija stanja molekule ili kristala. Primjerice, spektroskopska tehnika komplementarna Ramanovoj spektroskopiji, infracrvena spektroskopija, temelji se na procesu apsorpcije infracrvene svjetlosti na promatranom uzorku. Infracrvena svjetlost valne je duljine od 0.7 μm do 1000 μm čime njezina energija odgovara razlici energija vibracijskih stanja molekule ili kristala i biva apsorbirana u materijal. S druge strane, Ramanova spektroskopija koristi proces raspršenja kao međudjelovanje s materijalom, gdje energija fotona ne mora odgovarati razlici energija stanja molekule ili kristala. U skladu s tim, valne duljine lasera koji se koriste u Ramanovoj spektroskopiji su poglavito u vidljivom dijelu spektra, između 400 nm i 700 nm. Kada takva svjetlost naiđe na molekulu (čija je veličina redovito puno manja, oko 0.3 nm),

trenutačno joj prenese energiju polariziranjem elektrona molekule. Dolazi do pojave kratkoživućeg kompleksa svjetlosti i molekule koji nazivamo virtualno stanje molekule. Kompleks je nestabilan te odmah dolazi do otpuštanja svjetlosti, odnosno do raspršenja. Zbog vrlo kratkog života kompleksa, jezgra nema vremena za pomak ili se vrlo malo pomakne. Geometrija elektrona kompleksa ne odgovara geometriji elektrona statične molekule, odnosno ne dolazi do pobuđenja nekog određenog elektrona (kao kod apsorpcije), nego se sva stanja molekule na različite načine izmijene, zbog čega se pojava naziva virtualnim stanjem. Iz tog razloga, energija svjetlosti je ta koja određuje energiju tog virtualnog stanja. Također, svjetlost je raspršena u svim smjerovima jednako, čineći sferu raspršenja [9].

Postoje dva tipa raspršenja, ovisno o ulozi jezgre u virtualnom stanju. Kada se elektroni molekule u virtualnom stanju relaksiraju bez ikakvog pomaka jezgre, dolazi do elastičnog raspršenja gdje nema promjene energije molekule prije i poslije raspršenja. Takvo raspršenje se dogodi u velikoj većini slučajeva, te se naziva Rayleighovo raspršenje. Puno manja vjerojatnost je za neelastično raspršenje, koje se dogodi jednom fotonu od 10^6 do 10^8 raspršenih fotona. Takvo raspršenje se naziva Ramanovo raspršenje. Ovdje se jezgra počne pomicati u istom trenutku kada svjetlost i molekula međudjeluju, zbog čega je konačna energija molekule nakon raspršenja drugačija od početne, jer je jezgra puno masivnija od elektrona. Ta razlika energije očituje se kao pobuđenje ili relaksacija vibracijskog stanja molekule. Procesi apsorpcije i raspršenja shematski su prikazani na slici 2.1.

2.1.1 Klasični model Ramanovog raspršenja

Proces Ramanovog raspršenja možemo ilustrativno prikazati klasičnim modelom, na molekuli ili na kristalu. Izvod modela u slučaju kristala dan je u [28], dok ovdje predstavljamo raspršenje na molekuli [29]. Laserska zraka koja pada na molekulu je elektromagnetski val čije je električno polje:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t, \tag{2.1}$$

gdje je E_0 amplituda, a ν_0 frekvencija električnog polja. Djelovanjem lasera, u molekuli se inducira električni dipolni moment P:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \alpha, \tag{2.2}$$

gdje je α polarizabilnost molekule. Ako molekula oscilira frekvencijom ν_m, pomak jezgre q možemo napisati kao:

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_m t, \tag{2.3}$$

gdje je q_0 amplituda oscilacije. Za male oscilacije, α je linearna funkcija q:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q + ... \tag{2.4}$$

Ovdje je α_0 polarizabilnost u ravnotežnoj poziciji, dok je $(\partial\alpha/\partial q)_0$ promjena polarizabilnosti α u odnosu na pomak q izvrijednjena u ravnotežnoj poziciji. Uvrštavanjem izraza za pomak 2.3 i polarizabilnost 2.4 u električni dipolni moment 2.2 dobivamo:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_m t, \tag{2.5}$$

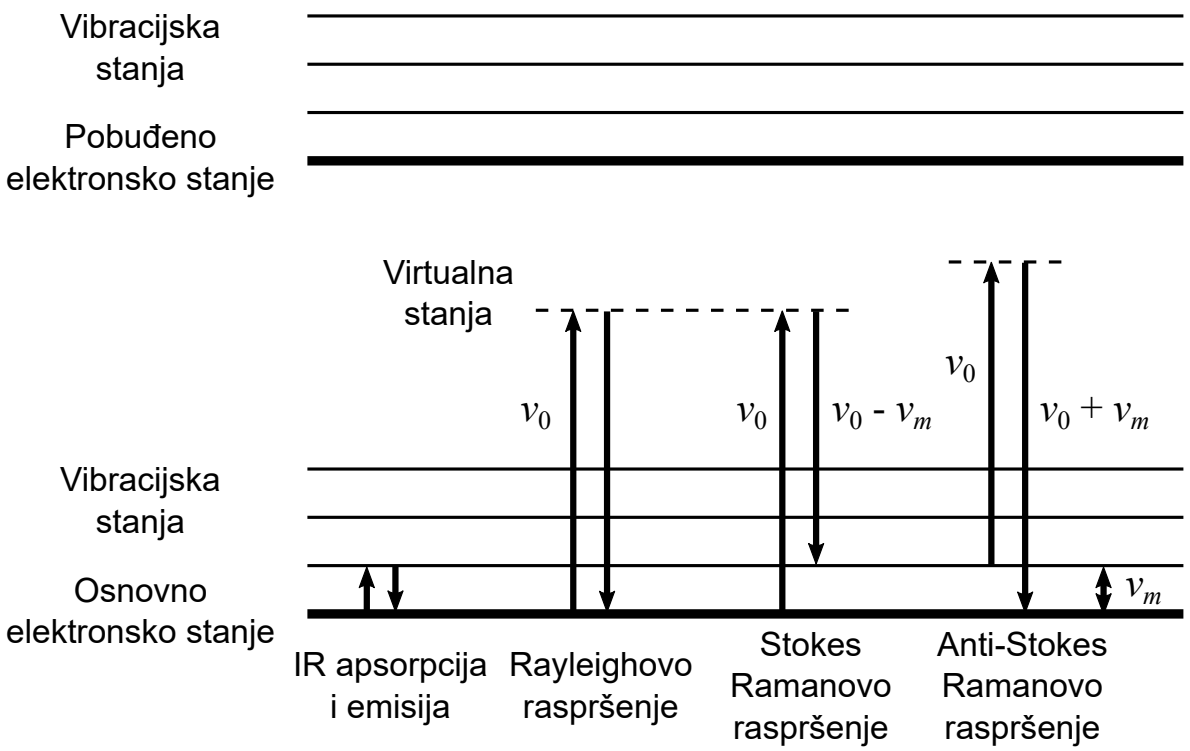
što koristeći trigonometrijski identitet za umnožak kosinusa dalje možemo napisati kao:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \left\{\cos[2\pi(\nu_0+\nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu_0-\nu_m)t]\right\}. \tag{2.6}$$

Prvi član predstavlja oscilirajući dipol frekvencije ν_0, istovjetne frekvenciji upadnog zračenja, što odgovara Rayleighovom raspršenju. Drugi član odgovara Ramanovom raspršenju koji u sebi nosi dvije frekvencije, $\nu_0+\nu_m$ i $\nu_0-\nu_m$, odnosno dva tipa Ramanovog raspršenja, čiji je shematski prikaz na slici 2.1. Ako je molekula prije Ramanovog raspršenja bila u osnovnom vibracijskom stanju, konačna energija molekule bit će veća, a raspršena svjetlost će "izgubiti" tu razliku energije, što nazivamo Stokesovo raspršenje. Frekvencija svjetlosti takvog raspršenja je $\nu_0-\nu_m$. U obrnutoj situaciji, ako je molekula prije Ramanovog raspršenja bila u već pobuđenom vibracijskom stanju, raspršena svjetlost će "pokupiti" tu energiju, a konačna energija molekule bit će manja, što nazivamo anti-Stokesovo raspršenje. Svjetlost proizašla iz takvog raspršenja imat će frekvenciju $\nu_0+\nu_m$. Odnos zastupljenosti Stokesovog i anti-Stokesovog raspršenja ovisi o broju molekula koje su bile pobuđene prije raspršenja [9]. Omjer broja molekula u osnovnom i pobuđenom vibracijskom stanju prije raspršenja dan je Bolzmannovom jednadžbom:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left[\frac{-(E_n-E_m)}{kT}\right] \tag{2.7}$$

gdje je N_n broj molekula u pobuđenom vibracijskom stanju (n), N_m broj molekula u osnovnom vibracijskom stanju (m), g degeneracija stanja n i m, $E_n - E_m$ razlika energija vibracijskih stanja, k Boltzmannova konstanta (1.3807×10^{-23} JK^{-1}) i T temperatura. U većini slučajeva, molekula će se na sobnoj temperaturi prije raspršenja nalaziti u osnovnom vibracijskom stanju, stoga će većina Ramanovog raspršenja biti Stokesovog tipa. Iz izraza 2.6 vidljivo je da je postojanje ramanskog člana ispunjeno ako $(\partial\alpha/\partial q)_0$ nije nula. Drugim riječima, vibracija je ramanski

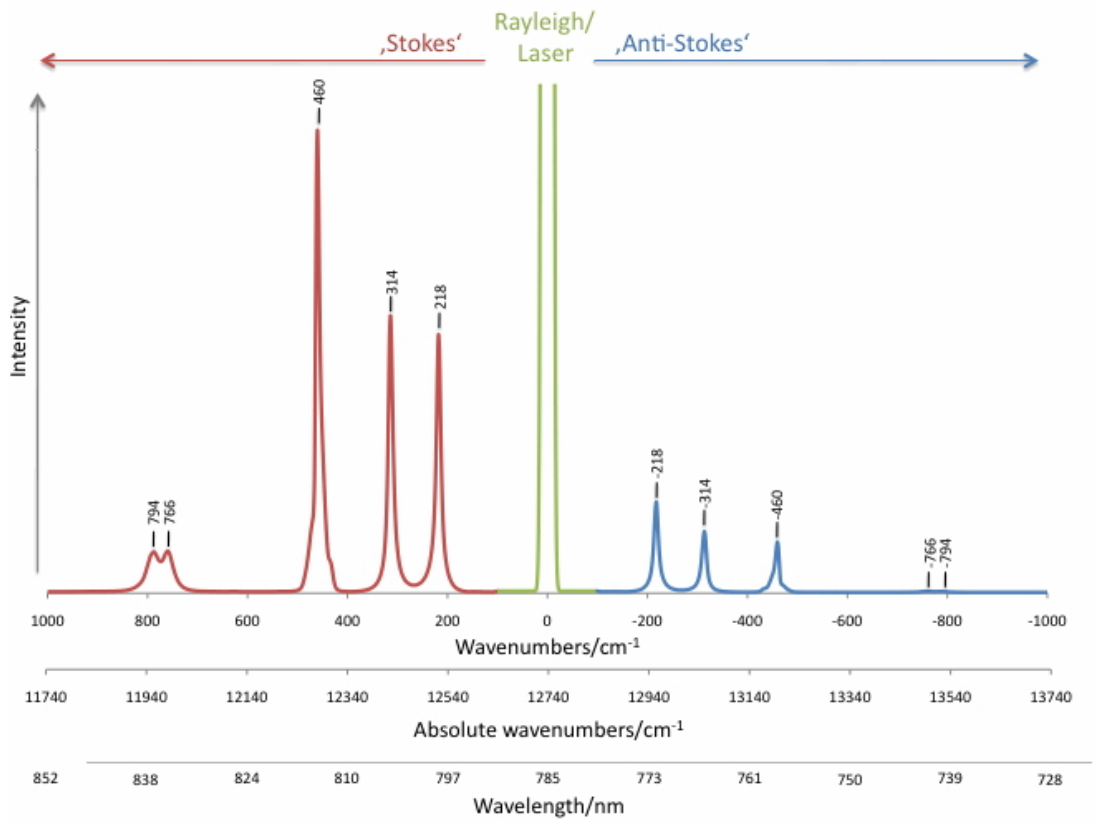


Slika 2.1: Shematski prikaz infracrvene apsorpcije te Rayleighovog i Ramanovog raspršenja. Infracrvena svjetlost se apsorbira u vibracijsko stanje molekule i emitira kao svjetlost iste frekvencije. Raspršenje je drugačiji fizikalni proces, koji uključuje virtualna stanja. U slučaju Rayleighovog raspršenja, raspršena svjetlost ostaje iste frekvencije ν_0 kao i upadna. Ramanovo raspršenje je neelastično, stoga raspršena svjetlost ima nižu $\nu_0 - \nu_m$ ili višu $\nu_0 + \nu_m$ frekvenciju od upadne. Razlika u frekvenciji ν_m odgovara vibracijskom stanju molekule. U slučaju niže frekvencije, radi se o Stokesovom raspršenju, dok raspršenje više frekvencije nazivamo anti-Stokesovo raspršenje.

aktivna ako promjena polarizabilnosti α u odnosu na pomak q nije nula. S druge strane, može se pokazati da ako $(\partial P/\partial q)_0$ nije nula, tada je vibracija infracrveno aktivna. U praksi to znači da vibracije mogu biti ramanski ili infracrveno aktivne, odnosno da su Ramanova i infracrvena spektroskopija međusobno komplementarne. Izborna pravila za ramanski i infracrveno aktivne vibracije su detaljno predstavljena u [30].

2.1.2 Ramanov spektar

Raspršena svjetlost prikuplja se na detektoru gdje se bilježi broj fotona koji padaju na detektor (intenzitet svjetlosti) te valna duljina, odnosno informacija o energiji pojedinog fotona. Iz toga se može nacrtati spektar. Ilustracija uobičajenog Ramanovog spektra prikazana je na slici 2.2. Na y-osi nalazi se intenzitet signala, dok je na x-osi prikazano energijsko svojstvo svjetlosti na



Slika 2.2: Shematski prikaz ramanskog spektra. Na y-osi nalazi se intenzitet signala, dok je na x-osi prikazana valna duljina i valni broj prikupljenog signala. Na sredini grafa, na 0 cm^{-1} relativnih valnih brojeva nalazi se laserska vrpca dobivena iz Rayleighovog raspršenja na uzorku. U praksi se ta vrpca filtrira kako ne bi oštetila detektor. Na pozitivnim relativnim valnim brojevima nalaze se linije Stokesovog raspršenja, a na negativnom dijelu linije anti-Stokesovog raspršenja. Intenzitet Stokesovog raspršenja je veći zbog većeg broja molekula u osnovnom stanju u odnosu na pobuđeno stanje. Preuzeto s web stranice https://www.raman.de/.

tri načina. Na najdonjoj osi smještena je valna duljina svjetlosti λ. Iznad nje nalaze se apsolutni valni brojevi ν koji su povezani s valnom duljinom formulom:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}. \tag{2.8}$$

Iznad nje nalaze se relativni valni brojevi ν_m dobiveni kao razlika valnog broja upadne svjetlosti ν_0 i apsolutnih valnih brojeva ν:

$$\nu_m = \nu_0 - \nu. \tag{2.9}$$

Na sredini grafa, na 0 cm^{-1} relativnih valnih brojeva nalazi se laserska vrpca dobivena iz Rayleighovog raspršenja na uzorku. Zbog puno veće vjerojatnosti za Rayleighovo raspršenje, laserska

linije je oko milijun puta intenzivnija od ramanskih vrpci, zbog čega se u praksi ta vrpca filtrira kako ne bi oštetila detektor. Na pozitivnim relativnim valnim brojevima nalaze se linije Stokesovog raspršenja, a na negativnom dijelu linije anti-Stokesovog raspršenja. Intenzitet Stokesovog raspršenja je veći zbog većeg broja molekula u osnovnom stanju u odnosu na pobuđeno stanje, kao što je pokazano u prethodnom pododjeljku.

Povezanost valne duljine i valnih brojeva možemo pojasniti na primjeru prve Stokesove linije na slici 2.2. Valna duljina lasera iznosi $\lambda_0 = 785$ nm, što daje apsolutni valni broj lasera

$$\nu_0 = \frac{1}{\lambda_0} \approx 12738.85 \text{ cm}^{-1}. \tag{2.10}$$

Relativni valni broj lasera je 0 cm^{-1}. Prva Stokesova vrpca nalazi se na $\nu_m = 218 \text{ cm}^{-1}$, pomoću čega se može iz jednadžbe 2.9 izračunati apsolutni valni broj te linije:

$$\nu = \nu_0 - \nu_m = 12738.85 - 218 = 12520.85 \text{ cm}^{-1}. \tag{2.11}$$

Inverz dobivene vrijednosti daje nam valnu duljinu svjetlosti te linije:

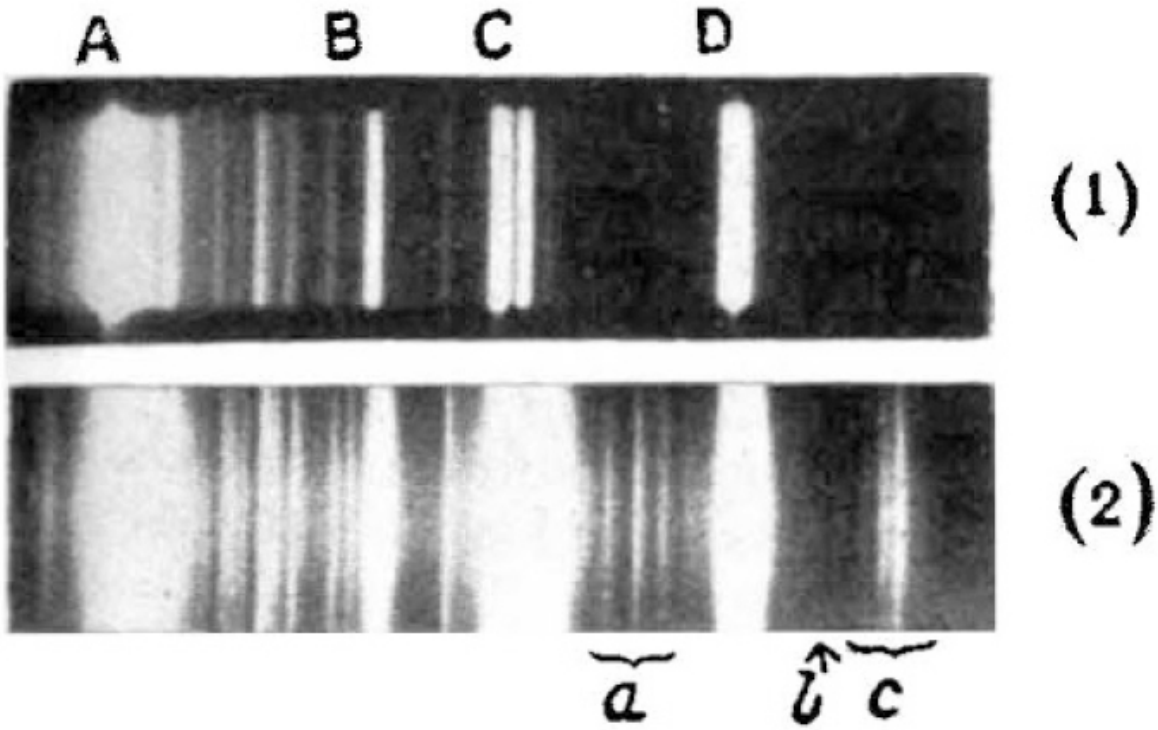
$$\lambda = \frac{1}{\nu} \approx 798.67 \text{ nm}. \tag{2.12}$$

Dakle, raspršeni fotoni koji odgovaraju Stokesovoj liniji na 218 cm^{-1} imaju valnu duljinu veću od upadnog lasera, odnosno manje su energije od fotona upadnog lasera. To znači da su ti fotoni "ostavili" dio energije na pobuđenje vibracijskog nivoa molekule čiji valni broj iznosi upravo tih 218 cm^{-1}. Važno je istaknuti da valna duljina lasera ne utječe na tu vrijednost. Primjerice, kada bi se radilo o upadnom laseru valne duljine 532 nm, navedena Stokesova vrpca bi se i dalje nalazila na 218 cm^{-1}, no prikupljeni fotoni bi imali valnu duljinu 538.24 nm.

No to ne znači da odabir valne duljine lasera za Ramanovu spektroskopiju nije bitan. Osim što određene valne duljine mogu pobuditi fotoluminiscenciju u određenim tvarima, što dovodi do zagušenja ramanskih vrpci, valna duljina lasera također utječe na intenzitet ramanskih vrpci. Intenzitet zračenja proporcionalan je $|d^2P/dt^2|^2$, te se koristeći izraz 2.6 može pokazati da je intenzitet vrpce proporcionalan ν_0^4 [28]. Dakle, kraća valna duljina upadnog lasera može značajno povećati intenzitet ramanskih vrpci.

2.1.3 Otkriće Ramanovog raspršenja

Neelastično raspršenje fotona na materiji prvi je predvidio 1923. godine Smekal [32]. Isto su u narednim godinama teoretizirali Kramers i Heisenberg 1925. [33], Schrödinger 1926. [34], te



Slika 2.3: Jedan od prvih ramanskih spektara koji je Raman objavio 1928. (1) označava spektar upadne svjetlosti živine lampe, a (2) je spektar raspršene svjetlosti na tekućem uzorku toluena. Vrpce označene slovima a, b i c proizlaze iz neelastičnog raspršenja, odnosno radi se o ramanskim vrpcama. Preuzeto iz [31].

Dirac 1927. [35]. Raman je u to vrijeme bio u potrazi za analogonom Comptonovog učinka[1] pri korištenju vidljivog svjetla na molekulama. Potraga je urodila plodom 1928., kada su Ramanovi suradnici, Krishnan i Venkateswaran uočili "modificirano raspršenje" sunčeve svjetlosti [30]. Otkriće je odmah objavljeno [37, 38, 39, 31]. Jedan od prvih objavljenih spektara prikazan je na slici 2.3. Te iste 1928. godine, Landsberg i Mandelstam [40] objavili su svoje rezultate o raspršenju svjetlosti na kvarcu, gdje su opisali vrpce koje se razlikuju od onih predviđenih Debyjevom teorijom. Fenomen su objasnili kao neelastično raspršenje čestica svjetlosti. Također, Wood je 1928. [41] snimio ramanske vrpce dok je proučavao fluorescenciju. Te vrpce imale su veću energiju od onih upadne svjetlosti, te im je dao ime anti-Stokes. Budući da je Raman prvi koji je objavio spektar vrpci promijenjene frekvencije, dobio je 1930. Nobelovu nagradu, te je po njemu nazvan fenomen [30]. Instrumentacija za detekciju Ramanovog raspršenja je u to vrijeme bila vrlo primitivna. Raman je koristio sunčevu svjetlost kao izvor, teleskop za prikupljanje svjetlosti, a detektor su bile oči [29]. S vremenom su komponente usavršavane, od izvora

[1] Prijenos dijela energije fotona na nabijenu česticu (najčešće elektron) pri raspršenju [36].

do detektora. U prvim pokušajima unaprijeđenja izvora svjetlosti, korištene su lampe raznih elemenata, kao što su helij, bizmut, olovo i cink, no one su se pokazale preslabog intenziteta. Tek je živina lampa polučila uspjeh za korištenje pri ramanskoj instrumentaciji. Prava revolucija u instrumentaciji dogodila se tek izumom lasera, kada je 1962. korišten i za Ramanovo raspršenje.

2.2 Geometrijska optika

Kao što je već istaknuto u Uvodu, geometrijska optika dugo je vremena bila glavna metoda opisivanja ponašanja svjetlosnih zraka pri međudjelovanju s materijom, te općenito optičkih pojava. Iako se prava priroda svjetlosti može opisati tek kvantnom optikom, geometrijska optika ostala je vrlo korisna metoda opisivanja na makroskopskim skalama ili kao prva aproksimacija za ostale optičke probleme. To se pokazalo istinitim i u našem istraživanju, gdje je geometrijska optika iskorištena za analizu loma svjetlosnih zraka na kugličnim lećama. Također pomoću matrične analize prijenosa zraka, koja se temelji na geometrijskoj optici, opisana je interakcija gausijanskih zraka s kugličnim lećama. Iako ne mogu opisati fotonski nanomlaz, obje primjene pokazale su se vrlo važne za nova saznanja o fotonskom nanomlazu. U ovom odjeljku, prikazane su najvažnije jednadžbe geometrijske optike, te njihova primjena na kugličnu leću, makroskopski analogon mikrosfere.

2.2.1 Tanka leća

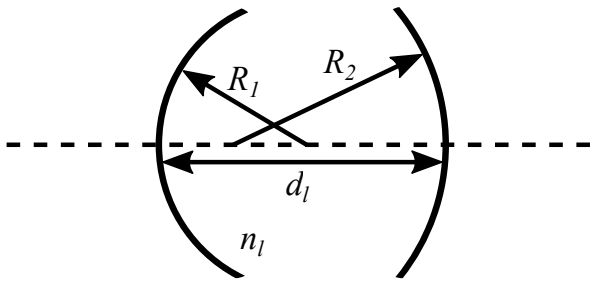
Za svjetlosnu zraku koja putuje iz medija indeksa loma n_1, nailazi na sferičnu granicu medija radijusa R, te nastavlja medijem indeksa loma n_2 može se pokazati da u paraksijalnoj aproksimaciji[2] vrijedi [42]:

$$\frac{n_1}{s_o} + \frac{n_2}{s_i} = \frac{n_2 - n_1}{R}, \tag{2.13}$$

gdje je s_o udaljenost objekta od granice, a s_i udaljenost slike (*image*) od granice. Tanka leća sastoji se od dvije takve optičke granice, a debljina njoj je nula. Može se pokazati da kombiniranjem jednadžbe 2.13 za dvije granice, te puštanjem debljine leće u nulu dobivamo

$$\frac{1}{s_o} + \frac{1}{s_i} = (n_l - 1)\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right), \tag{2.14}$$

[2]Aproksimacija malih kuteva svjetlosnih zraka ϕ, u odnosu na optičku os, što podrazumijeva aproksimaciju $\sin\phi = \phi$ te $\cos\phi = 1$. Drugim riječima, u obzir se uzimaju samo paraksijalne zrake, odnosno zrake blizu optičkoj osi.



Slika 2.4: Skica debele leće s pripadajućim svojstvima. Radijus prednje strane označen je s R_1, radijus stražnje strane s R_2, d_l je debljina leće, a n_l indeks loma leće.

gdje je n_l indeks loma tanke leće, R_1 radijus prednje strane leće, a R_2 radijus stražnje strane leće. Žarišnu (fokusnu) duljinu tanke leće možemo dobiti udaljavanjem objekta ili slike u beskonačnost, odnosno:

$$\lim_{s_0 \to +\infty} s_i = \lim_{s_i \to +\infty} s_o = f, \tag{2.15}$$

što daje

$$\frac{1}{f} = (n_l - 1)\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right), \tag{2.16}$$

te poznatu jednadžbu tanke leće:

$$\frac{1}{s_o} + \frac{1}{s_i} = \frac{1}{f}. \tag{2.17}$$

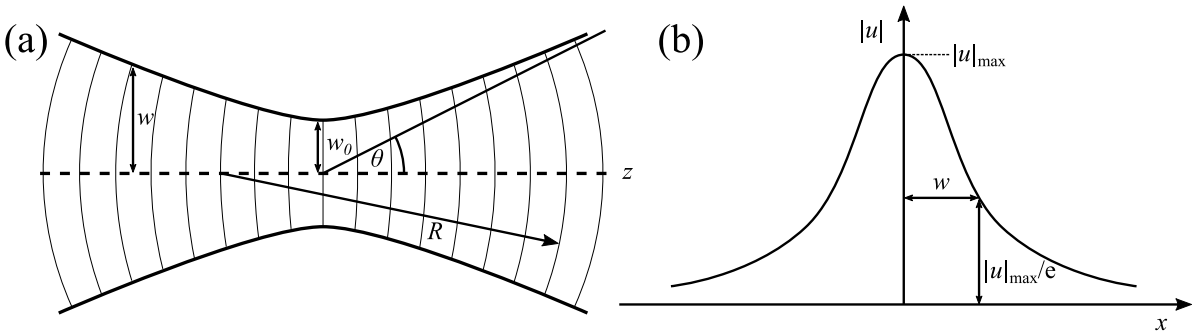
2.2.2 Kuglična leća

Kuglična leća dobar je makroskopski analogon mikrosfere. Analiza refrakcije svjetlosti kroz takvu leću može nam dati vrijedne informacije pri proučavanju analogne mikroskopske situacije međudjelovanja laserske zrake i mikrosfere. Kugličnu leću ne možemo aproksimirati kao tanku leću, nego je potrebno izvesti jednadžbe za debelu leću. Može se pokazati [43] da za debelu leću također vrijedi jednadžba 2.17, dok je vrijednost žarišne duljine

$$\frac{1}{f} = (n_l - 1)\left[\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} + \frac{(n_l - 1)\, d_l}{n_l R_1 R_2}\right], \tag{2.18}$$

gdje je d_l debljina leće. Skica debele leće s označenim svojstvima nalazi se na slici 2.4. Kuglična leća specijalan je slučaj debele leće, te za nju vrijedi [44]

$$R_1 = R, \quad R_2 = -R, \quad d = 2R, \tag{2.19}$$



Slika 2.5: (a) Shematski prikaz gausijanske zrake koja putuje duž osi z. Radijus zrake označavamo s w, a pojasni radijus s w_0. Kružnim lukovima radijusa R označene su valne fronte. Širina zrake se asimptotski približava polupravcu koji zatvara kut θ s osi z. (b) Amplituda $|u|$ i radijus w gausijanske zrake na određenoj vrijednosti z.

što iz jednadžbe 2.18 daje

$$\frac{1}{f} = \frac{2\left(n_l - 1\right)}{Rn_l}, \tag{2.20}$$

odnosno:

$$f = \frac{Rn_l}{2\left(n_l - 1\right)}. \tag{2.21}$$

2.3 Gausijanska zraka

Koherentna laserska zraka od ključnog je značaja u ovoj disertaciji. U Ramanovoj spektroskopiji ona je upadna svjetlost koja se raspršuje na materijalu, a u međudjelovanju s mikrosferama stvara fotonski nanomlaz. Lasersku zraku elegantno se može opisati modelom gausijanske zrake, stoga je važno pripremiti teorijsku podlogu za njezin opis i spomenuti njezine najvažnije značajke [44]. Nakon toga formalizam gausijanske zrake spojit ćemo s RTMA metodom, a kasnije će se pojaviti i u GLMT teoriji.

Na slici 2.5(a) nalazi se prikaz gausijanske zrake koja putuje duž osi z. Širinu, odnosno radijus zrake označavamo s w. Zraka je najuža u području pojasa (*waist*), a pojasni radijus označavamo s w_0. Kružnim lukovima radijusa R označene su valne fronte na pojedinim točkama gausijanske zrake. Nakon pojasa, širina zrake se povećava duž osi propagacije z, a asimptotski se približava polupravcu koji zatvara kut θ s osi z. To svojstvo gausijanske (i laserske) zrake nazivamo divergencijom, a događa se zbog efekata difrakcije. Amplituda $|u|$ i radijus w gausijanske zrake na određenoj vrijednosti z prikazani su na slici 2.5(b).

2.3.1 Izvod gausijanske zrake

Matematički gledano, gausijanska zraka je paraksijalno rješenje $u(x,y,z)$ skalarne Helmholtzove jednadžbe [44]

$$\left(\nabla^2 + k^2\right) u(x,y,z) = 0. \tag{2.22}$$

Pošto se zraka sporo mijenja duž osi z u odnosu na osi x i y, rješenje jednadžbe možemo separirati:

$$u(x,y,z) = \Psi(x,y,z)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}, \tag{2.23}$$

gdje je k definiran kao $2\pi n/\lambda$, a n je indeks loma medija u kojem se zraka propagira, a λ valna duljina zrake. Daljnjim matematičkim manipulacijama može se doći do paraksijalne Helmholtzove jednadžbe:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + 2\mathrm{i}k\frac{\partial\Psi}{\partial x} = 0. \tag{2.24}$$

Rješenje je osnovni mod gausijanske zrake, te ga možemo napisati kao

$$\Psi(x,y,z) = \Psi_0 \exp\left[\mathrm{i}P(z) + \mathrm{i}\frac{k\left(x^2+y^2\right)}{2q(z)}\right], \tag{2.25}$$

koji uvrštavanjem u jednadžbu 2.24 i integriranjem daje

$$q(z) = q_0 + z, \quad P(z) = \mathrm{i}\ln\left(1 + \frac{z}{q_0}\right). \tag{2.26}$$

Integracijska konstanta od P je 0 pošto bi samo unijela konstantnu fazu u Ψ. Faktoru $1/q(z)$ u jednadžbi 2.25 možemo razdvojiti realni i imaginarni dio:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - \mathrm{i}\frac{\lambda}{n\pi w^2(z)}, \tag{2.27}$$

gdje je $R(z)$ radijus valne fronte gausijanske zrake, a $w(z)$ radijus gausijanske zrake. Pošto iz jednadžbe 2.26 vrijedi $q_0 = q(0)$, te zbog činjenice da je u $z = 0$ radijus valne fronte R beskonačan, iz jednadžbe 2.27 dobivamo

$$\frac{1}{q_0} = -\mathrm{i}\frac{\lambda}{n\pi w_0^2}, \tag{2.28}$$

gdje je w_0 pojasni radijus. U konačnici, koristeći jednadžbe 2.25, 2.26, 2.27 i 2.28, osnovni mod gausijanske zrake možemo napisati kao:

$$\Psi(x,y,z) = \Psi_0 \frac{1}{1+\mathrm{i}\frac{\lambda z}{n\pi w_0^2}} \mathrm{e}^{-\frac{x^2+y^2}{w^2(z)}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{k\left(x^2+y^2\right)}{2R(z)}}. \tag{2.29}$$

2.3.2 Propagacija gausijanske zrake

Da bismo mogli proučiti ponašanje parametara w i R tijekom propagacije gausijanske zrake, potrebno je izvesti njihove jednadžbe [44]. Kombiniranjem jednadžbi 2.26, 2.27 i 2.28 dobivamo

$$\frac{1}{R} + \mathrm{i}\frac{\lambda}{n\pi w^2} = \frac{z + \mathrm{i}\frac{n\pi w_0^2}{\lambda}}{z^2 + \left(\frac{n\pi w_0^2}{\lambda}\right)^2}, \tag{2.30}$$

gdje možemo definirati Rayleighovu duljinu kao

$$z_R = \frac{n\pi w_0^2}{\lambda}. \tag{2.31}$$

Sada možemo separirajući realni i imaginarni dio i uz nešto algebre izvući jednadžbe za w i R:

$$w(z) = w_0\sqrt{1+\left(\frac{z}{z_R}\right)^2}, \tag{2.32}$$

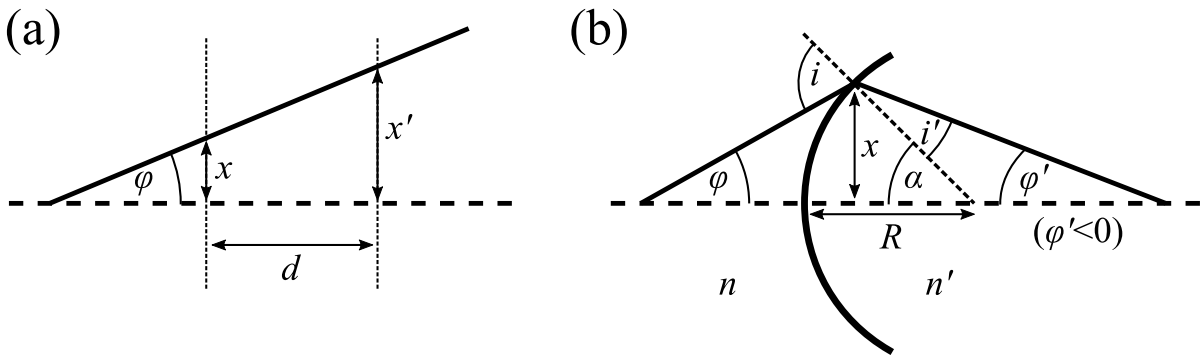
$$R(z) = z\left[1+\left(\frac{z_R}{z}\right)^2\right], \tag{2.33}$$

gdje je izraz za pojasni radijus

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda z_R}{n\pi}}. \tag{2.34}$$

Uvrštavanjem $z = 0$ u izraz za $w(z)$ vidimo da dobivamo pojasni radijus, dok u izrazu za $R(z)$ dobivamo beskonačnost, odnosno valna fronta u ishodištu je ravna. Uvrštavanjem $z = z_R$ u izraz za $w(z)$ dobivamo $w = w_0\sqrt{2}$, što znači da je Rayleighova duljina ona duljina gausijanske zrake u kojoj se ona širi dovoljno malo (do vrijednosti $w_0\sqrt{2}$) da bi je mogli smatrati aproskimativno paralelnom zrakom. Nadalje, u drugoj krajnosti, puštanjem $z \to \pm\infty$ dobivamo:

$$R(z) = z, \quad w(z) = \frac{\lambda|z|}{n\pi w_0}, \quad \text{te} \quad \theta \approx \tan\theta = \frac{w(z)}{|z|} = \frac{\lambda}{n\pi w_0}. \tag{2.35}$$



Slika 2.6: Shematski prikaz (a) translacije svjetlosne zrake, (b) refrakcije svjetlosne zrake na sferičnoj granici između medija indeksa loma n i n'.

Vidimo da je u beskonačnosti radijus valne fronte jednak udaljenosti od pojasa z (kao kod sferičnog vala)[3], radijus zrake raste linearno sa z, a kut divergencije θ ima jednostavnu formulu koja ovisi o valnoj duljini i širini zrake, te indeksu loma medija u kojem se zraka propagira.

Matematičkom manipulacijom iz dosadašnjih izvoda može se pokazati da kompleksna amplituda gausijanske zrake $u(x,y,z)$ ima oblik [44]:

$$u(x,y,z) = \Psi_0 \frac{w_0}{w(z)} \mathrm{e}^{-\frac{x^2+y^2}{w^2(z)}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\Phi(z)} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{k\left(x^2+y^2\right)}{2R(z)}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}, \tag{2.36}$$

iz čega je vidljivo da gausijanska zraka ima gausijanski profil za konstantnu vrijednost z.

2.4 Matrična analiza prijenosa zraka

Matrična analiza prijenosa zraka (*ray transfer matrix analysis*, RTMA), metoda je utemeljena na geometrijskoj optici kojom se putanja svjetlosnih zraka i interakcija s optičkim elementima opisuje matricama. Pomoću nje mogu se izvesti sve jednadžbe geometrijske optike. No prava moć ove metode očituje se u spoju s valnom optikom, odnosno zamjenom svjetlosnih zraka gausijanskim zrakama. U ovom odjeljku predstavljene su glavne jednadžbe metode, a zatim spoj s valnom optikom i opis interakcije gausijanske zrake s optičkim elementima.

2.4.1 Svjetlosne zrake i RTMA

U RTMA metodi, svjetlosne zrake opisuju se vektorima, a optički elementi matricama [44]. Točku na paraksijalnoj zraci označavamo udaljenošću x od optičke osi, te nagibom ϕ u odnosu na optičku os:

$$\begin{pmatrix} x \\ \phi \end{pmatrix}. \tag{2.37}$$

Translaciju svjetlosne zrake za udaljenost d računamo djelovanjem matrice translacije M_T na vektor zrake:

$$\begin{pmatrix} x' \\ \phi' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ \phi \end{pmatrix} = M_T \begin{pmatrix} x \\ \phi \end{pmatrix}, \tag{2.38}$$

gdje su x' i ϕ' udaljenost i nagib translatirane zrake. Translacija je shematski prikazana na slici 2.6(a).

Matrica translacije najjednostavnija je matrica RTMA formalizma, ona opisuje putovanje zrake u nepromijenjenom mediju na nekoj udaljenosti. U stvarnosti dakako svjetlosna zraka može nailaziti na razne optičke elemente i promjene medija, za što se mogu izvesti odgovarajuće matrice. Općenito, matricu RTMA formalizma možemo zapisati u ABCD obliku

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}, \tag{2.39}$$

zbog čega se ovu metodu još naziva ABCD formalizmom. Za konfiguraciju s više optičkih elemenata k, od kojih svaki ima svoju matricu M_k, može se izračunati ukupna matrica M_u koja djelujući na vektor svjetlosne zrake ima ekvivalentan učinak kao da pojedinačne matrice M_k djeluju jedna za drugom:

$$\begin{pmatrix} x' \\ \phi' \end{pmatrix} = M_k M_{k-1} \cdots M_2 M_1 \begin{pmatrix} x \\ \phi \end{pmatrix} = M_u \begin{pmatrix} x \\ \phi \end{pmatrix}. \tag{2.40}$$

Množenje matrica nije komutativno, stoga je bitno paziti na njihov poredak. Kada svjetlosna zraka upada na niz optičkih elemenata $1, 2, ..., k-1, k$, redoslijed matrica u računu je obrnut: $M_k M_{k-1} \cdots M_2 M_1$, odnosno takav da matrica M_1 djeluje prva na vektor, a M_k zadnja. Mogućnost računanja jedne ukupne matrice iz niza matrica optičkih elemenata čini ovu metodu primjenjivom u širokom rasponu optičkih situacija, od jednostavne refrakcije kroz tanku leću,

[3] Ono što je zanimljivo svojstvo valne fronte gausijanske zrake je da je u pojasu ravni val, udaljavanjem od pojasa se zakrivljuje i dostiže maksimalnu zakrivljenost na udaljenosti $z = z_R$. Nakon toga se zakrivljenost smanjuje ponašajući se kao sferični val.

do kompleksnih optičkih sustava kao što su mikroskopi ili kamere.

Drugi primjer za koji ćemo izračunati matricu transformacije je refrakcija zrake na sferičnoj granici [44], između dva medija indeksa loma n i n', koja je prikazana na slici 2.6(b). U ovom slučaju granica je konveksna i radijus joj je pozitivan, dok bi su suprotnom slučaju konkavna granica imala negativan radijus. Dvije točke koje promatramo i između kojih se događa matrična transformacija nalaze se na samoj granici na visini x, neposredno prije i poslije transformacije. Prva točka je točka upada i pripada zraci koja ima nagib ϕ u odnosu na optičku os, a druga je točka izlaska i pripada zraci nagiba ϕ'. Sferična granica ima radijus R. Pravac okomit na granicu u točki upada (i izlaska) tvori kut α u odnosu na optičku os. Prva zraka upada na granicu pod kutem i, a druga pod kutem i'. Zbrajanjem kuteva unutar trokuta na slici 2.6(b) može se očitati da vrijedi

$$\phi' + \alpha = i', \quad \phi + \alpha = i. \tag{2.41}$$

Također, koristeći Snellov zakon možemo napisati

$$n \sin i = n' \sin i', \tag{2.42}$$

što uz paraksijalnu aproksimaciju daje

$$ni = n'i'. \tag{2.43}$$

Za kut α uz paraksijalnu aproksimaciju vrijedi

$$\frac{x}{R} = \sin\alpha \approx \alpha. \tag{2.44}$$

Kombinirajući jednadžbe 2.41, 2.43 i 2.44 dobivamo:

$$\phi' = \frac{n}{n'}\phi - \frac{n'-n}{n'}\frac{x}{R}. \tag{2.45}$$

Pošto visina točke upada i izlaska ostaje ista (x), u konačnici dobivamo

$$\begin{pmatrix} x' \\ \phi' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{n'-n}{n'R} & \frac{n}{n'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ \phi \end{pmatrix} = M_S \begin{pmatrix} x \\ \phi \end{pmatrix}, \tag{2.46}$$

gdje možemo očitati matricu transformacije M_S za lom zrake na sferičnoj granici.

Izvedene matrice za translaciju M_T i refrakciju kroz sferični granicu M_S osnovne su matrice u RTMA metodi, koje će nam kasnije koristiti za analizu refrakcije kroz kugličnu leću.

2.4.2 Gausijanska zraka i RTMA

Naizgled dvije nespojive razine teorije optike, geometrijska optika s RTMA formalizmom u kojem je baza Snellov zakon, i valna optika s gausijanskom zrakom proizašlom iz Maxwellovih jednadžbi, povezale su se u ovoj elegantnoj formulaciji još znanoj kao 'ABCD zakon'. Zakon je izveo i dao mu ime 1965. godine Kogelnik [45] proučavajući što se događa s gausijanskom zrakom pri prolasku kroz leću. Kogelnik je zaključio da se matrična analiza transformacije svjetlosnih zraka može primijeniti na gausijanskim zrakama, a pritom su za opis zrake dovoljna samo dva parametra, radijus zrake w i radijus valne fronte R.

Gausijansku zraku u nekoj točki svoje propagacije možemo prikazati kompleksnim parametrom $q(z)$, koji je definiran jednadžbom 2.26

$$q(z) = q_0 + z. \tag{2.47}$$

Koristeći jednadžbe 2.28 i 2.31, q_0 možemo zapisati kao

$$q_0 = \mathrm{i}z_R. \tag{2.48}$$

Iz toga slijedi da kompleksni parametar ima oblik

$$q(z) = z + \mathrm{i}z_R. \tag{2.49}$$

Ovo je vrlo elegantan, a sadržajan zapis gausijanske zrake. Prvi pribrojnik z nam govori koliko se daleko nalazi odabrana točka od pojasa zrake, a drugi, $\mathrm{i}z_R$, mjeri koliko je široka zraka u toj točki propagacije. To je sve što je potrebno znati za transformaciju gausijanske zrake kroz optičke elemente.

Promotrimo gausijansku zraku u točki neposredno prije transformacije na nekom optičkom elementu i pridijelimo joj u toj točki kompleksni parametar q_1:

$$q_1(z) = z_1 + \mathrm{i}z_{R1}. \tag{2.50}$$

Neposredno nakon transformacije zrake, nalazimo drugu točku i pridjeljujemo joj kompleksni parametar q_2:

$$q_2(z) = z_2 + \mathrm{i}z_{R2}. \tag{2.51}$$

Kogelnikov ABCD zakon [45] kaže da su ta dva kompleksna parametra povezana jednostavnom

relacijom:

$$q_2 = \frac{Aq_1 + B}{Cq_1 + D}, \tag{2.52}$$

gdje su koeficijenti A, B, C i D matrični elementi matrice transformacije (jednadžba 2.39) tog optičkog elementa (ili skupa optičkih elemenata).

Moć ABCD zakona leži u činjenici da omogućuje jasan i izravan način rješavanja propagacije gausijanske zrake kroz bilo kakav optički sustav sastavljen od bilo kojeg broja optičkih elemenata. Kao što smo vidjeli u jednadžbi 2.40, ukupna matrica optičkog sustava dobije se množenjem matrica pojedinih optičkih elemenata. S obzirom da pojedini optički elementi (plan-paralelna ploča, leća, zrcalo, itd.) imaju relativno jednostavne matrice lako dostupne u literaturi [46], glavnina računanja ove metode svodi se na množenje matrica. Sva fizika koja se događa unutar optičkog sustava pohranjena je u njegovoj ukupnoj matrici, koja djelovanjem na gausijansku zraku preko ABCD zakona, elegantno donosi stanje zrake nakon transformacije.

Dodajmo još da je ponekad je korisnije ili lakše baviti se inverzom kompleksnog parametra q, definiranim jednadžbom 2.27:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - \mathrm{i}\frac{\lambda}{n\pi w^2(z)}. \tag{2.53}$$

U tom slučaju ABCD zakon glasi:

$$\frac{1}{q_2} = \frac{C + \frac{D}{q_1}}{A + \frac{B}{q_1}}. \tag{2.54}$$

2.5 Lorenz-Miejevo raspršenje

Raspršenje svjetlosti na česticama puno manjim od valne duljine svjetlosti (npr. na molekulama) nazivamo Rayleighovim raspršenjem (ili u neelastičnoj varijanti Ramanovim raspršenjem, koje je obrađeno u odjeljku 2.1). No, povećanjem veličine raspršivača, kada postaje usporediv s valnom duljinom upadne svjetlosti (kao u slučaju dielektričnih mikrosfera) izlazimo iz Rayleighovog režima i potrebna je kompleksnija teorija. Razvoj teorije raspršenja na sferičnim česticama veličina usporedivih s valnom duljinom upadne svjetlosti dogodio se na prijelasku iz 19. u 20. stoljeće [47]. Krajem 19. stoljeća, Lorenz je proučavao apsorpciju malih sferičnih čestica. Početkom 20. stoljeća, Debye je radio na problemu radijacijskog tlaka svjetlosti na malim česticama u svemiru. Raspršenje na homogenoj sferi je tada bilo jedan od težih problema, s kojim se bavio veći broj znanstvenika. Iako su mnogi specijalni slučajevi bili riješeni prije, tek je Mie 1908. [48] razvio potpuno rješenje problema, po kome je teorija i nazvana. No, doprinos Lorenza je značajan, stoga se često uključuje i njegovo ime, koje smo i mi upotrijebili u naslovu

odjeljka. To je možda najvažniji potpuno rješiv problem teorije apsorpcije i raspršenja. Iako su rješenja dostupna već dugo vremena, procvat problematike dogodio se pojavom modernih računala, koji mogu detaljno izračunati konkretne praktične probleme, što je u Miejevo vrijeme bilo nemoguće.

Miejeva teorija obuhvaća isključivo ravni val kao izvor elektromagnetskog zračenja. U ovom odjeljku navest ćemo najvažnije formule, počevši od valne jednadžbe, pa do eksplicitnih izraza za električno i magnetsko polje u, i oko sfere, te rubnih uvjeta i koeficijenata raspršenja. U odjeljku iza toga prikazat ćemo formulaciju raspršenja gausijanske zrake na mikrosferi, za što je tek krajem 20. stoljeća razvijena generalizirana teorija.

2.5.1 Vektorski harmonici

Uobičajen opis elektromagnetskog polja sadrži električno polje $\vec{E}$ i magnetsko polje $\vec{H}$ koja zadovoljavaju valnu jednadžbu:

$$\nabla^2\vec{E} + k^2\vec{E} = 0, \quad \nabla^2\vec{H} + k^2\vec{H} = 0, \tag{2.55}$$

gdje je $k^2 = \omega^2\varepsilon\mu$; ω je frekvencija polja, ε permitivnost, a μ permeabilnost medija. No konstruirajmo vektorsku funkciju $\vec{M}$ za koju za skalarnu funkciju ψ i proizvoljni konstantni vektor $\vec{c}$ vrijedi [49]

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{c}\psi). \tag{2.56}$$

Divergencija rotacije bilo koje vektorske funkcije iščezava:

$$\nabla \cdot \vec{M} = 0. \tag{2.57}$$

Iz navedenog, koristeći vektorske identitete može se pokazati da vrijedi

$$\nabla^2\vec{M} + k^2\vec{M} = \nabla \times \left[\vec{c}\left(\nabla^2\psi + k^2\psi\right)\right], \tag{2.58}$$

iz čega vidimo da $\vec{M}$ zadovoljava valnu jednadžbu ako je desna strana nula, odnosno ako i ψ zadovoljava valnu jednadžbu. Konstruirajmo još vektorsku funkciju $\vec{N}$ kao

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k}, \tag{2.59}$$

koja također zadovoljava valnu jednadžbu

$$\nabla^2\vec{N} + k^2\vec{M} = 0, \tag{2.60}$$

te

$$\nabla \times \vec{N} = k\vec{M}. \tag{2.61}$$

Iz navedenog je vidljivo da $\vec{M}$ i $\vec{N}$ imaju sva svojstva elektromagnetskog polja. Oni se nazivaju vektorski harmonici, a ψ je njihova generativna funkcija. Rješavanjem valne jednadžbe za ψ u sferni koordinatnom sustavu dobije se [49]:

$$\psi_{emn} = \cos m\phi P_n^m(\cos\theta)\, z_n(kr), \tag{2.62}$$

$$\psi_{omn} = \sin m\phi P_n^m(\cos\theta)\, z_n(kr), \tag{2.63}$$

gdje su r, θ i ϕ sferne koordinate, P_n^m pridružene Legendreove funkcije prve vrste, a z_n bilo koje od četiri sferne Besselove funkcije j_n, y_n, $h_n^{(1)}$ ili $h_n^{(2)}$. ψ_{emn} i ψ_{omn} generiraju vektorske harmonike pomoću izraza:

$$\vec{M}_{emn} = \nabla \times (\vec{r}\psi_{emn}), \quad \vec{M}_{omn} = \nabla \times (\vec{r}\psi_{omn}), \tag{2.64}$$

$$\vec{N}_{emn} = \frac{\nabla \times \vec{M}_{emn}}{k}, \quad \vec{N}_{omn} = \frac{\nabla \times \vec{M}_{omn}}{k}. \tag{2.65}$$

2.5.2 Električno i magnetsko polje

Iz dobivenih funkcija u prethodnom pododjeljku može se izvesti izraze za električna i magnetska polja u sferi i oko sfere [49]. Upadno elektromagnetsko zračenje polarizirano u x smjeru, u sfernom koordinatnom sustavu ima oblik

$$\vec{E}_i = E_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}kr\cos\theta}\left(\sin\theta\cos\phi\,\hat{r} + \cos\theta\cos\phi\,\hat{\theta} - \sin\phi\,\hat{\phi}\right). \tag{2.66}$$

Ekspanzijom po vektorskim harmonicima $\vec{M}$ i $\vec{N}$, upadno električno polje glasi

$$\vec{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \mathrm{i}^n \frac{2n+1}{n(n+1)}\left(\vec{M}_{o1n}^{(1)} - \mathrm{i}\vec{N}_{e1n}^{(1)}\right), \tag{2.67}$$

a upadno magnetsko polje ima oblik

$$\vec{H}_i = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \mathrm{i}^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(\vec{M}_{e1n}^{(1)} + \mathrm{i}\vec{N}_{o1n}^{(1)} \right), \tag{2.68}$$

gdje je sferni harmonici imaju eksponent (1) koji označava da je radijalna ovisnost generativnih funkcija određena s j_n. Za električno i magnetsko polje unutar sfere dobiva se

$$\vec{E}_{sp} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(c_n \vec{M}_{o1n}^{(1)} - \mathrm{i} d_n \vec{N}_{e1n}^{(1)} \right), \tag{2.69}$$

$$\vec{H}_{sp} = \frac{-k_s}{\omega\mu_s} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(d_n \vec{M}_{e1n}^{(1)} + \mathrm{i} c_n \vec{N}_{o1n}^{(1)} \right), \tag{2.70}$$

gdje je $E_n = \mathrm{i}^n E_0 (2n+1)/n(n+1)$, μ_s permeabilnost sfere, a c_n i d_n koeficijenti unutar sfere. Konačno, raspršena (*scattered*) polja imaju formule:

$$\vec{E}_{sc} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(\mathrm{i} a_n \vec{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \vec{M}_{o1n}^{(3)} \right), \tag{2.71}$$

$$\vec{H}_{sc} = \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(\mathrm{i} b_n \vec{N}_{o1n}^{(3)} + a_n \vec{M}_{e1n}^{(3)} \right), \tag{2.72}$$

gdje su a_n i b_n koeficijenti raspršenja. Također, sferni harmonici imaju eksponent (3) koji označava da je radijalna ovisnost generativnih funkcija određena s h_n^1.

Da bi se polja mogla izračunati i koristiti u stvarnim fizikalnim situacijama, potrebno je još dobiti izraze za koeficijente a_n, b_n, c_n i d_n [49]. One se dobivaju iz rubnih uvjeta na granici sfere:

$$E_{i\theta} + E_{sc\theta} = E_{sp\theta}, \quad E_{i\phi} + E_{sc\phi} = E_{sp\phi}, \tag{2.73}$$

$$H_{i\theta} + H_{sc\theta} = H_{sp\theta}, \quad H_{i\phi} + H_{sc\phi} = H_{sp\phi}. \tag{2.74}$$

Rješavanjem rubnih uvjeta dolazimo do jednadžbi za koeficijente raspršenja

$$a_n = \frac{M\psi_n(M\alpha)\psi_n'(\alpha) - \psi_n(\alpha)\psi_n'(M\alpha)}{M\psi_n(M\alpha)\xi_n'(\alpha) - \xi_n(\alpha)\psi_n'(M\alpha)} \tag{2.75}$$

$$b_n = \frac{\psi_n(M\alpha)\psi_n'(\alpha) - M\psi_n(\alpha)\psi_n'(M\alpha)}{\psi_n(M\alpha)\xi_n'(\alpha) - M\xi_n(\alpha)\psi_n'(M\alpha)}, \tag{2.76}$$

te koeficijente unutar sfere

$$c_n = \frac{M\psi_n(\alpha)\xi_n'(\alpha) - M\xi_n(\alpha)\psi_n'(\alpha)}{\psi_n(M\alpha)\xi_n'(\alpha) - M\xi_n(\alpha)\psi_n'(M\alpha)} \tag{2.77}$$

$$d_n = \frac{M\psi_n(\alpha)\xi_n'(\alpha) - M\xi_n(\alpha)\psi_n'(\alpha)}{M\psi_n(M\alpha)\xi_n'(\alpha) - \xi_n(\alpha)\psi_n'(M\alpha)}. \tag{2.78}$$

Ovdje su uvedene Riccati-Besselove funkcije

$$\psi_n(x) = x j_n(x), \quad \xi_n(x) = x h_n^{(1)}(x). \tag{2.79}$$

Također, definiran je i parametar veličine $\alpha = 2\pi na/\lambda$, gdje je n indeks loma medija, a a radijus sfere, te relativni indeks loma sfere i medija $M = n_s/n$, gdje je n_s indeks loma sfere.

Kutna distribucija raspršene svjetlosti u slučaju Rayleighovog raspršenja poprima oblik električnog dipola, kada je upadna svjetlost paralelno polarizirana u odnosu na ravninu raspršenja, dok je potpuno osnosimetrična u slučaju polarizacije okomite na ravninu raspršenja [49]. U slučaju nepolarizirane svjetlosti, dolazi do superpozicije navedenih distribucija. S druge strane, kod Lorenz-Miejevog raspršenja, može se pokazati da je raspršena svjetlost usmjerena prema izlaznoj strani raspršivača.

2.6 Generalizirana Lorenz-Mie teorija (GLMT)

Standardna Lorenz-Miejeva teorija bavi se raspršenjem ravnih valova na mikrosferama. U praksi međutim, često se javljaju situacije gdje izvor nije ravni val, nego gausijanska zraka, kao što je to slučaj i u našem istraživanju. Takvo raspršenje zahtijeva nešto kompleksniji opis, koji je moguće dobiti pomoću Generalizirane Lorenz-Mie teorije (GLMT). Teoriju su razvili krajem 20. stoljeća Gouesbet i Gréhan, kroz niz publikacija koji je kulminirao knjigom 2011. godine [50]. GLMT je razvijen iz sve veće potrebe za opisom raspršenja izvora koji nisu ravni val, koja se pojavila izumom lasera, a u novije doba je sve više zastupljena svekolikom upotrebom i lasera i raznih drugih oblika svjetlosnih zraka. GLMT se ne bavi samo gausijanskim zrakama, nego zrakama upadnog zračenja općenitog oblika. Taj općeniti pristup omogućuje zatim da se odabirom određenih koeficijenata specificira tip zrake koji se želi proučavati, npr. gausijanska zraka u osnovnom ili višem modu, eliptična gausijanska zraka, zraka pravokutnog profila (*top-hat beam*), laserski pulsevi ili ravni val.

U ovom odjeljku prikazat ćemo ugrubo tijek izvoda električnog i magnetskog polja u GLMT, počevši od Maxwellovih jednadžbi, preko Bromwichevih skalarnih potencijala pa do eksplicit-

nih formula za polja. Za izračun polja potrebno je znati koeficijente raspršenja, mikrosfere, te oblika zrake, koje ćemo prikazati u posljednjem pododjeljku.

2.6.1 Bromwichevi skalarni potencijali

Bromwichevi skalarni potencijali potrebni su za izvod eksplicitnih formula za električno i magnetsko polje [50]. Da bismo pak došli do njihovog izraza, potrebno je početi od Maxwellovih jednadžbi. U ortogonalnom zakrivljenom koordinatnom sustavu, Maxwellove jednadžbe glase:

$$\frac{\partial}{\partial x^2} e_3 E_3 - \frac{\partial}{\partial x^3} e_2 E_2 = -\mu e_2 e_3 \frac{\partial}{\partial t} H_1, \tag{2.80}$$

$$\frac{\partial}{\partial x^3} e_1 E_1 - \frac{\partial}{\partial x^1} e_3 E_3 = -\mu e_3 e_1 \frac{\partial}{\partial t} H_2, \tag{2.81}$$

$$\frac{\partial}{\partial x^1} e_2 E_2 - \frac{\partial}{\partial x^2} e_1 E_1 = -\mu e_1 e_2 \frac{\partial}{\partial t} H_3, \tag{2.82}$$

$$\frac{\partial}{\partial x^1} e_2 e_3 H_1 + \frac{\partial}{\partial x^2} e_3 e_1 H_2 + \frac{\partial}{\partial x^3} e_1 e_2 H_3 = 0, \tag{2.83}$$

$$\frac{\partial}{\partial x^2} e_3 H_3 - \frac{\partial}{\partial x^3} e_2 H_2 = \varepsilon e_2 e_3 \frac{\partial}{\partial t} E_1, \tag{2.84}$$

$$\frac{\partial}{\partial x^3} e_1 H_1 - \frac{\partial}{\partial x^1} e_3 H_3 = \varepsilon e_3 e_1 \frac{\partial}{\partial t} E_2, \tag{2.85}$$

$$\frac{\partial}{\partial x^1} e_2 H_2 - \frac{\partial}{\partial x^2} e_1 H_1 = \varepsilon e_1 e_2 \frac{\partial}{\partial t} E_3, \tag{2.86}$$

$$\frac{\partial}{\partial x^1} e_2 e_3 E_1 + \frac{\partial}{\partial x^2} e_3 e_1 E_2 + \frac{\partial}{\partial x^3} e_1 e_2 E_3 = 0, \tag{2.87}$$

gdje je E_i komponenta električnog polja, H_i komponenta magnetskog polja, x^i koordinata, t vrijeme, te e_i jedinični vektor. Prvo specijalno rješenje je transverzni magnetski val koji je definiran zahtjevom $H_1 = 0$. Jednadžba 2.80 tada postaje

$$\frac{\partial}{\partial x^2} e_3 E_3 = \frac{\partial}{\partial x^3} e_2 E_2. \tag{2.88}$$

Definirajmo novu funkciju P koja je potencijal za veličine $e_2 E_2$ i $e_3 E_3$:

$$e_2 E_2 = \frac{\partial P}{\partial x^2} \quad e_3 E_3 = \frac{\partial P}{\partial x^3}. \tag{2.89}$$

Prvi Bromwichev potencijal, U definiramo kao potencijal potencijala P:

$$P = \frac{\partial U}{\partial x^1}. \tag{2.90}$$

Može se pokazati [50] da upotrebom ostalih Maxwellovih jednadžbi i tako definiranog potencijala dobivamo diferencijalnu jednadžbu za U:

$$\frac{\partial^2 U}{(\partial x^1)^2} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 U}{(\partial t)^2} + \frac{1}{e_2 e_3}\left(\frac{\partial}{\partial x^2}\frac{e_3}{e_2}\frac{\partial U}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x^3}\frac{e_2}{e_3}\frac{\partial U}{\partial x^3}\right) = 0. \tag{2.91}$$

Pošto operator vremenske derivacije djelovanjem na U postaje samo $\mathrm{i}\omega$, zadnji izraza se može još zapisati kao:

$$\frac{\partial^2 U}{(\partial x^1)^2} + k^2 U + \frac{1}{e_2 e_3}\left(\frac{\partial}{\partial x^2}\frac{e_3}{e_2}\frac{\partial U}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x^3}\frac{e_2}{e_3}\frac{\partial U}{\partial x^3}\right) = 0, \tag{2.92}$$

gdje je $k = \omega\sqrt{\mu\varepsilon}$. Nadalje, koristeći konkretno sferni koordinatni sustav s koordinatama r, θ i ϕ, diferencijalna jednadžba za Bromwichev potencijal postaje:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + k^2 U + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial U}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial^2 U}{\partial\phi^2} = 0. \tag{2.93}$$

Gornja parcijalna diferencijalna jednadžba može se riješiti separacijom varijabli [50]:

$$U(r,\theta,\phi) = rR(kr)\Theta(\theta)\Phi(\phi). \tag{2.94}$$

Parcijalna diferencijalna jednadžba se tada razloži na tri obične diferencijalne jednadžbe. U radijalnom dijelu dobiva se sferna Besselova jednadžba čija su rješenja sferne Besselove funkcije, u θ dijelu pridružena Legendreova jednadžba čija su rješenja pridružene Legendreove funkcije P_n^m, te jednadžba harmonijskog oscilatora u ϕ dijelu. Umjesto sfernih Bessleovih funkcija $\psi_n^{(1)}$ i $\psi_n^{(4)}$ uputno je koristiti Riccati-Besselove funkcije:

$$\psi_n(x) = x\psi_n^{(1)}(x), \quad \xi_n(x) = x\psi_n^{(4)}(x). \tag{2.95}$$

Ukupno rješenje za Bromwichev potencijal glasi:

$$U(r,\theta,\phi) = \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n}\frac{c_{mn}}{k}\begin{bmatrix}\psi_n(kr)\\ \xi_n(kr)\end{bmatrix} P_n^{|m|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}. \tag{2.96}$$

Kao i kod Lorenz-Mie teorije, razlikujemo tri doprinosa elektromagnetskom polju: upadno zračenje (*incident*) koje ćemo označavati indeksom i, polje unutar mikrosfere oznake sp, te raspršeno (*scattered*) zračenje oznake sc.

Izrazi za pripadne Bromwicheve potencijale za upadno zračenje su [50]:

$$U^i_{TM} = \frac{E_0}{k} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} g^m_{n,TM} \psi_n(kr) P_n^{|m|}(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.97}$$

$$U^i_{TE} = \frac{H_0}{k} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} g^m_{n,TE} \psi_n(kr) P_n^{|m|}(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.98}$$

gdje su g_n^m koeficijenti oblika zrake, koji specificiraju svojstva i položaj upadne zrake. Koeficijenti c_n^{pw} specifični su za ravni val (*plane wave*), te imaju formulu:

$$c_n^{pw} = \frac{1}{\mathrm{i}k} (-\mathrm{i})^n \frac{2n+1}{n(n+1)}. \tag{2.99}$$

Bromwichevi potencijali za raspršeno zračenje glase

$$U^{sc}_{TM} = \frac{-E_0}{k} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} A_n^m \xi_n(kr) P_n^{|m|}(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.100}$$

$$U^{sc}_{TE} = \frac{-H_0}{k} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} B_n^m \xi_n(kr) P_n^{|m|}(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.101}$$

dok za polje unutar mikrosfere imaju oblik

$$U^{sp}_{TM} = \frac{kE_0}{k_s^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} C_n^m \psi_n(k_s r) P_n^{|m|}(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.102}$$

$$U^{sp}_{TE} = \frac{kH_0}{k_s^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} D_n^m \psi_n(k_s r) P_n^{|m|}(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.103}$$

gdje su A_n^m i B_n^m koeficijenti raspršenja, C_n^m i D_n^m koeficijenti polja u mikrosferi, a k_s valni broj materijala mikrosfere.

2.6.2 Električno i magnetsko polje u GLMT

Može se pokazati da se komponente električnog i magnetskog polja dobivaju iz transverznog magnetskog U_{TM} i transverznog električnog U_{TE} potencijala pomoću relacija [50]:

$$E_{r,TM} = \frac{\partial^2 U_{TM}}{\partial r^2} + k^2 U_{TM}, \quad E_{\theta,TM} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2 U_{TM}}{\partial r \partial \theta}, \quad E_{\phi,TM} = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial^2 U_{TM}}{\partial r \partial \phi}, \tag{2.104}$$

$$H_{r,TM} = 0, \quad H_{\theta,TM} = \frac{\mathrm{i}\omega\varepsilon}{r\sin\theta}\frac{\partial U_{TM}}{\partial \phi}, \quad H_{\phi,TM} = -\frac{\mathrm{i}\omega\varepsilon}{r}\frac{\partial U_{TM}}{\partial \theta}, \tag{2.105}$$

$$E_{r,TE} = 0, \quad E_{\theta,TE} = \frac{-\mathrm{i}\omega\mu}{r\sin\theta}\frac{\partial U_{TE}}{\partial \phi}, \quad E_{\phi,TE} = \frac{\mathrm{i}\omega\mu}{r}\frac{\partial U_{TE}}{\partial \theta}, \tag{2.106}$$

$$H_{r,TE} = \frac{\partial^2 U_{TE}}{\partial r^2} + k^2 U_{TE}, \quad H_{\theta,TE} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2 U_{TE}}{\partial r \partial \theta}, \quad H_{\phi,TE} = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial^2 U_{TE}}{\partial r \partial \phi}. \tag{2.107}$$

Prije eksplicitnog zapisa formula za polja, uvedimo generalizirane Legendreove funkcije koje će pomoći u zapisu:

$$\tau_n^k(\cos\theta) = \frac{d}{d\theta}P_n^k(\cos\theta) \quad \pi_n^k(\cos\theta) = \frac{P_n^k(\cos\theta)}{\sin\theta}. \tag{2.108}$$

Koristeći izraze za Bromwicheve potencijale (2.97-2.103) te formule za dobivanje polja (2.104-2.107) možemo izvesti eksplicitne formule za električno i magnetsko polje. 12 komponenti upadnog zračenja ima oblik:

$$E_{r,TM}^i = kE_0 \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} g_{n,TM}^m \left[\psi_n''(kr) + \psi_n(kr)\right] P_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.109}$$

$$E_{\theta,TM}^i = \frac{E_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} g_{n,TM}^m \psi_n'(kr)\,\tau_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.110}$$

$$E_{\phi,TM}^i = \frac{\mathrm{i}E_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} m c_n^{pw} g_{n,TM}^m \psi_n'(kr)\,\pi_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.111}$$

$$H_{r,TM}^i = 0, \tag{2.112}$$

$$H_{\theta,TM}^i = \frac{-H_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} m c_n^{pw} g_{n,TM}^m \psi_n(kr)\,\pi_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.113}$$

$$H_{\phi,TM}^i = \frac{-\mathrm{i}H_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} g_{n,TM}^m \psi_n(kr)\,\tau_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.114}$$

$$E_{r,TE}^i = 0, \tag{2.115}$$

$$E^i_{\theta,TE} = \frac{E_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} mc_n^{pw} g^m_{n,TE}\psi_n(kr)\,\pi_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.116}$$

$$E^i_{\phi,TE} = \frac{\mathrm{i}E_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} g^m_{n,TE}\psi_n(kr)\,\tau_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.117}$$

$$H^i_{r,TE} = kH_0\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} g^m_{n,TE}\left[\psi_n''(kr)+\psi_n(kr)\right]P_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.118}$$

$$H^i_{\theta,TE} = \frac{H_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} g^m_{n,TE}\psi_n'(kr)\,\tau_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.119}$$

$$H^i_{\phi,TE} = \frac{\mathrm{i}H_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} mc_n^{pw} g^m_{n,TE}\psi_n'(kr)\,\pi_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}. \tag{2.120}$$

Izrazi za 12 komponenti raspršenog zračenja glase:

$$E^{sc}_{r,TM} = -kE_0\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} A_n^m\left[\xi_n''(kr)+\xi_n(kr)\right]P_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.121}$$

$$E^{sc}_{\theta,TM} = \frac{-E_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} A_n^m\xi_n'(kr)\,\tau_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.122}$$

$$E^{sc}_{\phi,TM} = \frac{-\mathrm{i}E_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} mc_n^{pw} A_n^m\xi_n'(kr)\,\pi_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.123}$$

$$H^{sc}_{r,TM} = 0, \tag{2.124}$$

$$H^{sc}_{\theta,TM} = \frac{H_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} mc_n^{pw} A_n^m\xi_n(kr)\,\pi_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.125}$$

$$H^{sc}_{\phi,TM} = \frac{\mathrm{i}H_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} A_n^m\xi_n(kr)\,\tau_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.126}$$

$$E^{sc}_{r,TE} = 0, \tag{2.127}$$

$$E^{sc}_{\theta,TE} = \frac{-E_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} mc_n^{pw} B_n^m\xi_n(kr)\,\pi_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.128}$$

$$E^{sc}_{\phi,TE} = \frac{-\mathrm{i}E_0}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} B_n^m\xi_n(kr)\,\tau_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.129}$$

$$H^{sc}_{r,TE} = -kH_0\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} B_n^m\left[\xi_n''(kr)+\xi_n(kr)\right]P_n^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.130}$$

$$H^{sc}_{\theta,TE} = \frac{-H_0}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} B_n^m \xi_n'(kr)\, \tau_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.131}$$

$$H^{sc}_{\phi,TE} = \frac{-\mathrm{i}H_0}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} m c_n^{pw} B_n^m \xi_n'(kr)\, \pi_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}. \tag{2.132}$$

I naposlijetku, 12 komponenti polja unutar mikrosfere možemo zapisati kao:

$$E^{sp}_{r,TM} = kE_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} C_n^m \left[\psi_n''(k_s r) + \psi_n(k_s r)\right] P_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.133}$$

$$E^{sp}_{\theta,TM} = \frac{E_0}{r}\frac{k}{k_s} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} C_n^m \psi_n'(k_s r)\, \tau_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.134}$$

$$E^{sp}_{\phi,TM} = \frac{\mathrm{i}E_0}{r}\frac{k}{k_s} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} m c_n^{pw} C_n^m \psi_n'(k_s r)\, \pi_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.135}$$

$$H^{sp}_{r,TM} = 0, \tag{2.136}$$

$$H^{sp}_{\theta,TM} = \frac{-H_0}{r}\frac{\mu}{\mu_s} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} m c_n^{pw} C_n^m \psi_n(k_s r)\, \pi_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.137}$$

$$H^{sp}_{\phi,TM} = \frac{-\mathrm{i}H_0}{r}\frac{\mu}{\mu_s} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} C_n^m \psi_n(k_s r)\, \tau_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.138}$$

$$E^{sp}_{r,TE} = 0, \tag{2.139}$$

$$E^{sp}_{\theta,TE} = \frac{E_0}{r}\frac{\mu_s}{\mu}\frac{k^2}{k_s^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} m c_n^{pw} D_n^m \psi_n(k_s r)\, \pi_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.140}$$

$$E^{sp}_{\phi,TE} = \frac{\mathrm{i}E_0}{r}\frac{\mu_s}{\mu}\frac{k^2}{k_s^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} D_n^m \psi_n(k_s r)\, \tau_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.141}$$

$$H^{sp}_{r,TE} = kH_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} D_n^m \left[\psi_n''(k_s r) + \psi_n(k_s r)\right] P_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.142}$$

$$H^{sp}_{\theta,TE} = \frac{H_0}{r}\frac{k}{k_s} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} c_n^{pw} D_n^m \psi_n'(k_s r)\, \tau_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.143}$$

$$H^{sp}_{\phi,TE} = \frac{\mathrm{i}H_0}{r}\frac{k}{k_s} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} m c_n^{pw} D_n^m \psi_n'(k_s r)\, \pi_n^{|m|}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \tag{2.144}$$

gdje je μ magnetska permeabilnost medija, a μ_s magnetska permeabilnost mikrosfere. Navedenih 36 jednadžbi specificira kompletno elektromagnetsko polje u i oko mikrosfere pri raspršenju upadnog zračenja. 18 jednadžbi pripada električnom polju, a 18 magnetskom polju.

2.6.3 Koeficijenti raspršenja, mikrosfere i oblika zrake

Da bi se Bromwichevi potencijali te električno i magnetsko polje mogli izračunati, potrebno je pronaći izraze za njihove koeficijente. Radi se o koeficijentima oblika zrake g_n^m upadnog vala, koeficijentima raspršenja A_n^m i B_n^m raspršenog zračenja, te koeficijentima unutar mikrosfere C_n^m i D_n^m polja unutar mikrosfere.

Iskoristimo rubne uvjete na površini mikrosfere ($r = a$) koji govore da je električno i magnetsko polje tangencijalno kontinuirano na površini [50]

$$V_{\theta,X}^{i} + V_{\theta,X}^{sc} = V_{\theta,X}^{sp}, \tag{2.145}$$

gdje V označava E ili H, a X označava TM ili TE. Iz eksplicitnih formula za polja iz prethodnog pododjeljka, rubni uvjeti postaju:

$$M\left[g_{n,TM}^m \psi_n'(\alpha) - A_n^m \xi_n'(\alpha)\right] = C_n^m \psi_n'(M\alpha), \tag{2.146}$$

$$M^2\left[g_{n,TE}^m \psi_n(\alpha) - B_n^m \xi_n(\alpha)\right] = \frac{\mu_s}{\mu} D_n^m \psi_n(M\alpha), \tag{2.147}$$

$$\left[g_{n,TM}^m \psi_n(\alpha) - A_n^m \xi_n(\alpha)\right] = \frac{\mu}{\mu_s} C_n^m \psi_n(M\alpha), \tag{2.148}$$

$$M\left[g_{n,TE}^m \psi_n'(\alpha) - B_n^m \xi_n'(\alpha)\right] = D_n^m \psi_n'(M\alpha), \tag{2.149}$$

gdje smo koristili već uvedene pokrate za faktor veličine $\alpha = \pi n a/\lambda$, te relativni indeks loma $M = n_s/n$. Rješavanjem jednadžbi 2.146 - 2.149, uz specificiranje $\mu_s = \mu = 1$, dobivamo

$$A_n^m = a_n g_{n,TM}^m, \quad B_n^m = b_n g_{n,TE}^m, \tag{2.150}$$

$$C_n^m = c_n g_{n,TM}^m, \quad D_n^m = d_n g_{n,TE}^m, \tag{2.151}$$

gdje su a_n, b_n, c_n i d_n koeficijenti izvedeni u odjeljku 2.5 o Lorenz-Mie teoriji, čiji su izrazi dani jednadžbama 2.75 - 2.78. Drugim riječima, koeficijenti raspršenja A_n^m i B_n^m, te koeficijenti unutar mikrosfere C_n^m i D_n^m Generalizirane Lorenz-Mie teorije, proporcionalni su koeficijentima raspršenja a_n i b_n, te koeficijentima unutar mikrosfere c_n i d_n Lorenz-Mie teorije (koja se bavi samo ravnim valovima). Faktori proporcionalnosti su upravo koeficijenti oblika zrake $g_{n,TM}^m$ i $g_{n,TE}^m$. Na ovome mjestu najbolje se vidi povezanost dviju navedenih teorija, te kako koeficijenti oblika zrake $g_{n,TM}^m$ i $g_{n,TE}^m$ nadograđuju običnu Lorenz-Mie teoriju zamjenjujući ravni val općenitijim upadnim zračenjem.

Postoji više metoda za izračun koeficijenata oblika zrake $g_{n,TM}^m$ i $g_{n,TE}^m$ [50]. Rješenja se

mogu prikazati u integralnom obliku (*quadratures*):

$$g_{n,TM}^{m} = \frac{(2n+1)^2}{2\pi^2 n(n+1)c_n^{pw}} \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{E_r(r,\theta,\phi)}{E_0} r\psi_n^{(1)}(kr) P_n^{|m|}(\cos\theta) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi} \sin\theta \, d\theta d\phi d(kr), \tag{2.152}$$

$$g_{n,TE}^{m} = \frac{(2n+1)^2}{2\pi^2 n(n+1)c_n^{pw}} \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{H_r(r,\theta,\phi)}{H_0} r\psi_n^{(1)}(kr) P_n^{|m|}(\cos\theta) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi} \sin\theta \, d\theta d\phi d(kr). \tag{2.153}$$

Zatim jedna od metoda je razvoj rješenja za koeficijente u konačni red (*finite series*). Računalno najefikasnija metoda je međutim, metoda lokalizirane aproksimacije (*the localized approximation*), koja je korištena i u našem istraživanju.

Zbog kompleksnosti metoda, ovdje smo ukratko naveli njihova imena, a detalji svake od navedenih metoda dani su u GLMT knjizi [50]. Metoda korištenja GLMT teorije u našem istraživanju i opis našeg računalnog programa dani su u odjeljku 5.6, a rezultati izračuna fotonskog nanomlaza u raznim uvjetima opisani su u odjeljcima 6.1 i 6.2.

Poglavlje 3

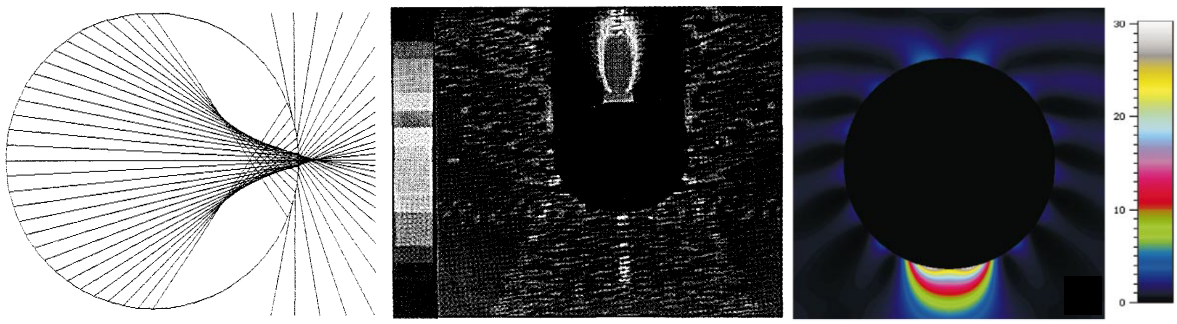
Fotonski nanomlaz

U ovom poglavlju donosimo kratak pregled dosadašnjih saznanja o pojavi fotonskog nanomlaza: od mjestimičnih opažanja pojave i prije ustanovljenja naziva, preko definiranja, odnosno otkrića pojave u nazivu kakvog ga danas označavamo i ustanovljenja osnovnih svojstava, do ruba dosadašnjih saznanja i njegovih primjena.

3.1 Otkriće fotonskog nanomlaza

Pojave pri međudjelovanju svjetlosti i malih sferičnih leća uočene su još u antičko doba, kada su znali da vrt ne treba zalijevati poslijepodne, jer bi na biljkama mogle ostati opekline od sitnih kapljica vode [54]. Preteča istraživanju fotonskog nanomlaza je njegov makroskopski analogon, istraživanje refrakcije svjetlosti na kugličnim lećama, koje se protezalo sve do otkrića valne optike. Tek s već spomenutim teorijama Rayleigha, Lorenza i Mieja iz poglavlja 2 dolazimo do odgovarajuće mikroskopske skale problema, i razmatranja na razini raspršenja. Istraživanja raspršenja svjetlosnih zraka na sferičnim česticama nalazimo 1980-ih [55, 52, 56, 57, 58, 59] i 1990-ih [60, 61], gdje se u radu primjerice Benincase i sur. [52] vidi pojava koju bismo danas identificirali kao fotonski nanomlaz (slika 3.1(b)); no tada je nisu isticali. Također, u to vrijeme istražuju se i kaustike na cilindrima i sferama [62, 51] (slika 3.1(a)). Pojave nalik fotonskom nanomlazu možemo uočiti i u istraživanjima laserskog čišćenja ranih 2000-ih godina [63, 53] (slika 3.1(c)). No, za prvu identifikaciju fotonskog nanomlaza i nadijevanje imena[1] zaslužni su Chen i sur. [65] 2004. godine, kada su numeričkim kalkulacijama pokazali njegovu pojavu na izlaznoj strani mikrocilindra obasjanog ravnim monokromatskim valom. Njihov članak često

[1] Prema tumačenju Leclera i sur. [64], visok gradijent svjetlosnog toka koji su Chen i sur. uočili u tada još neimenovanoj pojavi, nagnao ih je da nazovu pojavu fotonskim mlazom po analogiji s tokom (mlazom) u mehanici fluida.



(a) (b) (c)

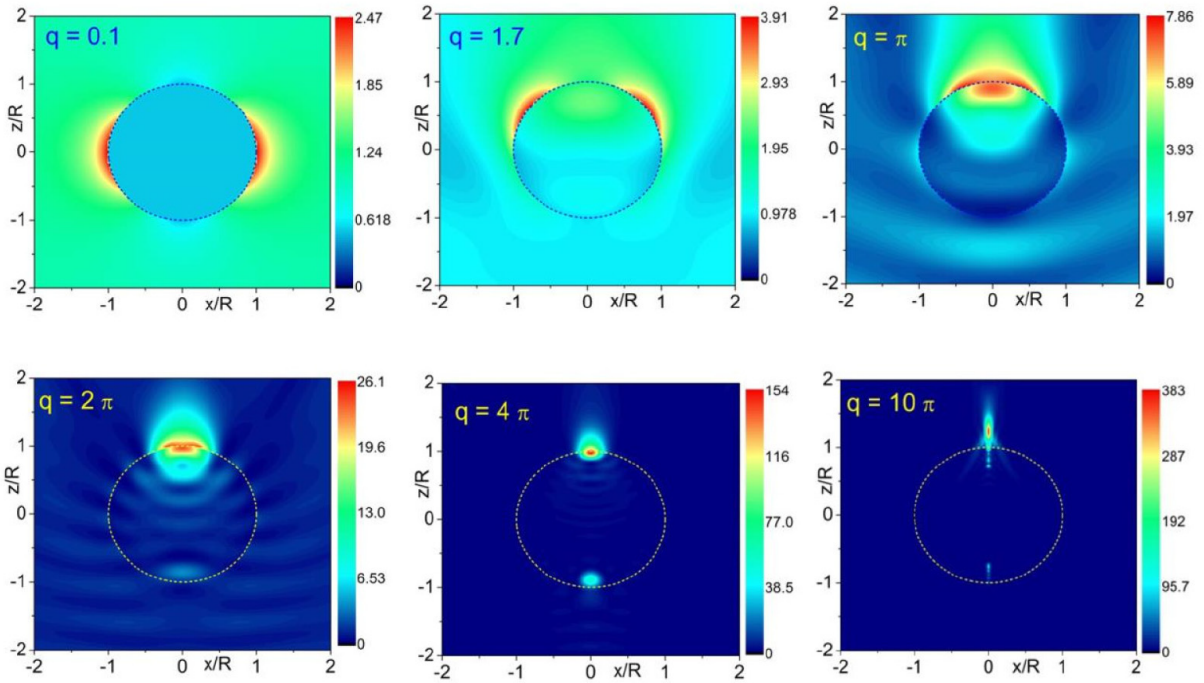
Slika 3.1: (a) Fokusiranje kaustika kroz dielektrični valjak indeksa loma 1.807. Preuzeto iz [51]. (b) i (c) Računalni prikazi pojava nalik fotonskom nanomlazu prije utemeljenja pojma 2004. godine: (b) Distribucija intenziteta ravnog vala raspršenog na dielektričnoj sferi polumjera 49.1 μm i indeksa loma 1.5. Preuzeto iz [52]. (c) Raspršenje ravnog vala na polistirenskoj mikrosferi polumjera 1.7 μm za korištenje pri laserskom čišćenju. Preuzeto iz [53].

se uzima kao polazišna točka u proučavanju fotonskog nanomlaza, nakon kojeg je proizašlo mnoštvo radova čija je glavna tema upravo fotonski nanomlaz, za razliku od radova prije 2004. kada bi pojava nalik fotonskom nanomlazu bila sporedna glavnoj temi kao što je bilo primjerice kod laserskog čišćenja. Rad Chena i sur. postao je stoga začetnički za cjelokupno područje istraživanja fotonskog nanomlaza.

3.2 Opis fotonskog nanomlaza

Fotonski nanomlaz uzak je svjetlosni snop visokog intenziteta, čija duljina može višestruko premašiti svoju valnu duljinu λ. Nastaje kao neevanescentna i nerezonantna pojava na izlaznoj strani mikroleće obasjane svjetlošću, a njegova širina može biti uža od difrakcijskog limita [66].

Opis fotonskog nanomlaza uključuje velik broj fizikalnih veličina, koje se kroz literaturu definiraju na različite načine. Kako bismo osigurali što jasniji prikaz fotonskog nanomlaza i imali konzistentan opis kroz cijelu disertaciju, uvest ćemo kategorizaciju veličina od početka i držat ćemo se svoje konvencije i prilikom pregleda literature i kasnije pri prikazu naših rezultata. Fizikalne veličine koje promatramo pri opisu fotonskog nanomlaza možemo podijeliti u dvije kategorije: parametri i svojstva. Parametri su birane ili zadane veličine koje diktiraju nastanak i svojstva fotonskog nanomlaza. Parametri su: valna duljina upadne svjetlosti λ, radijus pojasa upadne zrake w_0 (ako upadna svjetlost nije ravni val), pozicija pojasa upadne zrake z_0, veličina i materijal mikroleće, odnosno radijus mikrosfere R (u slučaju mikrosfere) i indeks

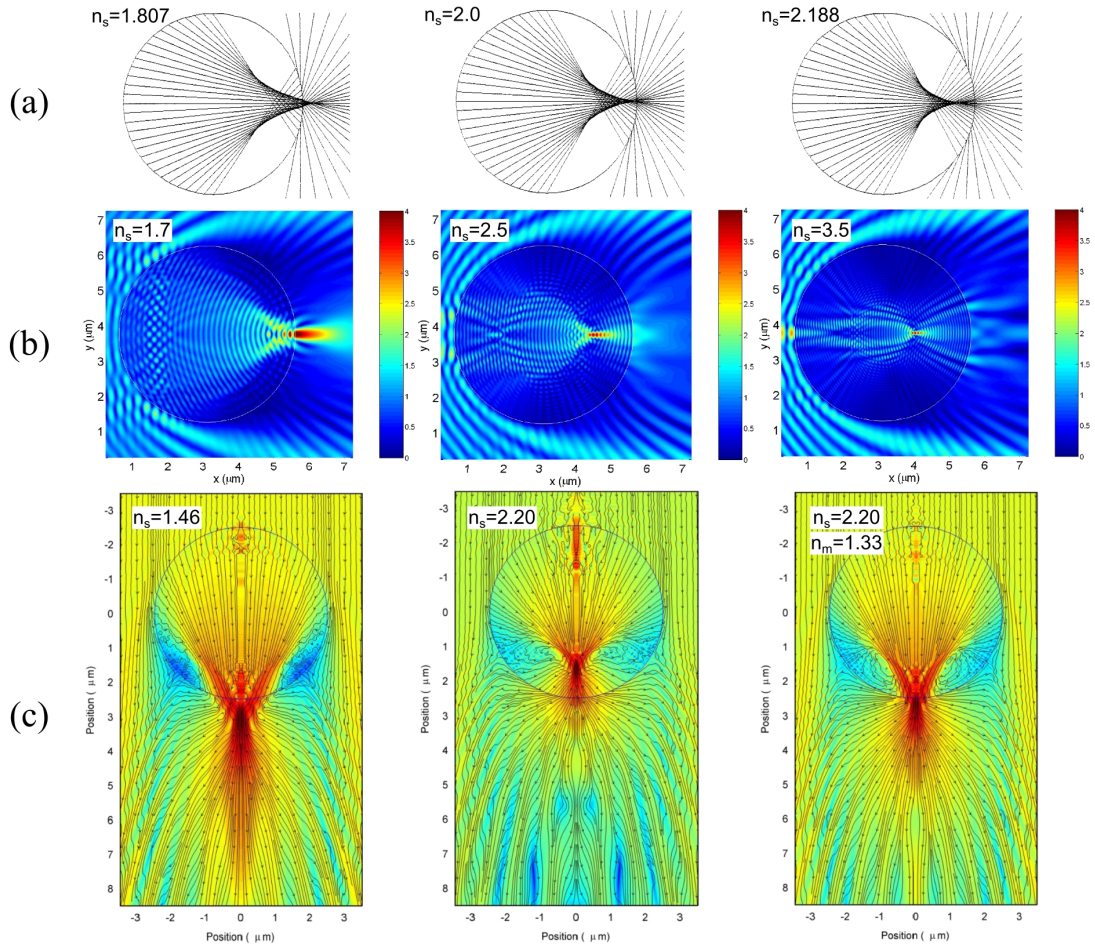


Slika 3.2: Prijelazak iz režima Rayleighovog raspršenja u Lorenz-Miejevo raspršenje. Pritom se distribucija raspršene svjetlosti premješta iz dipolnog oblika (za $\alpha = 0.1$) u fotonski nanomlaz (za $\alpha > \pi$). Preuzeto iz [54].

loma mikroleće n_s te indeks loma medija n_m. Svojstva su ovisne ili dobivene veličine kojima opisujemo fotonski nanomlaz, na koje utječu parametri. To su: maksimalni intenzitet fotonskog nanomlaza I_{max}, pozicija fotonskog nanomlaza d u odnosu na izlaznu površinu mikroleće, te njegova širina t i duljina l.

3.2.1 Uvjet na veličinu i materijal mikroleće

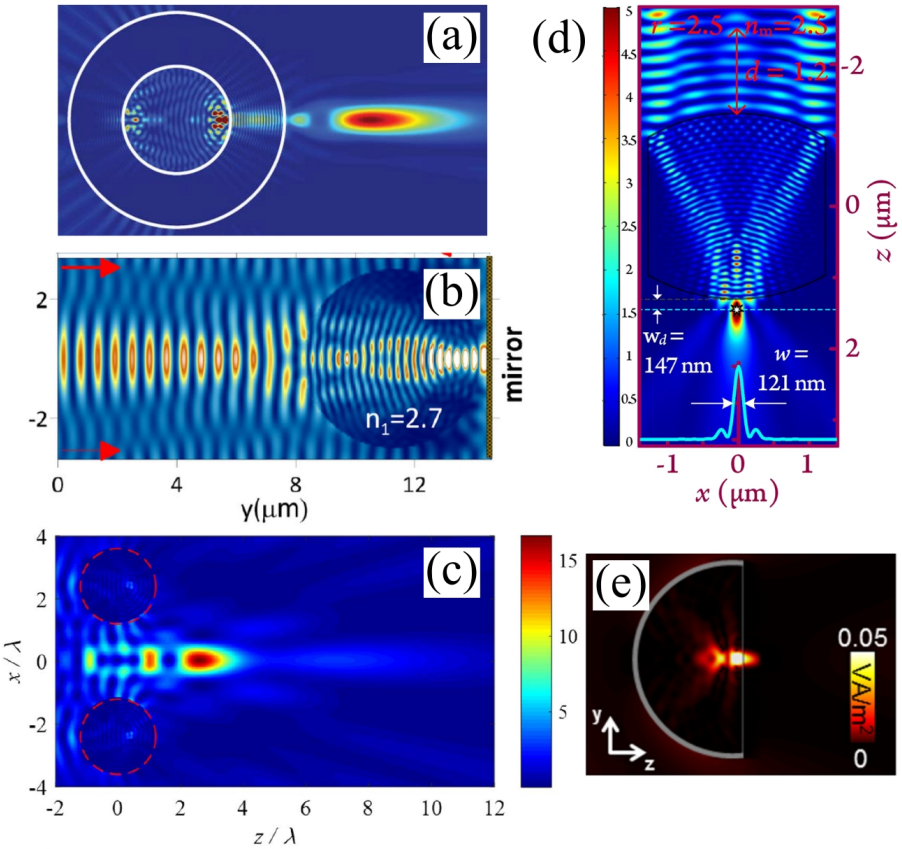
Prema dosadašnjim istraživanjima, fotonski nanomlaz može nastati pri obasjavanju mikroleća kako malih veličina (u slučaju mikrosfere, promjera 2λ) tako i puno većih (40λ) [64]. Donja granica veličine mikrosfere je ona na kojoj raspršenje postaje Rayleighovo. Primjer su dali Luk'yanchuk i sur. [54], prikazan na slici 3.2, gdje za parametar veličine $\alpha = 0.1$, dolazi do čistog Rayleighovog raspršenja, te distribucija raspršene svjetlosti ima oblik električnog dipola. Već za $\alpha = \pi$ raspršenje se usmjerava prema izlaznoj strani mikrosfere, što je karakteristično za Lorenz-Miejevo raspršenje kojim opisujemo fotonski nanomlaz. Geints i sur. [67] uočili su stvaranje fotonskog nanomlaza u mikrosferama polumjera do $R \approx \lambda/2$, a ispod te vrijednosti nestaje. S druge strane, gornju granicu u veličini mikroleće možemo poistovjetiti s granicom između valne i geometrijske optike. Kada je veličina raspršivača znatno veća od valne duljine



Slika 3.3: (a) Fokusiranje makroskopskog valjka za različite indekse loma. Preuzeto iz [51]. (b) Simulacije fotonskog nanomlaza dielektričnog mikrocilindra promjera 5 μm pri različitim indeksima loma. Preuzeto iz [65]. (c) Simulacije fotonskog nanomlaza dielektične mikrosfere promjera 5 μm. Na zadnjoj slici simuliran je medij indeksa loma 1.33, gdje je vidljivo da se fotonski nanomlaz sada nalazi izvan mikrosfere jer je omjer indeksa loma manji od 2. Preuzeto iz [68].

svjetlosti, ulazimo u režim geometrijske optike (obrađen u odjeljku 2.2, gdje se svjetlost opisuje ravnim zrakama, analogon mikrosfere je kuglična leća, a fotonski nanomlaz je svjetlosni šiljak (*cusp*) poput onoga na slici 3.1(a).

Nadalje, dosadašnja literatura identificirala je gornju granicu indeksa loma mikroleće za nastanak fotonskog nanomlaza iz jednostavnih mikroleća (npr. mikrosfere i mikrocilindra). Iz razmatranja kuglične leće unutar formulacije geometrijske optike, te provedbom simulacija fotonskog nanomlaza, istraživači su došli do zaključka da je gornja granica indeksa loma mikroleće $n_s = 2$, ili u slučaju medija indeksa loma većeg od 1, gornja granica omjera indeksa loma mikroleće i medija je 2. Taj broj ima uporište u jednostavnoj činjenici da je žarišna du-



Slika 3.4: Simulacijski primjeri prijelaska granice $n_s = 2$ prepravkama na jednostavnim mikrolećama i korištenjem drugih složenijih geometrijskih tijela. (a) Dvoslojna mikrosfera čija jezgra ima indeks loma 2, a plašt 3.85. Preuzeto iz [76]. (b) Obasjavanje mikrosfere u refleksiji postavljanjem zrcala na suprotnoj strani od izvora. Preuzeto iz [70]. (c) Mikrotoroid indeksa loma 3.5. Preuzeto iz [73]. (d) Sužena mikrosfera paraboličnih stranica indeksa loma 2.5. Preuzeto iz [72]. (e) Krnja mikrosfera od titanijevog dioksida ($n_s > 2.5$). Preuzeto iz [74].

ljina kuglične leće (jednadžba 2.21 iz odjeljka 2.2) za $n_s < 2$ izvan kuglične leće, za $n_s = 2$ je na rubu, a za $n_s > 2$ je unutar leće. Još 1997., Adler i sur. [51] pokazali su ekperimentalno i računalno navedeno pravilo za fokusiranje dielektričnog makroskopskog valjka (slika 3.3(a)), što je također spomenuto u referenci [69]. Navedeno razmatranje geometrijske optike za fotonski nanomlaz provedeno je u nizu publikacija [65, 54, 70, 71], a primjenjivost tog pravila na fotonski nanomlaz potvrdili su simulacijom brojni istraživači [65, 68, 72, 73, 74, 70, 71]. Na slikama 3.3 (b) i (c) prikazani su primjeri simulacija fotonskog nanomlaza za različite indekse loma mikroleća. Navedena granica za jednostavne mikroleće postala je široko prihvaćena kao takva u razmatranjima fotonskog nanomlaza [66, 75, 76].

Granica od $n_s = 2$ može se prijeći prepravkama na jednostavnim mikrolećama i korištenjem

drugih složenijih geometrijskih tijela. Nekoliko rješenja predloženo je zadnjih godina, od kojih su neki prikazani na slici 3.4. Shen i sur. [76] koristili su dvoslojnu mikrosferu čija jezgra ima indeks loma 2, a plašt 3.85. Geints i sur. [70] pokazali su da pozicija fotonskog nanomlaza bitno drugačije ovisi o indeksu loma mikrosfere kada fotonski nanomlaz nastaje u refleksiji, u odnosu na transmisiju. Pozicija je izvan mikrosfere i u slučaju kada je kontrast indeksa loma veći od 2. Da bi se prešla granica indeksa loma, Zhang i sur. upotrijebili su mikrotoroid indeksa loma čak 3.5 [73]. Korišteni su također i mikrodisk [77], te razne modifikacije na geometrijskim tijelima kao što su sužena mikrosfera paraboličnih stranica [72], krnji (odrezani) dvoslojni mikrocilindar [78], te spljošteni mikrocilindar [79]. Primjerice, Pacheco-Pena i sur. [74] simulirali su fotonski nanomlaz na izlazu krnjeg mikrocilindra i krnje mikrosfere od titanijevog dioksida čiji je indeks loma u vidljivom području iznad 2.5.

Naši rezultati pokazali su pak da gornja granica indeksa loma za fotonski nanomlaz nije $n_s = 2$ niti za jednostavnu mikrosferu, što je detaljno prikazano u odjeljku 6.2.

3.2.2 Intenzitet fotonskog nanomlaza

Visok intenzitet fotonskog nanomlaza I_{max} jedan je od njegovih glavnih značajki koji mu omogućuju primjenu u različitim područjima. U literaturi se navode vrlo široki rasponi postignutih intenziteta, izraženi kao faktor u odnosu na jedinični upadni val. Pri interpretaciji tih vrijednosti, bitno je ustanoviti njihovu definiciju i kontekst. U slučaju upadnog elektromagnetskog zračenja koje je ravni val, postižu se maksimalne vrijednosti intenziteta fotonskog nanomlaza u razinama oko deset [65, 75, 14], nekoliko desetaka [80, 81, 82, 83], oko sto [15, 84, 85, 64, 86, 87], nekoliko stotina [19, 88, 89] pa čak i 1200[2] [90] puta većoj vrijednosti od upadnog vala. Vidljivo je kako intenzitet fotonskog mlaza može značajno varirati ovisno o zadanim uvjetima. No, bitno je uočiti da su navedene vrijednosti dobivene uspoređivanjem vršne vrijednosti intenziteta nanomlaza u odnosu na vršnu vrijednost intenziteta upadnog ravnog vala (koja se redovito normira na 1). Problem ovakvog izračuna je da ne uzima u obzir upadnu i izlaznu snagu, koje su konačne veličine. Matematički gledano, maksimalna točka intenziteta fotonskog nanomlaza može biti 500 puta veća od intenziteta ravnog vala, no fizikalno to ne znači puno. Matematički, ravni val je beskonačan val koji u svakoj točki ima intenzitet 1. U stvarnoj situaciji to je nemoguće. Situacija postaje realnija kad pogledamo postignute intenzitete u literaturi kada je korištena gausijanska zraka kao upadno zračenje. Nalazimo vrijednosti od 2 do 25 [91, 80, 83, 92, 67, 85, 84, 93] puta veće od inteziteta gausijanske zrake. Puno skromniji, ali realniji rezultat. Problematiku interpretacije intenziteta fotonskog nanomlaza razriješit ćemo

[2] Vrijednost potpomognuta rezonancijom.

opisom naše metode, gdje smo pokazali normiranje u pododjeljku 5.6.2.

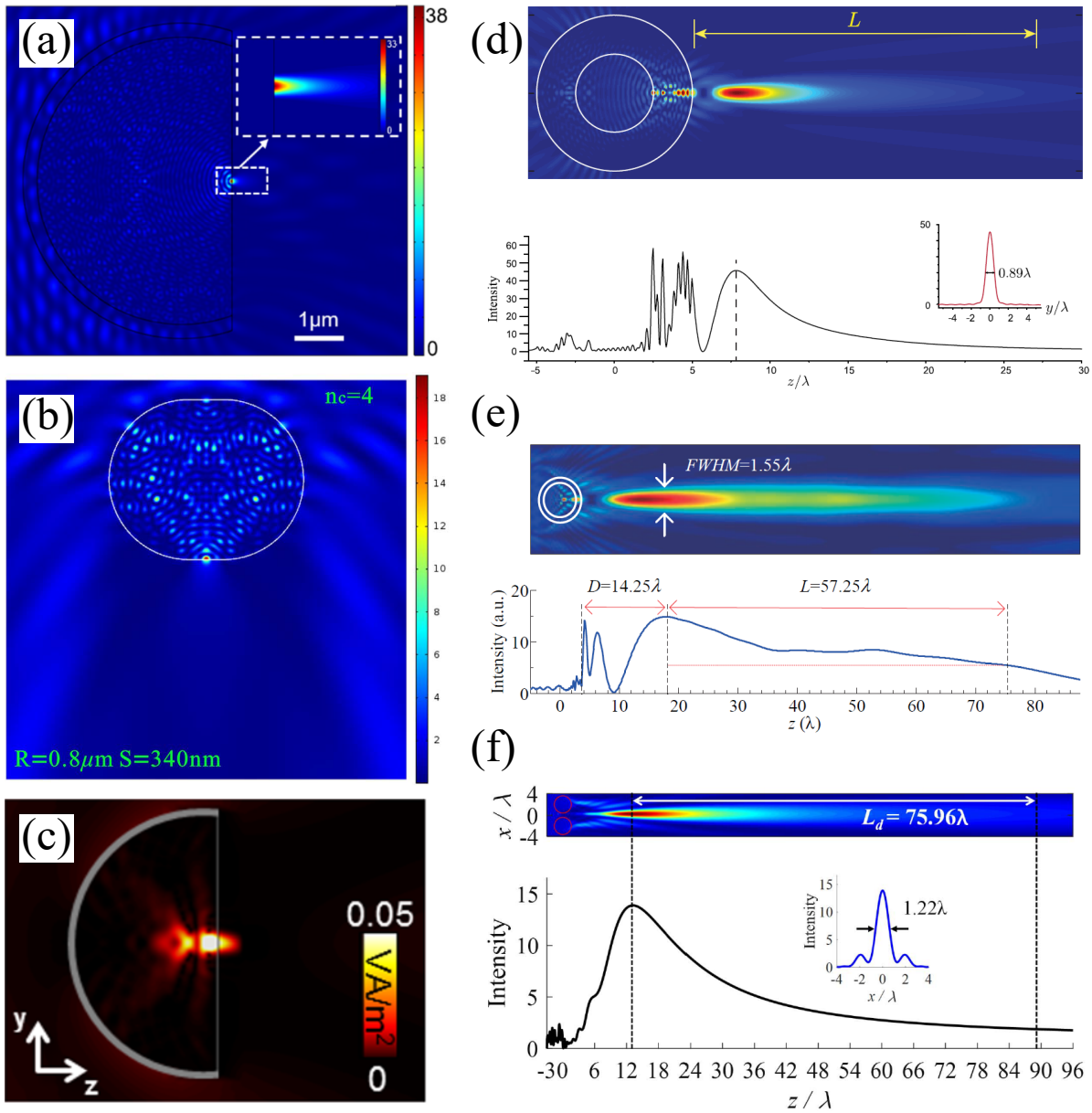
Intenzitet fotonskog nanomlaza može se ocijeniti i posredno, promatrajući njegov učinak u primjenama kao što su nanolitografija, pojačanje Ramanovog raspršenja ili pojačanje luminiscencije, gdje fotonski nanomlaz većeg intenziteta uzrokuje veće brazde u nanolitografiji, te jači ramanski i luminiscentni signal.

3.2.3 Dimenzije fotonskog nanomlaza

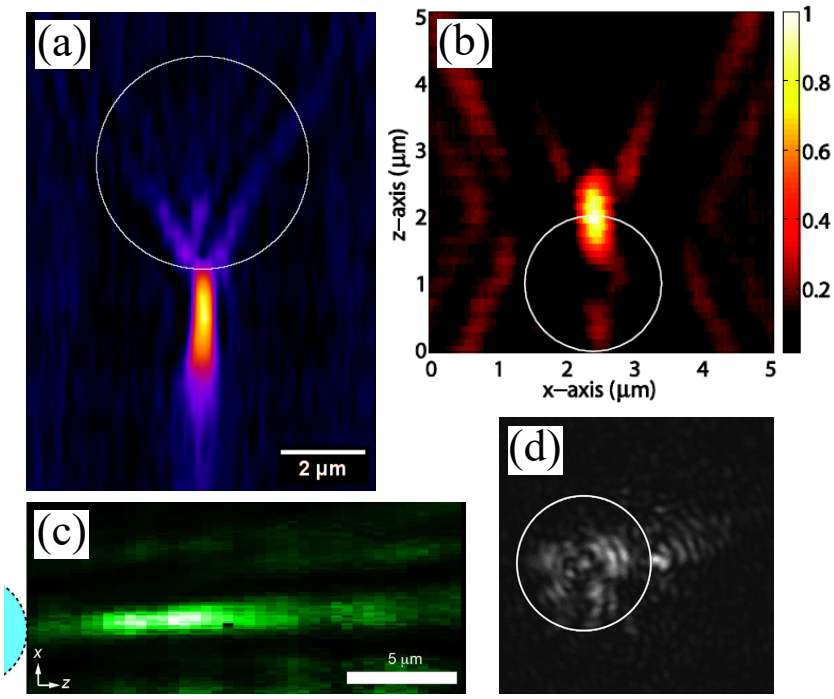
Drugo bitno svojstvo fotonskog nanomlaza njegova je uska širina t, koja često može biti ispod difrakcijskog limita. Odabirom pogodnih parametara fotonskog nanomlaza, u računalnoj simulaciji redovito se mogu dobiti širine oko 0.7λ [75], 0.6λ [14, 94, 95, 96, 68], 0.5λ [87, 93] i 0.4λ [65, 91, 92, 80]. U rjeđim slučajevima čak i 0.33λ [89] te 0.25λ [67]. Ultra-uski fotonski nanomlazovi, prikazani u lijevom stupcu slike 3.5, mogu se dobiti odgovarajućim mehaničkim i geometrijskim preinakama na mikrolećama, kao što je sužena mikrosfera paraboličnih stranica [72] kojom se dobiva širina od 0.29λ, asimetrična višeslojna mikrosfera [97] s fotonskim nanomlazom širine 0.22λ, zatim krnji dvoslojni mikrocilindar [78] i spljošteni mikrocilindar [79] kojima se dobiva širina od 0.14λ i 0.13λ te krnja mikrosfera [74] kojom se može dobiti fotonski nanomlaz širine čak 0.06λ.

Duljina fotonskog nanomlaza može poprimiti širok raspon vrijednosti. Od vrijednosti ispod 0.3λ [67, 91], oko λ [80, 95, 94, 65], nekoliko λ [93, 96, 75, 87, 92], gdje su svi radovi proučavali raspršenje na običnim mikrosferama ili mikrocilindrima. Vrlo dugački fotonski nanomlazovi od 5.5λ, 25λ i 50λ, prikazani u desnom stupcu slike 3.5, dobiveni su kompliciranijim mikrolećama, korištenjem mikrotoroida [73] i dvoslojne mikrosfere [76, 82].

Kao i kod intenziteta, i vrijednosti širine i duljine treba promatrati u kontekstu i razumjeti odnos s ostalim svojstvima tog fotonskog nanomlaza. Počevši od definiranja veličina, istraživači znaju pri računanju širine koristiti definiciju koja donosi manje vrijednosti, primjerice širinu na pola visine (*Full width at half maximum* - FWHM), dok za duljinu tog istog nanomlaza koriste definiciju koja donosi veće vrijednosti, npr. duljina do točke kada intenzitet padne na $1/e^2$ ili na polovicu intenziteta upadne svjetlosti (primjerice u referencama [73, 76]). Nadalje, ultra-uski fotonski nanomlazovi redovito su također vrlo kratki: razmjerni širini ili čak i kraći, što je vidljivo u referencama [72, 97, 78, 79, 74]. Cijenu vrlo male širine ili vrlo velike duljine često se plaća i smanjenim intenzitetom, primjerice kod mikrotoroida [73].



Slika 3.5: Simulacije ultra-uskih (lijevi stupac) i ultra-dugačkih (desni stupac) fotonskih nanomlazova. (a) Ultra-uski fotonski nanomlaz (87 nm, 0.14λ) dobiven raspršenjem ravnog vala valne duljine 632.8 nm na krnjem dvoslojnom mikrocilindru. Preuzeto iz [78]. (b) Ultra-uski fotonski nanomlaz (70 nm, 0.13λ) dobiven raspršenjem ravnog vala valne duljine 550 nm na spljoštenom mikrocilindru. Preuzeto iz [79]. (c) Ultra-uski fotonski nanomlaz (0.06λ) na krnjoj mikrosferi. Preuzeto iz [74]. (d) Ultra-dugački fotonski nanomlaz (10λ) nastao iz dvoslojne mikrosfere. Preuzeto iz [76]. (e) Ultra-dugački fotonski nanomlaz (60λ) dobiven korištenjem dvoslojne mikrosfere. Preuzeto iz [82]. (f) Ultra-dugački fotonski nanomlaz (40λ) dobiven korištenjem mikrotoroida. Preuzeto iz [73].



Slika 3.6: Eksperimentalna mjerenja fotonskog nanomlaza. (a) Prvi eksperimentalni prikaz fotonskog nanomlaza. Preuzeto iz [88]. (b) Snimanje pomoću visoko rezolucijskog interferencijskog mikroskopa. Preuzeto iz [98]. (c) Vrlo dugačak fotonski nanomlaz od 7.7λ snimljen laserskim pretražnim konfokalnim mikroskopom. Preuzeto iz [99]. (d) Snimanje pretražnim optičkim mikroskopom. Preuzeto iz [100].

3.2.4 Eksperimentalna mjerenja fotonskog nanomlaza

Osim metodama simulacije, fotonski nanomlaz proučavan je i neposrednim eksperimentalnim mjerenjima. Neki od prikaza nalaze se na slici 3.6. Ferrand i sur. [88] prvi su neposredno snimili fotonski nanomlaz iz polistirenskih mikrosfera promjera 1, 3 i 5 μm pomoću brzo-pretražnog konfokalnog mikroskopa. Izmjerili su pojačanje intenziteta svjetlosti od 2 do 60, ovisno o promjeru mikrosfere. Širina fotonskog nanomlaza koju su postigli bila je 270 nm. Kim i sur. [98] snimali su fotonski nanomlaz pomoću visoko rezolucijskog interferencijskog mikroskopa kojim su mu izmjerili širinu od 0.6λ. Liu i sur. [100] izmjerili su pretražnim optičkim mikroskopom širinu fotonskog nanomlaza iz polistirenskih mikrosfera od 0.52λ te pojačanje intenziteta od 2 puta. Matsui i sur. [99] dobili su vrlo dugačak fotonski nanomlaz od 7.7λ pomoću mikročestica tekućih kristala kojima mogu podešavati svojstva vanjskim naponom. Za snimanje koristili su laserski pretražni konfokalni mikroskop. Fotonski nanomlaz u refleksiji snimili su Sergeev i Sergeeva [101] s postignutom duljinom od 4λ.

3.3 Ovisnost fotonskog nanomlaza o parametrima

Proučavanje svojstava fotonskog nanomlaza u ovisnosti o parametrima možemo ugrubo podijeliti u dvije skupine, ovisno o tipu upadnog zračenja. Prva skupina su istraživanja u kojima je upadno zračenje ravni val, a druga ona u kojima se koristi fokusirana (najčešće gausijanska) zraka. Računalni modeli i simulacije, a time i analiza i interpretacija podataka, znatno su jednostavniji kada se koristi ravni val jer ga određujemo samo jednim parametrom - valnom duljinom λ, dok gausijansku zraku određujemo trima parametrima - valnom duljinom λ, polumjerom pojasa w_0 i pozicijom pojasa z_0. Prva skupina istraživanja ima značaj pri proučavanju općenitih svojstava fotonskog nanomlaza, te mogu također biti korisna u primjenama gdje je upadno zračenje geometrijski puno većeg raspona od mikroleće (npr. obasjavanje bijelom svjetlošću pri istraživanju super-rezolucije) pa se ono može aproksimirati ravnim valom. No za cjelovito proučavanje svojstava fotonskog nanomlaza, potrebno je koristiti općenitije upadno zračenje, kao što je gausijanska zraka. U stvarnosti ne postoji ravni val, te je većina upadnog zračenja zapravo izrazito fokusirana i ograničena u prostoru, primjerice u Ramanovoj mikroskopiji. Stoga se i s teoretskog i s primjenjenog stanovišta isplati proučavati fotonski nanomlaz gdje je upadno zračenje fokusirana zraka, te smo takav pristup koristili i mi u svom istraživanju. U nastavku donosimo dosadašnja saznanja iz literature o ovisnosti svojstava fotonskog nanomlaza, iz obje skupine istraživanja.

3.3.1 Upadni ravni val

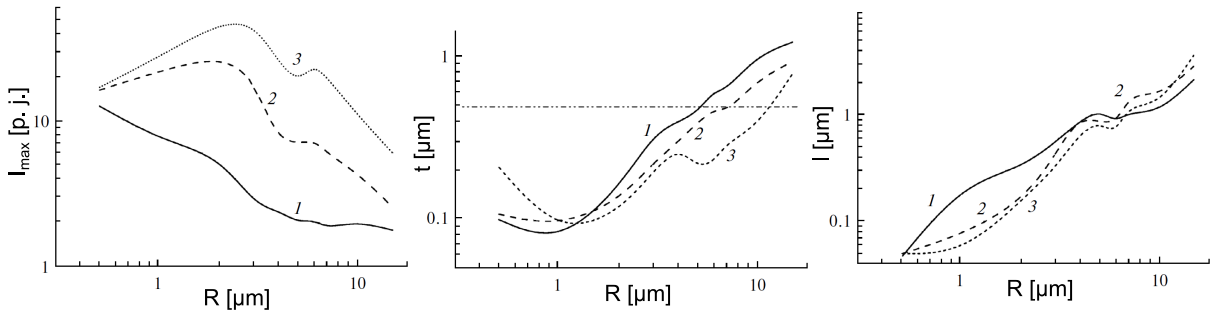
U tablici 3.1 donosimo ovisnosti svojstava fotonskog nanomlaza o parametrima iz dosadašnje literature, u slučaju upadnog ravnog vala. Iako se radi o jednostavnijoj situaciji zbog ravnog vala, četiri svojstva fotonskog nanomlaza u kombinaciji s tri parametra daje dvanaest kombinacija, odnosno ovisnosti. Od toga, dvije ovisnosti nisu istraživane u literaturi - ovisnost maksimalnog intenziteta i duljine fotonskog nanomlaza o valnoj duljini ravnog vala. Za pet ovisnosti postoji samo jedan izvor. Dosadašnji radovi pokazuju da maksimalan intenzitet raste porastom indeksa loma i polumjera mikrosfere. Pozicija fotonskog nanomlaza pada porastom valne duljine ravnog vala i indeksa loma mikrosfere, a raste porastom polumjera mikrosfere. Širina raste porastom valne duljine ravnog vala, pada porastom indeksa loma, dok za ovisnost o polumjeru mikrosfere postoje oprečni rezultati iz tri istraživanja. Duljina pada porastom indeksa loma, a raste porastom polumjera mikrosfere.

Općenita kretanja svojstava mogu se iščitati iz skupnog promatranja navedenih radova iz literature, no njihov opseg je ograničen. Pojedini radovi ne proučavaju svih dvanaest ovisnosti, a za one ovisnosti koje proučavaju, ostali parametri su uglavnom fiksirani, što smanjuje općenitost

dobivene ovisnosti.

Tablica 3.1: Ovisnosti svojstava fotonskog nanomlaza o parametrima iz dosadašnje literature, u slučaju upadnog ravnog vala.

	U ovisnosti o:		
Svojstva	Valnoj duljini ravnog vala [nm]	Indeksu loma mikrosfere	Polumjeru mikrosfere [μm]
Maksimalan intenzitet	-	Linearno raste pri promjeni od 1.4 do 1.95 [102]; Raste pri promjeni od 1.0 do 2.0 [75]	Linearno raste pri promjeni od 0.5 do 10 [86]
Pozicija	Linearno pada pri promjeni od 300 do 800 [68]	Pada pri promjeni od 1.4 do 1.95 [102]; Pada pri promjeni od 1.46 do 1.59 [68]; Pada pri promjeni od 1.25 do 1.85 [14]	Gotovo linearno raste pri promjeni od 0.6 do 2.0 [75]
Širina	Linearno raste pri promjeni od 300 do 800 [68]	Pada pri promjeni od 1.4 do 1.95 [102]; Pada pri promjeni od 1.46 do 1.59 [68]; Pada pri promjeni od 1.25 do 1.85 [14]; Pada pri promjeni od 1.3 do 2.0 [54]	Linearno raste pri promjeni od 0.5 do 10 [86]; Pada pri promjeni od 1 do 3 i raste pri promjeni od 3 do 10 [103]; Gotovo konstantna pri promjeni od 1.5 do 4.5 [14]
Duljina	-	Pada pri promjeni od 1.4 do 1.95 [102]	Linearno raste pri promjeni od 0.5 do 10 [86]; Raste pri promjeni od 2.0 do 4.5 [14]



Slika 3.7: Ovisnost maksimalnog intenziteta I_{max}, širine t i duljine l fotonskog nanomlaza o polumjeru mikrosfere R za tri različita polumjera pojasa $w_0 = 1,2,3$ μm gausijanske zrake. Fotonski nanomlaz ima veći intenzitet, uži je, te za određene R i duži što je upadna gausijanska zraka šira. Istraživači su držali konstantnu valnu duljinu od 800 nm, indeks loma od 1.5, a pozicija pojasa nije varirana, te nije specificirana. Preuzeto iz [67].

3.3.2 Upadna gausijanska ili fokusirana zraka

Dodatni parametri potrebni za opis gausijanske zrake su polumjer pojasa w_0 i pozicija pojasa z_0, što čini sistematičnu analizu znatno težim zadatkom. U dosadašnjoj literaturi ne postoji sveobuhvatno istraživanje o utjecaju parametara na svojstva fotonskog nanomlaza.

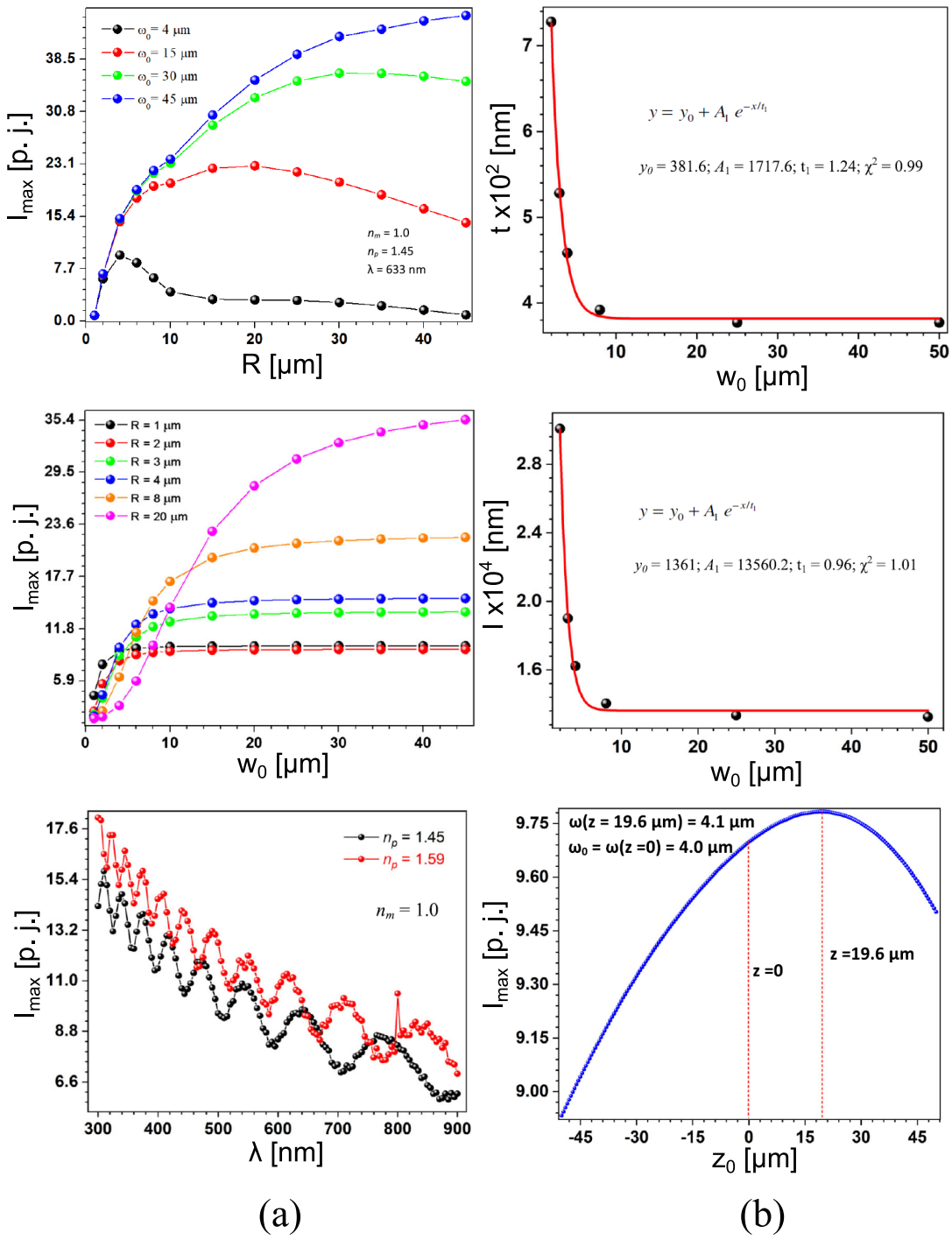
Dong i Su [83] uz konstantnu valnu duljnu od 400 nm, na SiO_2 mikrosferi promjera 2 μm prikazali su oblik i intenzitet fotonskog nanomlaza pri dvije širine i dvije pozicije upadne zrake. Koristili su izračune dobivene ekspanzijom polja preko vektorskih harmonika. Dobili su pomak pozicije i blagu promjenu intenziteta fotonskog nanomlaza pri promjeni pozicije upadne zrake.

Geints i sur. [67] koristeći modificiranu Miejevu teoriju, istražili su ovisnost maksimalnog intenziteta I_{max}, širine t i duljine l fotonskog nanomlaza o polumjeru mikrosfere R za tri različita polumjera pojasa w_0 gausijanske zrake, koja je prikazana na slici 3.7. Maksimalan intenzitet za $w_0 = 1$ μm gotovo monotono pada porastom R, dok za širu zraku, $w_0 = 2$ μm i $w_0 = 3$ μm, intenzitet ima jedan veći maksimum na oko $R = 2$ μm, te jedan manji maksimum na oko $R = 6$ μm. Globalno, intenzitet je veći za širu zraku. Širina fotonskog nanomlaza t ponaša se slično za sve tri širine upadne zrake. Ima minimum na oko $R = 1$ μm, te nakon toga gotovo monotono raste, ostajući velikim dijelom ispod difrakcijskog limita (iscrtkana vodoravna linija). Nakon minimuma, t ima manje vrijednosti što je w_0 veći. Duljina l također ima slično ponašanje za sve tri širine upadne zrake. Na cijelom rasponu porasta R, l uglavnom monotono raste. U prvoj polovici grafa l je veći za manji w_0, dok se situacija obrće u drugom dijelu grafa. Prema navedenim ovisnostima, pokazuje se da fotonski nanomlaz ima veći intenzitet, uži je, te za određene R i duži što je upadna gausijanska zraka šira, odnosno ima "bolje" karakteristike. Uz to, Geints i sur. ističu da se optimalan fotonski nanomlaz dobiva kada je pojasni polumjer

w_0 sličan polumjeru mikrosfere R. U navedenom radu istraživači su držali konstantnu valnu duljinu od 800 nm i indeks loma od 1.5, što smanjuje općenitost dobivenih ovisnosti. No ono što je značajnije ograničenje je što su ovisnosti dobivene uz samo jednu poziciju upadne zrake, koja nije eksplicitno specificirana.

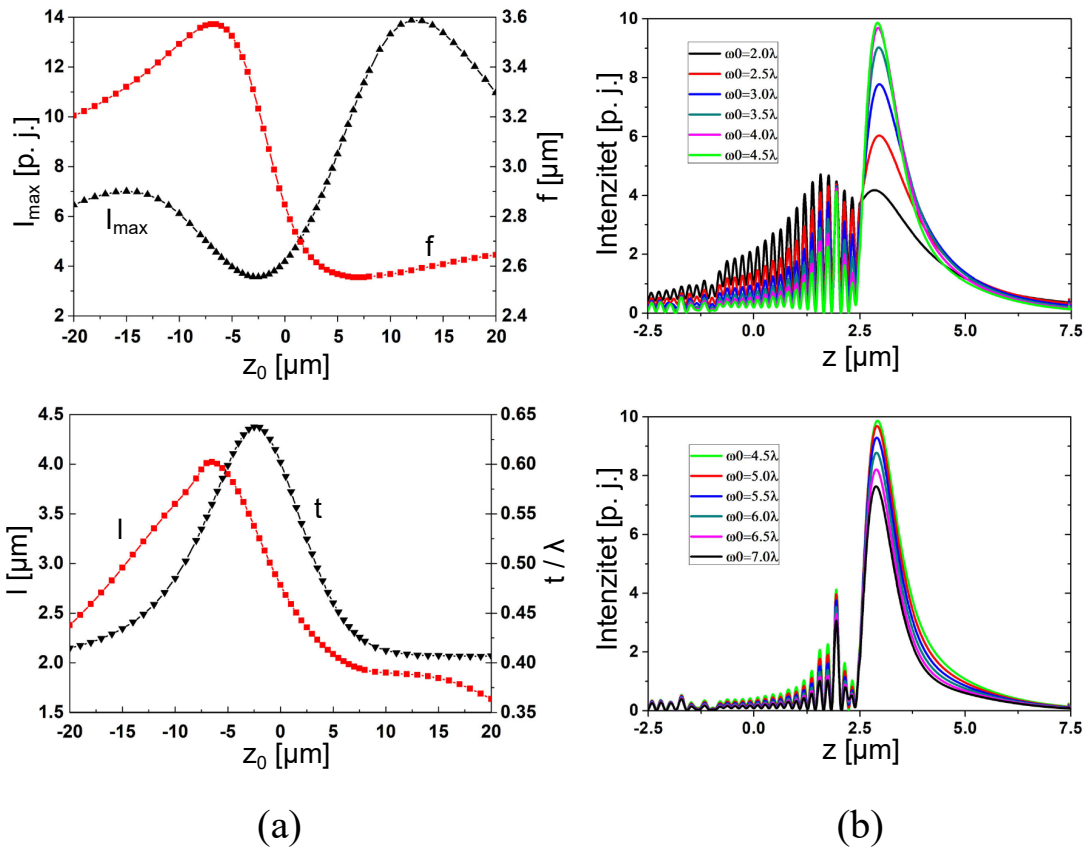
Mandal i Dantham [96] koristeći GLMT izračune proučili su svojstva fotonskog nanomlaza u nešto širem opsegu, prikazano na slici 3.8(a) i (b). Pokazali su da I_{max} raste povećanjem R do vrijednosti kada je R sličan w_0, nakon čega opada. Također, I_{max} raste porastom w_0 do vrijednosti kada je w_0 sličan $2R$, nakon čega je konstantan, odnosno dolazi do zasićenja. I_{max} opada porastom valne duljine λ, pri tome oscilirajući, čiji se period produžuje porastom λ. Za konstantan $R = 4$ µm širina t i duljina l fotonskog nanomlaza eksponencijalno opadaju porastom w_0, gdje su nakon $w_0 = 10$ µm praktički konstantni. U svojim izračunima, Mandal i Dantham držali su konstantnu valnu duljinu od 633 nm (osim kod ovisnosti o valnoj duljini), te konstantan indeks loma od 1.45, te 1.59. Izračuni s indeksom loma 1.59 pokazali su slična ponašanja kao kod indeksa loma 1.45. Kao i kod prethodno spomenutog istraživanja, utjecaj pozicije upadne gausijanske zrake nije proučavan, odnosno na jednom primjeru za $R = 4$ µm i $w_0 = 4$ µm pokazali su da se I_{max} vrlo malo mijenja promjenom pozicije z_0. Stoga su poziciju pojasa gausijanske zrake držali konstantnom pozicionirajući je u središte mikrosfere. Dodatni problem u radu Mandala i Danthama je računanje samo polja E_{sc} (raspršeno) za polje izvan mikrosfere, dok se u GLMT teoriji polje izvan mikrosfere sastoji od upadnog E_i i raspršenog E_{sc} (raspisano u pododjeljku 2.6.2). Dok je u GLMT polje unutar mikrosfere dano samo unutarnjim E_{sp} koje uključuje i upadno. Mandal i Dantham računali su E_{sp} unutar mikrosfere, no izvan samo E_{sc} (E_i nedostaje), što dovodi do krivih rezultata i skoka vrijednosti polja pri prijelasku iz mikrosfere prema van (vidljivo u njihovom radu).

Koristeći također izračune temeljene na GLMT, Huang i sur. [92] istraživali su ovisnosti u nešto užem opsegu, ali su djelomično uključili parametar z_0 u istraživanje. Suprotno prethodno spomenutom radu, Huang i sur. pokazali su da z_0 utječe na svojstva fotonskog nanomlaza, na primjeru mikrosfere polumjera $R = 2.5$ µm i indeksa loma $n_s = 1.49$, s upadnom gausijanskom zrakom polumjera pojasa $w_0 = 2\lambda$ te valne duljine $\lambda = 532$ nm, prikazano na slici 3.9(a). I_{max} posjeduje dva maksimuma, jedan manji za negativne z_0, kada je pojas zrake ispred mikrosfere, te jedan veći za pozitivne z_0, kada je pojas zrake iza mikrosfere. Žarišnu duljinu f definirali su kao udaljenost od središta mikrosfere do pozicije I_{max}, što odgovara poziciji fotonskog nanomlaza uvećanoj ta radijus mikrosfere. f ima maksimum za negativne z_0, pada do minimuma, nakon čega u pozitivnim z_0 blago raste. t i l ponašaju se slično jedan drugome. Sadrže jedan maksimum u negativnom dijelu z_0. U ovom primjeru polumjer pojasa je 2.5 puta manji od polumjera mikrosfere. U slučaju kada su ta dva polumjera sličnih vrijednosti ($R = 2.5$ µm,



(a) (b)

Slika 3.8: (a) Ovisnost I_{max} o R, w_0 i λ. I_{max} ima maksimum kada je R sličan w_0. I_{max} oscilirajući opada porastom λ. Preuzeto iz [96]. (b) Ovisnost t i l o w_0, te I_{max} o z_0. t i l eksponencijalno padaju porastom w_0 ($R = 4$ μm). Za konstantne $R = 4$ μm i $w_0 = 4$ μm, I_{max} slabo ovisi o z_0. Preuzeto iz [96].

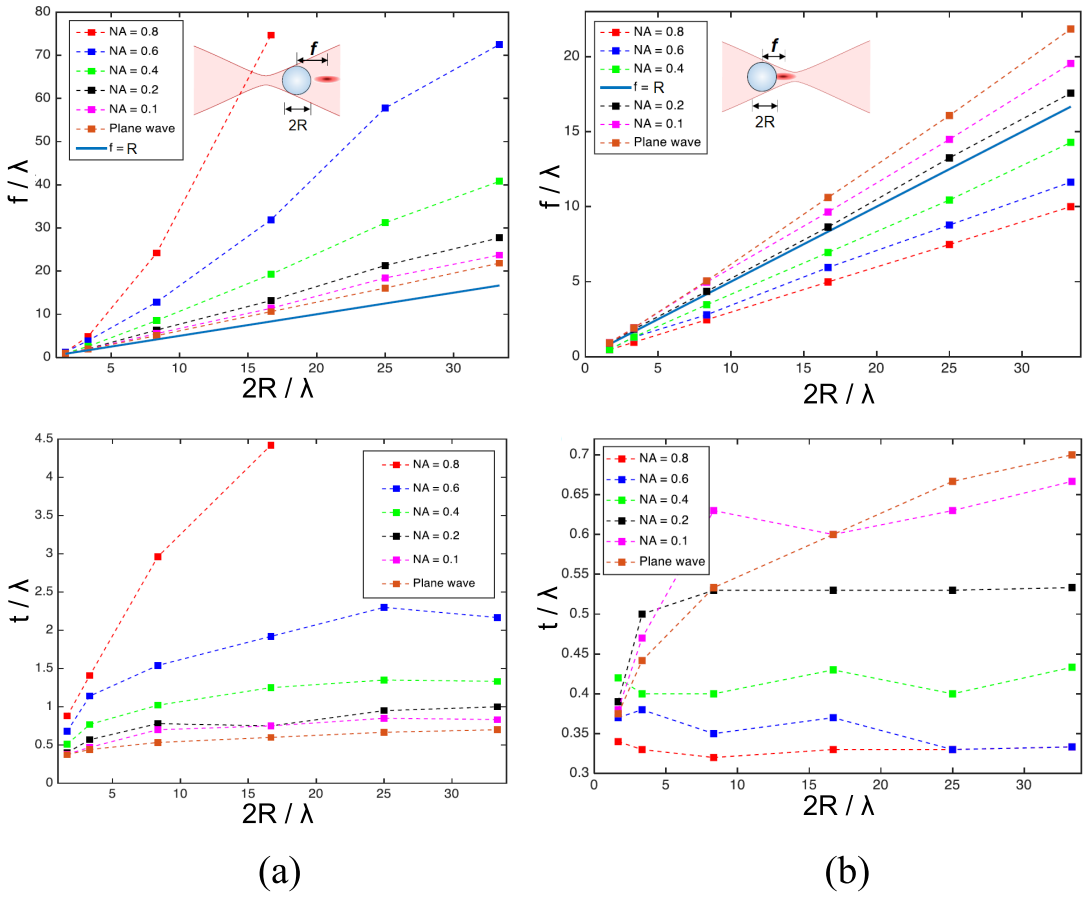


Slika 3.9: (a) Ovisnost maksimalnog intenziteta I_{max}, širine t i duljine l fotonskog nanomlaza, te žarišne duljine f mikrosfere o poziciji upadne gausijanske zrake z_0 u odnosu na mikrosferu polumjera $R = 2.5$ μm i indeksa loma $n_s = 1.49$. Valne duljina zrake je $\lambda = 532$ nm, a polumjer pojasa $w_0 = 2\lambda$. Preuzeto iz [92]. (b) Uzdužni profil fotonskog nanomlaza za različite polumjere pojasa w_0. $z_0 = 0$μm, $R = 2.5$ μm, $n_s = 1.49$ i $\lambda = 532$ nm. Preuzeto iz [92].

$w_0 = 4\lambda$), te kada je $w_0 > R$, pozicija upadne gausijanske zrake z_0 ima malen utjecaj na fotonski nanomlaz, kao i u prethodnom radu.

Na slici 3.9(b) prikazan je uzdužni presjek fotonskog nanomlaza iz rada Huanga i sur. [92] za različite w_0, pri $R = 2.5$ μm, $n_s = 1.49$, $z_0 = 0$ μm te $\lambda = 532$ nm. I_{max} raste porastom w_0 do vrijednosti $w_0 = 4.5\lambda$, nakon čega blago opada. To je različito od ovisnosti koju su dobili Mandal i Dantham [96] (slika 3.8(a)), koji su nakon maksimuma dobili zasićenje.

Yousefi i sur. [71] proučavali su pomoću 2D FDTD simulacija širinu i poziciju fotonskog nanomlaza u ovisnosti o divergentnim i konvergentnim upadnim zrakama (slika 3.10). Umjesto gausijanske zrake koristili su fokusiranu zraku pomoću ravnog vala fokusiranog kroz leću, čime su modelirali svjetlosnu zraku iz mikroskopskih objektiva raznih NA. Na slici 3.10(a) prikazana je ovisnost fokusa f (koji je povezan s pozicijom d) i širine t o promjeru mikrosfere $2R$ i NA



Slika 3.10: (a) Ovisnost fokusa f (koji je povezan s pozicijom d) i širine t fotonskog nanomlaza o promjeru mikrosfere $2R$ i NA zrake, za slučaj upadne divergentne zrake. Preuzeto iz [71]. (b) Ovisnost fokusa f i širine t o promjeru mikrosfere $2R$ i NA zrake, za slučaj upadne konvergentne zrake. Preuzeto iz [71].

zrake, za slučaj upadne divergentne zrake. f gotovo linearno raste porastom R, a povećanjem NA taj nagib se povećava. t ima maksimum koji se postiže za veće R što je veći NA, nakon čega je konstantan ili blago opada. Također, povećanjem NA, porast t je veći. S druge strane, slika 3.10(b) prikazuje iste ovisnosti za slučaj upadne konvergentne zrake. f linearno raste porastom R, a povećanjem NA nagib rasta se smanjuje. Za NA>2 f postaje manji od R, što znači da je fotonski nanomlaz unutar mikrosfere. t oscilirajući raste porastom R za manje NA, dok za veće NA oscilirajući pada. Vrijednosti t su po pojedinom R veće za manji NA. U svom radu Yousefi i sur. [71] držali su konstantnim $\lambda = 600$ nm i $n_s = 1.5$. Nisu proučavali I_{max} niti l.

Iz navedenih radova [83, 67, 96, 92, 71] vidljivo je da sistematičan i dovoljno širok opis ovisnosti svojstava fotonskog nanomlaza ne postoji. Zbog velikog broja parametara, često se proučavaju ovisnosti uz ostale konstantne parametre, što smanjuje općenitost i ne pokazuje

cjelovitu sliku. Utjecaj parametra z_0 u literaturi je praktički nepoznat. U odjeljku 6.1 donosimo sistematičan i cjelovit prikaz naših rezultata o ovisnosti svojstava o parametrima, uključujući parametar z_0.

Poglavlje 4

Pojačanje Ramanovog raspršenja fotonskim nanomlazom

U Ramanovoj spektroskopiji s mikroskopom, odnosno Ramanovoj mikroskopiji, uzorak tvari koja se želi proučiti stavlja se pod mikroskop i obasjava laserskim snopom koji izlazi iz mikroskopskog objektiva (više o metodama nalazi se u poglavlju 5). Raspršeno ramansko zračenje prikuplja se istim objektivom i analizira u monkromatoru, čime dobivamo ramanski spektar uzorka. Ako se na optičkom putu od objektiva do uzorka nalazi mikroleća, pri odgovarajućem položaju stvorit će se fotonski nanomlaz te će doći do pojačanja ramanskog signala. U ovom poglavlju navest ćemo dosadašnja postignuća pojačanja iz literature te trenutna saznanja o mehanizmu i uzroku pojačanja. Iako su obje problematike važne za razumijevanje pojačanja fotonskim nanomlazom, trenutno stanje literature pokazuje da je naglasak istraživanja na postignućima pojačanja, dok je objašnjenje mehanizma pojačanja, koje je još uvijek otvoreno pitanje, često od sporednog značaja.

Pri kvantificiranju postignutih pojačanja valja razlikovati dvije vrijednosti. Postoji neposredno ("sirovo") pojačanje, koje se računa kao omjer intenziteta signala korištenjem mikroleće u odnosu na isti signal bez upotrebe mikroleće. S druge strane, istraživači ponekad navode tzv. faktor pojačanja, koji uzima u obzir i omjer zahvaćenih volumena uzorka ili broja zahvaćenih molekula. Pri pregledu literature nastojali smo jasno prikazati koju vrijednost istraživači navode u kojem slučaju.

4.1 Dosadašnja postignuća i svojstva pojačanja

Korištenje mikroleća obasjanih svjetlošću pri Ramanovoj spektroskopiji predviđalo se u radovima prije otkrića fotonskog nanomlaza [57], poglavito u sklopu stimuliranog Ramanovog

raspršenja [104, 105, 51], te zbog unutrašnjih polja u mikroleći [52]. No, takvu upotrebu ipak više možemo svrstati pod korištenjem mikroleće u rezonanciji. Pojačanje ramanskog signala fotonskim nanomlazom prvi su zabilježili 2007. godine Yi i sur. [106] korištenjem monosloja SiO_2 mikrosfera promjera od 0.3 do 5 μm, obasjanih zelenim laserom na silicijevoj podlozi. Za emitiranje i prikupljanje svjetlosti koristili su mikroskopski objektiv povećanja 50× i numeričke aperture (NA) 0.70. Postigli su neposredno pojačanje od 7×, te faktor pojačanja od 1.4×10^4. Od 2007. godine do danas nastao je značajan fond istraživanja pojačanja Ramanovog raspršenja fotonskim nanomlazom u vidu potrage za što većim pojačanjem i inovacije u metodi pojačanja. Eksperimentalni uvjeti te način mjerenja i računanja pojačanja često se razlikuju između pojedinih istraživanja, zbog čega ih treba pažljivo uspoređivati. mi ćemo se koncentrirati na pojačanja postignuta mikrosferama, jer su one najčešće mikroleće, daju najbolje vrijednosti, a korištene su i u našim istraživanjima. Postignuta pojačanja iz literature te eksperimentalne uvjete donosimo u tablici 4.1.

Tablica 4.1: Postignuća pojačanja Ramanovog raspršenja fotonskim nanomlazom iz dosadašnje literature.

Autori i rad	Valna duljina lasera [nm]	Mikroskopski objektiv	Materijal mikrosfere	Promjer mikrosfere [μm]	Podloga ili analit	Neposredno pojačanje	Faktor pojačanja
Yi i sur. [106]	514.5	50× 0.70 NA	SiO_2, monosloj	2.34	silicij	7	1.4×10^4
Lin i sur. [107]	632.8	50× 0.55 NA	polistiren, monosloj	3	silicij	5	-
Lin i sur. [107]	632.8	50× 0.55 NA	polistiren, monosloj	3	izocijanat zelenog malakita na zlatu	20	-
Du i sur. [108]	532	0.40 NA	polistiren	3.16	silicij	11	-
Du i sur. [108]	532	0.40 NA	polistiren	3.16	benzociklobutan na zlatu	40	-
Dantham i sur. [109]	488	10× 0.25 NA	SiO_2	36	silicij	16	-
Dantham i sur. [109]	632.8	10× 0.25 NA	SiO_2	48	kadmij telurid, tanki film	83	-
Alessandri i sur. [110]	633	0.50 NA	SiO_2	2.06	TiO_2, tanki film	6.6	-
Alessandri i sur. [110]	633	0.50 NA	SiO_2	2.06	metilensko plavilo	30	-
Yan i sur. [111]	514.5	10× 0.25 NA	polistiren, monosloj	4.93	silicij	14.6	-
Xing i sur. [112]	532	10× 0.25 NA	HRG, fleksibilni sloj	39.5	silicij	11.57	-
Patel i sur. [113]	442	20× 0.40 NA	SiO_2, monosloj	4	silicij	14.28	-
Arya i sur. [114]	514.5	20× 0.40 NA	SiO_2 na vlaknu	35	silicij	8	-

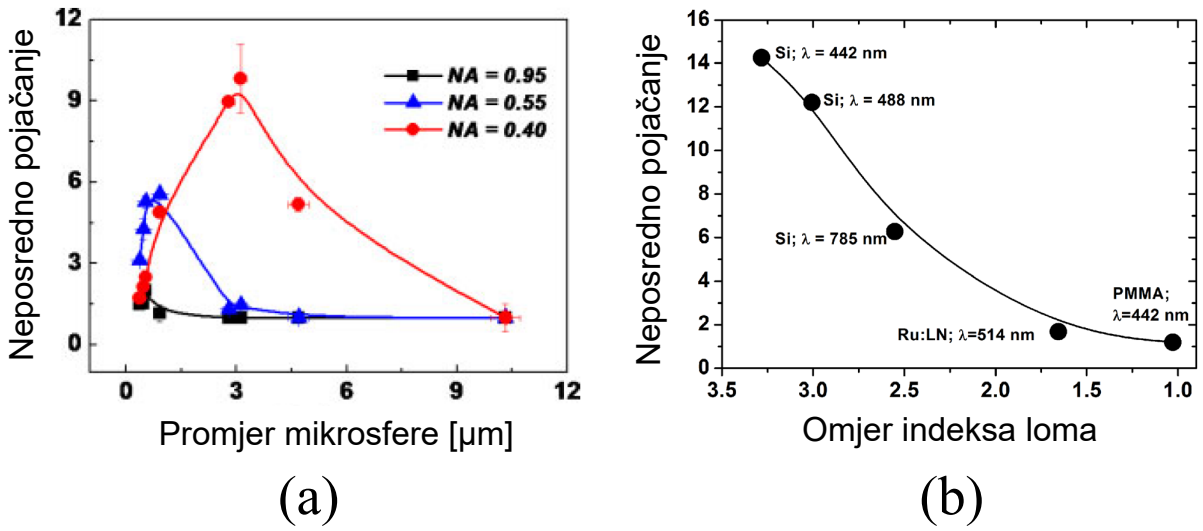
Tablica 4.1 pokazuje odabrana najveća pojačanja iz pojedinih radova. Ti podaci do određene mjere ukazuju na optimalne parametre, jer omogućuju uvid u odabire najboljih parametara kojima su istraživači dobivali najbolje rezultate. Počevši od valne duljine lasera, možemo vidjeti da ona odgovara tipičnim valnim duljinama za upotrebu u Ramanovoj spektroskopiji, od plavog, preko zelenog, do crvenog lasera. Nadalje vidljivo je da su istraživači za najbolje rezultate pretežno koristili mikroskopske objektive manjih povećanja i nižih numeričkih apertura (NA). Pojačanje silicija redovito je iznad 10×, više u blizini 15×, pri objektivima 10× 0.25 NA i 20× 0.40 NA. Dok objektivi 50× 0.55 NA i 0.70 NA postižu pojačanja u rangu 5× do 7×. Za materijal mikrosfere istraživači su odabirali polistiren i SiO_2, kao monosloj ili kao pojedinačne mikrosfere, pri čemu nema značajne razlike u postignutim pojačanjima. Također ni veličina mikrosfere iz navedenih podataka ne igra značajnu ulogu. S druge strane, ono što pokazuje velik utjecaj na pojačanje je tip podloge ili analita. Vidljivo je da se na trodimenzionalnom *bulk* siliciju postižu slabija pojačanja u odnosu na tanke (dvodimenzionalne) slojeve ili analite na podlozi, i to u radovima [107, 108, 109] gdje su autori pri sličnim uvjetima izmjerili pojačanja na oba tipa podloga. To ukazuje na važnost geometrije uzorka koji se proučava i može dati vrijedne informacije o uzroku pojačanja. Saznanja iz literature o uzroku pojačanja navedena su u odjeljku 4.3.

4.2 Utjecaj parametara na pojačanje

Tablica 4.1 navodi najbolja postignuta pojačanja iz pojedinih istraživanja. Za proučavanje ovisnosti pojačanja o parametrima potreban je dakako veći broj kontroliranih mjerenja pri varijaciji parametara. Iako je u literaturi prisutan značajan broj radova gdje se ispituje ovisnost pojačanja o parametrima, sistematična optimizacija parametara dosad nije napravljena. Raspon varijacije parametara u pojedinom istraživanju je uzak, što ne dozvoljava da se izvedu dovoljni zaključci iz pojedinačnih radova. Isto tako, povezanost između radova je premala da bi se mogli izvući značajni zaključci skupnom (meta) analizom. U tablici 4.2 te na slici 4.1 donosimo uočene pravilnosti i ovisnosti pojačanja iz dosadašnje literature.

Tablica 4.2: Izmjerene ovisnosti pojačanja o parametrima iz dosadašnje literature. Vrijednosti u zagradama su konstantne.

	Ovisnost pojačanja o:				
Autori i rad	Valnoj duljini lasera [nm]	Mikroskopskom objektivu	Materijalu mikro-sfere	Promjeru mikro-sfere [μm]	Podlozi ili analitu
Yi i sur. [106]	(514.5)	(50× 0.70 NA)	(SiO_2, monosloj)	od 0.33 do 2.34 ↗; od 2.34 do 5.08 ↘	(silicij)
Lin i sur. [107]	(632.8)	(50× 0.55 NA)	(polistiren, monosloj)	od 0.6 do 3 ↗; od 3 do 6.24 ↘	(silicij)
Du i sur. [108]	(532)	od 0.40 NA do 0.95 NA ↘	(polistiren)	-	(silicij)
Du i sur. [108]	(532)	-	(polistiren)	Slika 4.1(a)	(silicij)
Du i sur. [108]	(532)	(0.40 NA)	(polistiren)	od 0.365 do 3.156 ↗; od 3.156 do 10.32 ↘	(benzociklobutan na zlatu)
Dantham i sur. [109]	488 ↑, 632.8 ↓	(10× 0.25 NA)	SiO_2 ↑, BTG ↓	od 8 do 36 ↗	(silicij)
Dantham i sur. [109]	(632.8)	(10× 0.25 NA)	SiO_2 ↑, BTG ↓	od 8 do 48 ↗	(kadmij telurid, tanki film)
Alessandri i sur. [110]	(633)	od 0.50 NA do 0.90 NA ↘	(SiO_2)	(2.06)	(TiO_2, tanki film)
Yan i sur. [111]	(514.5)	(10× 0.25 NA)	polistiren ↑, PMMA ↕, SiO_2 ↓	5	(silicij)
Yan i sur. [111]	(514.5)	(10× 0.25 NA)	(SiO_2)	od 1.5 do 7.5 ↗	(silicij)
Patel i sur. [113]	od 442 do 785 ↘	(50× 0.55 NA)	(SiO_2, monosloj)	od 2 do 4 ↗; od 4 do 25 ↘	(silicij)
Patel i sur. [113]	-	(20× 0.40 NA)	(SiO_2, monosloj)	-	Slika 4.1(b)
Arya i sur. [114]	(514.5)	(20× 0.40 NA)	(SiO_2 na vlaknu)	od 22 do 35 ↗	(silicij)



Slika 4.1: (a) Ovisnost neposrednog pojačanja o promjeru mikrosfere i numeričkoj aperturi (NA) mikroskopskog objektiva. Pojačanje ima maksimum za određeni promjer, ovisno o NA. Pojačanje je manje što je NA veća. Preuzeto iz [108]. (b) Ovisnost neposrednog pojačanja o omjeru indeksa loma između podloge i mikrosfere. Veći omjer daje veće pojačanje. Preuzeto iz [113].

Iz tablice 4.2 vidljivo je da kraća valna duljina omogućuje veće pojačanje. Uzrok tomu može biti koncentriraniji i jači fotonski nanomlaz. Također, uzrok može biti i promjena indeksa loma podloge uslijed drugačije valne duljine. Na slici 4.1(b) prikazana je ovisnost pojačanja o omjeru indeksa loma podloge i mikrosfere iz rada Patela i sur. [113]. Promjenu indeksa loma podloge postigli su promjenom valne duljine lasera (indeks loma silicijeve podloge se značajno promijenio, dok indeks loma mikrosfere nije), te korištenjem još dvije različite podloge - Ru:LN (litijev niobat dopiran rutenijem) i PMMA (polimetilmetakrilat). Pojačanje se značajno smanjuje smanjenjem omjera indeksa loma podloge i mikrosfere, te za omjer od oko 1 pojačanje nestaje.

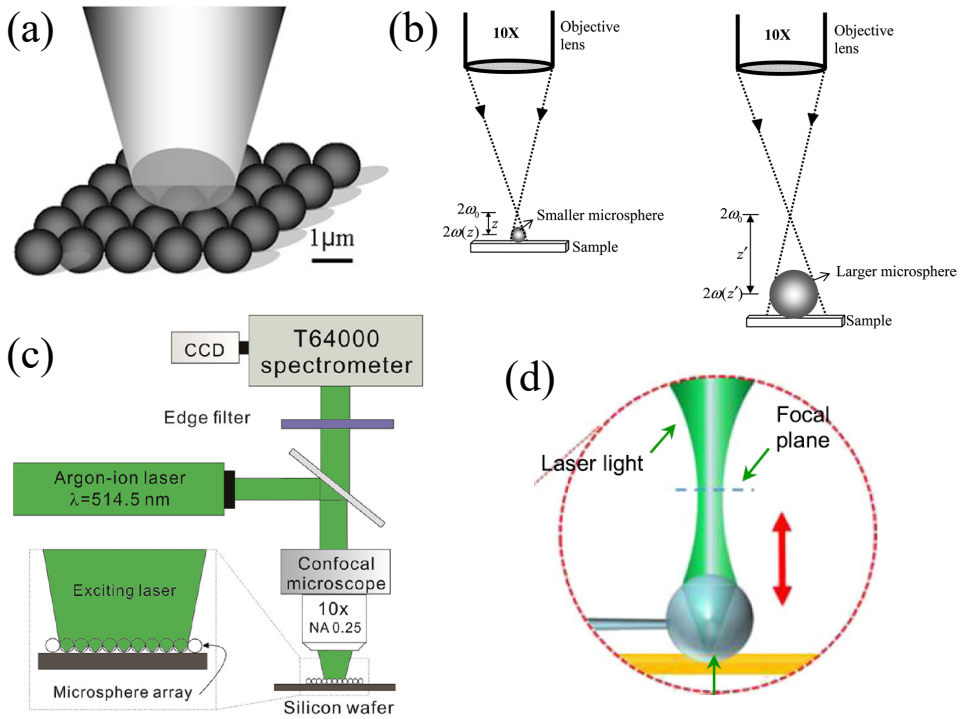
Značajan parametar za pojačanje je i mikroskopski objektiv, odnosno njegovo povećanje, a poglavito numerička apertura (NA). U tablici 4.2 te na slici 4.1(a) vidljivo je da se pojačanje smanjuje povećanjem NA objektiva, no opseg tih istraživanja nedovoljan je za konačne zaključke i objašnjenja. Du i sur. [108] pokazali su na raznim veličinama mikrosfera (slika 4.1(a)) da mikroskopski objektiv od 0.40 NA daje najbolje pojačanje, dostižući 10×, dok za NA 0.55 pojačanje značajno pada, dostižući tek 5×. Za NA 0.95 pojačanje je minimalno, tek oko 2×. Alessandri i sur. [110] došli su do sličnih rezultata. Koristeći mikrosferu promjera 2.06 μm i mikroskopski objektiv od 0.50 NA postigli su pojačanje 6.7×, s objektivom od 0.75 NA 3.6×, a s objektivom od 0.90 NA samo 2×. Ova zanimljiva ovisnost o NA može nam dati uvid i u sam mehanizam pojačanja. U odjeljku 6.4 donosimo detaljnu analizu o ovisnosti o

mikroskopskom objektivu interpretirajući naše rezultate.

Ovisnost o materijalu mikrosfere također je nešto slabije istražena. Dantham i sur. [109] pokazali su da SiO_2 mikrosfere indeksa loma 1.46 postižu veće pojačanje od BTG (staklo barijevog titanata) mikrosfera indeksa loma 2.1, pri raznim veličinama mikrosfera za podlogu od silicija te za tanki film kadmijevog telurida. Yan i sur. [111] postigli su na mikrosferama promjera 5 μm pojačanje od oko 7× za SiO_2 mikrosfere (indeks loma 1.46), oko 12× za PMMA mikrosfere (indeks loma 1.49), te 15× za polistirenske mikrosfere (indeks loma 1.59); odnosno veće je pojačanje za mikrosfere višeg indeksa loma. Taj rezultat u koliziji je s onim od Danthama i sur. koji su dobili suprotan trend.

U velikom broju radova iz tablice 4.2 istraživači su proučavali ovisnost pojačanja o promjeru mikrosfere, no međusobna usporedba pokazuje da se ne mogu izvući jednoznačni zakjučci. Dio istraživača postigao je rast, maksimum, a zatim pad pojačanja povećanjem promjera mikrosfere. Takvo ponašanje dobiveno je korištenjem mikroskopskih objektiva većeg povećanja i veće NA (0.95 NA, 50× 0.55 NA i 0.70 NA, te 20× 0.40 NA). Du i sur. [108] pokazali su da se maksimum pomiče k manjim promjerima mikrosfere kako raste NA objektiva, što možemo vidjeti na slici 4.1(a). Du i sur. pripisuju takve pozicije maksimuma poklapanjem njihovih promjera mikrosfera s promjerima upadne laserske zrake pojedinog mikroskopskog objektiva. Isto objašnjenje daju i Yi i sur. [106]. S druge strane, za objektiv 10× 0.25 NA dobiven je monotoni rast pojačanja povećanjem promjera mikrosfere. Dodatno, Arya i sur. [114] postigli su rast pojačanja i za objektiv 20× 0.40 NA, što je u suprotnosti s rezultatima Dua i sur. [108]. Navedeno pokazuje da se istraživanje ovisnosti o veličini mikrosfere ne može odvojiti od istraživanja ovisnosti o mikroskopskom objektivu, a detaljnu analizu donosimo interpretacijom naših rezultata u odjeljku 6.4.

Parametar koji nije naveden u tablicama 4.1 i 4.2 je pozicija fokusa (pojasa) upadne laserske (gausijanske) zrake. Razlog tomu nije njegov slab utjecaj na pojačanje (ima vrlo značajan utjecaj na pojačanje) nego nedostatak istraživanja o njemu, a često i izostanak informacije o njegovoj vrijednosti pri mjerenju pojačanja u literaturi, primjerice u radovima [107, 108, 112]. Neki od primjera gdje se može djelomično ustanoviti informacija o poziciji fokusa upadne zrake prikazani su na slici 4.2. Yi i sur. [106] te Yan i sur. [111] eksplicitno ne navode poziciju upadne zrake, no može se naslutiti da je zraka fokusirana tako da se mikrosfere vide oštro na kameri (slika 4.2 (a) i (c)). S druge strane, Dantham i sur. [109] pozicioniraju fokus iznad mikrosfere, na način da divergentni dio zrake točno pokriva gornju površinu mikrosfere (slika 4.2(b)). Poziciju prilagođavaju ovisno o veličini mikrosfere. Alessandri i sur. [110] naveli su pozicioniranje fokusa upadne zrake na vrh mikrosfere. Patel i sur. [113] te Arya i sur. [114] prilagođavali su poziciju fokusa upadne zrake tako da pri svakoj konfiguraciji izmjere



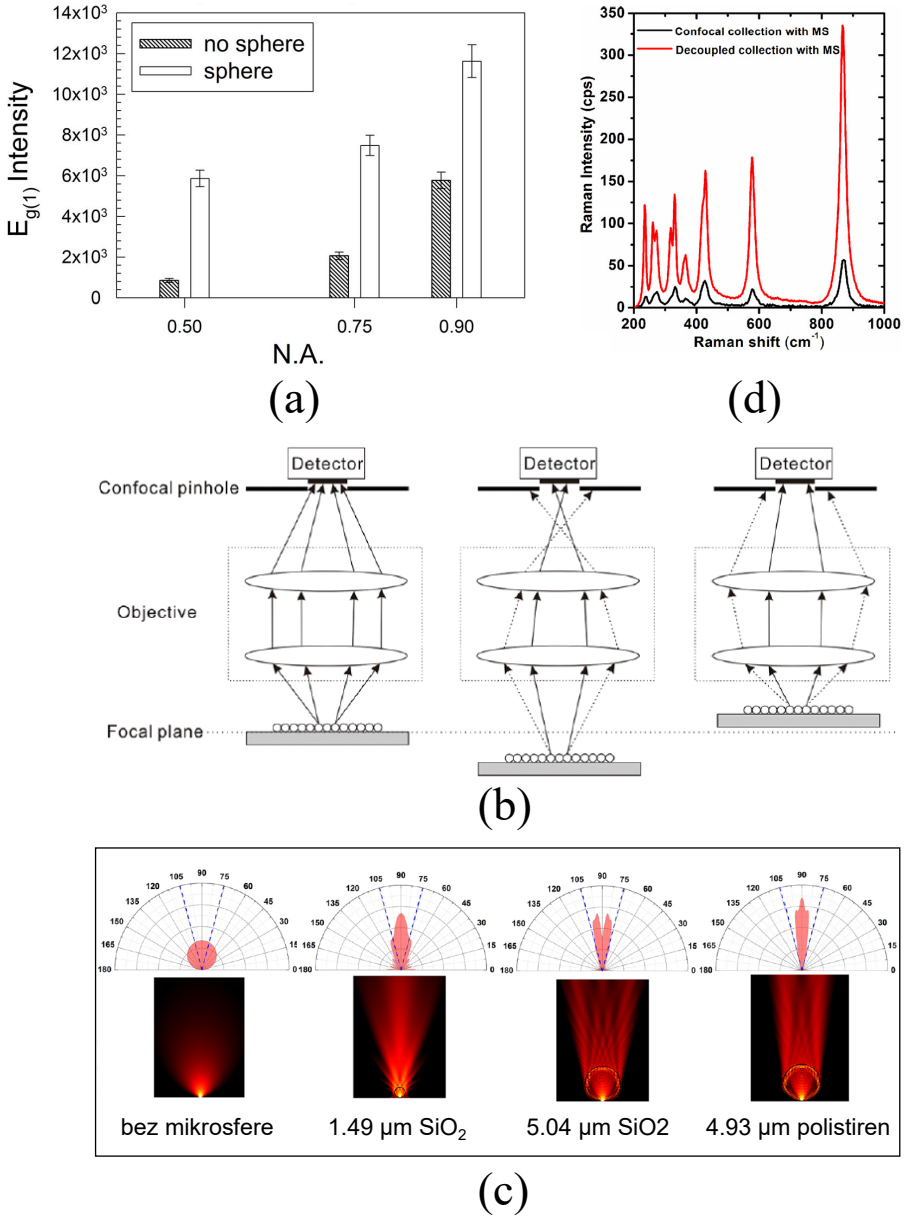
Slika 4.2: Sheme obasjavanja mikrosfera iz literature. (a) Fokusiranje na mikrosfere. Preuzeto iz [106]. (b) Podešavanje pozicije fokusa tako da divergentni dio zrake pokriva gornju hemisferu. Preuzeto iz [109]. (c) Fokusiranje na mikrosfere. Preuzeto iz [111]. (d) Podešavanje pozicije fokusa tako da se izmjeri maksimalan signal. Preuzeto iz [114].

maksimalan signal (slika 4.2(d)). Kao što se može vidjeti, ne samo da ovisnost pojačanja o poziciji fokusa (pojasa) upadne zrake nije istražena, već se često niti ne navodi. Stoga smo tu ovisnost detaljno analizirali u svojim istraživanjima, a rezultati su prikazani u poglavlju 6.

4.3 Mehanizam i uzrok pojačanja

U dosadašnjoj literaturi nema konačnog zaključka o točnom mehanizmu i uzroku pojačanja. Na temelju eksperimenata na siliciju i FDTD simulacija, Yi i sur. [106] zaključili su da je uzrok pojačanja koncentriranost intenziteta fotonskog nanomlaza. U svojim eksperimentima Dantham i sur. [109] te Arya i sur. [114] zaključuju isto.

Indikativna je razlika u pojačanju između trodimenzionalnog silicija i tankih slojeva ili analita na površini. Lin i sur [107] razliku u pojačanju između silicija i sloja analita pripisuju postojanju nepojačanog dijela u dubini silicija. Pri obasjavanju silicija, udio u prikupljenom signalu imaju pojačani površinski dio, te nepojačani dubinski dio, dok pri obasjavanju sloja molekula na zlatu, signal je u potpunosti pojačan jer se raspršenje odvija samo na površini. Du i



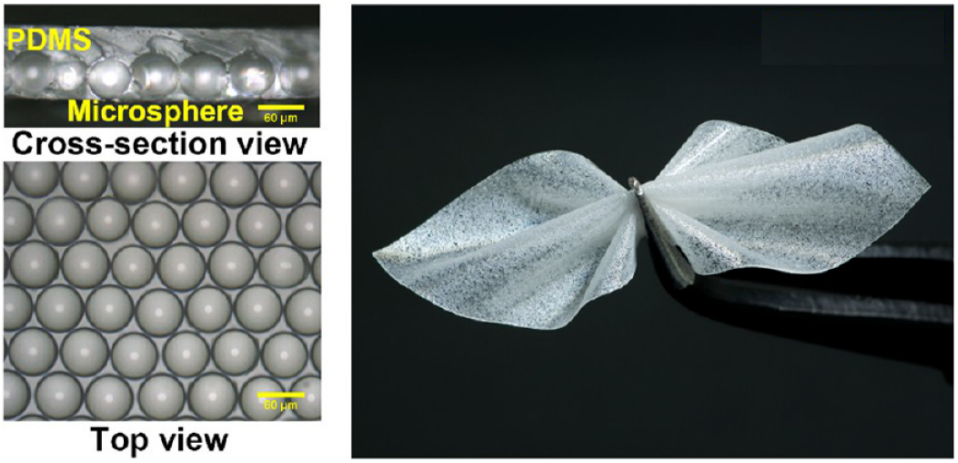
Slika 4.3: (a) Ovisnost ramanskog signala $E_{g(1)}$ moda tankog sloja TiO_2, bez mikrosfere i s mikrosferom, o numeričkoj aperturi (NA) mikroskopskog objektiva. Apsolutni signal povećanjem NA raste. Signal s mikrosferom veći je ili usporediv sa signalom bez mikrosfere, a veće NA. Preuzeto iz [110]. (b) Shematski prikaz prihvata raspršene svjetlosti kroz konfokalni otvor, ovisno o poziciji mikroskopskog objektiva na žarišnu (fokalnu) ravninu. Preuzeto iz [111]. (c) Antenski efekt mikrosfere pri prikupljanju raspršenja s podloge. Raspršenje s podloge bez mikrosfere ima sferično širenje. Raspršenje s podloge s mikrosferom je značajno kolimirano. Preuzeto iz [111]. (d) Povećanje ramanskog signala Ru:LN podloge niskog indeksa loma za red veličine uslijed pomaka konfokalnog otvora na poziciju boljeg prikupljanja signala iz veće dubine podloge. Preuzeto iz [113].

sur. [108] objašnjavaju razliku na sličan način, pojačanje na siliciju sadrži i nepojačani doprinos iz dubine, no numeričkim simulacijama pokazuju također da pri pojačanju molekula na zlatu izostaje stvaranje fotonskog nanomlaza. Pojačanje signala molekula pripisuju koncentriranom električnom polju na sitnom području na dodiru između mikrosfere i sloja zlata.

Pojačanje na tankom filmu proučavali su i Alessandri i sur. [110], te uzrok pojačanja pripisuju fotonskom nanomlazu. Na slici 4.3(a) prikazana je njihova ovisnost ramanskog signala $E_{g(1)}$ moda tankog sloja TiO_2, bez mikrosfere i s mikrosferom, o numeričkoj aperturi (NA) mikroskopskog objektiva. Smanjenje pojačanja povećanjem NA objašnjavaju razlikom u dubini prodiranja. Nadalje, iako apsolutni signal povećanjem NA raste, pokazali su da je signal dobiven mikrosferom za 0.50 NA veći od signala dobivenog bez mikrosfere za 0.75 NA, a sličan signalu dobivenom bez mikrosfere za 0.90 NA. Signal dobiven pomoću mikrosfere s 0.75 NA veći je od signala dobivenog bez mikrosfere s 0.90 NA.

S druge strane, analizirajući svoje eksperimente i FDTD simulacije, Yan i sur. [111] kao glavni uzrok pojačanja uz fotonski nanomlaz navode i antenski efekt mikrosfere, te modove šapćuće galerije. Raspršena svjetlost s uzorka prikuplja se mikrosferom koja tu svjetlost kolimira u gotovo paralelan snop. Smanjuje se rasap povratne svjetlosti te mikroskopski objektiv može prikupiti veću količinu svjetlosti. Na slici 4.3(b) shematski je prikazana ovisnost prikupljanja raspršene svjetlosti konfokalnim otvorom o pozicioniranju mikroskopskog objektiva u odnosu na žarišnu ravninu. Ako objektiv nije fokusiran na podlogu, konfokalni otvor prihvaća manji dio raspršene svjetlosti, zbog divergencije svjetlosnih zraka. Mikrosfere kolimiraju svjetlost i smanjuju divergenciju. Time mikrosfera svojim antenskim efektom povećava moć prikupljanja svjetlosti. Dok je fotonski nanomlaz zaslužan za pojačanje upadnog dijela zračenja, antenski efekt mikrosfere pojačava ramanski signal u prikupljanju. Antenski efekt pokazali su simulacijama (slika 4.3(c)), a demonstrirali su ga eksperimentalno naginjanjem podloge s mikrosferama. Pod većim nagibom značajno se smanjio signal dobiven uz pomoć mikrosfera, dok je signal bez mikrosfera ostao isti. Dodatno, usporedbom eksperimenta i simulacije, teoretiziraju da bi određeni dio pojačanja trebao biti i zbog modova šapćuće galerije.

Važnost prikupljanja svjetlosti kao doprinosa pojačanju pokazali su i Patel i sur. [113]. U svojem eksperimentu na podlozi niskog indeksa loma (Ru:LN podloga na slici 4.1(b)) dobili su slabo pojačanje, koje objašnjavaju produljenjem fotonskog nanomlaza na takvim podlogama. Na taj način se smanjuje njegov intenzitet, a maksimum intenziteta pomiče se dublje u podlogu čime se raspršeni signal lošije prikuplja zbog konfokalne geometrije (objašnjena na slici 4.3(b)). Međutim, pomakom konfokalnog otvora duž optičke osi uspjeli su ga pozicionirati tako da prikuplja svjetlost iz veće dubine podloge, te dobili pojačanje veće za jedan red veličine u odnosu na uobičajeni fiksnu konfokalnu geometriju (slika 4.3(d)).



Slika 4.4: Tanki film mikrosfera sačinjen od matrice od polidimetilsiloksana (PDMS) u koju je uložen monosloj mikrosfera. Preuzeto iz [112].

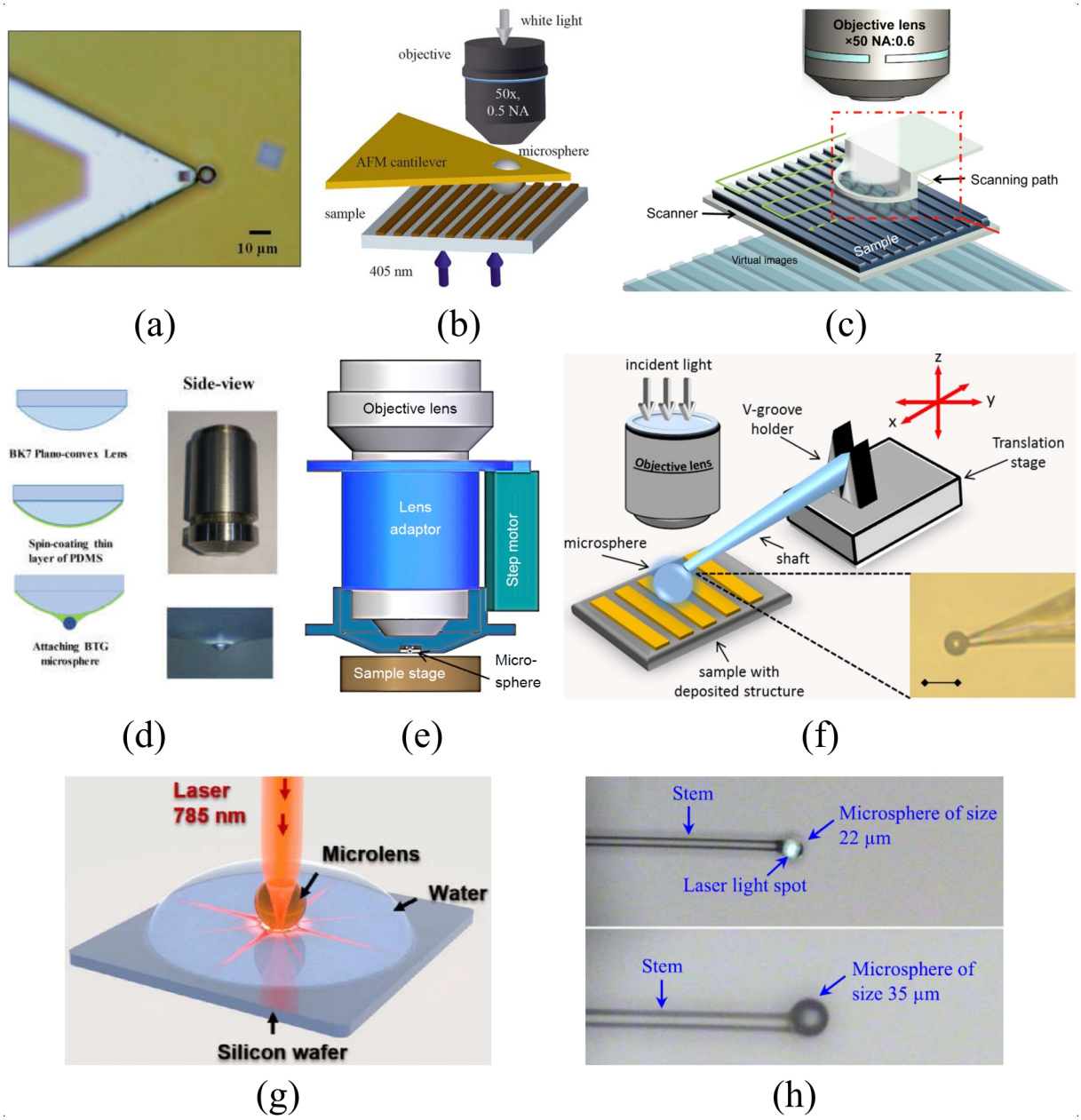
4.4 Slobodne i pričvršćene mikrosfere

U dosadašnjoj literaturi, za pojačanje Ramanovog raspršenja fotonskim nanomlazom, uglavnom su se koristile slobodne pojedinačne mikrosfere na podlozi [108, 109, 110, 111], ili njihov monosloj [106, 107, 113]. Takva konfiguracija jednostavna je i reproducibilna za postići, te ne zahtijeva kompliciranu opremu. Detalje o deponiranju slobodnih pojedinačnih mikrosfera u našem istraživanju donosimo u pododjeljku 5.2.1.

Nešto kompliciranija konfiguracija je tanki film mikrosfera, iz rada Xing i sur. [112], prikazan na slici 4.4. U matricu od polidimetilsiloksana (PDMS) uložili su monosloj BTG mikrosfera, ili mikrosfera od stakla visokog indeksa loma, s varijantama promjera mikrosfera od 22 do 65 µm. Postigli su pojačanje silicijeve podloge od 11.57×. Film je pokazao savitljivost, izdržljivost i prijanjanje uz ravnu i zakrivljenu podlogu. Ovakvim pristupom izbjegava se kapanje mikrosfera i onečišćenje podloge, no mikrosfere su i dalje statične na podlozi.

4.4.1 Spoj s pretražnom optičkom mikroskopijom

Konfiguracija s pomičnom mikrosferom uključuje pričvršćivanje optičkom stupicom ili mehaničkim držačima, što je tematika kojom se bavi područje pretražne optičke mikroskopije (*scanning near-field optical microscopy*). Križanje tog područja s fotonskim nanomlazom novo je i perspektivno područje [115] koje ćemo ovdje ukratko izložiti. Iako ćemo ovdje navesti i primjere iz literature koji nisu neposredno korišteni za Ramanovo pojačanje, potrebni su kao pregled literature za prikaz našeg izuma pričvršćene mikrosfere (odjeljak 6.5). Izvedbe kontroliranja mikrosfere iz literature prikazane su na slici 4.5.



Slika 4.5: Izvedbe kontroliranja mikrosfere iz literature. (a) Mikrosfera prilijepljena na prednju stranu AFM držača. Preuzeto iz [116]. (b) Mikrosfera pričvršćena na mjesto AFM igle u AFM držaču. Preuzeto iz [117]. (c) Posebno dizajniran držač za veći broj mikrosfera. Preuzeto iz [118]. (d) Lijepljenje mikrosfere neposredno na prednju leću mikroskopskog objektiva. Preuzeto iz [119]. (e) Posebno dizajniran nastavak s mikrosferom koji se instalira na mikroskopski objektiv. Preuzeto iz [120]. (f) Mikrosfera prilijepljena na staklenu cjevčicu. Preuzeto iz [121]. (g) Mikrosfera zatočena u optičku stupicu. Preuzeto iz [122]. (h) Mikrosfera s držačem koji je stanjeno optičko vlakno. Preuzeto iz [114].

Kao jedna od opcija za mehaničko pričvršćivanje mikrosfere pokazao se držač za mikroskopiju atomske sile (AFM), gdje se mikrosfera može prilijepiti na prednju stranu držača [123, 124]. Takvu konfiguraciju, Wang i sur. [116] koristili su kao super rezolucijsku tehniku u optičkoj mikroskopiji (slika 4.5(a)), te su numeričkim simulacijama pokazali da držač ne utječe na stvaranje fotonskog nanomlaza. Varijanta ovakve izvedbe je na mjesto AFM igle pozicionirati mikrosferu u probušeni držač [117] prikazan na slici 4.5(b), te posebno dizajniran držač za veći broj mikrosfera [118] prikazan na slici 4.5(c). Druga konfiguracija je pričvršćivanje mikrosfere na sam mikroskopski objektiv [119] (slika 4.5(d)), ili konstrukcija posebnog adaptera s mikrosferom, koji se instalira na objektiv [120] (slika 4.5(e)). Nadalje, napravljena je i konfiguracija u kojoj se mikrosfera prilijepi na staklenu cjevčicu [121] ili optičko vlakno [125], prikazana na slici 4.5(f). Navedene konfiguracije korištene su za optičku mikroskopiju, no ne i za Ramanovu spektroskopiju.

Istraživanja koja uključuju pričvršćene mikrosfere koje se mogu pomicati za Ramanovo pojačanje su rijetka. Korišteni su probušeni AFM držači koji ne sadrže mikrosfere [126, 127] za pojačanje rezolucije mapiranja i intenziteta ramanskog signala. Optičku stupicu koristili su Kasim i sur. [128] kako bi istim laserom valne duljine od 532 nm zatočili mikrosferu u optičku stupicu te obasjavali podlogu. Na SiGe podlozi, te na podlozi sa zlatnim nanouzorcima postigli su rezoluciju ramanskog mapiranja od 80 nm, pomoću polistirenske mikrosfere promjera 3 μm u vodenom okruženju. Pojačanje signala nisu specificirali. Također koristeći optičku stupicu (slika 4.5(g)), Chen i sur. [122] postigli su pojačanje ramanskog signala silicijeve podloge od 19×, no nisu radili mapiranje. Koristili su mikrosfere indeksa loma 1.66 u vodenom okruženju, promjera od 1 do 50 μm. Arya i sur. [114] razvili su mikrosferu rastaljenu s vrha stanjenog optičkog vlakna, prikazanu na slici 4.5(h), koja se može pomicati i pozicionirati na željeno mjesto na uzorku. Pokazali su da prisutnost optičkog vlakna ne narušava pojačanje ramanskog signala. Promjer korištene mikrosfere bio je preko 22 μm. U svom radu pokazali su pojačanje signala, no nisu napravili ramansko mapiranje. Numeričke simulacije mikrosfere na optičkom vlaknu napravili su Das i sur. [129], gdje nije vidljiva interferencija vlakna i fotonskog nanomlaza.

4.5 Kombinirano pojačanje

Dosadašnja literatura koja se bavi kombinacijom pojačanja mikrosfere i SERS aktivnih podloga malog je obujma. Alessandri i sur. [110] korištenjem kvarcnih mikrosfera na zlatnim nanootocima na silicijevoj pločici dobili su pojačanje signala spektra metilenskog plavila te pomak detekcije s molarne koncentracije 10^{-8} na 10^{-9}. Das i sur. [130] proučavali su kombinirano pojačanje spektra metilenskog plavila na SERS podlogama od zlatnih nanočestica na staklu.

Chang i sur. [131] dobili su faktor pojačanja 867 (gdje je uračunat volumen interakcije) 1,2 bis(4-piridil)etilena (BPE) u odnosu na SERS bez mikrosfere, te poboljšanje detekcije rodamin 6G molekule s molarne koncentracije 10^{-8} na 10^{-12}. Koristili su SERS podlogu od silicijevih stupića sa srebrnim otocima, te SiO_2 mikrosfere promjera 5 μm. Lai i sur. [132] koristeći polistirenske mikrosfere na srebrnim nanostupićima postigli su neposredno pojačanje kinetina od 5.29×.

Poglavlje 5

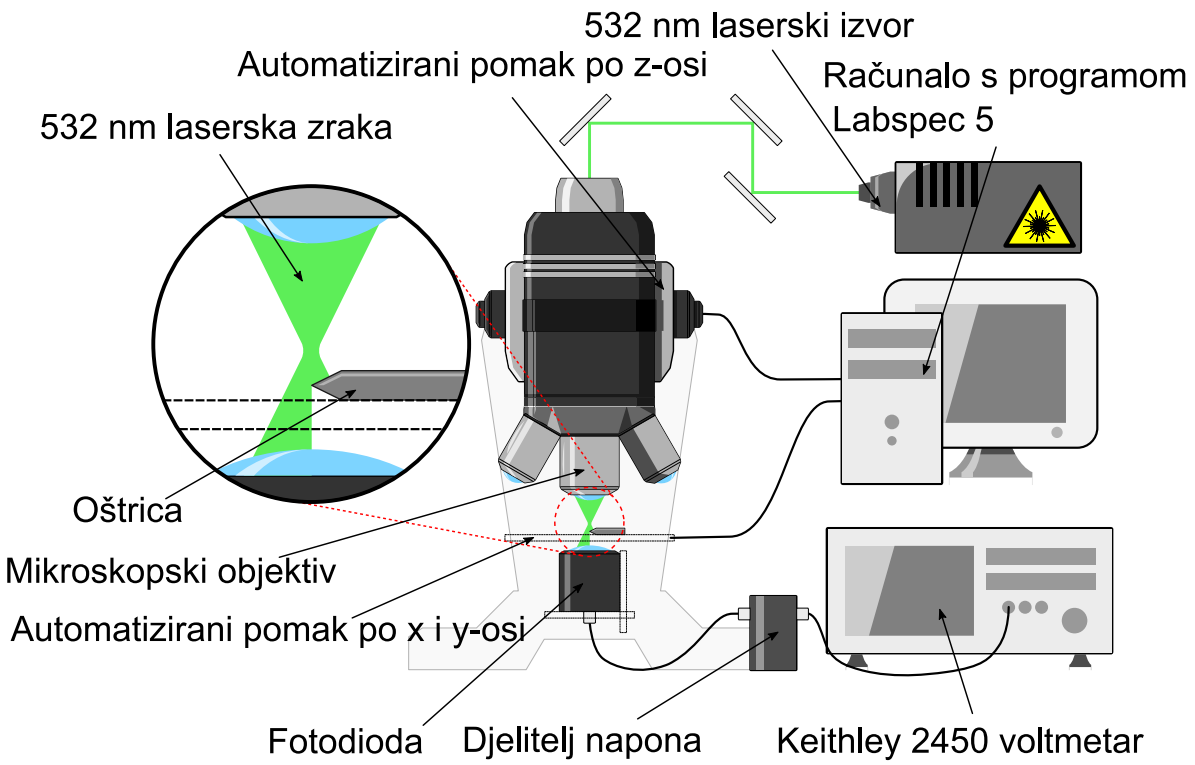
Materijali i metode

U ovom poglavlju donosimo materijale i metode korištene u našem istraživanju. Eksperimentalni dio istraživanja uključuje profiliranje laserske zrake, pripravu uzoraka te metode mjerenja: Ramanovu spektroskopiju, mikroskopiju atomske sile i pretražnu elektronsku mikroskopiju. Modeliranje i izračuni načinjeni su našim računalnim programom kućne izrade, temeljenim na GLMT.

5.1 Profiliranje laserske zrake

Kako bismo eksperimentalno saznali geometrijske dimenzije laserske zrake korištene pri optimizaciji njezinog položaja za pojačanje, izmjerili smo profil laserske zrake pomoću rubnog (*knife-edge*) profiliranja. Rubno profiliranje napravljeno je na prilagođenom Ramanovom spektroskopu s dodatnim elementima kućne izrade, čija je shema prikazana na slici 5.1. Postav u sklopu Ramanovog spektroskopa sastoji se od laserskog izvora, optičkih elemenata za vođenje laserske zrake te ramanskog mikroskopa s automatiziranim pomacima po x, y i z-osi. Dodatni elementi su oštrica žileta (Wilkinson Sword), fotodioda (Osram BPW 34), djelitelj napona te voltmetar (Keithley 2450 Sourcemeter).

Lasersku zraku možemo modelirati gausijanskom zrakom, čije smo jednadžbe izveli u odjeljku 2.3. Dimenzije gausijanske zrake u prostoru određene su jednadžbom 2.32 iz navedenog odjeljka. Jednadžba 2.32 opisuje radijus gausijanske zrake $w(z)$ duž osi propagacije z, a ovisnost o koordinati z daje hiperboličan oblik gausijanske zrake, prikazan na slici 2.5(a). To je uzdužni profil gausijanske zrake. U poprečnom presjeku, intenzitet gausijanske zrake ima gausijansku krivulju, prikazanu na slici 2.5(b), a radijus w definiramo kao udaljenost od centra poprečnog presjeka do radijusa u kojem maksimalna amplituda električnog polja $|u_{max}|$ pada na vrijednost $|u_{max}|/\mathrm{e}$.



Slika 5.1: Shema eksperimentalnog postava za rubno profiliranje laserske zrake. Postav u sklopu Ramanovog spektroskopa sastoji se od laserskog izvora, optičkih elemenata za vođenje laserske zrake te ramanskog mikroskopa s automatiziranim pomacima po x, y i z-osi. Dodatni elementi su oštrica žileta, fotodioda, djelitelj napona te voltmetar. Fotodioda bilježi intenzitet laserske zrake koju u različitim dijelovima prekriva oštrica, iz čega se dobiva radijus zrake. Mjerenjem radijusa na više mjesta duž zrake, dobiva se njezin profil.

Da bi se izmjerio uzdužni profil gausijanske zrake, potrebno je izmjeriti radijus $w(z)$ na više poprečnih presjeka uzduž zrake, prije pojasa, oko pojasa, te nakon pojasa. Mjerenje se provodi tako da se laserska zraka koja dolazi iz izvora i prolazi mikroskopom te izlazi iz mikroskopskog objektiva "reže" oštricom na više mjesta duž osi z. Oštrica je pozicionirana na predmetno stakalce koje se nalazi na $x-y$ stoliću mikroskopa, te se pomiče duž x-osi pomoću motora. Uzdužna pozicija zrake kontrolira se motoriziranim malim i velikim vijkom mikroskopa. Motori se kontroliraju programom LabSpec 5 na računalu. U svom početnom položaju, oštrica potpuno blokira lasersku zraku, tako da niti jedan njezin dio ne pada na fotodiodu pozicioniranu ispod mikroskopskog $x-y$ stolića. Zatim se oštrica pomiče duž x osi u definiranim koracima, malo po malo otkrivajući lasersku zraku. Pri svakom koraku, otkriveni dio laserske zrake pada na fotodiodu koja bilježi intenzitet otkrivenog dijela generiranjem električne struje, koja se djeliteljem napona pretvara u napon, koji se u konačnici mjeri voltmetrom. Oštrica se pomiče duž osi x

dok u potpunosti ne otkrije lasersku zraku, kada se na fotodiodi bilježi intenzitet cijele laserske zrake.

Korak pomaka oštrice po osi x, te korak pomaka zrake uzduž osi z prilagodili smo dijelu zrake koji je mjeren. Za mjerenja daleko od pojasa, gdje je radijus velik, korak duž osi x bio je 1 μm, a duž z osi 2 μm. U dijelu zrake bliže pojasa x i z koraci bili su oba 0.5 μm. U dijelu zrake neposredno oko pojasa te na samom pojasu gdje je radijus vrlo najmanji, x i z koraci bili su oba 0.2 μm. Na taj način optimizirali smo mjerenje da bude što efikasnije. Na dijelovima gdje je geometrija veća, koristili smo veće korake, dok su na dijelovima s manjom geometrijom korišteni manji koraci. Time je postignuta konzistentna rezolucija mjerenja, te ušteda vremena.

Jednim "rezanjem" odnosno "otkrivanjem" laserske zrake dobivamo niz mjerenja intenziteta zrake, od potpunog blokiranja, do potpunog otkrivanja. Funkcija $f(x)$ koju se prilagođava na točke izmjerenih intenziteta sadrži funkciju greške (*error function*, $erf(x)$), te ima oblik [133, 134]:

$$f(x) = P_0 + \frac{1}{2}P_{max}\left[1 + erf\left(\sqrt{2}\frac{x - x_0}{w}\right)\right], \tag{5.1}$$

gdje je P_0 minimalna snaga, odnosno vrijednost signala potpuno blokirane laserske zrake, P_{max} maksimum, odnosno vrijednost signala potpuno otkrivene zrake, x_0 pozicija oštrice na polovici signala, te w radijus zrake. Prilagođavanjem funkcije $f(x)$ dobivaju se parametri prilagodbe P_0, P_{max}, x_0 te onaj najvažniji, w. Ponavljanjem postupka na različitim uzdužnim pozicijama z dobivaju se radijusi w za različite z. Na te točke u grafu w/z prilagođava se funkcija $w(z)$ dana jednadžbom 2.32.

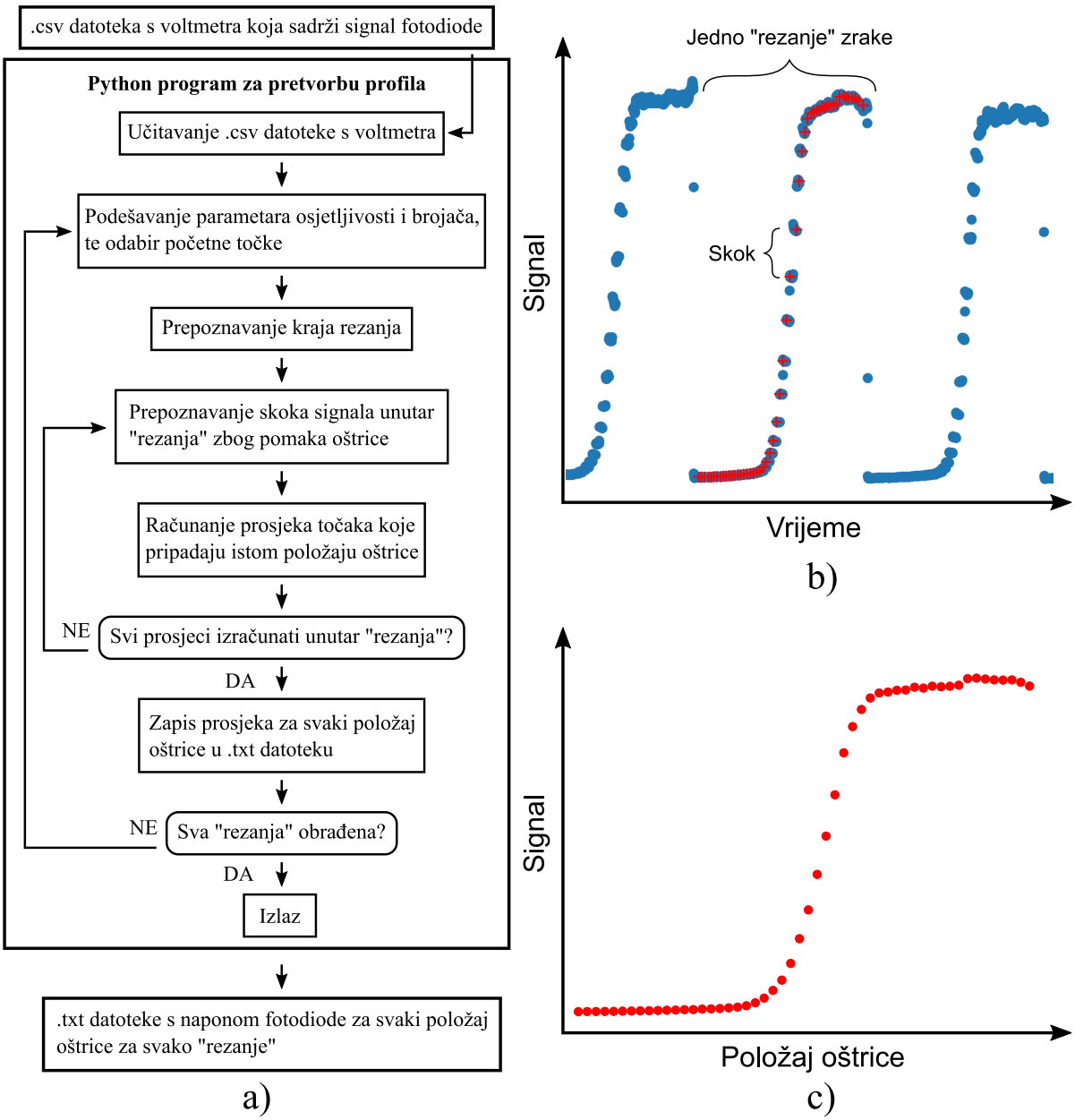
U stvarnosti, niti jedna laserska zraka nije savršena gausijanska zraka. Odstupanje stvarne zrake od gausijanske možemo modelirati faktorom M^2, na način da ga uvedemo u izraz za Rayleighovu duljinu:

$$z_R = \frac{n\pi w_0^2}{M^2\lambda}. \tag{5.2}$$

Uz takav z_R te uz činjenicu da je medij okoline zrak ($n = 1$), izraz za $w(z)$ postaje:

$$w(z) = w_0\sqrt{1 + \left(\frac{zM^2\lambda}{\pi w_0^2}\right)^2}. \tag{5.3}$$

Vrijednost faktora $M^2 = 1$ vraća izraz za $w(z)$ na idealnu gausijansku zraku, dok vrijednost $M^2 > 1$ označava stvarnu lasersku zraku s određenim odstupanjima od idealne.



Slika 5.2: (a) Shema našeg Python programa za pretvorbu signala s voltmetra koji ima vremensku os, u signal koji ovisi o položaju oštrice. Prepoznavanje kraja svakog "rezanja", te pojedinih položaja oštrice podešavamo različitim parametrima osjetljivosti i brojačima unutar programa, koji tako omogućuju gotovo automatsku pretvorbu signala iz vremenskog u položajni. (b) Primjer sirovog signala izmjerenog voltmetrom. Mjerenje sadrži neprekinuti niz točaka koje ovise o vremenu, a pojedina "rezanja" nisu razdvojena. Crvenim plusevima označeni su prosjeci točaka koje je program identificirao da pripadaju pojedinom položaju oštrice. Između pojedinih položaja oštice dolazi do skoka u signalu, zbog pomaka oštrice. (c) Primjer pretvorenog signala pomoću našeg Python programa, koji sada ovisi o položaju oštrice i pogodan je za prilagođavanje funkcije $f(x)$.

5.1.1 Računalni program za pretvorbu profila

Iz razloga što u našem postavu za profiliranje laserske zrake sustav za prikupljanje podataka s fotodiode (voltmetar) nema neposrednu komunikaciju sa sustavom koji pokreće oštricu (spektrometar), prikupljanje podataka moralo se odvijati konstantno tijekom pomaka oštrice. Drugim riječima, voltmetar je bilježio intenzitet s fotodiode u vremenu, tako da su sirovi podaci s voltmetra na horizontalnoj osi imali vrijeme, a ne pomak oštrice koji nam je potreban za daljnju obradu i prilagođavanje funkcije $f(x)$. Kako bismo izmjerene intenzitete u ovisnosti o vremenu pretvorili u intenzitete u ovisnosti o položaju oštrice napravili smo Python program za pretvorbu, koji je shematski prikazan na slici 5.2(a).

Python program prvo učitava .csv datoteku s podacima s voltmetra. Datoteka sadrži mjerenje koje je trajalo tijekom više "rezanja" zrake unutar jednog dijela zrake gdje se koristio određeni korak i raspon pomaka oštrice. Kao što smo već naveli, tri su dijela zrake, daleko od pojasa, bliže pojasu te neposredno oko i na pojasu. Podaci s .csv datoteke sadržavaju dug niz točaka u vremenu koje sačinjavaju veći broj neprekinutih rezanja zrake. U programu zadajemo početnu točku "rezanja", a program prepoznaje kraj tog "rezanja". Zatim program unutar jednog "rezanja" prepoznaje pojedine skokove signala zbog pomaka oštrice, računa prosjek točaka koje pripadaju istom položaju oštrice i zapisuje svaku prosječnu vrijednost za svaki položaj oštrice u posebnu .txt datoteku za svako "rezanje". Prepoznavanje kraja svakog "rezanja", te pojedinih položaja oštrice podešavamo različitim parametrima osjetljivosti i brojačima unutar programa, koji tako omogućuju gotovo automatsku pretvorbu signala iz vremenskog u položajni. Program završava s radom kada su svi prosjeci izračunati od svakog "rezanja". Rezultat su .txt datoteke koje sadrže napon fotodiode koji ovisi o položaju oštrice za svako "rezanje". Položaj oštrice unaprijed je programiran Labspec 5 programom na računalu od Ramanovog spektrometra. Podatke o položaju jednostavno uparimo s dobivenom .txt datotekom od Python programa.

Na slici 5.2(b) prikazan je primjer jednog mjerenja napona fotodiode voltmetrom u vremenu. Podaci su u neprekinutom nizu i sadrže veći broj "rezanja". Python program označio je crvenim plusevima prosjeke točaka koje je identificirao da pripadaju pojedinom položaju oštrice, unutar odabranog "rezanja". Na slici 5.2(c) prikazan je taj isti signal pretvoren u ovisnost o položaju oštrice, koji je sada pogodan za prilagođavanje funkcije $f(x)$.

5.2 Priprava uzoraka

5.2.1 Pojedinačne mikrosfere na siliciju

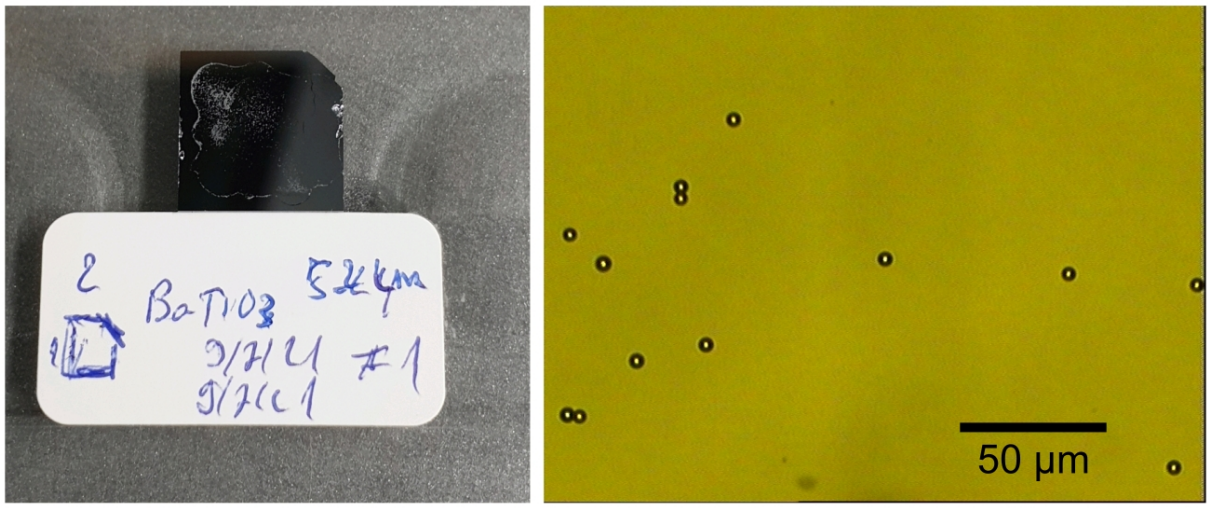
Da bismo mogli položiti pojedinačne mikrosfere na silicijevu pločicu potrebno je pripremiti čistu izrezanu silicijevu pločicu, te suspenziju mikrosfera.

Čista pločica silicija idealna je podloga za ispitivanje pojačanja Ramanovog raspršenja pomoću fotonskog nanomlaza mikrosfera. Ramanski spektar silicija sadrži jednu snažnu fononsku vrpcu na 521 cm^{-1} te drugi harmonik te vrpce na oko 970 cm^{-1}. Na ostatku spektralne osi nema drugih vrpci. Nabavka komercijalnih pločica logistički i cjenovno je pristupačna. U našem istraživanju koristili smo komercijalne silicijeve pločice dobivene Czochralski (CZ) metodom. Pločice su p-tipa, dopirane borom, orijentacije <100> (Siegert Wafer GmbH, Ted Pella Inc).

Priprema pločice za mjerenje vrlo je jednostavna. Silicijevu pločicu u obliku diska narezali smo na manje komadiće veličine 1.5×1.5 cm^2 pomoću čeličnog ili dijamantnog vrha, na način da vrhom snažno prijeđemo preko ruba pločice što uzrokuje pravocrtno pucanje duž kristalne osi. Zatim izrezanu pločicu isperemo acetonom i prebrišemo maramicom na koju smo prethodno nakapali aceton. Aceton je korišten jer očisti sve površinske nečistoće, a brzo hlapi i ne ostavlja mrlje. Također, korištene su delikatne maramice koje ne ostavljaju niti (Kimtech).

Suspenzija mikrosfera priprema se na način da se u čistu Eppendorf epruvetu pipetom ulije 0.5 mL čistog etanola. Zatim se vrh čistog nastavka pipete nježno uroni u bočicu sa suhim mikrosferama (prah). Mikrosfere će se elektrostatskim silama prilijepiti za vrh pipete, koji zatim uronimo u pripremljeni etanol. Pipetom promiješamo suspenziju i blago protresemo.

Iz pripremljene suspenzije mikrosfera pipetom odmjerimo između 0.05 i 0.1 mL suspenzije, kapnemo na pripremljenu čistu pločicu silicija (*drop casting*) te pričekamo da se osuši na zraku. Primjer pripremljenog uzorka prikazan je na slici 5.3(a). Aglomeriranost, broj pojedinačnih mikrosfera, te udaljenosti među mikrosferama i među aglomeratima mikrosfera ovise o koncentraciji, veličini, materijalu i taloženju mikrosfera u suspenziji. U pravilu, manje mikrosfere stvorit će gušći raspored na podlozi. Prvi razlog je zato što će uranjanjem vrha pipete veći broj mikrosfera biti prilijepljen i doći u etanol. Drugi razlog je slabije taloženje, odnosno bolja suspendiranost manjih mikrosfera u etanolu, pa će se uzimanjem suspenzije u pipetu zahvatiti veća koncentracija mikrosfera. S druge strane, veće mikrosfere su manje brojne, te se brže istalože u suspenziji, pa će i koncentracija u suspenziji koja se kapne na podlogu biti manja, te će njihov raspored na podlozi biti rjeđi. Kod malih mikrosfera treba paziti da ih se zahvati u što manjoj koncentraciji, kako bi se izbjegli veliki aglomerati i premala udaljenost između mikrosfera na podlozi. Veće mikrosfere ponekad treba više puta unijeti vrhom pipete u etanol, te protresti prije uzimanja suspenzije za kapanje, kako bi se na podlogu kapnula što veća koncentracija.



(a) (b)

Slika 5.3: (a) Fotografija pripremljenog uzorka koji se sastoji od silicijeve podloge veličine 1×1 cm^2 na koju su kapnute BTG mikrosfere promjera od 5 do 22 µm (b) Prikaz dobrog rasporeda i koncentracije SiO_2 mikrosfera promjera 5 µm kroz 20× 0.40 NA mikroskopski objektiv.

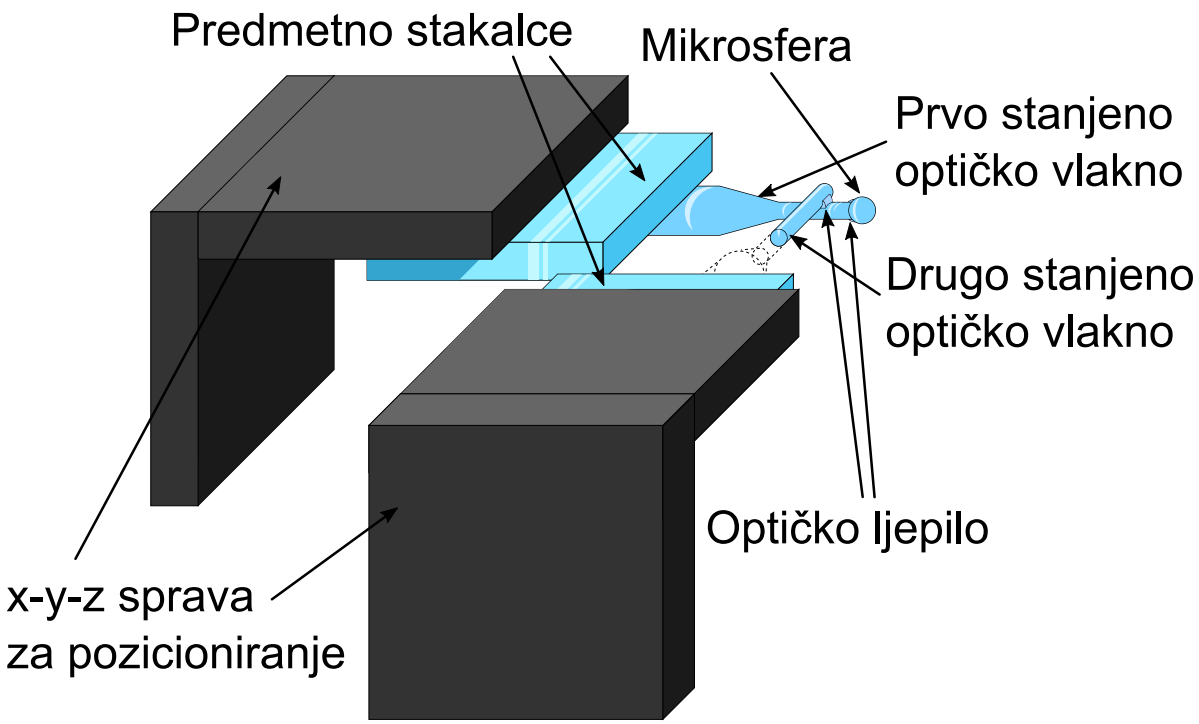
Tako se osigurava dovoljan broj mikrosfera na podlozi za brzo pronalaženje pod mikroskopom. Materijal mikrosfera utječe na brzinu taloženja mikrosfera, te na sklonost stvaranju aglomerata. U našim istraživanjima, mikrosfere od SiO_2 (Whitehouse Scientific Ltd, Microparticles GmbH) i BTG materijala (Cospheric LLC) pokazale su zadovoljavajuće ponašanje pri kapanju na podlogu, dok su primjerice polietilenske mikrosfere (Cospheric LLC) imale jaku sklonost stvaranju aglomerata. Na slici 5.3(b) prikazan je primjer dobrog rasporeda i koncentracije SiO_2 mikrosfera promjera 5 µm kroz 20× 0.40 NA mikroskopski objektiv.

Pojedinačne slobodne mikrosfere kapnute na podlogu dobar su izbor za brzo i jednostavno pojačanje ramanskog signala podloge. Priprema suspenzije mikrosfera, te kapanje na podlogu izravan su i efikasan pristup koji ne zahtijeva posebnu opremu. Proces je vrlo reproducibilan i može se dobro skalirati na veće količine uzoraka.

5.2.2 Izrada TSMS

Uz sve prednosti metoda kapanja slobodnih mikrosfera na podlogu, postoje situacije kad takav pristup nije pogodan, primjerice kada želimo mapirati uzorak ili kada uzorak ne smije doći u doticaj s otapalom iz suspenzije. Tada je potreban pristup koji omogućava pričvršćenu mikrosferu koja se može kontrolirati.

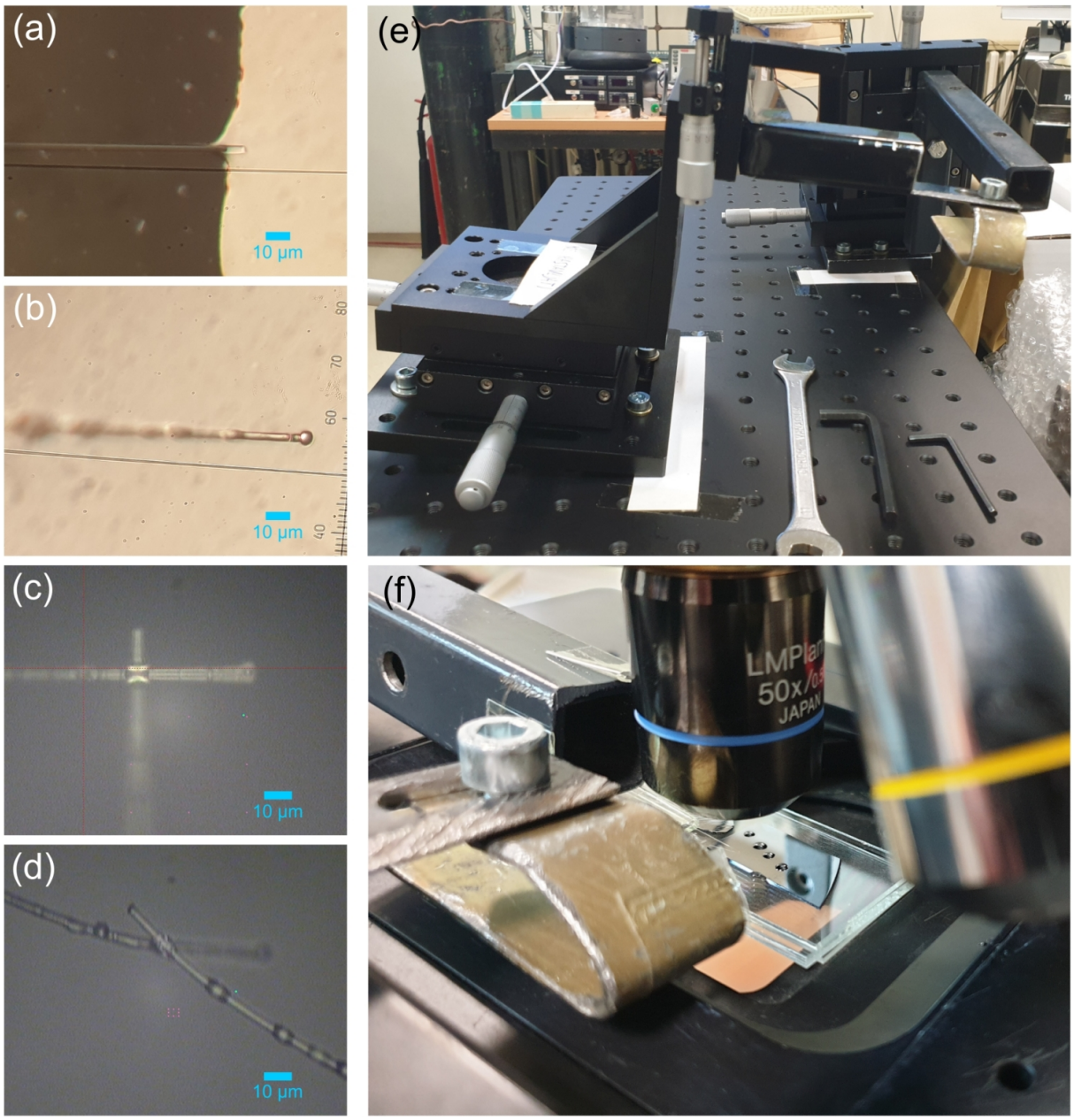
U ovom pododjeljku donosimo proces konstrukcije našeg izuma - mikrosfere pričvršćene na



Slika 5.4: Shema TSMS naprave. Sastoji se od mikrosfere zalijepljene na stanjeno optičko vlakno, koje je pričvršćeno na $x-y-z$ spravu za pozicioniranje. Drugo stanjeno optičko vlakno na svojoj spravi za pozicioniranje okomito je zalijepljeno na prvo, u svrhu mehaničke potpore.

dva optička vlakna, odnosno *two-stemmed microsphere* (TSMS) koji omogućuje kontrolu nad položajem mikrosfere te ne onečišćuje uzorak. Pregled literature vezan za slobodne i pričvršćene mikrosfere dan je u odjeljku 4.4, a svojstva TSMS i rezultate koje smo postigli donosimo u odjeljku 6.5. TSMS se sastoji od mikrosfere zalijepljene optičkim ljepilom na stanjeno optičko vlakno, koje je pričvršćeno na $x-y-z$ spravu za pozicioniranje. Drugo stanjeno optičko vlakno na svojoj spravi za pozicioniranje okomito je zalijepljeno optičkim ljepilom na prvo, u svrhu mehaničke potpore. Shema TSMS naprave prikazana je na slici 5.4.

Kao držače mikrosfere koristili smo standardno telekom optičko vlakno. Nakon skidanja plastične izolacije i čišćenja etanolom, vlakno smo rastegli na uređaju za rastezanje vlakana kućne izrade. Rastezanje je postignuto pod plamenom mješavine prirodnog plina i kisika, do točke pucanja. Na taj način dobivena su dva vlakna sa stanjenim krajevima. Vlakno smo ljepljivom trakom zalijepili na komadić predmetnog stakalca tako da stanjeni dio viri van. Vlakno na stakalcu smo zatim pričvrstili na $x-y-z$ pozicijsku spravu s mikrometarskim vijcima koja je učvršćena pored mikroskopa. Kap optičkog ljepila (Norland Optical Adhesive 61, Norland Products Inc., Cranbury, New Jersey) nanijeli smo na drugo predmetno stakalce i stavili pod mikroskop. Pomicanjem vlakna mikrometarskim vijkom, te pomicanjem mikroskopskog stolića,



Slika 5.5: Izrada TSMS naprave. (a) Uranjanje kraja stanjenog optičkog vlakna u kap optičkog ljepila. (b) Lijepljenje mikrosfere na vrh stanjenog vlakna. (c) Lijepljenje drugog stanjenog optičkog vlakna (prethodno uronjenog u optičko ljepilo) okomito na prvo stanjeno vlakno. (d) Testiranje izdržljivosti spoja vlakana. (e) Dvije $x-y-z$ mikrometarske sprave za pozicioniranje. (f) Proces izrade TSMS u trenutku lijepljenja drugog vlakna na prvo.

uronili smo stanjeni dio vlakna u kap ljepila, kao što je prikazano na slici 5.5(a), te izvukli.

Suspenziju SiO_2 mikrosfera promjera 5 μm pripremili smo prema postupku opisanom u pododjeljku 5.2.1. Suspenziju smo kapnuli na predmetno stakalce pod mikroskopom pazeći da ne dođe u doticaj s kapi ljepila, te ostavili da se osuši na zraku. Ručnim pomicanjem mikrovijaka mikroskopa, te sprave na kojem je vlakno, doveli smo ljepljivi stanjeni kraj vlakna u doticaj s mikrosferom na stakalcu. Nakon uhvata mikrosfere na vrh stanjenog vlakna spustili smo mikroskopski stolić tako da vlakno s mikrosferom stoji u zraku. Ljepilo smo stvrdnuli obasjavanjem UV baterijskom svjetiljkom valne duljine 365 nm. Na taj način napravili smo mikrosferu na jednom vlaknu, prikazanu na slici 5.5(b).

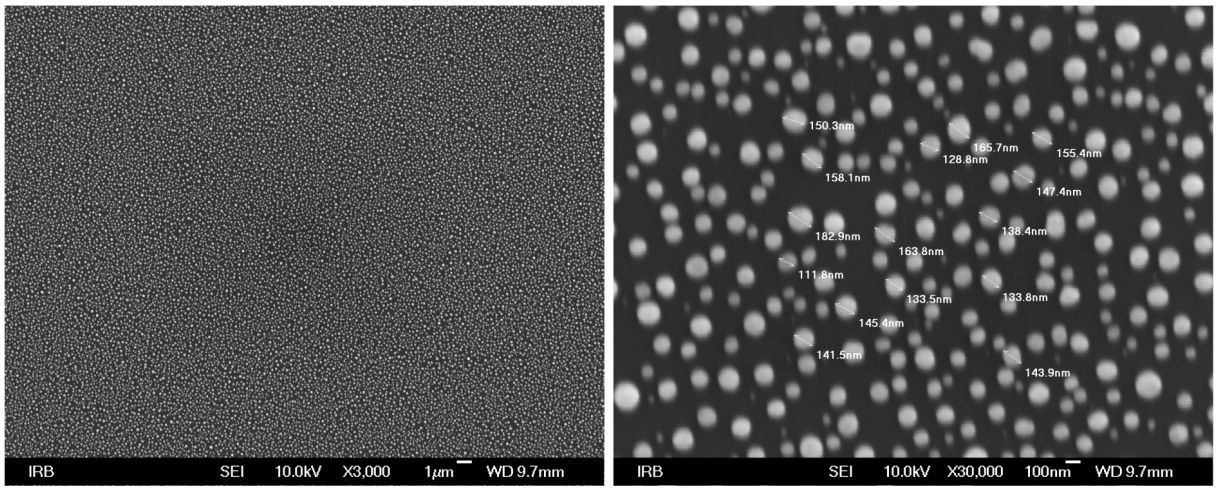
Drugo vlakno u TSMS izumu ima ulogu potpore. Na drugu $x-y-z$ pozicijsku spravu koju smo također učvrstili pored mikroskopa, pričvrstili smo drugo stanjeno optičko vlakno te na isti način uronili u kap ljepila kao i prvo vlakno. U ovom slučaju ljepilo smo nanijeli ne na sam vrh, nego nekoliko desetaka mikrometara više uzduž vlakna. Zatim smo ručnim pomicanjem mikrometarskih vijaka sprava za pomicanje prvog i drugog vlakna pozicionirali vlakna tako se slijepe okomito jedno na drugo, prikazano na slici 5.5(c). Osvjetljavanjem UV svjetlom, stvrdnuli smo ljepilo. Na taj način napravili smo mikrosferu na dva optička vlakna, odnosno TSMS napravu. Kao što je vidljivo na slici 5.5(d), spoj dvaju stanjenih optičkih vlakana prilično je izdržljiv. Prilikom velikog međusobnog odmaka spoj nije pukao. Na slici 5.5(e) prikazane su dvije $x-y-z$ mikrometarske sprave za pozicioniranje prvog i drugog stanjenog optičkog vlakna. Na slici 5.5(f) prikazan je proces izrade TSMS u trenutku lijepljenja drugog vlakna na prvo.

5.2.3 SERS podloge

Kao što je već objašnjeno u odjeljku 4.5, kombinirano pojačanje sastoji se od doprinosa pojačanja SERS podloge te fotonskog nanomlaza mikrosfere na podlozi. Korištena su dva tipa SERS podloga.

Za mjerenja u Zagrebu korišteni su srebrni nanootoci na siliciju, čiji je primjer prikazan na slici 5.6. Podlogu su izradili suradnici na IRB-u. P-tip silicijeve pločice očišćen je u acetonu i etanolu u ultrazvučnoj kupelji, te zatim u kisikovoj plazmi. Naparivanjem srebra nastali su nanootoci na podlozi. Izmjereni su promjeri nanotoka, koji se kreću oko 150 nm. Podloge su uronjene u 4-merkaptofenilboroničnu kiselinu (4-MPBA). Nakon dobivanja podloga od suradnika, na njih smo kapnuli mikrosfere.

Za mjerenja u Jeni korištene su SERS podloge s pravilno raspoređenim kvadratnim nanootocima, čiji je proces izrade opisan u radovima [135, 136, 137]. Ukratko, proces je sljedeći: nakon čišćenja, na kvarcnu pločicu nanešen je foto-sloj pomoću *spin coating* metode i tanki



(a) (b)

Slika 5.6: Mikrograf SERS podloge sa srebrnim nanotocima, snimljen pretražnim elektronskim mikroskopom. (a) Povećanje 3000×. (b) Povećanje 30000×. Izmjereni su promjeri nanotoka, koji se kreću oko 150 nm.

sloj zlata. Podjela pločice na uzorke napravljena je elektronskom zrakom, nakon čega je skinut sloj zlata i foto-sloj. Nakon toga nanešen je otporni sloj, te je zatim nanostruktura prenesena na kvarcnu pločicu plazmatskim jetkanjem. Period otoka bio je 250 nm, a dubina jetkanja oko 100 nm. Otporni sloj skinut je kisikovom plazmom, a pločica izrezana je na pojedinačne uzorke. Naposlijetku, na uzorak je nanešen srebrni sloj debljine 40 nm pomoću toplinskog naparivanja. Opisani proces standardna je metoda izrade SERS podloga koje su napravili suradnici u čistoj sobi na IPHT institutu. Nakon što smo dobili SERS podloge od suradnika, uronili smo ih u 4-merkaptobenzoičnu kiselinu (4-MBA) na 24 sata. Nakon ispiranja destiliranom vodom i sušenja na zraku, na podloge smo kapnuli mikrosfere.

5.3 Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija temelji se na neelastičnom procesu Ramanovog raspršenja, kojeg smo izložili u odjeljku 2.1, a uređaj kojim mjerimo Ramanovo raspršenje naziva se Ramanov spektrometar. Ramanova spektroskopija komplementarna je metoda infracrvenoj spektroskopiji, no nudi određene prednosti u odnosu na infracrvenu spektroskopiju. Vibracijska vrpca vode je kod Ramanovog raspršenja vrlo slabog intenziteta, dok u infracrvenom spektru ima intenzivnu i široku vrpcu koja zaguši spektralni prozor. Stoga je Ramanova spektroskopija pogodna za istraživanje uzoraka koji sadrže vodene otopine. Stakleni spremnici također nisu problem. Općenito

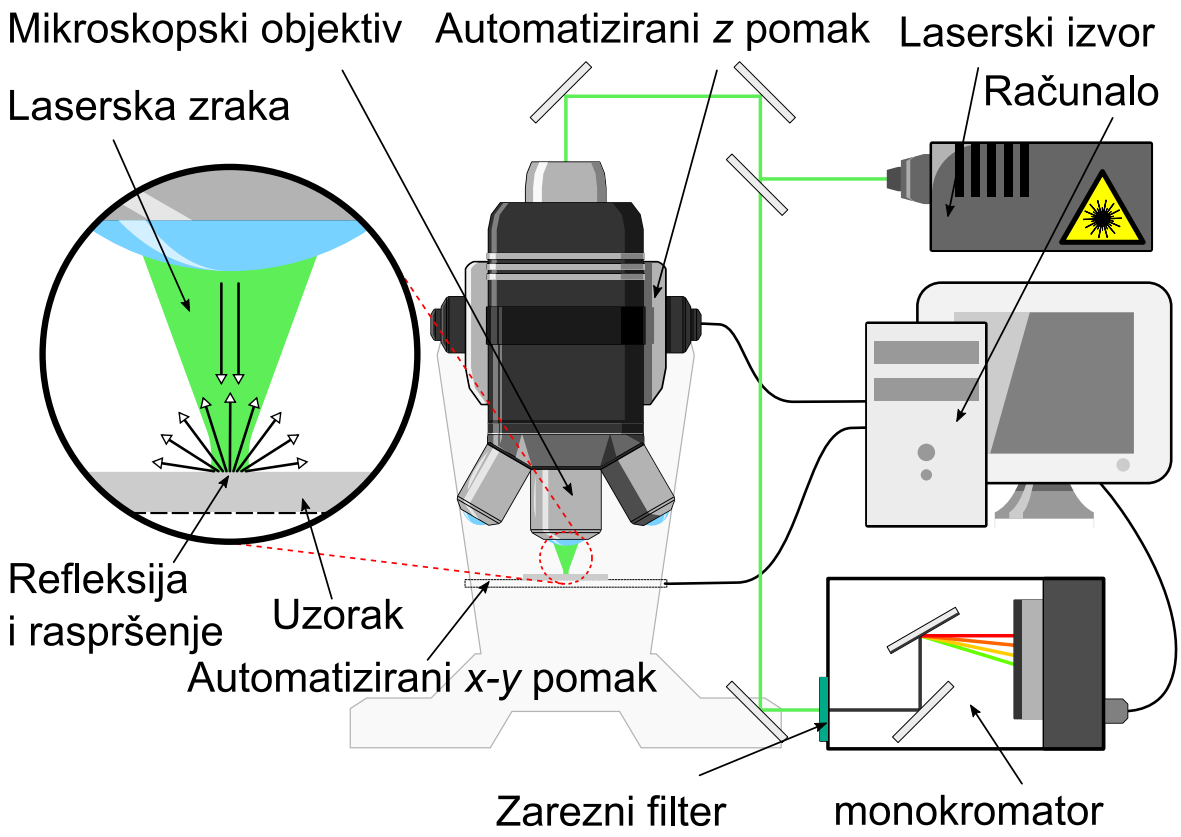
nije potrebna priprema uzoraka da bi bili pogodni za mjerenje na Ramanovom spektrometru, što značajno olakšava eksperiment ili rutinsko mjerenje u primjenama. Uzorci pogodni za mjerenje mogu biti raznih svojstava i konfiguracija: pri visokoj ili niskoj temperaturi; u krutom, tekućem ili plinovitom stanju; kao mikroskopske čestice, tanki sloj na podlozi, ili trodimenzionalna krutina [9].

Prema tipu uzoraka koje mjerimo razlikujemo makro i mikro Ramanovu spektroskopiju. Tekuće i plinovite uzorke, te općenito one koji se moraju nalaziti u spremicima (staklenim cjevčicama, bočicama ili kivetama) mjerimo u makro komori Ramanovog spektrometra. Takvi uzorci obasjavaju se laserskom zrakom relativno velikog promjera, unutar makro komore. S druge strane, uzorci u čvrstom stanju, tanki slojevi ili nanočestice na podlozi, te podloge s kapnutom otopinom mjerimo mikro Ramanom, odnosno Ramanovom mikroskopijom, koja je metoda naših istraživanja, te koju ćemo pobliže opisati.

5.3.1 Ramanova mikroskopija

Shema Ramanovog mikroskopa korištenog u našim istraživanjima prikazana je na slici 5.7. Laserski izvor stvara lasersku zraku koja se zrcalima vodi do mikroskopa. Unutar mikroskopa laserska zraka prolazi kroz optičke elemente te izlazi kroz mikroskopski objektiv i pada na uzorak. Uzorak je smješten na mikroskopskom stoliću koji ima mogućnost pomicanja po $x-y$ ravnini, a mikroskopski objektiv se može pomicati po z osi. Pomicanje u pojedinim smjerovima vrši se pomoću mikrometarskih motora, koje možemo kontrolirati računalnim programom. Obasjavanjem uzorka dolazi do refleksije, Rayleighovog raspršenja i Ramanovog raspršenja u svim smjerovima, koje se prikuplja istim mikroskopskim objektivom. Sakupljena svjetlost vodi se kroz mikroskop, a zatim zrcalima i lećama do monokromatora. Prije ulaska u monokromator, prikupljena svjetlost filtrira se zareznim filterom, koji propušta samo neelastično raspršenu svjetlost, odnosno Ramanovo raspršenje. U monokromatoru, Ramanova svjetlost razlaže se po spektralnim komponentama i prikuplja na CCD (*charge-coupled device*) senzoru. Računalo obrađuje prikupljeni signal s CCD-a i prikaže Ramanov spektar u računalnom programu.

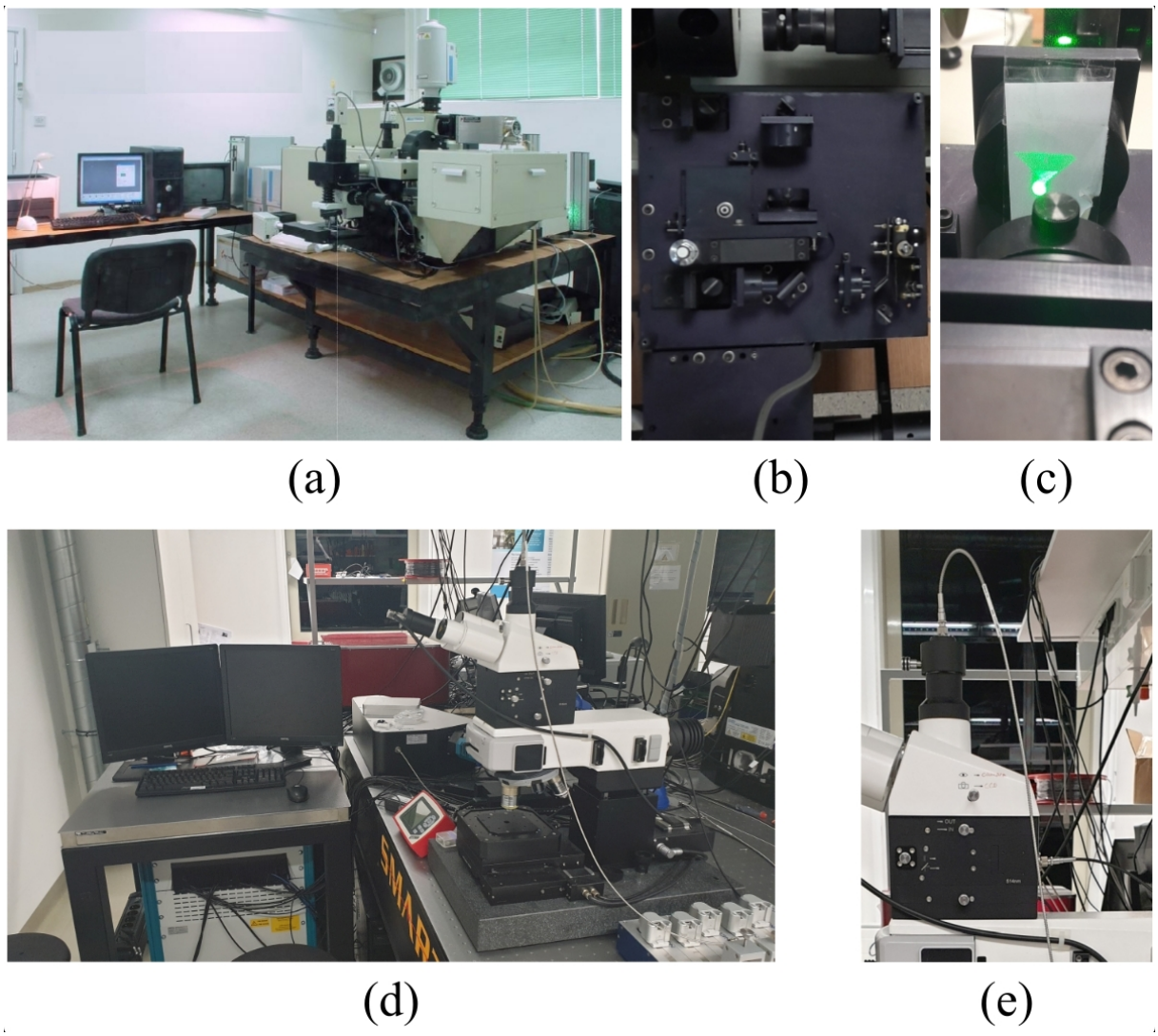
Koristili smo dva modela Ramanovog spektrometra. Za eksperimentalno optimiziranje parametra pozicije upadne zrake, za TSMS mjerenja, te za mjerenja kombiniranog pojačanja koristili smo Ramanov spektrometar HORIBA Jobin Yvon T64000 Laboratorija za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, prikazan na slici 5.8(a). Ovaj spektrometar odlikuje visoka spektralna razlučivost zahvaljujući preciznoj optičkoj rešetci unutar spektrometra od 1800 zareza po milimetru, te hlađenju CCD senzora tekućim dušikom. Također, spektrometar ima mogućnost snimanja spektra izrazito blizu laserskoj vrpci (do nekoliko cm^{-1}), zahvaljujući konfiguraciji s tri monokromatorske jedinice (*triple* mod). To znači da



Slika 5.7: Shema Ramanovog mikroskopa. Laserska zraka iz laserskog izvora vodi se kroz mikroskop i pada na uzorak, gdje dolazi do refleksije, Rayleighovog, te Ramanovog rapsršenja. Prikupljena svjetlost se filtrira tako da ostane samo Ramanovo raspršenje, koje se vodi na spektrometar, gdje se razlaže na spektralne komponente i bilježi na CCD senzoru. Zabilježenu svjetlost računalo analizira i prikazuje spektar.

se prikupljena svjetlost uzastopce tri puta razlaže na spektralne komponente. U tom slučaju ne koristi se zarezni filter. Spektrometar ima i *single* mod, gdje koristi zarezni filter te jednu monokromatorsku jedinicu. U tom slučaju može se mjeriti do oko 200 cm^{-1}, no omjer signala i šuma je puno bolji. U našim istraživanjima, koristili smo *single* mod kako bismo osigurali što bolji intenzitet za što kraće vrijeme akvizicije, koje je bilo potrebno zbog velikog broja pojedinačnih mjerenja, te mapiranja. Između pojedinih elemenata uređaja laserski snop putuje slobodno u prostoru (*free space*), a usmjerava se pomoću zrcala i leća (slika 5.8(b)).

Na putu između izlaska iz mikroskopa i ulaska u monokromator nalazi se podesivi konfokalni otvor kojim smo regulirali konfokalnost mjerenja (slika 5.8(b) i (c)). Kada je konfokalni otvor potpuno otvoren, sva raspršena svjetlost s uzorka dolazi na detektor, fokusirana i izvan fokusa mikroskopskog objektiva. S druge strane, djelomično sužen konfokalni otvor eliminira dio raspršene svjetlosti koja dolazi s vertikalnih ravnina izvan fokusa, a propušta raspršenu



Slika 5.8: (a) Ramanov spektrometar HORIBA Jobin Yvon T64000 Laboratorija za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu. Fotografija preuzeta s web stranice https://www.croris.hr/oprema/oprema/9. (b) *Free space* konfiguracija vođenja laserske zrake s podesivim konfokalnim sustavom. (c) Prolazak laserske zrake kroz trokutasti podesivi konfokalni otvor. (d) Ramanov spektrometar WITec alpha 300R grupe prof. Poppa Instituta za fizikalnu kemiju Sveučilišta Friedrich Schiller u Jeni. (e) Laserska zraka vođena je optičkim vlaknima između pojedinih elemenata uređaja. Ulogu konfokalnog otvora ima otvor optičkog vlakna koje je spojeno na izlazak iz mikroskopa.

svjetlost sa žarišne ravnine, poboljšavajući razlučivost po vertikalnoj osi. Eliminacija svjetlosti izvan žarišne ravnine i razlučivost po vertikalnoj osi veća je što je suženiji konfokalni otvor. Konfokalnost smo objasnili također u odjeljku 4.3, a princip je shematski prikazan na slici 4.3 (b).

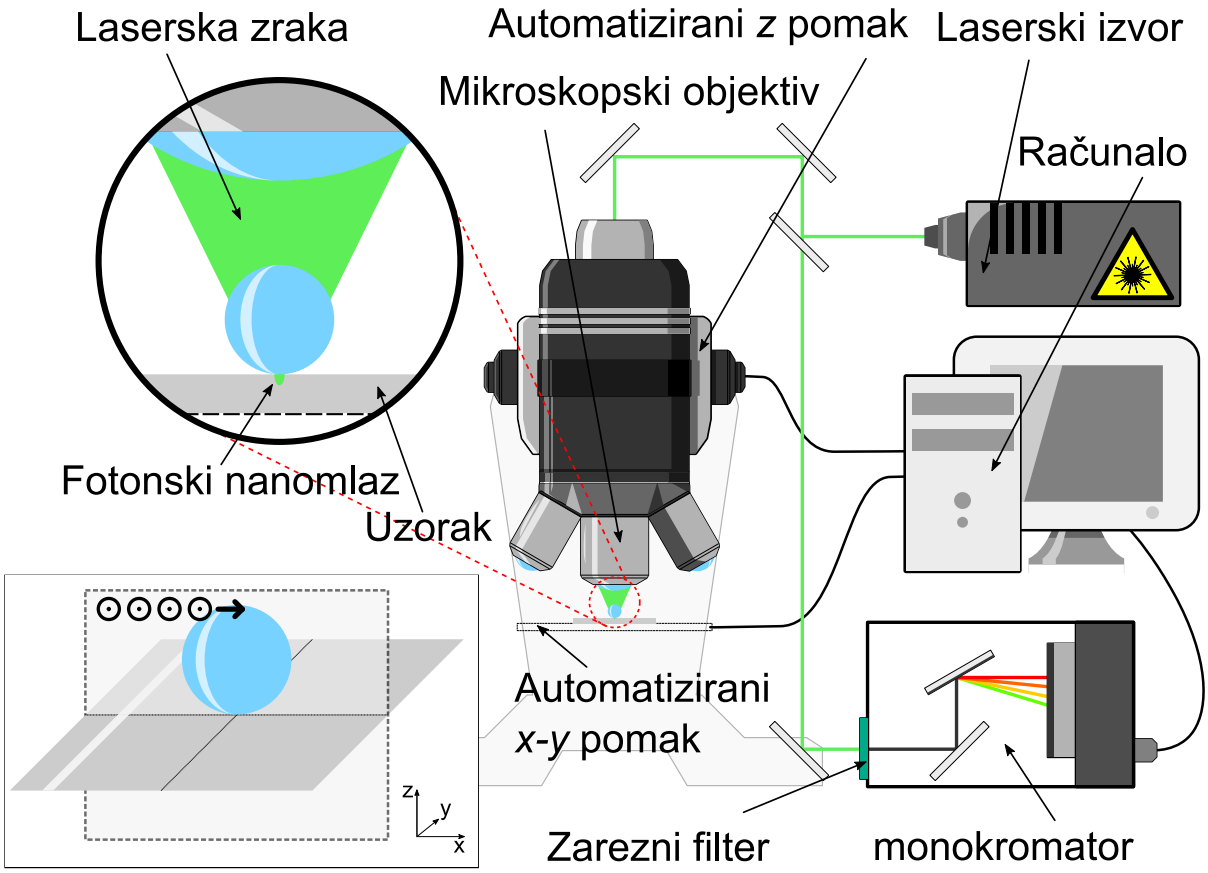
Za optimizaciju ostalih parametara koji utječu na pojačanje Ramanovog raspršenja fotonskim nanomlazom, te za mjerenja kombiniranog pojačanja koristili smo Ramanov spektrometar WITec alpha 300R grupe prof. Poppa, Instituta za fizikalnu kemiju Sveučilišta Friedrich Schiller u Jeni. Uređaj je prikazan na slici 5.8(d). Uređaj odlikuje izrazita brzina mjerenja zahvaljujući pojačanom EMCCD detektoru (*Electron multiplying charge-coupled device*) te brzom piezo mikroskopskom stoliću. EMCCD detektor ima puno bolji omjer signal-šum u odnosu na standardni CCD, što omogućuje puno kraće vrijeme prikupljanja signala. Piezo stolić odlikuje nanometarska preciznost pomaka te vrlo brzo mapiranje uzorka. Navedene prednosti omogućile su nam mapiranje velikog broja uzoraka u raznim konfiguracijama parametara, što je bilo potrebno za optimizaciju pojačanja.

Put laserske zrake u WITec spektrometru nije *free space*, nego je zraka vođena optičkim vlaknima od laserskog izvora do mikroskopa te od mikroskopa do monokromatora. (slika 5.8(e)). To smanjuje podesivost uređaja, no omogućuje stabilniju konfiguraciju i manju potrebu za podešavanjem. Ulogu konfokalnog otvora ima otvor optičkog vlakna koje je spojeno na izlazak iz mikroskopa, što čini stabilniju konfokalnost u odnosu na *free space* sustav. Veličinu otvora moguće je mijenjati promjenom optičkog vlakna.

5.3.2 Postav za optimizaciju pozicije upadne zrake

Na slici 5.9 prikazana je shema postava za optimizaciju pozicije upadne zrake. Glavnina postava sastoji se od Ramanovog spektrometra HORIBA Jobin Yvon T64000 opisanog u pododjeljku 5.3.1. Dodatak postavu je SiO_2 mikrosfera promjera 5 μm postavljena na površinu uzorka kroz koju fokusiramo upadni laserski snop. Mikrosfere smo deponirali na podlogu kapanjem, koje je opisano u pododjeljku 5.2.1. Uzorak je čista pločica silicija čija je priprema također opisana u pododjeljku 5.2.1. Koristili smo mikroskopske objektive 50× 0.50 NA, 50× 0.75 NA te 100× 0.90 NA.

Utjecaj parametra pozicije upadne zrake na pojačanje mjerili smo mapiranjem pravokutne površine unutar vertikalne $(x-z)$ ravnine. Pravokutnik se protezao po z osi od iznad mikrosfere do unutar uzorka, a u $x-y$ ravnini osi bio je smješten tako da prolazi kroz sredinu mikrosfere. Mapiranje unutar pravokutnika provedeno je liniju po liniju, s lijeva na desno i nova linija prema dolje, kao kod pisanja. Pravokutnik i proces mapiranja shematski su prikazani na slici 5.9 dolje lijevo. Pozicija upadne zrake kontrolirana je motoriziranim x, y i z pomacima programiranima



Slika 5.9: Shema postava za optimizaciju pozicije upadne zrake. Za mjerenje pojačanja korišten je Ramanov spektrometar HORIBA Jobin Yvon T64000. Na silicijevom uzorku nalazi se SiO_2 mikrosfera promjera 5 µm koja obasjavanjem laserom stvara fotonski nanomlaz. Pojačanje je mjereno mapiranjem vertikalnog pravokutnika, prikazano dolje lijevo.

u Labspec 5 programu.

Svaka točka mapiranja dobivena je kao integrirani intenzitet Ramanove vrpce silicija na 520.7 cm^{-1}. Raspon integracije vrpce bio je 30 cm^{-1}. Akvizicija po točki bila je 0.5 s, a broj akvizicija po točki bio je 1. Korak u x smjeru bio je 0.25 µm, a u z smjeru bio je 1 µm. Snagu lasera držali smo konstantnom. Snaga na uzorku za 50× objektive bila je 20 mW, a za 100× objektiv bila je 16 mW. Nije bilo toplinskog utjecaja lasera na mikrosferu ili na uzorak.

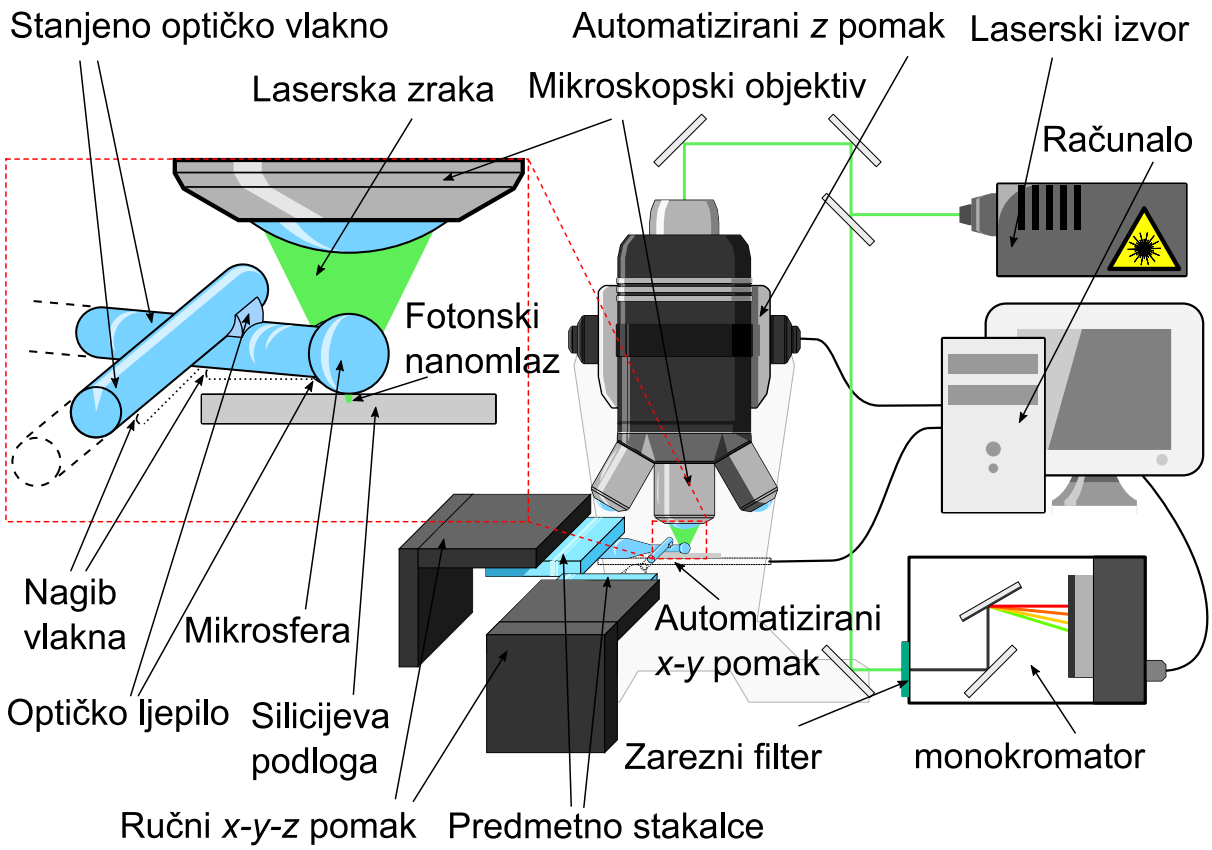
5.3.3 Postav za optimizaciju pojačanja

Postav za optimizaciju pojačanja sličan je postavu sa slike 5.9, no razlika je u tome što je korišten Ramanov spektroskop WITec alpha 300R opisan u pododjeljku 5.3.1 i prikazan na slici 5.8(d). Priprema uzoraka opisana je u pododjeljku 5.2.1. Rađena su vertikalna ramanska mapi-

ranja čiji je princip mjerenja objašnjen u pododjeljku 5.3.2. Pozicija upadne zrake kontrolirana je motoriziranim x, y i z pomacima, a vrlo precizno mapiranje postignuto je dodatnim $x-y$ piezo stolićem koji je omogućio nanometarsku preciznost koraka. Kontrola pomaka i akvizicija podataka vršena je programom Control FOUR, a prikaz mapiranja omogućio je program Project FOUR. Navedeni programi sastavni su dio WITec Ramanovog spektrometra.

Svaka točka mapiranja dobivena je kao integrirani intenzitet Ramanove vrpce silicija na 520.7 cm-1. Granice raspona integracije uzete su na 98% vrijednosti maksimuma silicijeve vrpce. Na taj način omogućen je konzistentan raspon integracije prilagođen širini vrpce, koja je bila nešto uža za manje promjere kolekcijskog optičkog vlakna, te nešto šira za veće promjere. Vrijeme akvizicije po točki mapiranja bilo je 0.11752 s, a broj akvizicija po točki bio je 1. Dimenzije mape i koraci između točaka mape prilagođivani su za svaku konfiguraciju. Konfiguracije s manjim mikrosferama, objektivima s većom NA, te kolekcijskim vlaknima manjih promjera zahtijevale su manju veličinu mape, no veću preciznost koraka, dok su konfiguracije s većim mikrosferama, objektivima s manjom NA, te kolekcijskim vlaknima većih promjera, zahtijevale veće dimenzije mapa, no manju preciznost u koraku. Primjerice, mapiranje konfiguracije mikrosfere polumjera 1 μm, objektiva 100× NA 0.90 i kolekcijskog vlakna promjera 50μm protezalo se 6 μm po x-osi i 2.6 μm po z-osi, uz korak od 0.1 μm za obje osi. Dok se primjerice mapiranje konfiguracije mikrosfere polumjera 4.5 μm, objektiva 10× NA 0.25 i kolekcijskog vlakna promjera 400 μm protezalo 53 μm po x-osi i 160 μm po z-osi, uz korak od 1 μm za x-os i 5 μm za z-os. Snaga lasera držana je konstantnom za svaku konfiguraciju i iznosila je 10 mW ispod mikroskopskog objektiva. Valna duljina lasera iznosila je 514.624 nm.

Izmjerene su konfiguracije s različitim vrijednostima parametara, koji su bili promjer kolekcijskog vlakna, povećanje i NA mikroskopskog objektiva te materijal i polumjer mikrosfere. Vrijednosti promjera kolekcijskog vlakna iznosile su 50 μm, 100 μm, 200 μm, 300 μm i 400 μm. Korišteni su mikroskopski objektivi 10× NA 0.25, 20× NA 0.40, 50× NA 0.55, 50× NA 0.95, 60× NA 0.80, 100× NA 0.80 i 100× NA 0.90. Korištene su SiO_2 mikrosfere polumjera 1 μm, 2.5 μm, 4.5 μm i 10 μm, te BTG mikrosfere polumjera 4.5 μm i 10 μm. Za svaku konfiguraciju napravljeno je 5 vertikalnih mapiranja kako bismo imali 5 ponavljanja za uprosječavanje. Svako od 5 ponavljanja imalo je iste uvjete i parametre, a za svako ponavljanje odabrana je druga mikrosfera na uzorku (nominalno identična). Na taj način značajno se smanjio rizik i utjecaj mikrosfera koje odstupaju od svojih nominalnih karakteristika koje je naveo proizvođač. Izmjereno je oko 130 različitih konfiguracija, što uz 5 ponavljanja iznosi oko 650 vertikalnih ramanskih mapa.



Slika 5.10: Shema postava za TSMS mjerenja. Za mjerenje pojačanja korišten je Ramanov spektrometar HORIBA Jobin Yvon T64000. Na silicijevom uzorku s dislokacijama nalazi se TSMS naprava koja obasjavanjem laserom stvara fotonski nanomlaz.

5.3.4 Postav za TSMS mjerenja

Mjerenja koja uključuju TSMS izum napravljena su na HORIBA Jobin Yvon T64000 spektrometru opisanom u pododjeljku 5.3.1. Umjesto pojedinačnih mikrosfera na uzorku, korišten je TSMS. Postav je prikazan na slici 5.10. Izrada TSMS naprave opisana je u pododjeljku 5.2.2. Za TSMS mjerenja, te za kontrolna mjerenja bez TSMS, koristili smo 50× 0.50 NA mikroskopski objektiv. Dodatna mjerenja bez TSMS-a napravili smo 100× 0.90 NA objektivom kako bismo imali kontrolna mjerenja s još boljom rezolucijom, za usporedbu s rezolucijom mjerenja s TSMS-om na 50× 0.50 NA. Koristili smo laserski izvor od 532 nm čija je snaga na uzorku bila 12.7 mW. Snaga lasera bila je ispod vrijednosti koja bi uzrokovala bilo kakav utjecaj na mjerenja. Prvi znak utjecaja prevelike snage bio bi širenje i pomak silicijeve vrpce, što u našim mjerenjima nije bio slučaj.

Mapiranje je provedeno na silicijevog pločici koja sadrži domene. Takav uzorak pogodan je za testiranje TSMS naprave jer su granice domena oštre stepenice ili urezi, a svaka domena

daje različit intenzitet ramanskog signala. Tako se jasno može vidjeti struktura uzorka i usporediti rezolucija mapiranja sa i bez TSMS naprave. Pojedina točka mapiranja dobivena je kao integrirani intenzitet Ramanove vrpce silicija na 520.7 cm^{-1}, raspona 30 cm^{-1} (od 505.7 cm^{-1} do 535.7 cm^{-1}). Mapiranje je provedeno u $x-y$ ravnini na konstantnoj z vrijednosti, pomicanjem mikroskopskog stolića s uzorkom, dok je TSMS fiksiran tako da je mikrosfera konstantno obasjana laserskom zrakom iz mikroskopskog objektiva. Uzorak ispod objektiva i TSMS-a se pomiče, a TSMS je stalno na istoj poziciji pod objektivom. Na taj način svaka točka mapiranja biva pojačana fotonskim nanomlazom mikrosfere od TSMS naprave. Pomaci uzorka u $x-y$ ravnini, te objektiva po z osi motorizirani su. Mapiranje je programirano u Labspec 5 programu. Ovisno o željenoj finoći mapiranja, korak mapiranja bio je 0.50 μm, 0.20 μm te 0.06 μm. Korištena je različita finoća da bi se pokazao učinak TSMS naprave kako u situacijama većih i grubljih mapiranja, tako i manjih, no preciznijih mapiranja. Veće mape bile su dimenzija 30 μm × 20 μm, a manje 9 μm × 5 μm i 2.5 μm × 1.5 μm. Vrijeme akvizicije po jednoj točki bilo je 1 s, s vremenom osvježenja od 1 s. Veće mape sadržavale su oko 3500 točaka, čije je vrijeme mapiranja iznosilo oko 2 sata. Manje mape sadržavale su u prosjeku oko 1100 točaka, s vremenom mjerenja oko 30 minuta. Navedena vremena nisu posljedica korištenja TSMS naprave, nego su određena mogućnosti spektrometra. Mapiranje je provedeno liniju po liniju, kao kod pisanja.

Pozicija TSMS naprave regulirana je dvama ručnim $x-y-z$ napravama za mikrometarsko pomicanje. Zbog toga što je TSMS izum bio u prototipnoj fazi, bilo je potrebno povremeno popraviti položaj mikrosfere da bude pod laserskim snopom. Mali odmaci od pozicije vidljivi su u mapama kao točke slabijeg intenziteta ili blago pomaknute linije.

Provedena su i linijska mapiranja po z osi, kako bismo ustvrdili rezoluciju i optimalan fokus na z osi. Korak po z osi bio je 1 μm.

5.3.5 Postav za kombinirano pojačanje

Ramanska mjerenja za kombinirano pojačanje napravljena su na oba Ramanova spektroskopa, na HORIBA spektroskopu u Zagrebu i WITec spektroskopu u Jeni, koji su opisani u pododjeljku 5.3.1.

Na HORIBA spektroskopu napravljena su mjerenja pojedinačnih točaka na uzorku, u *single* monokromatorskom modu. Mjeren je spektralni raspon od 400 cm^{-1} do 1970 cm^{-1} snimanjem više spektralnih prozora. Napravljene su dvije akvizicije po 30 s za svaki spektralni prozor. Korišten je laser valne duljine 532 nm i mikroskopski objektiv 50× NA 0.50.

Na WITec spektroskopu napravljena su vertikalna i horizontalna ramanska mapiranja. Mjeren je spektralni raspon od 0 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} u jednom spektralnom prozoru. Za svaku

točku mapiranja napravljena je jedna akvizicija u trajanju od 0.29751 s. Intenzitet točke mapiranja dobiven je kao integral ramanske vrpce MBA na 1597 cm^{-1} u širini 55 cm^{-1}. Korišten je laser valne duljine 514.624 nm i mikroskopski objektivi 10× NA 0.25, 20× NA 0.40 i 50× NA 0.55.

5.4 Mikroskopija atomske sile

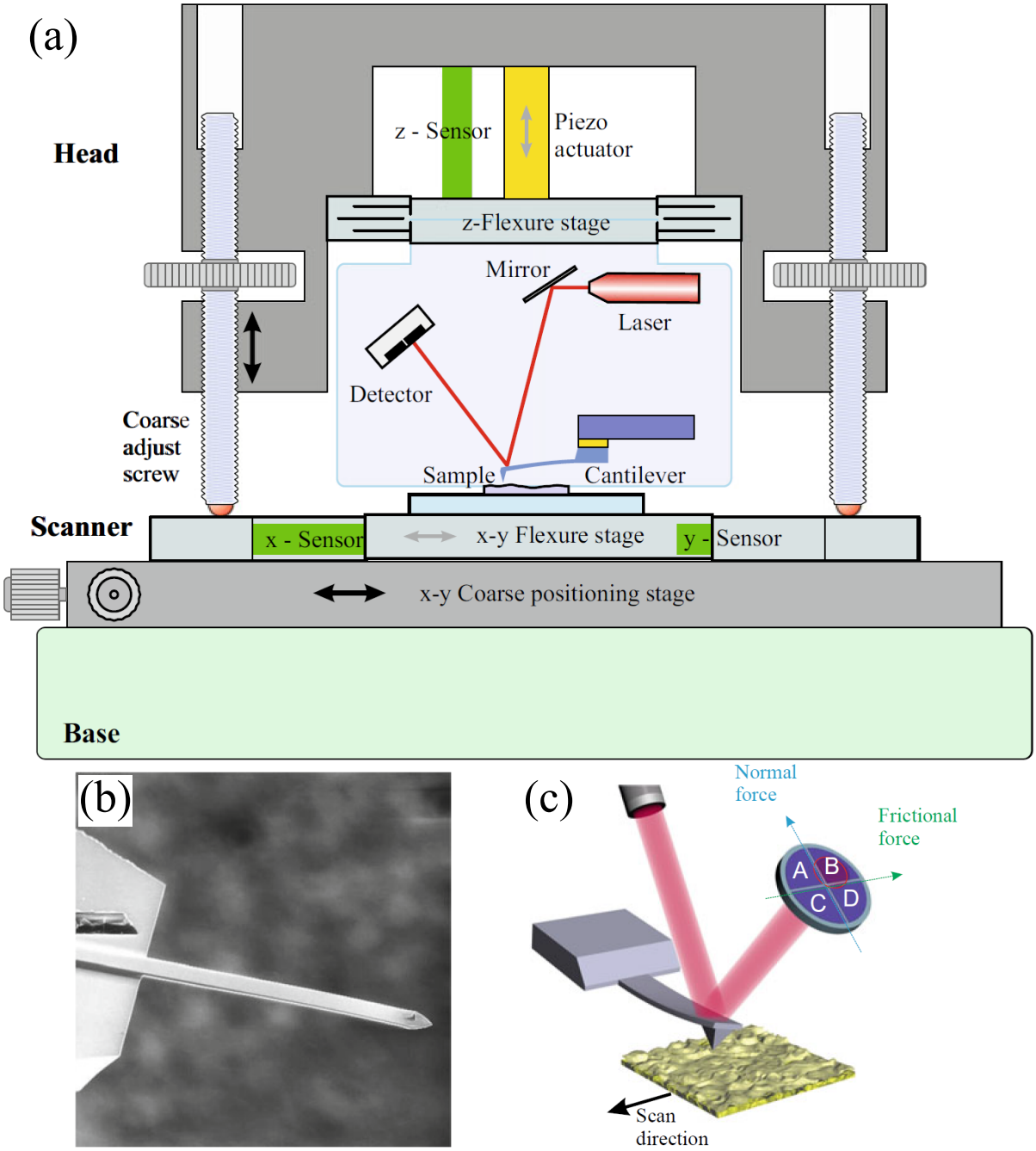
Za mjerenje topografije uzorka silicija s domenama koristili smo mikroskopiju atomske sile (*atomic force microscopy*, AFM), kako bismo imali kontrolna mjerenja uzorka koja možemo usporediti s ramanskim mapiranjem pomoću TSMS naprave.

AFM mikroskop omogućuje mjerenje topografije površine nanometarskom preciznošću. To postiže "dodirivanjem" površine vrlo sitnom iglom na savitljivom držaču, koji nazivamo AFM držač. Tipična izvedba AFM mikroskopa prikazana je na slici 5.11(a). Glavni dijelovi mikroskopa su glava, skener i baza. Glava se sastoji od grubog podešavanja po z-osi pomoću vijaka, finog podešavanja po z-osi pomoću piezo motora te jedinice s držačem. Jedinica se sastoji od AFM držača koji pretražuje po površini, lasera i detektora. Na skeneru se nalazi uzorak koji sadrži $x-y$ senzore i piezo motore, koji omogućuju pretraživanje po površini. Skener se nalazi na bazi koja sadrži grubo podešavanje pozicije u $x-y$ ravnini pomoću mikrometarskog vijka [138].

Najčešće korišteni AFM držači su silicijevi držači koji se proizvode mokrim jetkanjem u više etapa. AFM držač prikazan je na slici 5.11(b), čija duljina iznosi 450 μm. Tipična širina držača iznosi između 20 i 80 μm, a debljina između 1 i 3 μm. Na vrhu držača nalazi se vrlo sitna igla čiji vrh može imati radijus zakrivljenosti čak do 10 nm. Još manji radijus može se proizvesti ugljičnim nanocijevima ili depozicijom pomoću elektronskog snopa [138].

Princip rada AFM mikroskopa prikazan je na slici 5.11(a). Laserska zraka upada na poleđinu AFM držača te se reflektira i prikuplja detektorom. AFM igla prati reljef uzorka zbog privlačnih i odbojnih sila između igle i uzorka. AFM držač je savitljiv, stoga se pri dolasku na uzvisinu glava držača podigne, a u nizini spusti, održavajući konstantnu udaljenost od uzorka. Svaka promjena savijenosti držača, odnosno visine glave držača, očituje se promjenom pozicije reflektirane laserske zrake na detektoru. Na taj način detektor bilježi reljef površine uzorka [138].

Dva su osnovna moda mjerenja topografije uzorka, kontaktni i oscilirajući mod. U kontaktnom modu, visina AFM držača prati reljef uzorka. U oscilirajućem modu, AFM držač oscilira po visini određenom frekvencijom. Reljef uzorka mijenja amplitudu oscilacije na način da uzvisina smanjuje amplitudu, a nizina je povećava [138].



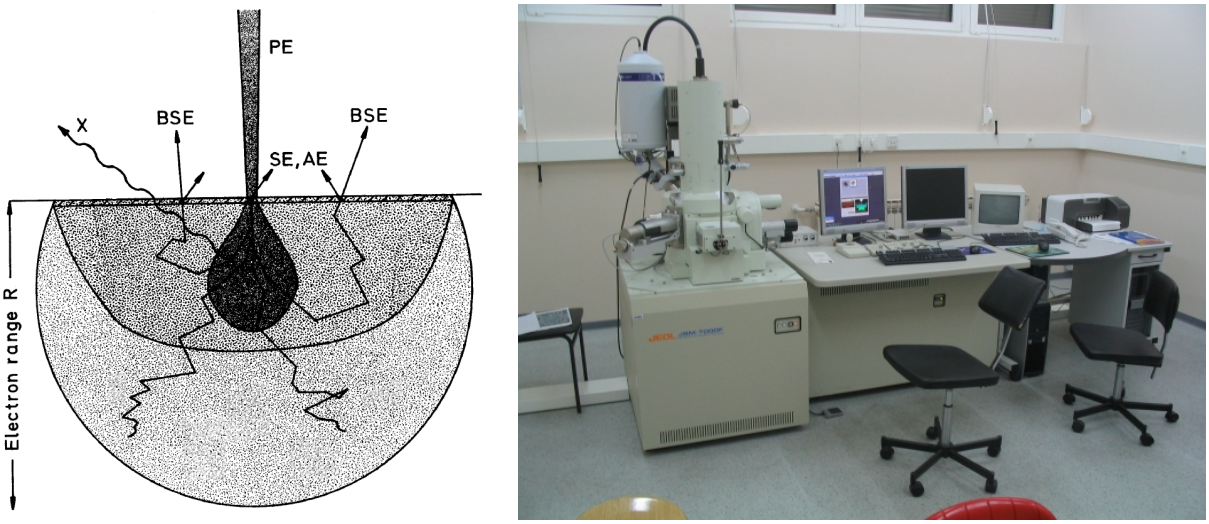
Slika 5.11: (a) Shema AFM mikroskopa. Sastoji se od glave, skenera i baze. Unutar glave nalazi se AFM držač čiji pomak zbog reljefa uzorka uzrokuje pomak u reflektiranoj laserskoj zraci. Pozicije reflektirane zrake bilježi se detektorom. Grubi pomak odvija se pomoću mikrometarskih vijaka, a fini pomak i pretraživanje po površini uzorka odvija se pomoću piezo motora. Preuzeto iz [138]. (b) AFM držač duljine 450 μm snimljen elektronskim mikroskopom. Vrh igle može imati radijus i 10 nm. Preuzeto iz [138]. (c) Princip mjerenja trenja igle s uzorkom. Sila trenja uzrokuje lateralni pomak AFM držača koji se bilježi detektorom. Preuzeto iz [138].

Slika 5.12: AFM mikroskop NT-MDT Spectrum Instruments NTEGRA Prima, Laboratorija za poluvodiče Instituta Ruđer Bošković, korišten u našim mjerenjima. Fotografija preuzeta s web stranice https://www.croris.hr/oprema/oprema/327

Osim reljefa uzorka, AFM mikroskop može mjeriti i trenje s površinom uzorka, koje se očituje kao lateralna sila na iglu. Princip mjerenja trenja prikazan je na slici 5.11(c). Za razliku od normalne sile zbog reljefa uzorka, koja pomiče AFM držač po visini, lateralna sila na iglu zakrenut će držač na stranu, te će se i reflektirana laserska zraka shodno tome pomaknuti u stranu. Takav pomak će se na detektoru zabilježiti drugačije od pomaka zbog visine uzorka, jer je detektor podijeljen na četiri dijela (fotodioda s kvadrantima A, B, C i D). Informacija o topografiji sadržana je u signalu $(A+B)-(C+D)$, a informacija o trenju sadržana je u signalu $(A+C)-(B+D)$. Mjerenje trenja upotrebljava se radi informacije o potrošnji igle tijekom uzastopnog pretraživanja iste površine te u svrhu određivanja kontrasta između materijala. Ako uzorak sadrži područja s različitim materijalima, ili su svojstva istog materijala drugačija na različitim pozicijama, trenje će biti drugačije [138].

5.4.1 AFM mjerenja silicija s domenama

Za naša mjerenja koristili smo AFM mikroskop NT-MDT Spectrum Instruments NTEGRA Prima, Laboratorija za poluvodiče Instituta Ruđer Bošković, prikazan na slici 5.12. Za mjerenje



(a) (b)

Slika 5.13: (a) Shema međudjelovanja primarne zrake elektrona (PE) s uzorkom, pri čemu nastaju sekundarni elektroni (SE), pozadinski raspršeni elektroni (BSE), Augerovi elektroni (AE), te rendgenske zrake (X). Preuzeto iz [139]. (b) Pretražni elektronski mikroskop Jeol JSM 7000F, Zavoda za kemiju materijala, Instituta Ruđer Bošković. Fotografija preuzeta s web stranice https://www.croris.hr/oprema/oprema/6.

glavne lokacije pločice silicija s domenama korak mjerenja bio je 40 nm, u oscilacijskom modu, dok je za mjerenje manjih i detaljnijih dijelova na lokaciji korak bio 10 nm, u kontaktnom modu. Sva mjerenja provedena su na dva kanala. U oscilacijskom modu prvi kanal je amplituda oscilacije, dok je u kontaktnom modu prvi kanal visina AFM igle mjerena refleksijom laserske zrake, koji neposredno pokazuje vertikalnu topografiju uzorka. Drugi kanal (u oba moda) je kanal lateralne sile, koji bilježi trenje, odnosno potencijal između površine i AFM igle. Na trenje utječu ne samo topografske neravnine na površini, nego i druge razlike na atomskoj razini, kao što je u našem slučaju različita orijentacija kristalne rešetke u pojedinoj domeni.

5.5 Pretražna elektronska mikroskopija

Za prikaz uzorka silicija s domenama te mikrosfere zalijepljene na stanjeno optičko vlakno koristili smo pretražnu elektronsku mikroskopiju.

Pretražni elektronski mikroskop koristi fokusiranu zraku elektrona kojom liniju po liniju pretražuje uzorak i putem raspršenih elektrona ili zračenja stvara površinsku sliku uzorka. Zraka elektrona (primarni elektroni) nastaje iz elektronskog topa te se lećama fokusira, a zavojnicama ili deflektorskim pločama usmjerava. Primarna zraka međudjeluje s uzorkom te nastaju sekun-

darni elektroni od neelastičnog raspršenja, pozadinski raspršeni elektroni, Augerovi elektroni te rendgensko zračenje (slika 5.13(a)). Stvaranje slike najčešće se odvija detekcijom sekundarnih elektrona [139].

Raspon povećanja koji može postići pretražni elektronski mikroskop iznosi od 10 do 500 000 puta, a rezolucija može biti 20 nm te ispod 1 nm. Povećanje i rezolucija ovise o promjeru primarne zrake. Fokusiranijom primarnom zrakom može se dobiti veća rezolucija [139].

Za naša mjerenja koristili smo pretražni elektronski mikroskop Jeol JSM 7000F, Zavoda za kemiju materijala, Instituta Ruđer Bošković, prikazan na slici 5.13(b). Napon izvora za naše snimanje silicija s domenama bio je 5kV, a struja 115 μA. Struja probe bila je 10 mA. Za snimanje mikrosfere pričvršćene na vlakno napon je bio 10kV, a struja 115 μA.

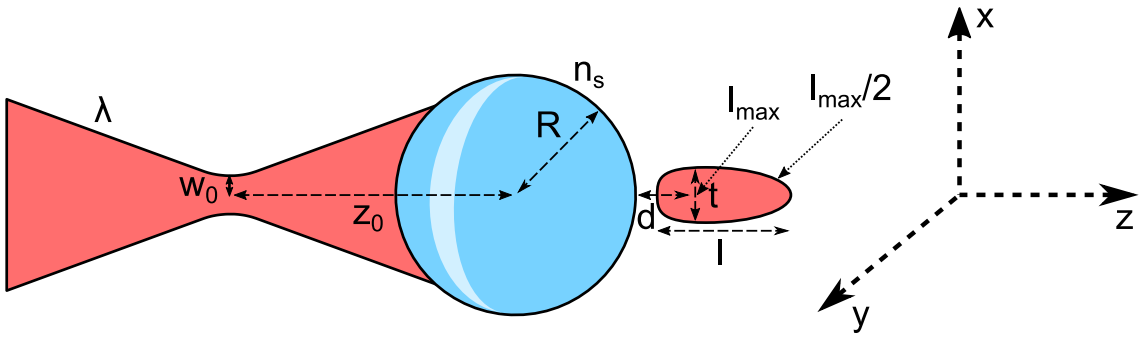
5.6 GLMT izračuni

Računalni izračuni međudjelovanja gausijanske zrake i mikrosfere, pri čemu nastaje fotonski nanomlaz, napravljeni su računanjem raspodjele električnog polja u prostoru oko mikrosfere, te u samoj mikrosferi. Jednadžbe električnog polja dane su GLMT teorijom koju smo predstavili u odjeljku 2.6, a same jednadžbe dane su u pododjeljku 2.6.2. U ovom odjeljku opisujemo način na koji smo koristili GLMT teoriju za izračune svojstava fotonskog nanomlaza, kako smo sistematizirali ovisnost svojstava o parametrima, te prikazujemo shematski opis računalnog programa koji smo razvili za izračun.

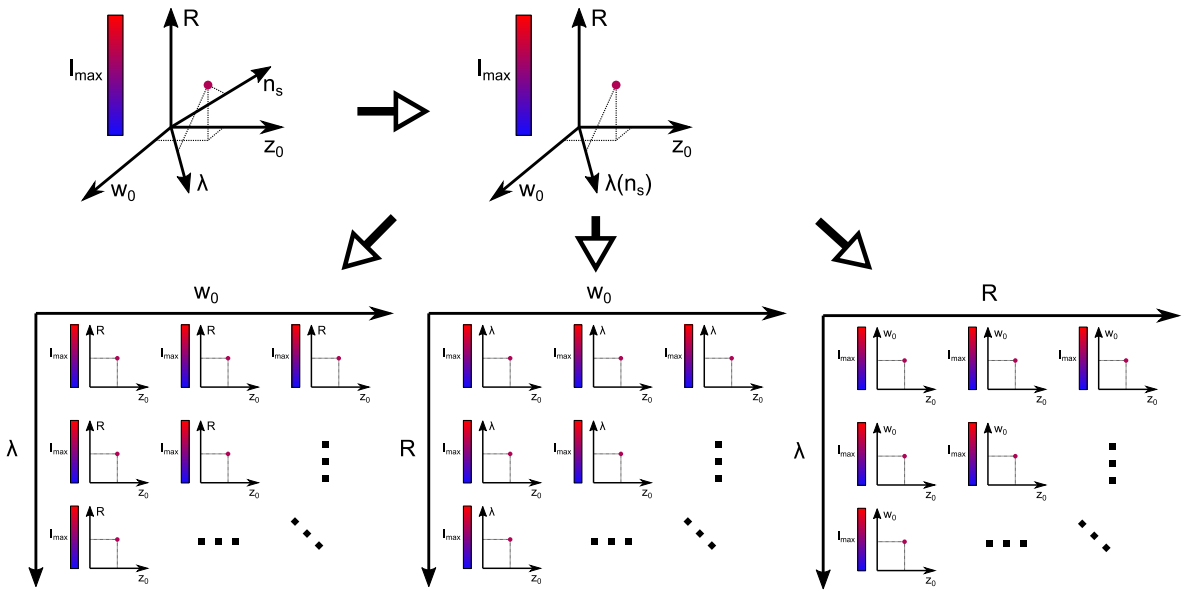
5.6.1 Sistematizacija parametara i svojstava

Na slici 5.14 nalazi se shematski prikaz upadne gausijanske zrake i mikrosfere, te nastalog fotonskog nanomlaza, s pripadajućim parametrima i svojstvima. Sva tri elementa, gausijanska zraka, mikrosfera i fotonski nanomlaz, pozicionirana su na z-osi, a propagacija gausijanske zrake je u pozitivnom smjeru z-osi. Središte koordinatnog sustava nalazi se u središtu mikrosfere. Parametri gausijanske zrake su valna duljina λ, polumjer pojasa w_0, te udaljenost pojasa od središta mikrosfere z_0. Parametar z_0 negativan je ako je pojas prije središta mikrosfere, što nazivamo pred-fokusiranje, a pozitivan ako je pojas iza središta mikrosfere, što nazivamo nad-fokusiranje. Parametri mikrosfere su indeks loma n_s i radijus R. Svojstva fotonskog nanomlaza su maksimalan intenzitet I_{max}, udaljenost maksimuma od ruba mikrosfere d, širina fotonskog nanomlaza t, te njegova duljina l. Širina i dužina definirane su na način da su granice navedenih dimenzija točke gdje je intenzitet pola maksimuma.

Svako od četiri svojstva ovisi o pet parametara, što nam daje ukupno četiri šesterodimenzi-



Slika 5.14: Shema upada gausijanske zrake na mikrosferu koja stvara fotonski nanomlaz, s pripadajućim parametrima i svojstvima. Središte koordinatnog sustava nalazi se u središtu mikrosfere. Parametri gausijanske zrake su valna duljina λ, polumjer pojasa w_0, te udaljenost pojasa od središta mikrosfere z_0. Parametri mikrosfere su indeks loma n_s i radijus R. Svojstva fotonskog nanomlaza su maksimalan intenzitet I_{max}, udaljenost maksimuma od ruba mikrosfere d, širina fotonskog nanomlaza t, te njegova duljina l.



Slika 5.15: Shema procesa redukcije broja dimenzija. Indeks loma n_s fiksirali smo na materijal SiO_2. Preostali peterodimenzionalan prostor ovisnosti svojstva I_{max} o parametrima pretvorili smo u veći broj trodimenzionalnih prostora.

onalna prostora, gdje se nalaze fotonski nanomlazovi od interesa. Kako bi se navedena svojstva mogla prikazati na dvodimenzionalnom mediju kao što je papir ili ekran, potrebno je reducirati broj dimenzija na tri, koje tada možemo prikazati na tri osi - na dvije geometrijske osi te na jednoj apstraktnoj "osi" koju čini boja. Redukcija broja dimenzija shematski je prikazana na slici 5.15 na primjeru svojstva I_{max}. Prvu redukciju dimenzija postigli smo odabirom materijala. Kao reprezentativan materijal za dielektrike indeksa loma od 1.0 do 2.0 odabrali smo SiO_2. Na taj način indeks loma više nije bio neovisan parametar, nego smo ga sveli na međuovisnost s parametrom valne duljine. Ovisnost indeksa loma SiO_2 o valnoj duljini dana je u radu Malitsona [140], te smo ju koristili pri varijaciji valne duljine. Preostali peterodimenzionalni prostor ovisnosti svojstva I_{max} o parametrima pretvorili smo u veći broj trodimenzionalnih prostora. Primjerice, graf s pet osi (I_{max}, λ, w_0, R i z_0) postao je dvodimenzionalno polje trodimenzionalnih grafova, gdje trodimenzionalni grafovi imaju svoje osi I_{max}, R i z_0, koje nazivamo unutarnje osi, a dvodimenzionalno polje ima svoje osi w_0 i λ, koje nazivamo vanjske osi. Ovakva redukcija elegantan je način prikaza podataka, no nije dovoljna. U ovom slučaju ovisnost svojstva I_{max} dobro je prikazana o parametrima koji su na unutarnjim osima (R i z_0), no ovisnost o parametrima na vanjskim osima (w_0 i λ) teže je uočljiva. Stoga smo rotirali parametre na unutarnjim i vanjskim osima, kao što je prikazano na slici 5.15. Da bismo dobro prikazali ovisnost svojstva I_{max} o svim parametrima, bila je potrebna rotacija osi kako bi svaki parametar u nekom trenutku dospio na unutarnju os. Iznimka od rotacije bio je parametar z_0, koji je uvijek bio na unutarnjoj x osi. Razlog ovakvog posebnog tretmana parametra z_0 je taj što z_0 ima ulogu podešavanja. Varijacija ostalih parametara ima smisla samo kad se podešavanjem z_0 može pronaći odgovarajući fotonski nanomlaz u toj određenoj kombinaciji ostalih parametara, i u tom smislu z_0 je parametar "najnižeg reda" koji uvijek treba biti na unutarnjoj osi. Primjerice, ima više smisla gledati ovisnost I_{max} o R kada se za svaki R varira z_0, nego kada se odabere neki z_0, pa se varira R.

Jedna od veličina koju smo mogli postaviti kao nezavisan parametar je polarizacija, no odabrali smo je fiksirati jer time ne gubimo općenitost, a značajno smanjujemo broj potrebnih kombinacija parametara koje proučavamo. Polarizaciju upadne gausijanske zrake postavili smo kao linearnu polarizaciju u $x-z$ ravnini, a prikaz električnog polja u prostoru radili smo u $y-z$ ravnini te po z-osi. Na taj način, polarizacija je bila u ravnini okomitoj na ravninu prikaza. Općenitost nije izgubljena jer se svojstva I_{max}, d i l određuju samo sa z-osi, a geometrija problematike je osnosimetrična oko z-osi. Stoga svojstva I_{max}, d i l ne ovise o odabranoj polarizaciji kada je ona linearna. Svojstvo t ovisi o polarizaciji, no samo u manjoj mjeri, kao što je prikazano u radu Huanga i sur. [92]. Stoga odabir linearne polarizacije u $x-z$ ravnini ne umanjuje općenitost rezultata.

Raspon i korak varijacije parametara bilo je potrebno prilagoditi njihovim vrijednostima. Primjerice, za male mikrosfere ($R < 1.2$ μm) potrebno je koristiti dovoljno malen korak varijacije R i z_0, dok za velike mikrosfere ($R > 5$ μm) nije potreban toliko malen korak, no raspon varijacije treba biti veći. Situacija postaje kompleksna kada uključimo ostale parametre u varijaciju, a posebice kada vrijednosti parametara nisu u sličnim regijama - primjerice kada proučavamo infracrveno područje valne duljine u kombinaciji s uskom gausijanskom zrakom i velikim mikrosferama. Takva kombinacija vrijednosti parametara zahtijeva istovremeno malen korak i velik raspon vrijednosti, te je potrebno naći optimalan način izračuna. Stoga smo strukturirali naše izračune u 12 režima, gdje su rasponi, koraci i računalna preciznost optimizirani za vrijednosti parametara, kako bismo mogli sistematično i jasno prikazati svojstva fotonskog nanomlaza za najrazličitije kombinacije parametara. U tih 12 režima izračunali smo i analizirali preko 400 000 konfiguracija. 12 režima prikazano je u tablici 5.1.

Tablica 5.1: 12 režima raspona i koraka parametara za izračun svojstava fotonskog nanomlaza. Sve vrijednosti dane su u μm.

Broj režima	λ raspon	λ korak	w_0 raspon	w_0 korak	R raspon	R korak	z_0 raspon	z_0 korak
01	0.210 – 0.535	0.025	0.5 – 1.2	0.1	0.5 – 1.2	0.1	−20 – 20	1.0
02	0.210 – 0.535	0.025	0.5 – 1.2	0.1	1.5 – 5.0	0.5	−60 – 60	2.5
03	0.210 – 0.535	0.025	0.5 – 1.2	0.1	5.0 – 30.0	5.0	−200 – 200	10.0
04	0.210 – 0.535	0.025	1.5 – 5.0	0.5	0.5 – 1.2	0.1	−144 – 144	8.0
05	0.210 – 0.535	0.025	1.5 – 5.0	0.5	1.5 – 5.0	0.5	−300 – 300	20.0
06	0.210 – 0.535	0.025	1.5 – 5.0	0.5	5.0 – 30.0	5.0	−900 – 900	60.0
07	0.610 – 1.570	0.080	0.5 – 1.2	0.1	0.5 – 1.2	0.1	−12 – 12	0.6
08	0.610 – 1.570	0.080	0.5 – 1.2	0.1	1.5 – 5.0	0.5	−26 – 26	1.3
09	0.610 – 1.570	0.080	0.5 – 1.2	0.1	5.0 – 30.0	5.0	−114 – 114	6.0
10	0.610 – 1.570	0.080	1.5 – 5.0	0.5	0.5 – 1.2	0.1	−68 – 68	4.0
11	0.610 – 1.570	0.080	1.5 – 5.0	0.5	1.5 – 5.0	0.5	−152 – 152	8.0
12	0.610 – 1.570	0.080	1.5 – 5.0	0.5	5.0 – 30.0	5.0	−475 – 475	25.0

Za grafički prikaz izračunatih podataka napravili smo posebne Python skripte u koje smo učitavali .txt datoteke napravljene našim računalnim programom za GLMT izračune (više o programu u pododjeljku 5.6.3). Dva su osnovna tipa grafičkih prikaza GLMT podataka koje smo koristili: prikaz u geometrijskom prostoru i prikaz u parametarskom prostoru. Prikaz u geometrijskom prostoru podrazumijeva prikaz intenziteta električnog polja u i oko mikrosfere obasjane gausijanskom zrakom, u stvarnom $x-y-z$ prostoru. Za prikaz u geometrijskom prostoru koristili smo Python skriptu koja učitava .txt datoteku koja sadrži vrijednosti električnog polja u prostoru u i oko mikrosfere, te ga crta u ravnini ili kao graf (linijski prikaz). Ako se crta električno polje u ravnini, osi čine geometrijske y i z osi, a intenzitet električnog polja prikazuje se bojama. Ako nas zanima električno polje po jednoj osi, tada se crta graf. Za označavanje svojstava fotonskog nanomlaza na grafovima u geometrijskom prikazu, Python skripta učitava i .txt datoteku sa svojstvima, te pronalazi odgovarajuću konfiguraciju, očitava svojstva i bilježi ih na graf.

S druge strane, prikaz u parametarskom prostoru podrazumijeva prikaz pojedinog svojstva fotonskog nanolaza, koje označavamo bojom, a na osima su parametri. Za prikaz u parametarskom prostoru koristili smo Python skriptu koja učitava .txt datoteku koja sadrži svojstva fotonskog nanomlaza za zadane kombinacije parametara. Skripta crta u 2d prikazu bojama svako svojstvo u ovisnosti o parametrima, a prikazima su reducirane dimenzije na način opisan na slici 5.15. U skripti zadajemo koje parametre želimo na unutarnjim, a koje na vanjskim osima, određujemo raspone prikaza i sve ostale tehničke pojedinosti. Rezultat crtanja može biti pojedinačni trodimenzionalni graf nekog svojstva u ovisnosti o parametrima na unutarnjim osima, ali i cjelokupno dvodimenzionalno polje s većim brojem trodimenzionalnih grafova. Parametarskim prikazom na istom grafu dobivamo informacije o fotonskom nanomlazu iz velikog broja kombinacija parametara, iz čega dobivamo širok pregled svojstava. Također, parametarski i geometrijski prikaz često koristimo u sinergiji: nakon uočavanja nekog zanimljivog dijela grafa iz parametarskog prostora, možemo nacrtati geometrijski prikaz odabranih konfiguracija i dobiti detaljan uvid u određeni fotonski nanomlaz. Ovakav pristup omogućava sistematičan, širok, a u isto vrijeme i detaljan uvid u fotonski nanomlaz.

5.6.2 Normiranje intenziteta

Česta normalizacija intenziteta u literaturi je normalizacija na vršnu vrijednost intenziteta upadne gausijanske zrake ili ravnog vala. Prednost takvog normiranja je laka usporedba vršne vrijednosti intenziteta fotonskog nanomlaza s upadnom gausijanskom zrakom, no na taj način snaga upadnog zračenja nije konstantna za sve proučavane konfiguracije, što može dovesti do problema ako se uspoređuju svojstva fotonskog nanomlaza za različite konfiguracije. U našim

izračunima normirali smo intenzitet na integralnu vrijednost upadne gausijanske zrake. Razlog tomu je varijacija radijusa pojasa gausijanske zrake. Kada bi se intenzitet normirao na vršnu vrijednost, snaga gausijanske zrake ovisila bi o njezinoj širini, na način da bi šira zraka nosila veću snagu nego uža. Nastali fotonski nanomlaz koji bi se normirao na određenu gausijansku zraku, ne bi bio usporediv s fotonskim nanomlazom gausijanske zrake drugačije širine, odnosno radijusa pojasa. Stoga smo normirali intenzitet na integralnu vrijednost poprečnog presjeka gausijanske zrake, što osigurava jednaku snagu u sustavu za svaku kombinaciju parametara i omogućuje konzistentnu usporedbu između fotonskih nanomlazova. Intenzitet na pojasu gausijanske zrake dan je izrazom:

$$I(r) = \frac{|E_0|^2}{2\eta} \mathrm{e}^{-\frac{2r^2}{w_0^2}}, \tag{5.4}$$

gdje je η valna impedancija u zraku. Površinska integracija izraza 5.4 preko poprečnog presjeka gausijanske zrake daje nam ukupnu snagu P, koju stavljamo konstantnom. Iz toga slijedi:

$$|E_0|^2 \sim \frac{1}{w_0^2}. \tag{5.5}$$

Ovakvim normiranjem, integrirana vrijednost poprečnog presjeka gausijanske zrake bit će 1, no vršna vrijednost neće, osim kada je $w_0 = 1$ µm. Iz razloga što je veći broj primjera izračuna koje ćemo prikazati u rezultatima napravljen za $w_0 = 0.7$ µm, zadajemo

$$|E_0|^2 \sim \frac{0.7^2}{w_0^2}. \tag{5.6}$$

Dakle svaki izračunati intenzitet množi se faktorom $0.7^2/w_0^2$. Ovakvim normiranjem, uz to što je integralna vrijednost 1, odnosno očuvana je snaga, također je za $w_0 = 0.7$ µm vršna vrijednost jednaka 1, što omogućuje laku usporedbu intenziteta fotonskog nanomlaza i upadne gausijanske zrake za $w_0 = 0.7$ µm.

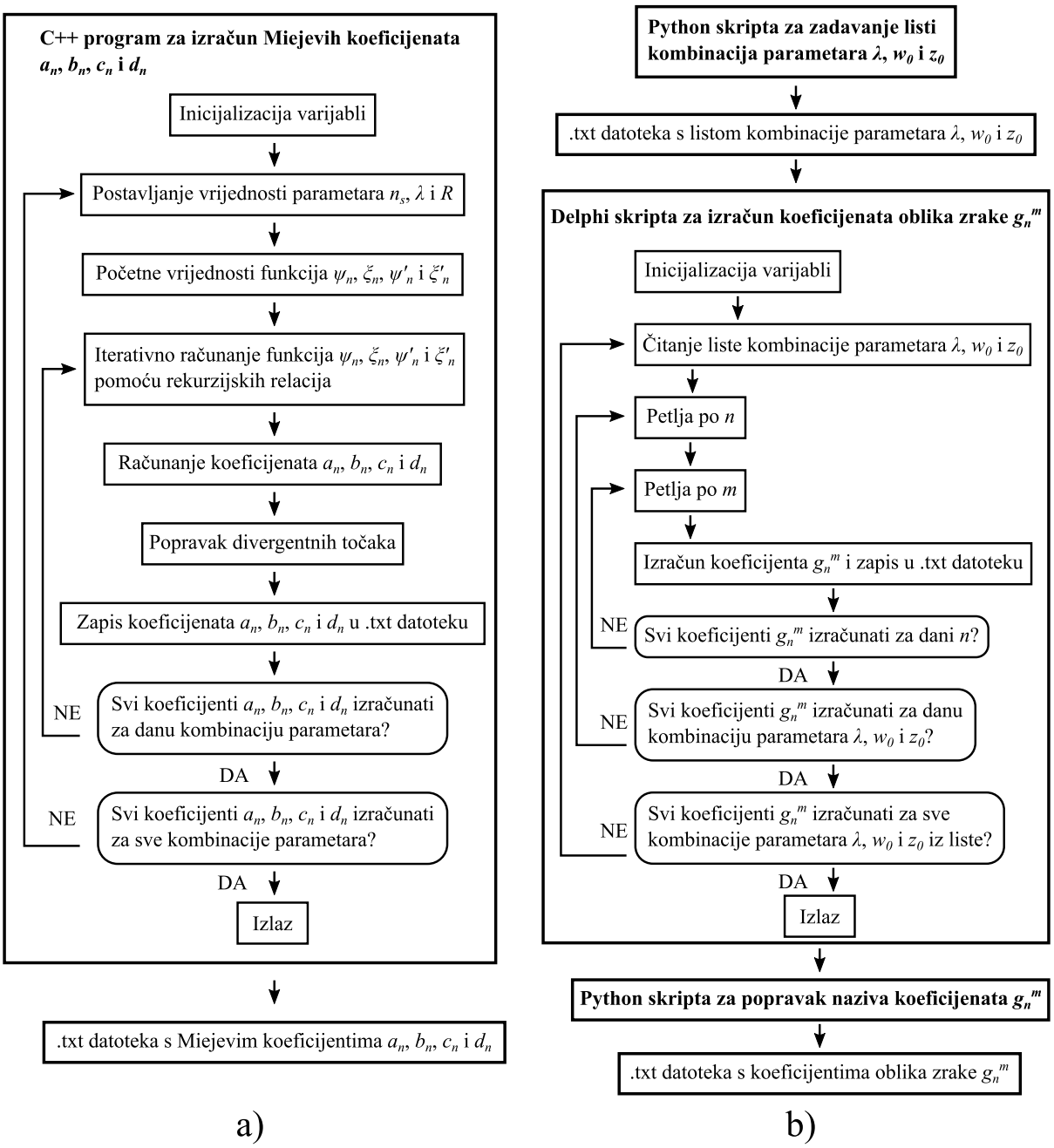
5.6.3 Računalni program za GLMT izračune

Da bismo mogli generirati velik broj fotonskih nanomlazova nastalih u najrazličitijim konfiguracijama razvili smo računalni program koji koristi GLMT teoriju za izračun električnog polja u prostoru pri raspršenju gausijanske zrake na mikrosferi. GLMT izračune vršili smo na računalnoj stanici HP Z640 Laboratorija za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala, Instituta Ruđer Bošković. Stanica sadrži dvostruki Intel Xeon procesor s 12 jezgri, te 32 GB ECC (*Er-*

ror correction code) registarskog RAM-a. Izračune smo radili na našem posebno napravljenom računalnom programu na Linux operacijskom sustavu, te uz pomoć Delphi skripte koju smo implementirali iz literature [50].

Računalni program sastoji se od tri glavne jedinice. Shema prve dvije jedinice prikazana je na slici 5.16. Prva jedinica ima za zadaću izračun Miejevih koeficijenata a_n, b_n, c_n i d_n, koji su prethodno u radu dani jednadžbama 2.75, 2.76, 2.77 i 2.78 u pododjeljku 2.5.2. Prvu jedinicu čini C++ program kojeg smo posebno napisali za ovu svrhu. Nakon inicijalizacije varijabli, u program se postave petlje za svaki od parametara n_s, λ i R, koje vrte parametre u odabranim rasponima i za odabrane korake. Unutar petlji prvo se postave početne vrijednosti Riccati-Besselovih funkcija i njihovih derivacija ψ_n, ξ_n, ψ'_n i ξ'_n (jednadžba 2.79), koje se zatim računaju od 0 do n rekurzijskim relacijama. Pomoću dobivenih funkcija, program računa Miejeve koeficijente a_n, b_n, c_n i d_n i zapisuje ih u .txt datoteku za danu kombinaciju parametara n_s, λ i R. Moguće situacije gdje izračun može divergirati u beskonačnost izbjegli smo *if* uvjetnom naredbom koja ispravi vrijednost na konačnu, za svaku situaciju posebno. Kada se izračunaju i zapišu svi Miejevi koeficijenti za danu kombinaciju parametara, petlje za parametre povećaju vrijednosti parametara na iduću kombinaciju i počinje izračun novih funkcija ψ_n, ξ_n, ψ'_n i ξ'_n te izračun i zapis novih Miejevih koeficijenata a_n, b_n, c_n i d_n. Kada se izračunaju i zapišu svi Miejevi koeficijenti za sve kombinacije parametara, C++ program prve jedinice završava i izlazi. Kao rezultat izvršavanja ostaje .txt datoteka s listom Miejevih koeficijenata a_n, b_n, c_n i d_n od 0 do n za svaku kombinaciju parametara n_s, λ i R unutar njihovih raspona i za one korake koje smo zadali.

Druga jedinica, koja sadrži dvije naše Python skripte i Delphi skriptu, ima za zadaću izračun koeficijenata oblika zrake g_n^m. U prvu Python skriptu zadajemo raspone i korake parametara λ, w_0 i z_0, koja zatim napiše .txt datoteku s listom svih kombinacija navedenih parametara u zadanim rasponima i za zadane korake. Ta .txt datoteka prosljeđuje se Delphi skripti. Delphi skripta temelji se na metodi lokalizirane aproksimacije, koja je jedna od metoda izračuna koeficijenata oblika zrake koje smo predstavili u pododjeljku 2.6.3. Nakon inicijalizacije parametara, Delphi skripta učitava navedenu .txt datoteku. Za svaku kombinaciju parametara iz liste iz datoteke skripta vrti petlju po n i po m te računa koeficijente oblika zrake g_n^m i zapisuje ih u novu .txt datoteku. Nakon računanja svih koeficijenata g_n^m za danu kombinaciju parametara, petlje za parametre prelaze na sljedeću kombinaciju parametara, ponovo se vrte petlje po n i m, te računaju i zapisuju novi g_n^m koeficijenti u novu .txt datoteku. Nakon računanja svih koeficijenata g_n^m za sve kombinacije parametara, Delphi skripta završava s radom. Dobivene .txt datoteke s g_n^m koeficijentima ulaze u drugu Python skriptu koja ih preimenuje u odgovarajući oblik za daljnje korištenje u trećoj jedinici. Ukupni rezultat druge jedinice su .txt datoteke s listama koeficije-



Slika 5.16: Shema prve dvije jedinice računalnog programa za GLMT izračune. (a) Prva jedinica je C++ program koji računa i zapisuje Miejeve koeficijente a_n, b_n, c_n i d_n od 0 do n za svaku kombinaciju parametara n_s, λ i R unutar njihovih raspona i za one korake koje smo zadali. Da bi se koeficijenti izračunali, program rekurzivno izračuna funkcije ψ_n, ξ_n, ψ'_n i ξ'_n za svaki n. Unutar programa napravili smo posebne *if* uvjetne naredbe kojima se popravljaju divergentne situacije. (b) Druga jedinica sadrži dvije Python skripte i Delphi skriptu. Ima za zadaću izračun koeficijenata oblika zrake g_n^m. Prva Python skripta priprema listu parametara λ, w_0 i z_0. Delphi skripta računa g_n^m koeficijente za svaku kombinaciju parametara i zapisuje ih u novu .txt datoteku za svaku kombinaciju. Drugom Python skriptom preimenujemo dobivene .txt datoteke u prikladan oblik.

nata oblika zrake g_n^m, na način da su g_n^m koeficijenti podijeljeni na TM i TE koeficijente. Rezultat su dakle po dvije .txt datoteke (jedna za TM i jedna za TE koeficijente) za svaku kombinaciju parametara.

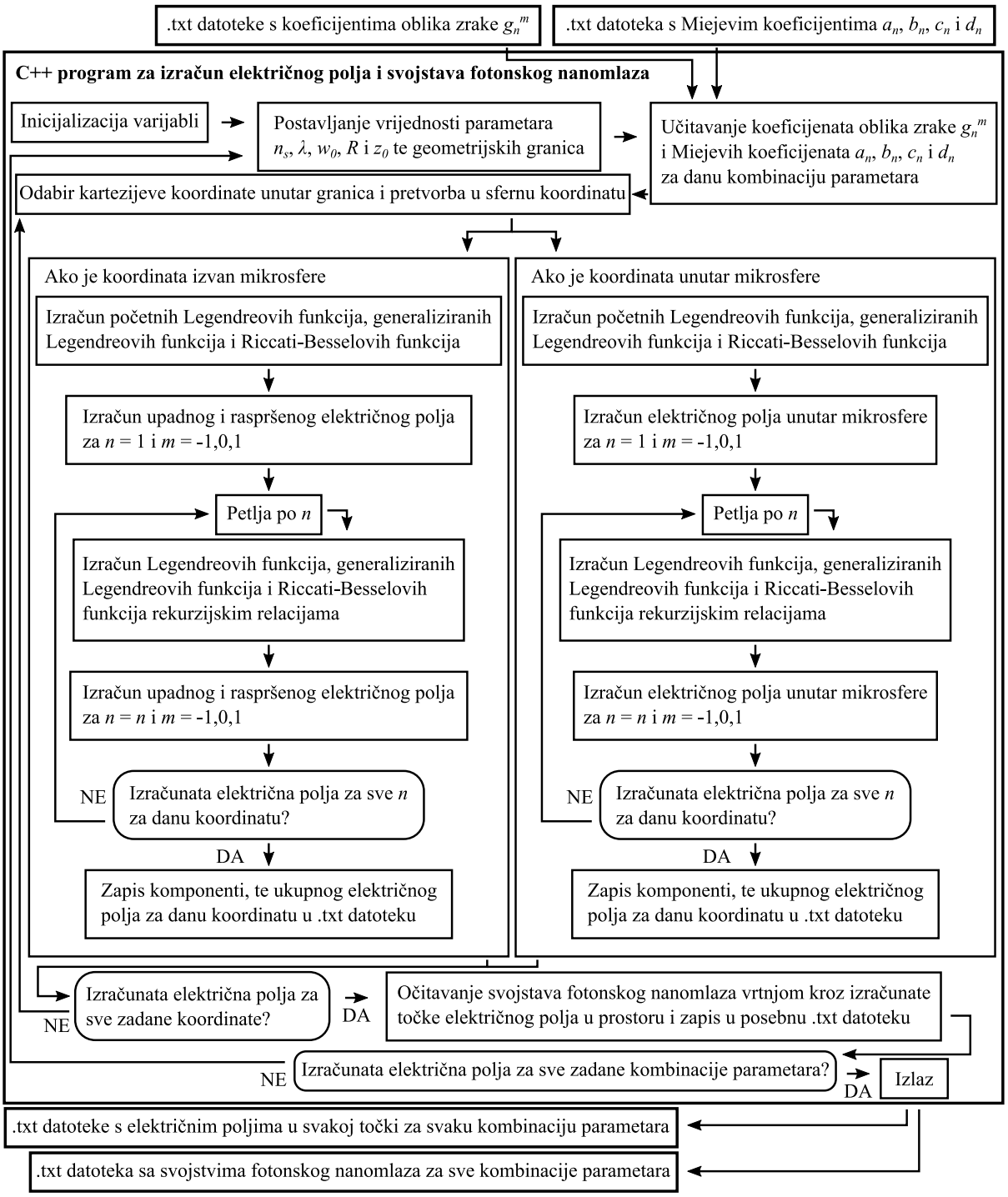
Treća jedinica glavna je jedinica, u kojoj se izračunavaju električna polja i svojstva fotonskog nanomlaza. Električna polja računaju se pomoću jednadžbi danih u pododjeljku 2.6.2. Shematski prikaz treće jedinice nalazi se na slici 5.17. Čini je C++ program kojeg smo posebno napravili za ovu primjenu. U C++ program zadajemo raspone i korake promjene parametara n_s, λ, w_0, R i z_0, te geometrijske granice i korake u $x-y-z$ kartezijevom prostoru u kojem želimo izračunati električno polje. Program uzima početnu kombinaciju parametara i prvu točku prostora te učitava odgovarajuće .txt datoteke koje sadrže g_n^m, a_n, b_n, c_n i d_n koeficijente za danu kombinaciju parametara. Zatim se kartezijeva koordinata preračunava u sfernu, te ovisno o tome je li koordinata izvan mikrosfere ili unutar mikrosfere, ulazi u dva različita bloka programa.

Ako je koordinata izvan mikrosfere, program računa početne Legendreove funkcije, generalizirane Legendreove funkcije i Riccati-Besselove funkcije, te pomoću njih računa upadno i raspršeno električno polje za $n = 1$ i $m = -1, 0, 1$. Zatim ulazi u petlju po n i računa odgovarajuće Legendreove funkcije, generalizirane Legendreove funkcije i Riccati-Besselove funkcije te pomoću njih računa upadno i raspršeno električno polje za $n = n$ i $m = -1, 0, 1$.

Granica za n određena je u prve dvije jedinice programa, prilikom ispisivanja zadanog broja koeficijenata. Granicu za n zadajemo na način da osigura konvergenciju vrijednosti koeficijenata g_n^m, a_n, b_n, c_n i d_n. Time se osigurava i konvergencija vrijednosti električnih polja koja se računaju iz tih koeficijenata.

Nakon izračuna električnih polja za svaki n, ona se zapisuju u .txt datoteku. Ako je koordinata unutar mikrosfere, algoritam je isti kao i kada je koordinata izvan mikrosfere, osim u tome što se računa električno polje unutar mikrosfere, a ne upadno i raspršeno električno polje. Nakon toga program prelazi na drugu točku prostora i računa električna polja. Izračunom električnih polja za svaku zadanu točku prostora, dobivamo zapis fotonskog nanomlaza i cjelokupnog raspršenja upadne gausijanske zrake na mikrosferi. Program zatim pretražujući kroz vrijednosti električnog polja u prostoru očitava svojstva fotonskog nanomlaza: I_{max}, d, t i l, i zapisuje ih u posebnu .txt datoteku.

Nakon toga program prelazi na sljedeću zadanu kombinaciju parametara i ponavlja cijeli algoritam računanja i zapisivanja električnih polja i svojstava fotonskog nanomlaza. Program završava i izlazi kada su izračunata električna polja i svojstva fotonskog nanomlaza za sve zadane kombinacije parametara. Rezultat treće jedinice, a ujedno i cjelokupnog programa za GLMT izračune su .txt datoteke s vrijednostima električnog polja u svakoj točki prostora, gdje je po jedna .txt datoteka za jednu kombinaciju parametara, te jedna posebna .txt datoteka gdje



Slika 5.17: Shema treće jedinice računalnog programa za GLMT izračune koju čini naš posebno napisan C++ program. Programu zadajemo parametre n_s, λ, w_0, R i z_0, te geometrijske granice i korake prostora. Program učitava .txt datoteke s koeficijentima g_n^m, a_n, b_n, c_n i d_n, iz prethodne dvije jedinice, računa specijalne funkcije, te zatim računa električna polja za zadanu točku prostora i zadanu kombinaciju parametara. Također, program očitava svojstva fotonskog nanomlaza iz izračunatih električnih polja. Rezultat treće jedinice su .txt datoteke s električnim poljima za svaku točku prostora za svaku kombinaciju parametara, te .txt datoteka sa svojstvima fotonskog nanomlaza za svaku kombinaciju parametara.

su zapisana svojstva fotonskog nanomlaza za svaku kombinaciju parametara.

Za izračun konfiguracija iz 12 režima iz pododjeljka 5.6.1, kojih je bilo preko 400 000, bilo je potrebno optimizirati vrijeme izvršavanja izračuna. To smo postigli ekonomičnim odabirom geometrijskih granica izračuna. Za očitavanje svojstava fotonskog nanomlaza dovoljno je znati vrijednosti električnog polja duž z-osi (za I_{max}, d i l) te okomito na z-os, odnosno duž pravca koji prolazi kroz maksimalan intenzitet (za t). Takvim ograničavanjem geometrije izračuna, izbjegli smo računanje električnog polja u cijelom prostoru ili u cijeloj ravnini oko mikrosfere, te uspjeli svesti vrijeme izračuna po konfiguraciji na nekoliko sekundi u prosjeku. Osim po jednoj osi, u određenim slučajevima rađeni su i izračuni električnog polja u cijeloj ravnini oko mikrosfere.

Poglavlje 6

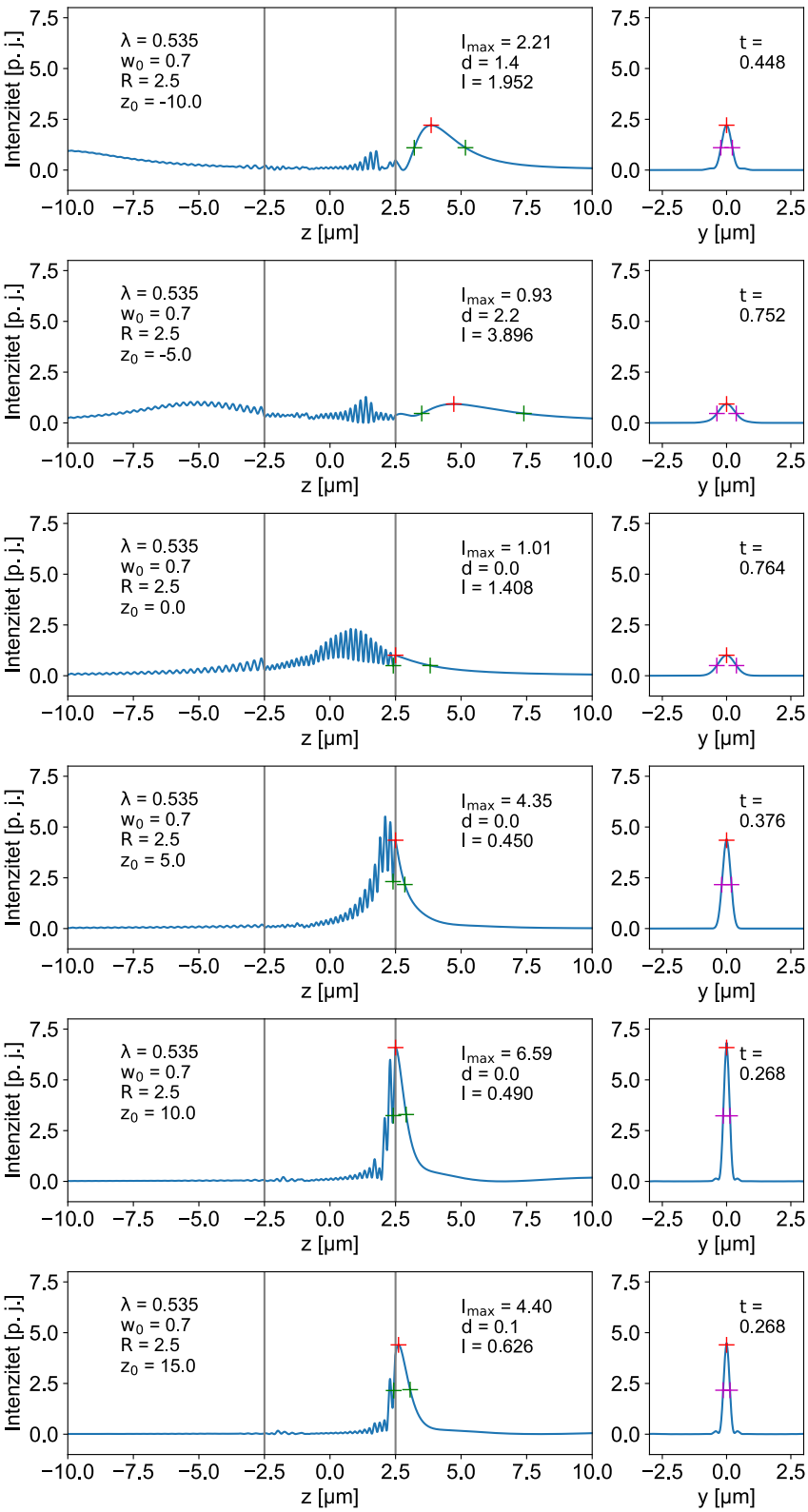
Rezultati i diskusija

6.1 Izračuni sveobuhvatne varijacije parametara

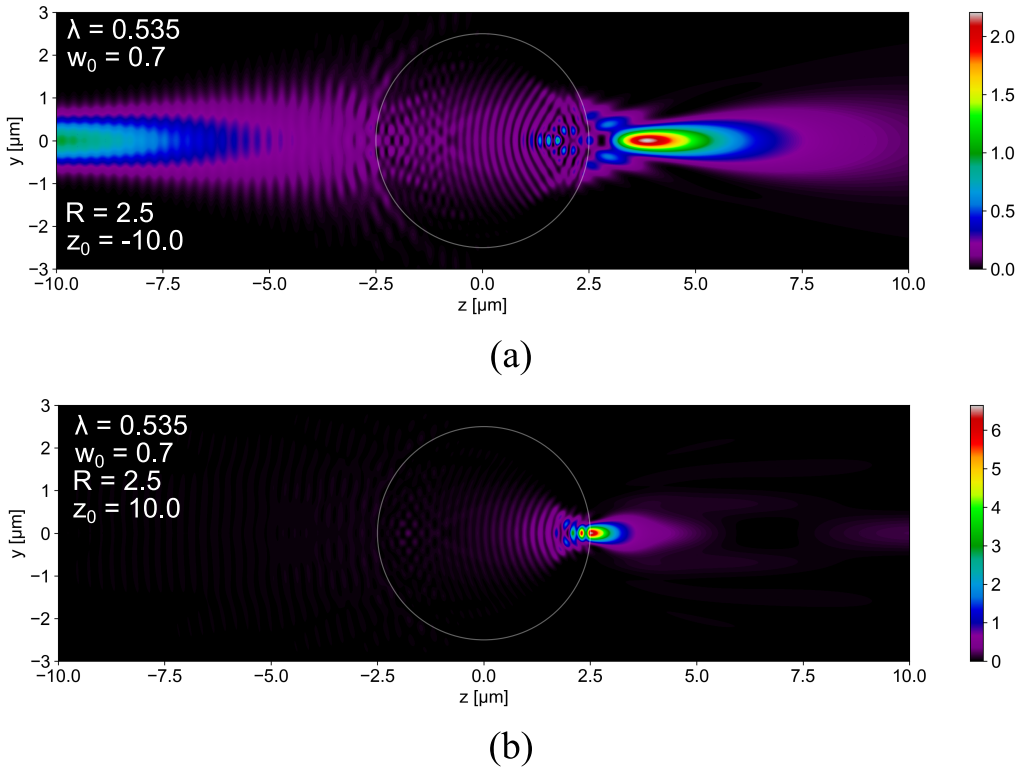
Za unaprijeđenje metode pojačanja Ramanovog raspršenja fotonskim nanomlazom, optimizaciju parametara, te općenita saznanja o prirodi i mehanizmu fotonskog nanomlaza, od velike važnosti pokazali su se GLMT računalni izračuni koje smo proveli. Iako je pisanje računalnog programa i priprema cijele metode generiranja podataka i obrade dugotrajan proces (detalji prikazani u odjeljku 5.6), širok i sistematičan uvid u svojstva fotonskog nanomlaza koji smo dobili pružio nam je stabilan okvir i pregled problematike kakav ne bi bio moguć samim eksperimentalnim metodama. Početno ulaganje u izračune je veliko, no daljnje korištenje i obrada vrlo su efikasan alat u istraživanju. Izračuni su nam donijeli saznanja koja pomažu i skraćuju eksperimentalan rad, te nove informacije o samom fotonskom nanomlazu. Kao što smo vidjeli pregledom literature u poglavlju 3 te odjeljku 3.3, sveobuhvatan pregled svojstava fotonskog nanomlaza izostaje, kako u pojedinim istraživanjima, tako i kombinirajući istraživanja. U ovom odjeljku donosimo naše rezultate i diskusiju od preko 400 000 izračunatih konfiguracija u kojima proučavamo svojstva fotonskog nanomlaza u ovisnosti o parametrima, koje smo objavili u publikaciji [3].

6.1.1 Tipična konfiguracija

Pogledajmo prvo tipičnu konfiguraciju parametara, koja se često pojavljuje i u eksperimentima. Uzmimo valnu duljinu $\lambda = 535$ nm, pojasni radijus $w_0 = 0.7$ μm, te radijus mikrosfere $R = 2.5$ μm. Mijenjajući poziciju upadne gausijanske zrake z_0 duž smjera propagacije, možemo vidjeti drastičnu promjenu fotonskog nanomlaza, prikazanu na nizu grafova na slici 6.1. Kada je pojas upadne zrake duboko u pred-fokusiranju, za $z_0 = -10$ μm, intenzitet fotonskog



Slika 6.1: Linijski prikaz fotonskog nanomlaza nastao GLMT izračunom u tipičnoj konfiguraciji parametara: $\lambda = 535$ nm, $w_0 = 0.7$ μm i $R = 2.5$ μm. Rubovi mikrosfere označeni su sivim vertikalnim linijama. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u μm. Vidimo značajnu promjenu fotonskog nanomlaza promjenom pozicije upadne gausijanske zrake z_0 duž smjera propagacije.



Slika 6.2: Prikaz GLMT izračuna fotonskog nanomlaza u ravnini. (a) Tip 1 fotonskog nanomlaza koji nastaje pred-fokusiranjem upadne gausijanske zrake. Ima umjereno velik intenzitet, veliku duljinu, veliku širinu, te poziciju značajno izvan površine (ruba) mikrosfere. (b) Tip 2 fotonskog nanomlaza koji nastaje nad-fokusiranjem upadne gausijanske zrake. Ima velik intenzitet, malu duljinu, malu širinu, te poziciju na rubu mikrosfere. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u μm.

nanomlaza umjereno je visok, duljina i širina su velika, a pozicija značajno izvan površine mikrosfere. Fotonski nanomlaz takvih svojstava nazvat ćemo Tip 1. Približavanjem pojasa središtu mikrosfere, za $z_0 = -5$ i 0 μm, fotonski nanomlaz se izravnava i pomiče još dalje od površine mikrosfere do potpunog nestanka i zatim nagle pojave na površini mikrosfere. To područje parametarskog prostora nazvat ćemo prijelazom između Tipa 1 i Tipa 2. Kada je upadna zraka nad-fokusirana, za $z_0 = 5$, 10 i 15 μm, fotonski nanomlaz nalazi se na rubu mikrosfere, dostiže maksimalan intenzitet, najmanju duljinu i širinu za tu konfiguraciju parametara, nakon čega se polako izravnava kako se pojas pomiče dalje u pozitivnom smjeru z osi. Takav fotonski nanomlaz nazvat ćemo Tipom 2.

Tipovi 1 i 2 označavaju dva karakteristična oblika fotonskog nanomlaza s karakterističnim svojstvima, te se pojavljuju za kombinacije parametara kada je upadna zraka dobro pozicionirana s obzirom na mikrosferu. Njihov prikaz u ravnini raspršenja možemo vidjeti na slici 6.2. Područja pred- i nad-fokusiranja, te općenito područje u parametarskom prostoru za koje vri-

jednosti nastaje fotonski nanomlaz nazvat ćemo područje dobrog fokusiranja. Prijelazni dio, te ostale kombinacije gdje je rezultantna svjetlost vrlo slabog intenziteta ne možemo definirati kao fotonski nanomlaz, ali mogu biti korisni u proučavanju nastanka fotonskog nanomlaza i prijelaza između njegovih oblika.

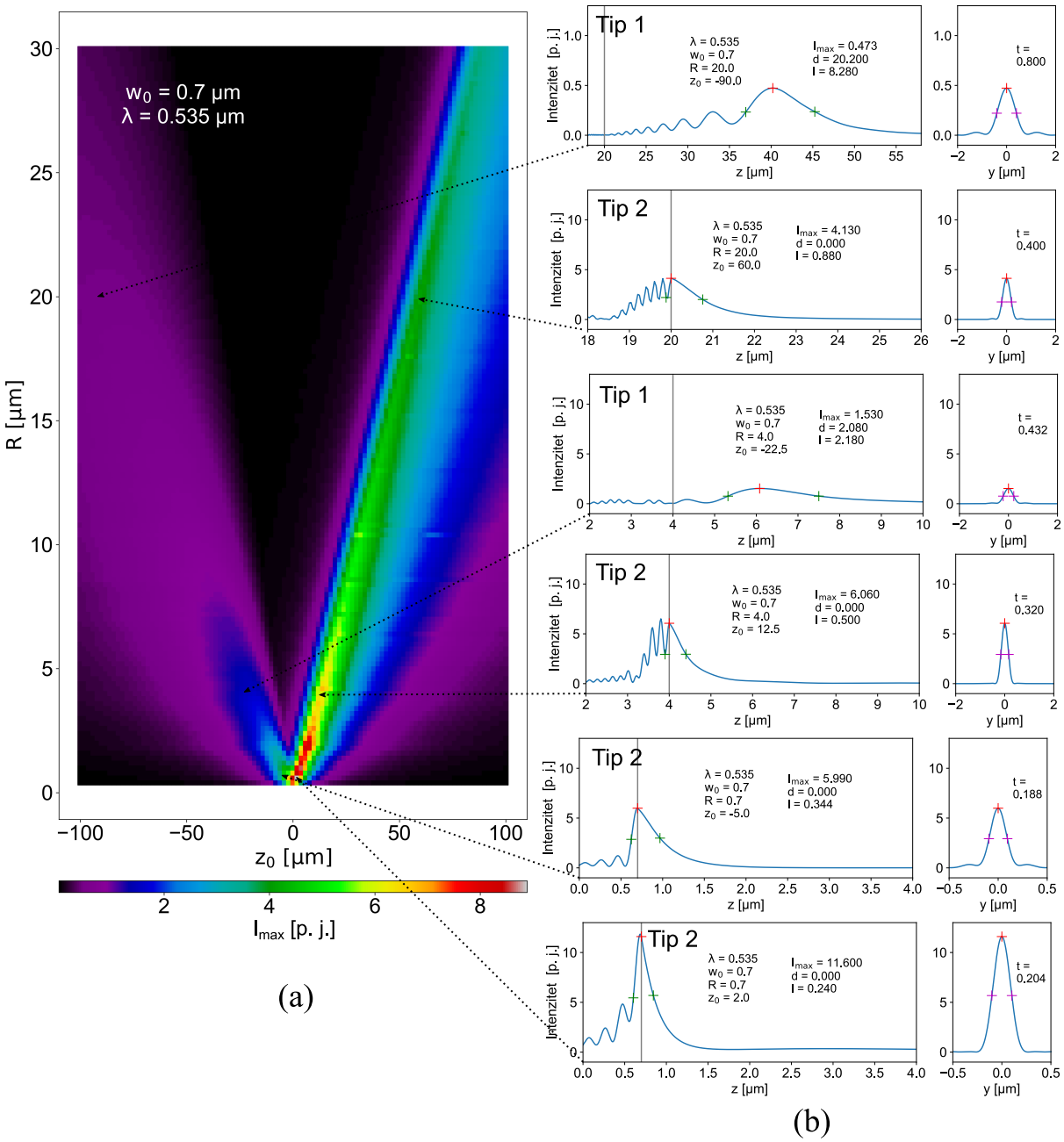
Napomenimo usput da je na slici 6.1 i na svim ostalim linijskim prikazima fotonskog nanomlaza u radu, rub mikrosfere označen sivim vertikalnim linijama, maksimalan intenzitet fotonskog nanomlaza crvenim plusom, njegova duljina zelenim plusevima, a širina ljubičastim plusevima.

U sljedećih nekoliko pododjeljaka proučit ćemo ovisnost svojstava o varijaciji parametara u različitim parametarskim podprostorima, što znači da ćemo se koncentrirati na ovisnost od jednom parametru, dok će ostali biti fiksirani (osim z_0). Tako odabiremo presjeke, odnosno podprostore velikog parametarskog prostora. Presjeke prostora odabirat ćemo unutar definiranih režima iz tablice 5.1.

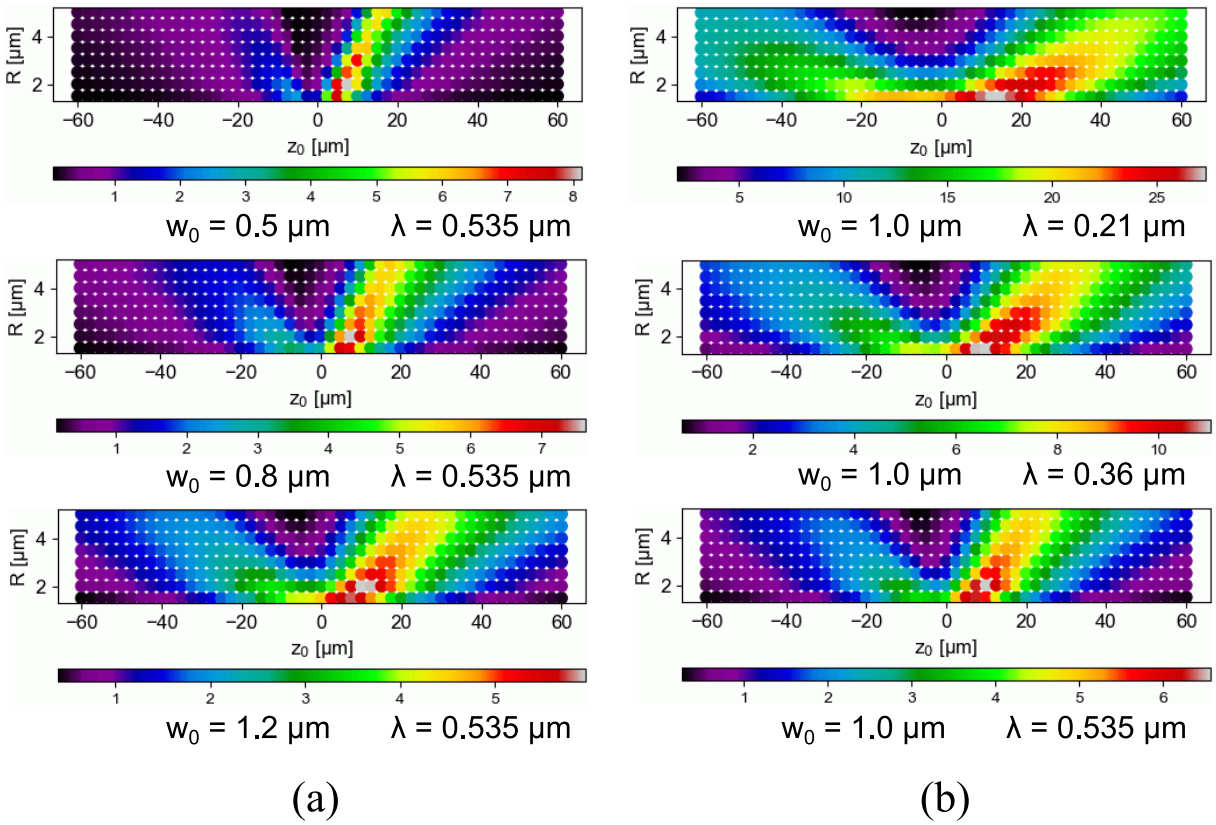
6.1.2 Ovisnost o polumjeru mikrosfere R

U ovom pododjeljku proučit ćemo ovisnost svojstava o polumjeru mikrosfere R fiksiranjem parametara λ, i w_0 na određene vrijednosti od interesa. Na slici 6.3(a) prikazana je ovisnost svojstva I_{max} o R i z_0[1] koje je opisano bojom od crnog i ljubičastog (nizak intenzitet) do crvenog i bijelog (visok intenzitet). Fiksni parametri su $\lambda = 535$ nm i $w_0 = 0.7$ µm. Preko cijelog prikaza može se vidjeti oblik slova "V", što je posljedica dva načina fokusiranja upadne zrake, i prijelaznog područja između njih. Lijevo krilo slova "V" sazdano je od nastalog fotonskog nanomlaza Tipa 1, kada je upadna gausijanska zraka pred-fokusirana, dok nad-fokusiranje stvara fotonski nanomlaz Tipa 2, koji čini desno krilo slova. Između dva krila nalazi se tamno područje koje odgovara prijelaznom dijelu između dva područja fokusiranja, kada ne dolazi do nastanka fotonskog nanomlaza. Gledajući promjenu polumjera mikrosfere R na y-osi prikaza, povećanjem polumjera raste i udaljenost vrijednosti z_0 za koje se javlja pojedini tip fotonskog nanomlaza, odnosno prijelazno područje se širi. Zanimljivo je primijetiti da je primjerice za vrlo veliku mikrosferu polumjera $R = 30$ µm potrebno pozicionirati pojas upadne zrake čak 90 µm iza mikrosfere da bi nastao donekle jak fotonski nanomlaz. Povećanjem polumjera mikrosfere, I_{max} postepeno pada, no u granicama prikaza ostaje iznad 3 za kombinaciju parametara sa slike 6.1(a). Za vrlo male mikrosfere polumjera $R < 1$µm, najveći intenzitet koncentriran je oko $z_0 = 0$ µm, a dva tipa fotonskog nanomlaza stapaju se u jedan koji ima obilježja Tipa 2. U ovom primjeru, te u mnogima koji slijede, vidljivo je da je parametar z_0, odnosno pozicija

[1] Kao što smo objasnili u pododjeljku 5.6.1, z_0 ima ulogu podešavanja i uvijek je na unutarnjoj osi grafa.



Slika 6.3: (a) Prikaz svojstva I_{max} u ovisnosti o polumjeru R i poziciji upadne zrake z_0. Fiksni parametri su $\lambda = 535$ nm i $w_0 = 0.7$ μm. Vidljiv je oblik slova "V". Lijevo krilo slova "V" odgovara Tipu 1, a desno Tipu 2. Između dva krila nalazi se tamno područje koje odgovara prijelaznom dijelu između tipova. Povećanjem R, prijelazno područje se širi, a I_{max} postupno pada. (b) Linijski grafovi oba tipa fotonskog nanomlaza za odabrane polumjere R. Za mikrosferu malog polumjera nema razlike između tipova fotonskog nanomlaza i oba imaju obilježja Tipa 2. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u μm.

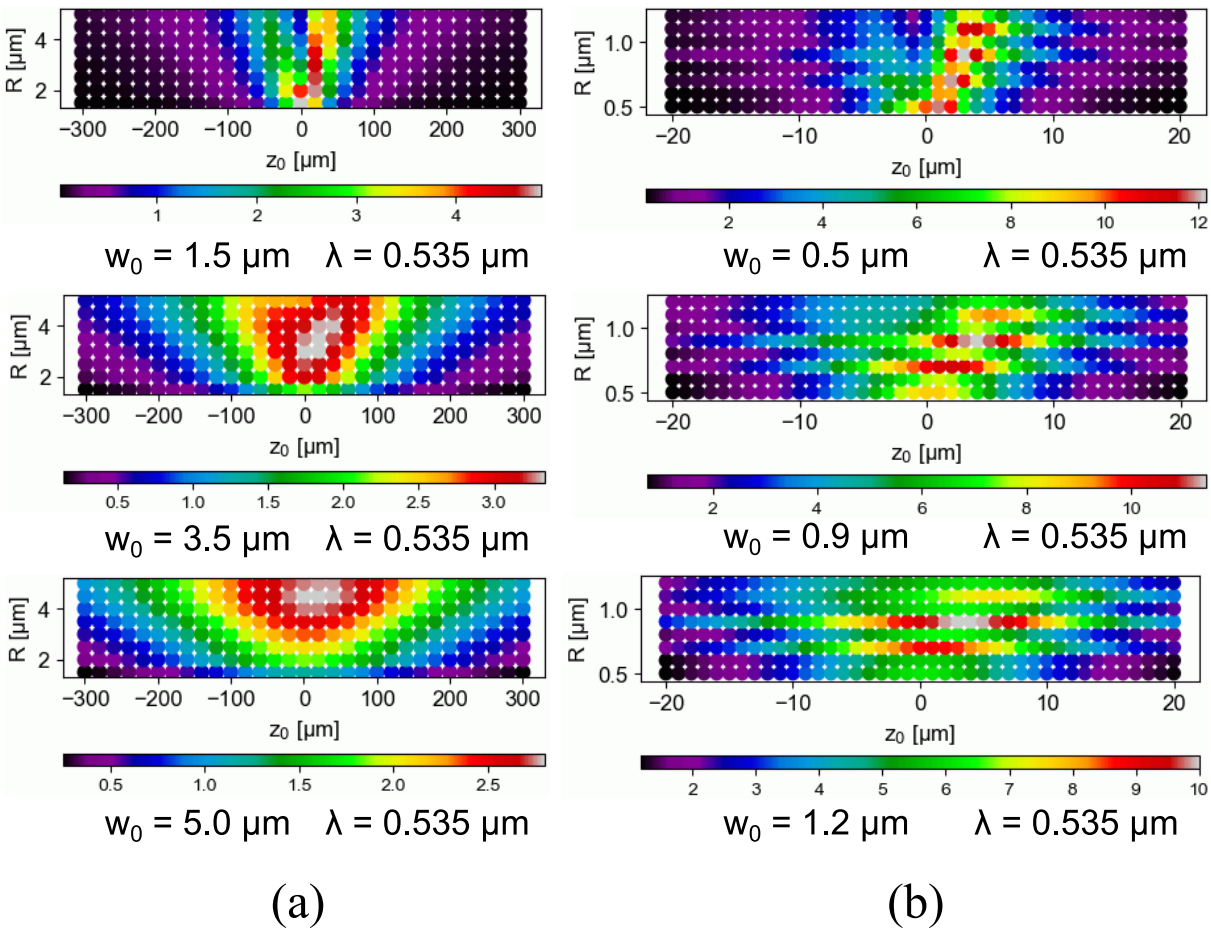


Slika 6.4: Primjeri podešavanja nagiba i površine područja dobrog fokusiranja u prikazu ovisnosti I_{max} o R, iz režima 02. (a) Povećavanjem w_0, nagib se smanjuje, a područje se širi. (b) Povećanjem λ, područje se sužava, a nagib povećava.

upadne zrake, vrlo važna za intenzitet (a i ostala svojstva) fotonskog nanomlaza. Stoga parametar z_0 možemo ocijeniti kao jedan od četiri doprinosa intenzitetu fotonskog nanomlaza I_{max}.

Na slici 6.3(b) prikazani su linijski grafovi oba tipa fotonskog nanomlaza za odabrane polumjere R, kako bismo detaljnije vidjeli njihova obilježja. Prikazani su z i y presjeci koji nam otkrivaju njihov oblik i poziciju. Ovdje treba paziti kako ne bismo pomiješali varijable z_0 i z. Parametar z_0 je pozicija upadne zrake, a z je prostorna koordinata na z-osi. Na ovim prikazima možemo jasnije vidjeti da za malenu mikrosferu polumjera $R = 0.7$ μm, nema razlike između tipova fotonskog nanomlaza i oba imaju obilježja Tipa 2. Za velike mikrosfere, pozicija, duljina i širina Tipa 1 su velike, no intenzitet je niži od upadne gausijanske zrake koja je normirana na 1.

Nagib i površina područja dobrog fokusiranja, odnosno krila slova "V" mogu se podesiti ostalim parametrima, što je vidljivo na primjerima iz režima 02 na slici 6.4. Povećavanjem polumjera pojasa w_0, nagib se smanjuje, a područje dobrog fokusiranja se širi, te također dolazi do povećavanja područja u kojem nema podjele na tipove fotonskog nanomlaza (slika 6.4(a)).



Slika 6.5: Utjecaj usklađenosti veličina pojasa zrake i polumjera mikrosfere na I_{max}. Fiksni parametar je $\lambda = 535$ nm, a na unutarnjoj osi nalazi se R. (a) Primjer iz režima 05. Za svaku od tri vrijednosti w_0, maksimum od I_{max} za pojedini prikaz je pozicioniran tako da je $R \approx w_0$. (b) Primjer iz režima 01. Trend postoji, ali je slabiji i manje uočljiv zbog pojave alternirajućih linija višeg i nižeg intenziteta duž promjene polumjera.

Geometrijski to možemo objasniti odnosnom veličina upadne zrake i mikrosfere. Kada je veća upadna zraka, veći je broj polumjera mikrosfere za koje će mikrosfera biti malena u usporedbi sa zrakom, te posljedično za koje će zraka djelovati nalik ravnom valu. U tim slučajevima nema podjele na tipove i načine fokusiranja, odnosno pozicija zrake z_0 gubi važnost. Povećanjem valne duljine λ, cjelokupno područje dobrog fokusiranja se pak sužava, a nagib povećava (slika 6.4(b)), što upućuje na to da kraća valna duljina "vidi" veću mikrosferu, čime se cjelokupna slika raspršenja povećava kako u geometrijskom, tako i u parametarskom prostoru.

Kao što smo vidjeli, ovisnost intenziteta I_{max} o polumjeru mikrosfere R može se značajno modulirati promjenom ostalih parametara. Promjenom parametra w_0, možemo pogledati kako usklađenost w_0 i R utječe na I_{max}. Ono što je drugi doprinos intenzitetu I_{max} je usporedivost u

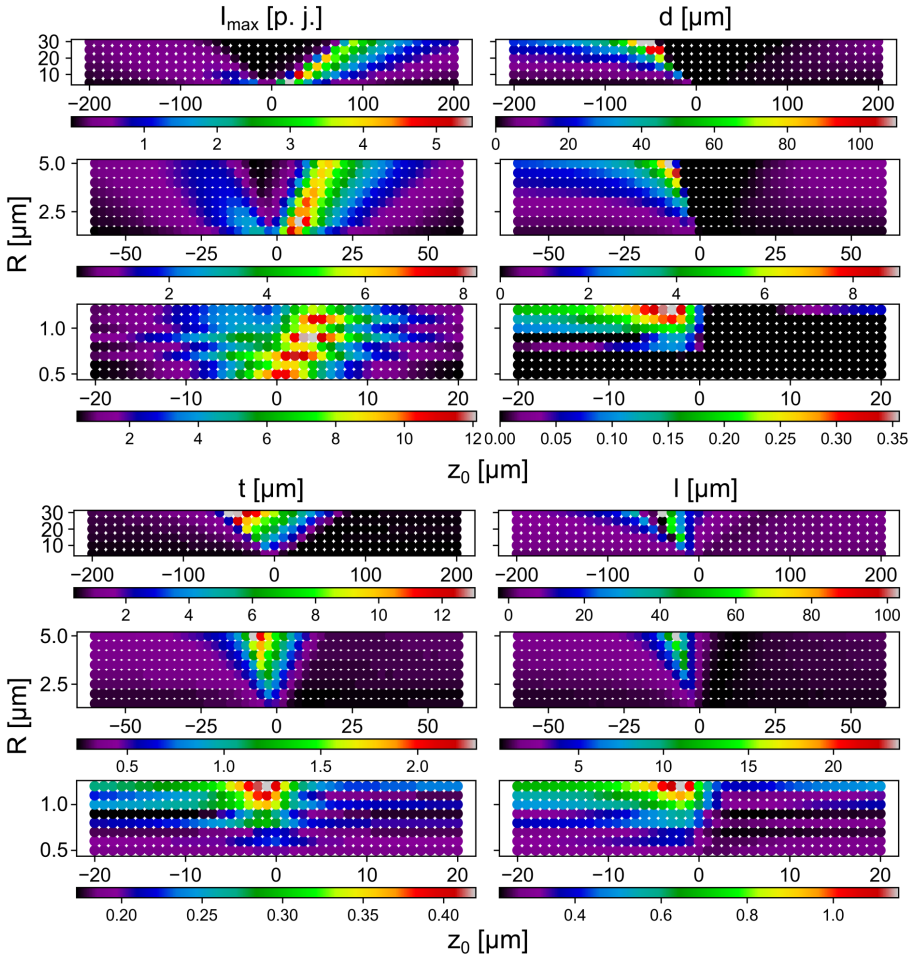
veličinama polumjera mikrosfere R i polumjera pojasa upadne zrake w_0. Intenzitet je obično veći ako se veličine R i w_0 podudaraju, što možemo vidjeti na primjerima iz režima 05, na slici 6.5(a). Ovdje se nalaze tri prikaza ovisnosti I_{max} o R i z_0, s fiksnom valnom duljinom $\lambda = 535$ nm za sva tri prikaza, te fiksnim pojasom w_0 za pojedini prikaz. Možemo vidjeti da za svaku od tri vrijednosti w_0, maksimum od I_{max} za pojedini prikaz je pozicioniran tako da je $R \approx w_0$. U prvom prikazu $w_0 = 1.5$ μm, te je maksimum od I_{max} smješten na $R = 1.5$ μm. U drugom prikazu $w_0 = 3.5$ μm, te je i maksimum od I_{max} smješten oko $R = 3.5$ μm. Na trećem prikazu analogna situacija je za $w_0 = 5$ μm i $R = 4.5$ μm. Nešto slično događa se i u primjerima iz režima 01 na slici 6.5(b) u kojima imamo pojase i mikrosfere malih polumjera, no trend je slabiji i manje uočljiv, poglavito zbog pojave alternirajućih linija višeg i nižeg intenziteta duž promjene polumjera koje čine situaciju kompliciranijom. Radi se o pojavi modova šapćuće galerije (WGM - *whispering-gallery modes*) koji su pobuđeni za određene rezonantne uvjete. Tu pojavu obradili smo posebno u pododjeljku 6.1.10.

Polumjer R značajno utječe i na ostala svojstva fotonskog nanomlaza. Ovisnost sva četiri svojstva kroz tri režima vrijednosti polumjera R možemo vidjeti na slici 6.6. Vidimo da povećanjem polumjera R, pozicija fotonskog nanomlaza d pomiče se također dalje od ruba mikrosfere, najviše u slučaju Tipa 1 u pred-fokusiranju, no djelomično i u dalekom nad-fokusiranju upadne zrake, za veće z_0. Trend je manje zastupljen za valne duljine veće od 600 μm, no vidljiv u slučaju većih mikrosfere i upadnih zraka (primjeri iz režima 08 i 12 na slici 6.7(a)).

Povećanjem R, širina t i duljina l rastu u slučaju valne duljine ispod 600 μm (slika 6.6), te u određenim režimima valne duljine iznad 600 μm, uz pojavu da su oba svojstva veća u pred-fokusiranju nego u nad-fokusiranju. U određenim režimima za valne duljine iznad 600 μm dolazi pak do smanjenja širine i duljine porastom R, što je prikazano na slici 6.7(b). U prijelaznom dijelu, gdje ne nastaje fotonski nanomlaz, svojstva d, t i l imaju najviše vrijednosti, jer je raspršena svjetlost vrlo izdužena, široka i pozicionirana daleko od ruba mikrosfere, no vrlo niskog intenziteta. Za male polumjere R, alternacija vrijednosti se javlja također i za svojstva t i l, što je također posljedica rezonantnih modova.

6.1.3 Ovisnost o pojasu upadne zrake w_0

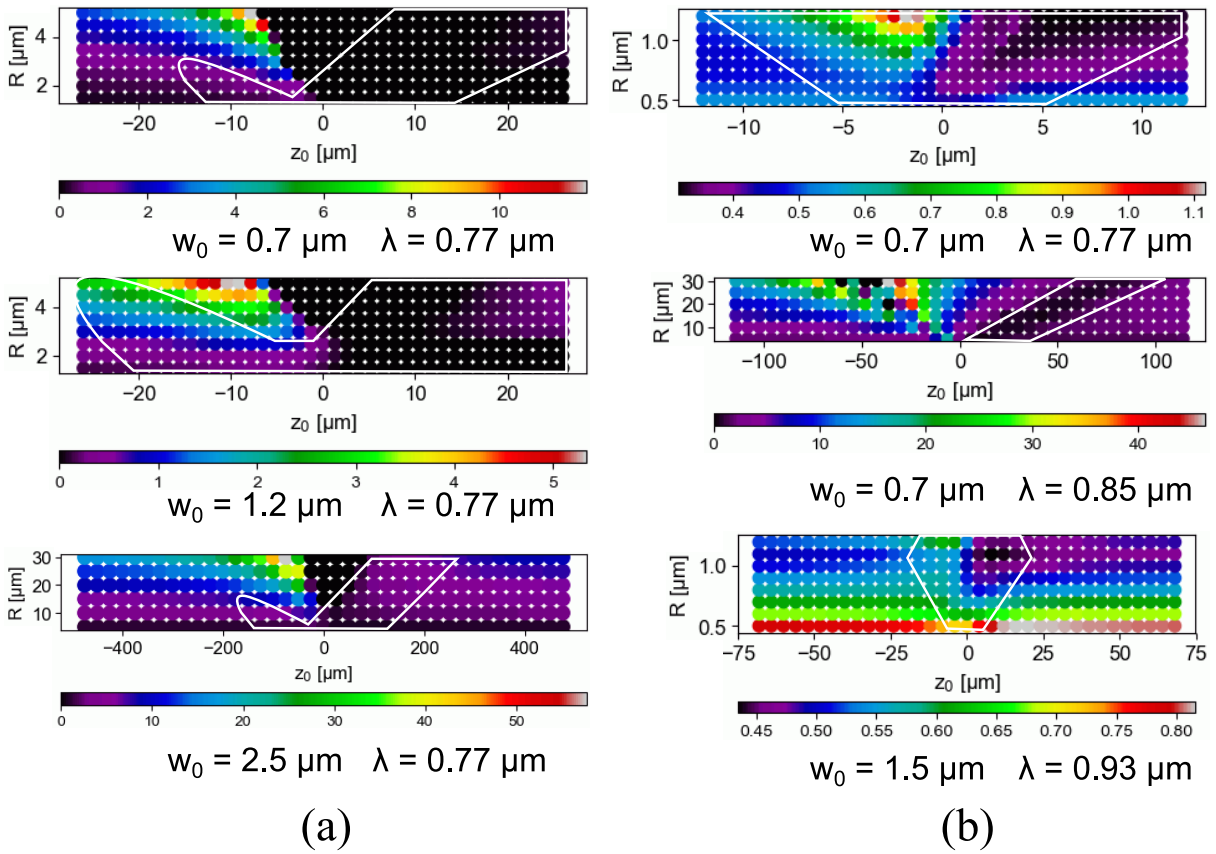
Polumjer pojasa upadne zrake w_0 važan je parametar koji utječe na svojstva fotonskog nanomlaza. Ovisnost svojstva I_{max} o w_0 prikazana je na slici 6.8(a), za fiksne parametre $\lambda = 535$ μm i $R = 2.5$ μm. Vidimo distribuciju vrijednosti koja ima oblik plamena svijeće. Osim za male vrijednosti w_0, ne postoji podjela na tipove fotonskog nanomlaza, nego je prisutno središnje područje oko $z_0 = 0$ μm s jakim fotonskim nanomlazom. Prije nego što prijelazno područje nestaje za veće w_0, ono je relativno konstantne širine od oko 10 μm. Udaljavanjem od $z_0 = 0$ μm i po-



Slika 6.6: Ovisnost sva četiri svojstva o polumjeru mikrosfere R. Fiksni parametri su $\lambda = 535$ nm i $w_0 = 0.7$ μm. Povećanjem polumjera R, svojstvima d, t i l raste vrijednost, najviše u slučaju Tipa 1 u pred-fokusiranju, no djelomično i u dalekom nad-fokusiranju upadne zrake. U prijelaznom dijelu, svojstva d, t i l imaju najviše vrijednosti.

većanjem w_0, I_{max} postupno pada. Upadna zraka manjeg pojasa w_0 stvara fotonski nanomlaz višeg intenziteta u usporedbi sa širom zrakom. Stoga vrijednost parametra w_0 možemo označiti kao treći doprinos intenzitetu I_{max}. Ovaj doprinos djelomično je suprotstavljen podudaranju veličina zrake i mikrosfere. Primjerice, za mikrosferu polumjera $R = 2.5$μm, viši intenzitet dobiva se za manje w_0, a ne za $w_0 = 2.5$ μm.

Na slici 6.8(a) također možemo uočiti da što je veći w_0, udaljavanje od $z_0 = 0$ μm ima sve manji utjecaj na I_{max}. Navedeno ponašanje možemo geometrijski pojasniti činjenicom da što je veći pojas upadne zrake, kut konvergencije i divergencije upadne zrake se smanjuje, te u isto vrijeme mikrosfera postaje malena u usporedbi s upadnom zrakom. Na taj način pozicija z_0 postaje sve manje bitna za stvaranje fotonskog nanomlaza i njegov intenzitet. I_{max} se smanjuje

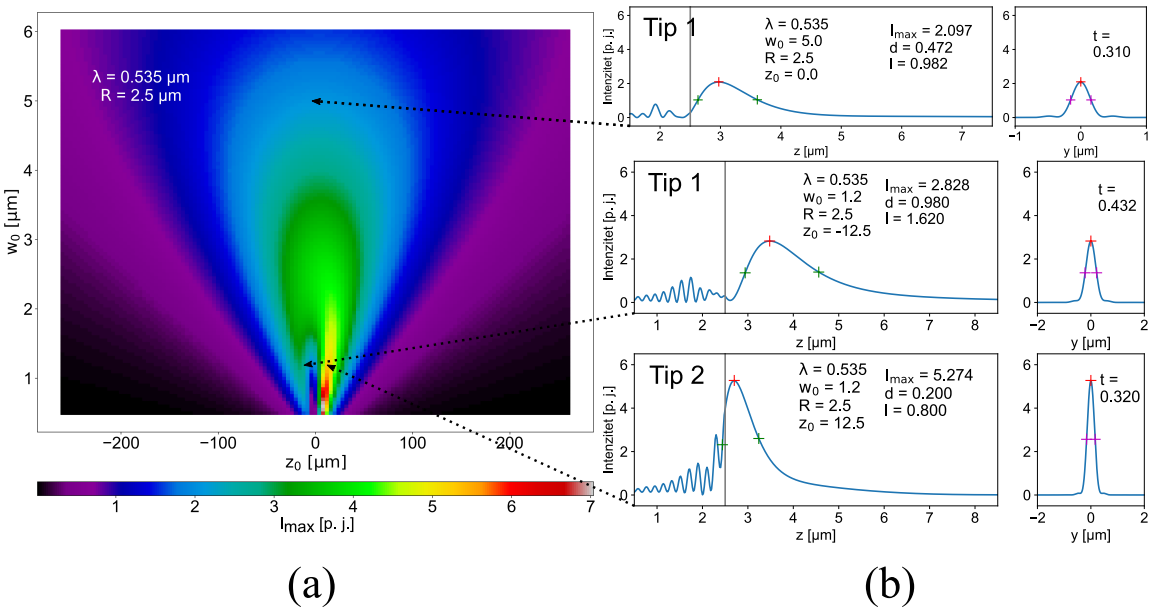


Slika 6.7: Prikaz ovisnosti o R pri većim valnim duljinama. Bijeli okviri na prikazima označavaju granicu unutar koje je $I_{max} > 1$. (a) Prikaz svojstva d u primjerima iz režima 08 i 12. Povećanjem R, d raste u pred-fokusiranju, te u manjoj mjeri u nad-fokusiranju, no značajnije tek za veći R i w_0. (b) Prikaz svojstva l u primjerima iz režima 07, 09 i 10. Povećanjem R, l se smanjuje.

pak povećanjem w_0 jer je manji udio snage usmjeren kroz mikrosferu, a veći se izgubi u okolini. U limesu pojasa beskonačne širine ($w_0 \to \infty$), upadna gausijanska zraka postaje ravni val, gdje koncept pozicije z_0 gubi značenje.

Na slici 6.8(b) prikazani su linijski grafovi s odabranim kombinacijama parametara. Ovdje možemo jasnije vidjeti dva tipa fotonskog nanomlaza za gausijansku zraku užeg pojasa, te spajanje u jedan tip (Tip 1) za veće gausijanske zrake bez obzira na pred- ili nad-fokusiranje. U slučaju Tipa 2 maksimum je obično na rubu mikrosfere, no ovdje to nije slučaj, nego je maksimum nešto odmaknut od ruba.

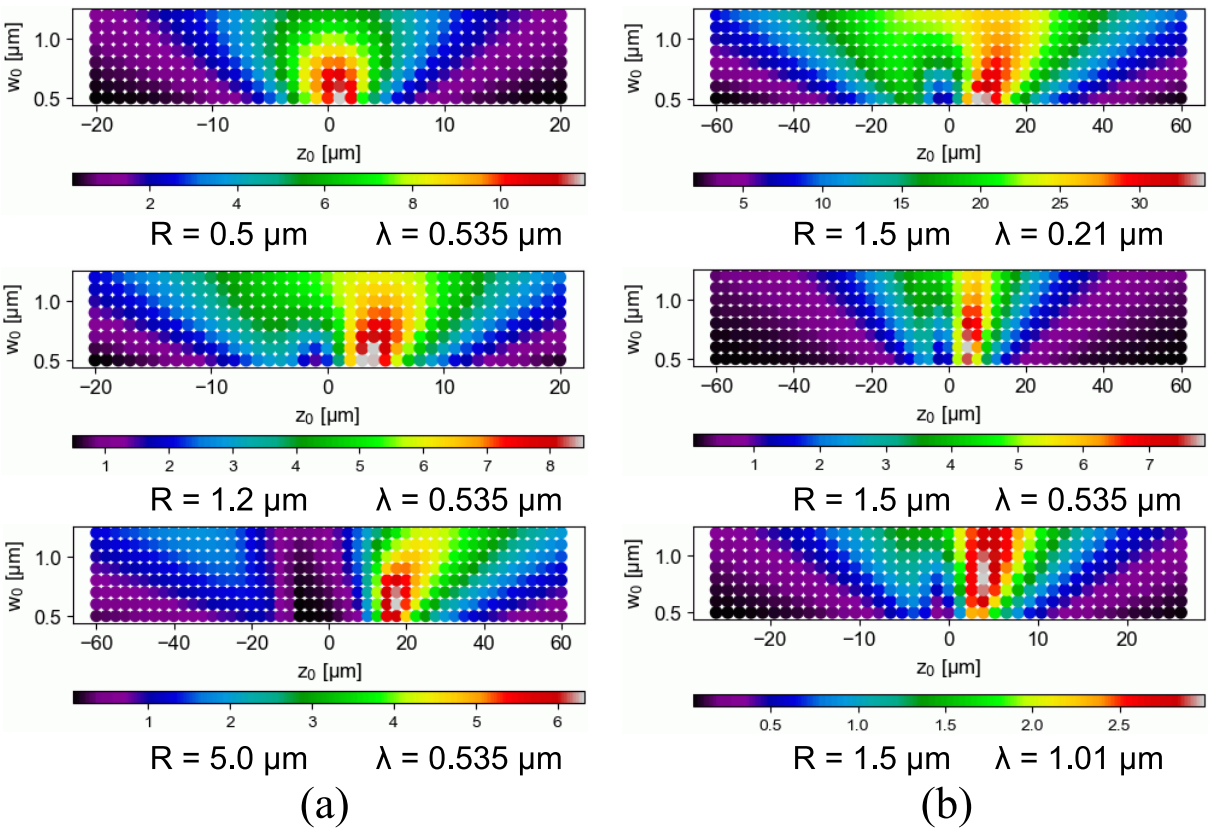
Na ovisnost intenziteta I_{max}, područja fokusa i prijelaznog područja o parametru w_0 utječe promjena ostala dva parametra, R i λ. Na slici 6.9(a) prikazana je ovisnost o w_0 pri promjeni polumjera mikrosfere R. Vidimo da za R koji je manji ili usporediv s w_0 prijelazno područje ne postoji te je dobro fokusiranje koncentrirano oko $z_0 = 0$ μm. Povećanjem polumjera mikrosfere



Slika 6.8: (a) Prikaz svojstva I_{max} u ovisnosti o polumjeru pojasa w_0. Fiksni parametri su $\lambda = 535$ μm i $R = 2.5$ μm. Osim za male vrijednosti w_0, ne postoji podjela na tipove fotonskog nanomlaza. Udaljavanjem od $z_0 = 0$ μm i povećanjem w_0, I_{max} postupno pada. (b) Linijski grafovi s odabranim kombinacijama parametara. Postoje dva tipa fotonskog nanomlaza za gausijansku zraku užeg pojasa, te spajanje u jedan tip za širi pojas. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u μm.

na $R = 1.2$ μm, pojavljuje se prijelazno područje za w_0 koji su manji od R. Također, oblik plamena svijeće, odnosno cjelokupno područje dobrog fokusiranja je šire. Daljnjim povećavanjem polumjera mikrosfere ($R = 5$ μm), prijelazno područje je veće, kao i područje dobrog fokusiranja. Na slici 6.9(b) prikazana je ovisnost o w_0 pri promjeni valne duljine λ. Povećanjem valne duljine prijelazno područje se blago sužava, no njegov doseg po y-osi ostaje isti. Također, sužava se i cjelokupno područje dobrog fokusiranja.

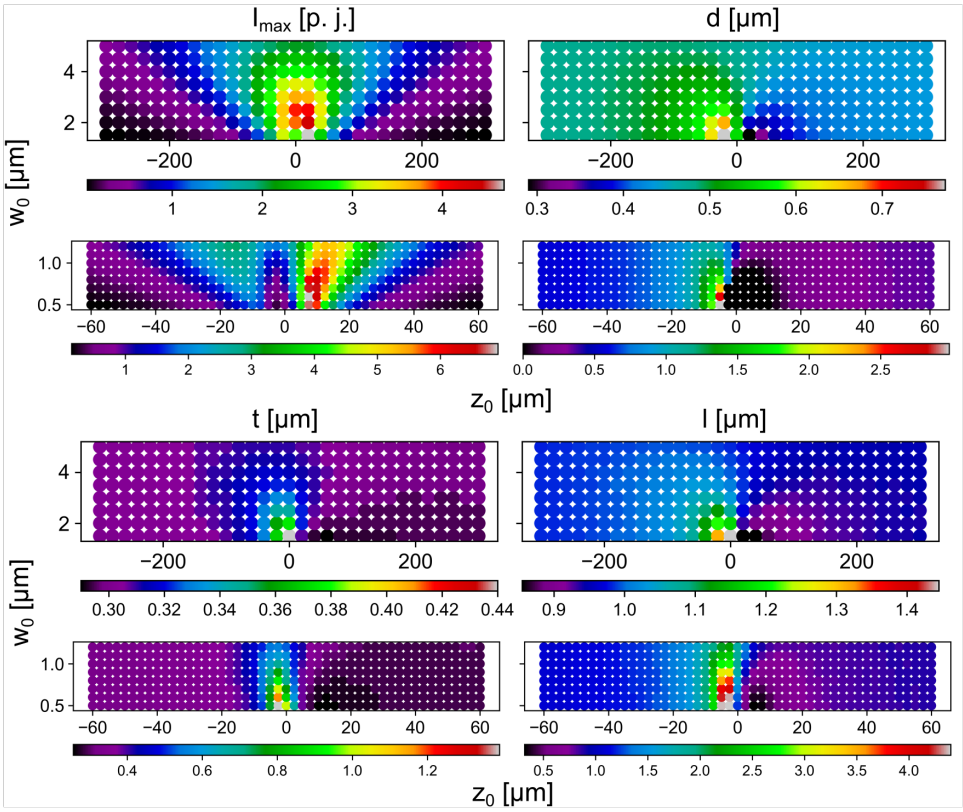
Razmatranja modulacije ili podešavanja ovisnosti o w_0 sa slike 6.9 možemo usporediti s podešavanjem ovisnosti o R sa slike 6.4 iz prethodnog pododjeljka. Cjelokupno područje dobrog fokusiranja širi se analogno u oba slučaja, kada u prikazu ovisnosti o R povećavamo w_0, te kada u prikazu ovisnosti o w_0 povećavamo R. S druge strane, djelovanje na područje gdje nema podjele fotonskog nanomlaza na tipove je različito. Kada u prikazu ovisnosti o R povećavamo w_0, područje gdje nema podjele fotonskog nanomlaza na tipove se širi, a prijelazno područje se smanjuje, dok kada u prikazu ovisnosti o w_0 povećavamo R, prijelazno područje se povećava. To je jasnije zamisliti u geometrijskom prostoru. Što je veća upadna zraka, prijelazno područje će biti manje i neće biti podjele fotonskog nanomlaza na tipove, odnosno prema pred- ili nad-fokusiranju, jer velika zraka u odnosu na mikrosferu izgleda kao ravni val čija



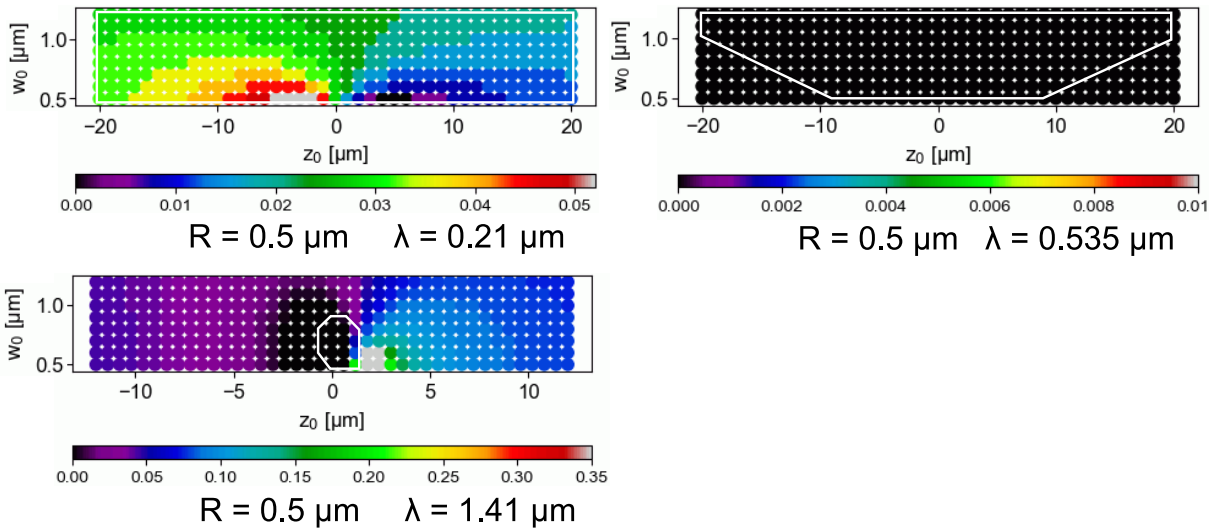
Slika 6.9: Primjeri podešavanja ovisnosti I_{max} o w_0 pri promjeni R i λ. (a) Povećanje R uzrokuje nastanak prijelaznog područja i širenje područja dobrog fokusiranja. (b) Povećanjem λ, područje dobrog fokusiranja i prijelazno područje se sužavaju.

pozicija i fokusiranje nije bitno. S druge strane, što je veća mikrosfera, upadna zraka je malena u usporedbi s mikrosferom, i do izražaja dolazi pred- ili nad-fokusiranje, odnosno divergentni ili konvergentni stožac zrake, čiji je rezultat prijelazni dio i podjela na tipove fotonskog nanomlaza. Zanimljivo je također kako promjena valne duljine u navedenim prikazima ovisnosti ne utječe na prostiranje prijelaznog područja u R ili w_0 smjeru na grafu, no povećanje valne duljine sužava cjelokupno područje dobrog fokusiranja i u slučaju prikaza ovisnosti o R i o w_0. Dakle valna duljina ne utječe na odnos veličina zrake i mikrosfere, nema promjene u tome hoće li pozicija zrake biti važna u odnosu na mikrosferu ili neće. No valna duljuna utječe na cjelokupnu skalu raspršenja, čineći elemente u sustavu (zraka i mikrosfera) manjima što je valna duljina veća. To je logično, s obzirom da kraća valna duljina "vidi" više detalja, pa se elementi na koje nailazi čine većima.

Povećanjem w_0, pozicija d pomiče se bliže rubu mikrosfere u pred-fokusiranju, dok se suprotno događa u nad-fokusiranju, što je vidljivo na slici 6.10. Za male vrijednosti w_0, kada je jasna razlika između Tipa 1 i Tipa 2, pozicija fotonskog nanomlaza d značajno se mijenja



Slika 6.10: Ovisnost svojstava o polumjeru pojasa w_0. Fiksni parametri su $\lambda = 535$ μm i $R = 2.5$ μm. Povećanjem w_0, d, t i l se smanjuju za područje pred-fokusiranja, a povećavaju za nad-fokusiranje.



Slika 6.11: Primjeri ponašanja ovisnosti d o w_0 za različite valne duljine. Pri $\lambda = 210$ nm, povećanjem w_0, d se smanjuje u pred-fokusiranju, a raste u nad-fokusiranju. Pri $\lambda = 535$ nm, pozicija d je 0, dok pri $\lambda = 1410$ nm u pred-fokusiranju d raste povećanjem w_0, dok u nad-fokusiranju d pada. Bijeli okviri na prikazima označavaju granicu unutar koje je $I_{max} > 1$.

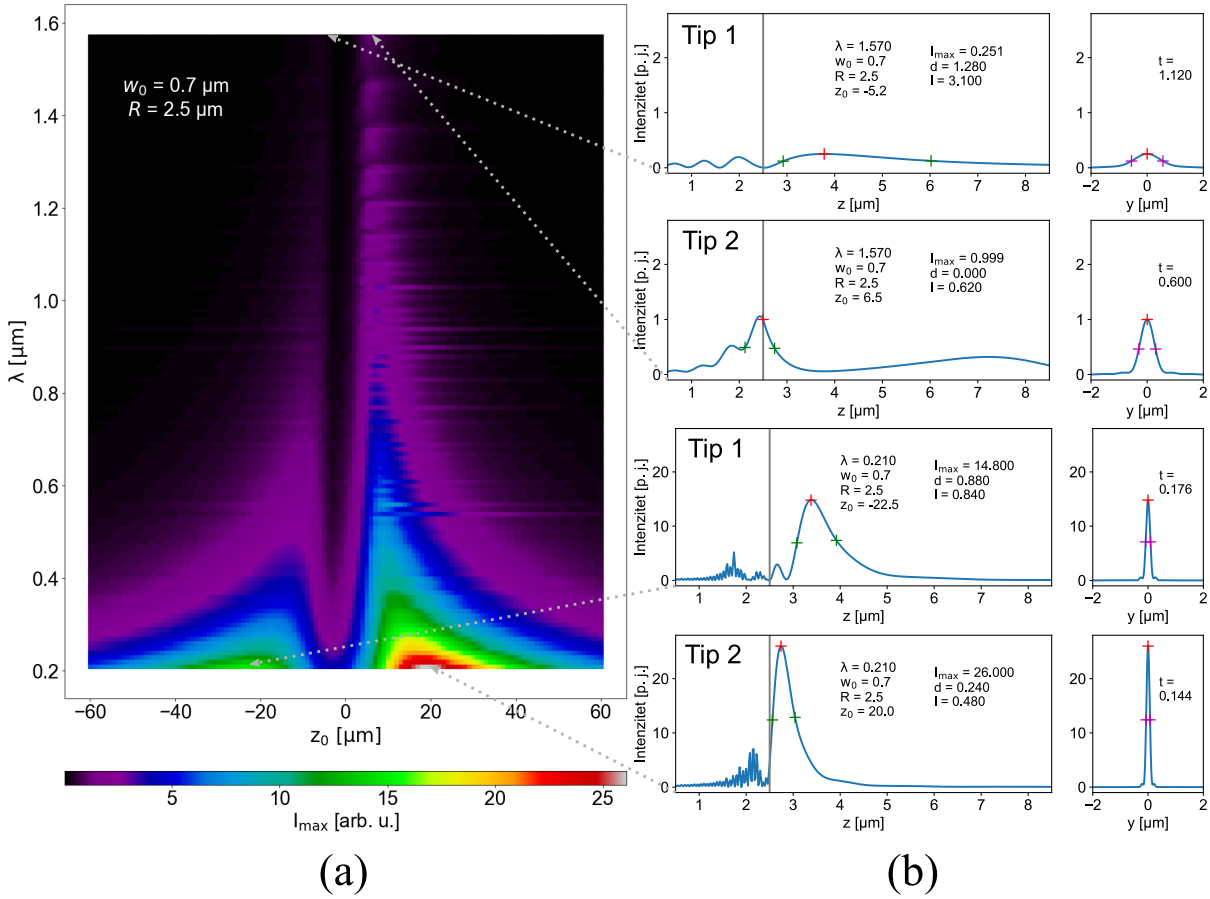
promjenom pozicije upadne zrake z_0. S druge strane, za veće vrijednosti w_0, kada nema podjele na tipove nego postoji samo Tip 1, pozicija d se mijenja u manjoj mjeri promjenom z_0, i bliže je rubu mikrosfere, također vidljivo na slici 6.10. Uz to, iako nema podjele na pred- i nad-fokusiranje u prikazu svojstva I_{max}, podjela je vidljiva za d. U određenim konfiguracijama parametara, kada je mikrosfera vrlo malog polumjera, možemo vidjeti promjenu ponašanja svojstva d u ovisnosti o w_0, prikazanu na slici 6.11. Za $\lambda = 210$ nm vidimo ponašanje opisano u prethodnim primjerima. Povećanjem valne duljine na $\lambda = 535$ nm, pozicija d je 0. Daljnjim povećanjem valne duljine na $\lambda = 1410$ nm, ponašanje je obrnuto, tako da u pred-fokusiranju pozicija d raste povećanjem w_0, dok u nad-fokusiranju pozicija d pada povećanjem w_0.

Povećanjem w_0, generalno širina t i duljina l se smanjuju za područje pred-fokusiranja, a povećavaju se za nad-fokusiranje, što je vidljivo na slici 6.10, iako postoje iznimke gdje postoji vrlo mala promjena vrijednosti.

6.1.4 Ovisnost o valnoj duljini λ

Utjecaj valne duljine upadne zrake λ na svojstva jednostavniji je u odnosu na prethodna dva parametra. Na slici 6.12(a) prikazano je svojstvo I_{max} u ovisnosti o λ, s fiksnim parametrima $w_0 = 0.7$ μm i $R = 2.5$ μm. Vidljiv je snažan pad intenziteta porastom valne duljine; ugrubo za red veličine dulju valnu duljinu dolazi do pada intenziteta za red veličine (ako uzimamo u obzir intenzitet fotonskog nanomlaza, a ne prijelazni dio). Dakle četvrti doprinos intenzitetu fotonskog nanomlaza je valna duljina upadne zrake λ, koji je više neovisan od prethodna tri doprinosa, koja su sva striktno geometrijska. Slično kao i kod ovisnosti o R, i ovdje imamo dva odvojena područja fotonskog nanomlaza, ovisno o z_0. Radi se od dva "brda" u parametarskom prostoru koja odgovaraju fotonskom nanomlazu Tipa 1 i Tipa 2, razdvojena prijelaznim područjem. No za kraće valne duljine, maksimalan intenzitet Tipa 2 blago je odmaknut od ruba mikrosfere, što možemo vidjeti na linijskom grafu na slici 6.12(b). Također, na linijskim grafovima možemo vidjeti da su oscilacije električnog polja unutar mikrosfere zbog interferencije znatno gušće raspoređene za kraću valnu duljinu, nego za dulju.

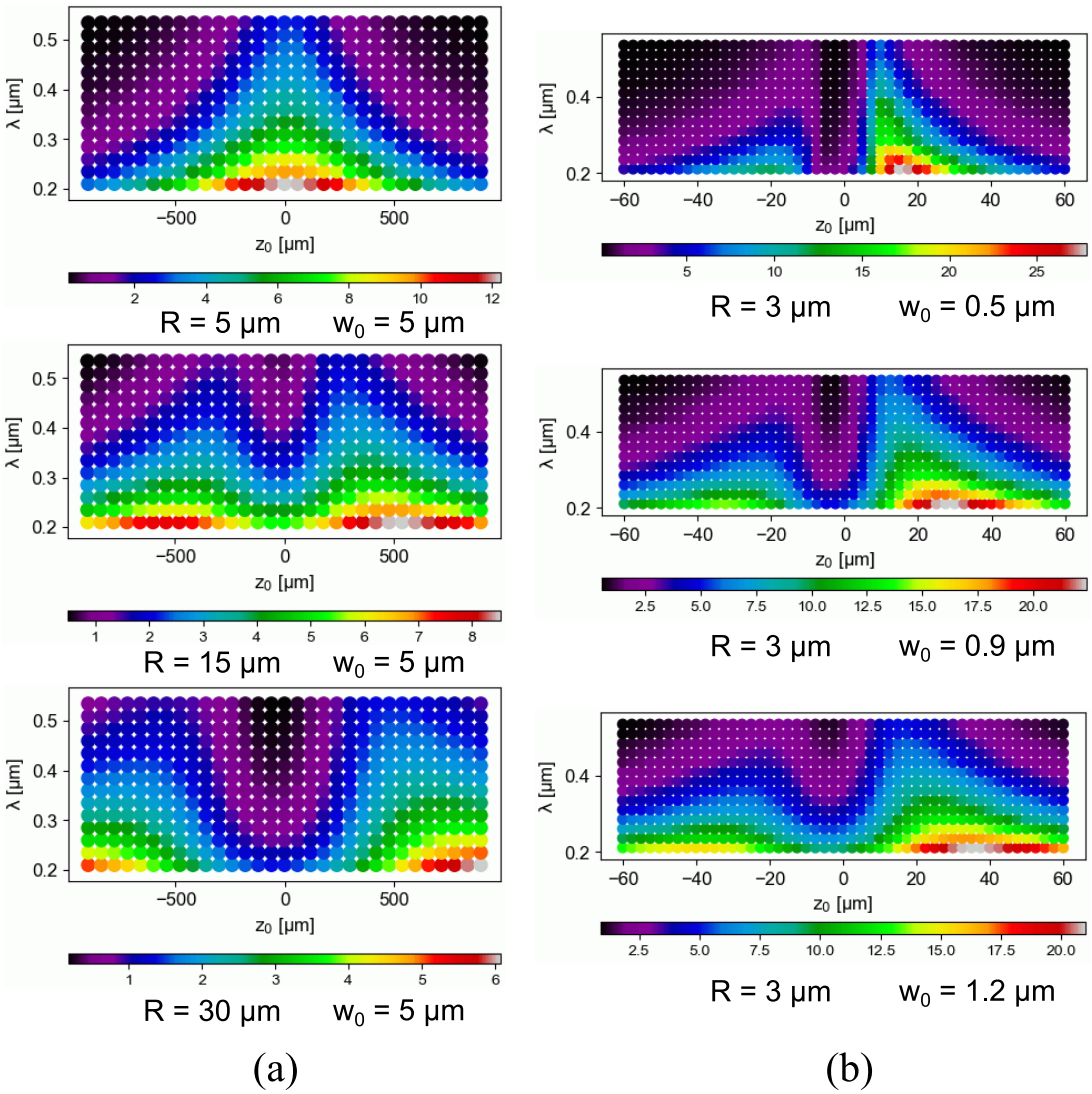
Modulaciju ovisnosti I_{max} o λ parametrima R i w_0 možemo vidjeti na slici 6.13. Na slici 6.13(a) vidimo da za $R = 5$ μm područje dobrog fokusiranja čini samo jedan brijeg centriran oko $z_0 = 0$ μm, odnosno nema podjele na pred- i nad-fokusiranje. Povećanjem polumjera mikrosfere na $R = 15$ μm dolazi do razdvajanja na dva brijega, koja odgovaraju pred- i nad-fokusiranju. Daljnjim povećanjem polumjera na $R = 30$ μm, područja pred- i nad-fokusiranja se još više razmiču i pojavljuje se prijelazno područje. Također, povećanjem R, dolazi do proširenja područja fokusiranja. Na slici 6.13(b) vidimo promjenu područja fokusiranja povećanjem w_0. Za $w_0 = 0.5$ μm postoje dva brijega, odnosno područja pred i nad-fokusiranja odvojena pri-



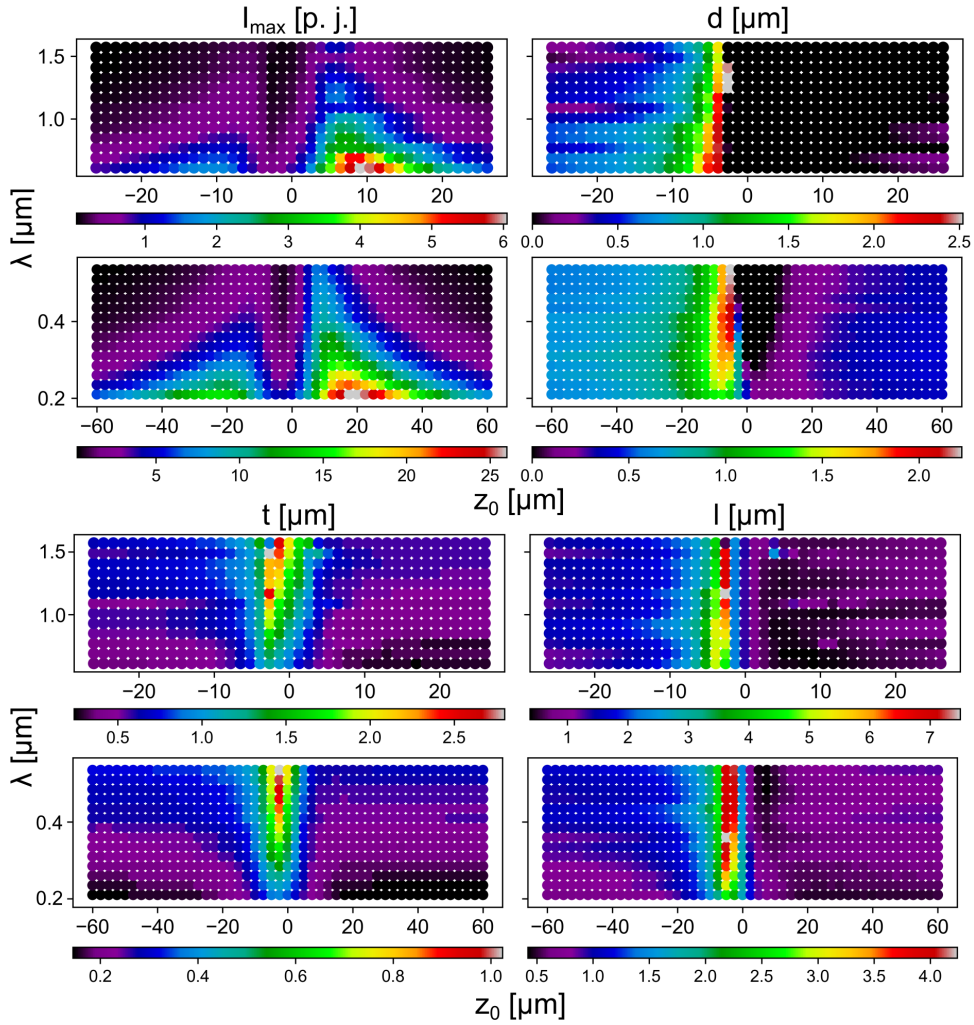
Slika 6.12: Ovisnost I_{max} o valnoj duljini λ. Fiksni parametri su $w_0 = 0.7$ μm i $R = 2.5$ μm. (a) Prikaz svojstva I_{max}. Vidljiv je snažan pad intenziteta porastom valne duljine. Postoje dva odvojena područja fotonskog nanomlaza, koja odgovaraju Tipu 1 i Tipu 2. (b) Linijski prikazi fotonskog nanomlaza za odabrane kombinacije parametara. Oscilacije unutar mikrosfere znatno su gušće za kraću valnu duljinu. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u μm.

jelaznim područjem. Povećanjem w_0 dolazi do međusobno blagog udaljavanja dvaju područja, no također do širenja svakog od područja, tako da je rezultantni učinak povećanja w_0 stapanje dva brijega i smanjenje prijelaznog područja.

Ovisnost sva četiri svojstva o valnoj duljini λ prikazana je na slici 6.14. Za razliku od svojstva I_{max}, utjecaj valne duljine na ostala svojstva nije tako značajan. Povećanjem valne duljine, pozicija fotonskog nanomlaza d blago se primiče rubu mikrosfere, dok se širina t i duljina l blago povećavaju, s tim da širina raste u većoj mjeri od duljine. Za razliku od ovisnosti o R, prijelazno područje se ne mijenja značajno promjenom valne duljine. No povećanje valne duljine skraćuje raspon parametra z_0 pri kojem nastaje fotonski nanomlaz u slučaju oba tipa, te također dolazi do pomicanja maksimuma od I_{max} bliže $z_0 = 0$ μm. Primjerice za $\lambda = 210$ nm,



Slika 6.13: Podešavanje ovisnosti I_{max} o λ promjenom parametara R i w_0. (a) Povećanjem R dolazi do razdvajanja područja dobrog fokusiranja na dva "brijega", te proširenja cjelokupnog područja. (b) Povećanjem w_0 dolazi do međusobno blagog udaljavanja dvaju "brijegova", te do širenja svakog od područja.

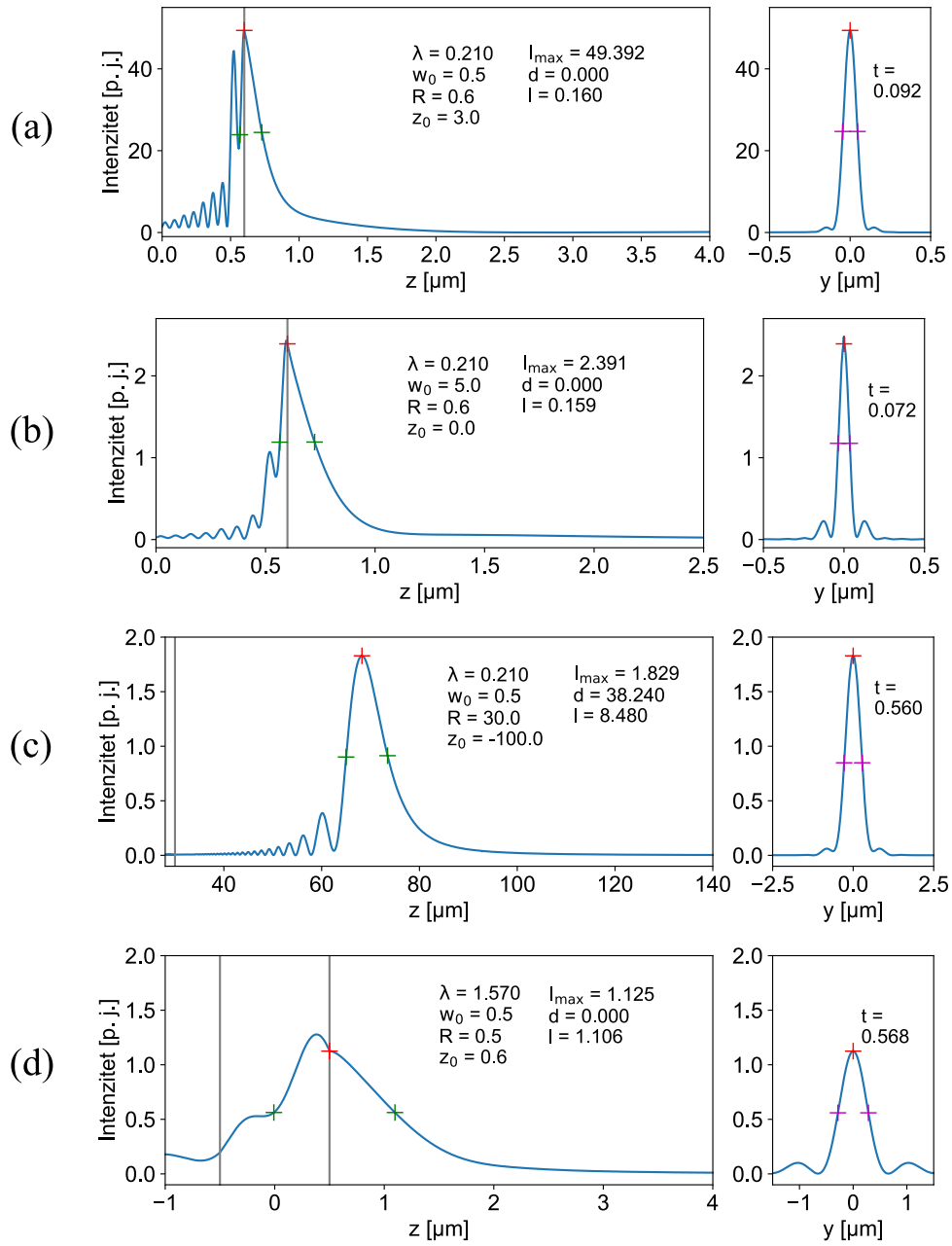


Slika 6.14: Sva četiri svojstva u ovisnosti o λ. Utjecaj valne duljine na svojstva d, t i l, te na prijelazno područje nije značajan. Povećanje valne duljine skraćuje raspon parametra z_0 pri kojem nastaje fotonski nanomlaz te dolazi do pomicanja maksimuma od I_{max} bliže $z_0 = 0$ μm.

maksimum od svojstva I_{max} nalazi se na $z_0 = 17.5$ μm, a Tip 2 prostire se od $z_0 = 5$ μm do $z_0 = 50$ μm. S druge strane, za $\lambda = 610$ nm, maksimum od svojstva I_{max} nalazi se na $z_0 = 9.1$ μm, a Tip 2 prostire se od $z_0 = 2.6$ μm do $z_0 = 18.2$ μm. Dakle lakše je dobro fokusirati upadnu zraku pri kraćim valnim duljinama, te će fotonski nanomlaz biti znatno većeg intenziteta, nego pri većim valnim duljinama.

6.1.5 Primjeri fotonskog nanomlaza

Do fotonskog nanomlaza najvećeg intenziteta možemo doći prateći četiri doprinosa intenzitetu: pozicija upadne zrake z_0, razmjer polumjera mikrosfere R i polumjera pojasa zrake w_0, zatim



Slika 6.15: Primjeri fotonskog nanomlaza s izraženim nekim od svojstava prikazani kao linijski grafovi presjeka po z i y-osi. Sve vrijednosti osim I_{max} dane su u μm. Vertikalna siva linija označava rub mikrosfere. (a) Fotonski nanomlaz izrazito visokog intenziteta. (b) Fotonski nanomlaz vrlo malene širine. (c) Fotonski nanomlaz izrazito daleko od ruba mikrosfere s velikom duljinom.

sam polumjer pojasa w_0, te valna duljina λ. Pozicioniranje upadne zrake u nad-fokusiranje, podudaranje veličine R i w_0, manja vrijednost w_0, te kraća valna duljina λ doprinose većem intenzitetu. Fotonski nanomlaz najvećeg intenziteta unutar naših izračuna stoga dobivamo za kombinaciju parametara: $\lambda = 210$ nm, $w_0 = 0.5$ µm, $R = 0.6$ µm i $z_0 = 3$ µm. Takav fotonski nanomlaz ima intenzitet $I_{max} = 49.392$, poziciju na rubu mikrosfere ($d = 0$ µm), širinu $t = 92$ nm te duljinu $l = 160$ nm. Radi se o uskom i kratkom fotonskom nanomlazu Tipa 2, izrazito visokog intenziteta[2], prikazanog na slici 6.15(a). Pošto je za takav fotonski nanomlaz potreban UV laser, pogledajmo i najviši intenzitet fotonskog nanomlaza za vidljivi plavi laser, valne duljine $\lambda = 460$ nm. Najjači fotonski nanomlaz te valne duljine dobiva se za $w_0 = 0.5$ µm, $R = 0.6$ µm i $z_0 = 2$ µm, te ima svojstva $I_{max} = 16.072$, $d = 0$ µm, $t = 172$ nm i $l = 192$ nm.

Uz visok intenzitet, važna karakteristika fotonskog nanomlaza za primjene je uska širina. Slijedeći ovisnosti koje smo proučili, za stvaranje najužeg fotonskog nanomlaza upadna zraka treba biti kratke valne duljine i vrlo uskog ili vrlo širokog pojasa, dok mikrosfera treba biti malog polumjera. Primjerice za kombinaciju parametara $\lambda = 210$ nm, $w_0 = 5$ µm, $R = 0.6$ µm i $z_0 = 0$ µm iz režima 04 dobivamo fotonski nanomlaz svojstava $I_{max} = 2.391$, $d = 0$ µm, $t = 72$ nm i $l = 159$ nm, prikazan na slici 6.15(b). Ili za vrlo uzak pojas w_0, za kombinaciju parametara $\lambda = 210$ nm, $w_0 = 0.5$ µm, $R = 0.6$ µm i $z_0 = -10$ µm iz režima 01 dobivamo fotonski nanomlaz svojstava $I_{max} = 18.267$, $d = 0$ µm, $t = 72$ nm i $l = 224$ nm, gdje u odnosu na valnu duljinu $t = 0.343\lambda$. U vidljivom području za kombinaciju parametara $\lambda = 460$ nm, $w_0 = 0.5$ µm, $R = 0.6$ µm i $z_0 = -5$ µm iz režima 01 dobivamo fotonski nanomlaz svojstava $I_{max} = 5.919$, $d = 0$ µm, $t = 156$ nm i $l = 288$ nm gdje u odnosu na valnu duljinu $t = 0.339\lambda$. Ili primjerice za kombinaciju parametara $\lambda = 535$ nm, $w_0 = 0.5$ µm, $R = 0.9$ µm i $z_0 = -7$ µm iz režima 01 dobivamo fotonski nanomlaz svojstava $I_{max} = 3.077$, $d = 0$ µm, $t = 172$ nm i $l = 436$ nm gdje u odnosu na valnu duljinu $t = 0.321\lambda$.

Korisno svojstvo fotonskog nanomlaza često je i njegova velika duljina te velik odmak od ruba mikrosfere, što daje veliku duljinu rada (*working distance*). Ovisnosti koje smo proučili pokazale su da pozicija fotonskog nanomlaza d značajno raste povećanjem R, blago raste smanjenjem λ, a ovisnost o w_0 je pod utjecajem ostalih parametara. Duljina l također raste porastom R (osim za određene slučajeve veće valne duljine), blago raste povećavanjem λ, a ovisnost o w_0 ovisi o fokusiranju i ostalim parametrima. Fokusiranje je bitan parametar za d i l, gdje oba svojstva općenito su značajno veća u pred-fokusiranju. Valna duljina neposredno ne utječe značajno na d i l, no kraća valna duljina jako podiže intenzitet fotonskog nanomlaza za svaki z_0, te tako omogućuje vrlo daleko pred-fokusiranje koje donosi velike vrijednosti d i l. Stoga,

[2] U ovom primjeru intenzitet je potpomognut blagom rezonancijom. Bez rezonancije, na $R = 0.5$ µm intenzitet bi bio oko 45, s istim dimenzijama.

fotonski nanomlaz velike duljine, no ipak relativno uske širine nalazi se u području kombinacije parametara $\lambda = 210$ nm, $w_0 = 0.5$ μm, $R = 30$ μm u pred-fokusiranju iz režima 03, gdje se pozicija kreće oko 30 μm, a duljina oko $5-10$ μm, ili $\lambda = 210$ nm i $R = 30$ μm u nad-fokusiranju iz režima 06, gdje se pozicija kreće oko 15 μm, a duljina oko $5-10$ μm. Jedan od najduljih fotonskih nanomlazova unutar naših izračuna dobivamo kombinacijom parametara $\lambda = 210$ nm, $w_0 = 0.5$ μm, $R = 30$ μm i $z_0 = -100$ μm iz režima 03, sa svojstvima $I_{max} = 1.829$, $d = 38.24$ μm, $t = 0.56$ μm i $l = 8.48$ μm, gdje u odnosu na valnu duljinu dobivamo $d = 182.1\lambda$ i $l = 40.38\lambda$. Radi se o izrazito dugačkom fotonskom nanomlazu, pozicioniranom vrlo daleko od mikrosfere, no koji je također vrlo uzak s obzirom na duljinu, čiji omjer širine i duljine iznosi samo 0.066. Njegov linijski prikaz možemo vidjeti na slici 6.15(c). U vidljivom dijelu spektra, za plavi laser, kombinacijom parametara $\lambda = 460$ nm, $w_0 = 5$ μm, $R = 15$ μm i $z_0 = -360$ μm iz režima 06, dobivamo fotonski nanomlaz svojstava $I_{max} = 1.844$, $d = 7.062$ μm, $t = 0.5$ μm i $l = 3.438$ μm, gdje u odnosu na valnu duljinu imamo $d = 15.35\lambda$ i $l = 7.47\lambda$. To je fotonski nanomlaz skromnijih svojstava, no i dalje vrlo daleko od ruba mikrosfere, i prilično velike duljine. Njegova prednost je što nije potrebna UV, nego plava svjetlost za njegovu generaciju.

Primjer sa slike 6.15(c) ujedno je i fotonski nanomlaz najvećeg parametra veličine α (više o parametru veličine u sljedećem pododjeljku), koji iznosi $\alpha = 1380.86$. Na slici 6.15(d) prikazan je pak primjer fotonskog nanomlaza s najmanjim parametrom veličinu unutar naših izračuna, s $\alpha = 2.89$. Radi se o fotonskom nanomlazu niskog intenziteta ($I_{max} = 1.125$) zbog velike vrijednosti valne duljine; nalazi se na rubu mikrosfere, dok su mu širina i duljina prilično male s obzirom na valnu duljinu.

6.1.6 Parametar veličine α

Na kraju odjeljka 2.5 o Lorenz-Miejevom raspršenju, uveli smo faktor veličine $\alpha = 2\pi R/\lambda$ kao pokratu koja objedinjuje sva tri parametra potrebna za opis raspršenja u Lorenz-Miejevoj teoriji, koja je podsjetimo se, teorija koja opisuje raspršenje ravnog vala na mikrosferi. Apsolutne vrijednosti parametara λ i R nisu važne, nego njihov odnos dan parametrom α. Na taj način parametar α pretvara utjecaj dva parametra u jedan, te elegantno omogućuje analizu i prikaz svojstava fotonskog nanomlaza nastalog ravnim valom, primjerice kao što je napravljeno u radu Luk'yanchuka i sur. [54].

Po uzoru na teoriju Lorenz-Miejevog raspršenja, mogli bismo pokušati analogno primijeniti isti ili sličan parametar veličine na GLMT, što bi omogućilo puno jednostavniju analizu. Primjerice, ako apsolutne vrijednosti parametara nisu važne, nego relativne, konfiguracija s određenim vrijednostima parametara trebala bi biti usporediva s konfiguracijom sa skaliranim parametrima za isti faktor. U našem slučaju konfiguracija $\lambda = 210$ nm, $w_0 = 1$ μm, $R = 1$ μm (iz režima

01) trebala bi biti slična konfiguraciji $\lambda = 850$ nm, $w_0 = 4$ μm, $R = 4$ μm (iz režima 11), pošto je svaka vrijednost parametra u drugoj konfiguraciji 4 puta veća od prve konfiguracije. No fotonski nanomlaz prve konfiguracije ima intenzitet oko 30, a druge oko 1.5.

Možemo fiksirati polumjer pojasa na primjerice $w_0 = 1$ μm, i gledati konfiguracije istog parametra α. Uzmimo konfiguraciju, $\lambda = 210$ nm, $w_0 = 1$ μm, $R = 1$ μm i $z_0 = 5$ μm (iz režima 01) čiji je faktor veličine $\alpha = 29.92$, te konfiguraciju s približno istim faktorom veličine ($\alpha = 30.8$), čija je kombinacija parametara, $\lambda = 510$ nm, $w_0 = 1$ μm, $R = 2.5$ μm i $z_0 = 12.5$ μm, iz režima 02. Prva konfiguracija ima svojstva $I_{max} = 29.547$, $d = 0.112$ μm, $t = 0.124$ μm i $l = 0.36$ μm, dok druga konfiguracija ima svojstva $I_{max} = 6.125$, $d = 0.14$ μm, $t = 0.288$ μm i $l = 0.7$ μm. U obje konfiguracije odabrali smo parametar z_0 za koji se postiže fotonski nanomlaz najvišeg intenziteta. Usporedbom ove dvije konfigracije istog α, vidimo da se nastali fotonski nanomlazovi značajno razlikuju.

Možemo fiksirati i položaj zrake na primjerice $z_0 = 0$ μm. S takvim z_0 prva konfiguracija ima svojstva $I_{max} = 28.714$, $d = 0.132$ μm, $t = 0.128$ μm i $l = 0.38$ μm, dok druga konfiguracija ima svojstva $I_{max} = 1.7$, $d = 0.38$ μm, $t = 0.608$ μm i $l = 1.9$ μm. Dobivamo ponovo vrlo različite fotonske nanomlazove, te možemo zaključiti da parametar veličine α ne vrijedi u GLMT.

Nemogućnost reduciranja parametara na parametar veličine proizlazi iz GLMT jednadžbi koje ne ovise samo o α. Parametri w_0 i z_0 koji nisu prisutni u α, neophodni su za opis gausijanske zrake koja je sastavni dio GLMT teorije, te značajno utječu na svojstva fotonskog nanomlaza, stoga nije moguće opisati raspršenje parametrom α. Također, trenutno ne postoji analogni "generalizirani" parametar veličine za GLMT, koji bi mogao reducirati broj parametara i pojednostaviti analizu raspršenja u GLMT. Takav generalizirani parametar trebao bi uključiti opis gausijanske zrake u svoju definiciju. No, potraga za generaliziranim parametrom je izvan teme ove disertacije te je ostavljena za buduća istraživanja. Također, moguće je da generalizirani parametar za GLMT i nije moguće definirati. U svakom slučaju, apsolutna vrijednost svakog parametra važna je za raspršenje unutar GLMT teorije, te za opis fotonskog nanomlaza nastalog raspršenjem gausijanske zrake na mikrosferi.

6.1.7 Važnost parametra z_0

U pododjeljku 5.6.1 o sistematizaciji i redukciji dimenzionalnosti parametarskog prostora, parametar z_0 smjestili smo na stalno mjesto na unutarnjoj horizontalnoj osi grafova, jer se radi o parametru koji se zadnji varira, onda kada su svi ostali parametri odabrani. Rezultati su pokazali da variranje z_0 uvelike mijenja svojstva fotonskog nanomlaza unutar iste kombinacije ostalih parametara, poglavito za gausijanske zrake malog i umjereno velikog pojasa, odnosno

za $w_0 < 4$ µm. Taj raspon pojasa uključuje i zrake koje izlaze iz većine mikroskopskih objektiva, te stoga predstavlja vrlo važan raspon pojasa.

Naši rezultati pokazali su da je vrijednost z_0 od krucijalne važnosti za svojstva fotonskog nanomlaza. Pri proučavanju fotonskog nanomlaza nastalog raspršenjem gausijanske zrake na mikrosferi stoga nije dovoljno fiksirati poziciju upadne zrake u središte mikrosfere, ili na bilo koju drugu vrijednost, i raditi varijaciju ostalih parametara. Takav pristup je ispravan u slučaju upadnog ravnog vala, koji je beskonačan i homogen u prostoru, no fokusirana zraka zahtijeva kompleksniju analizu koja uključuje parametre zrake.

Zanemarivanjem pozicije z_0, značajno se pojednostavljuje proučavanje raspršenja gausijanske zrake na mikrosferi jer se eliminira jedan parametar. Također, tada je i jednostavan zaključak da je poklapanje polumjera mikrosfere R i zrake w_0 optimalna konfiguracija za fotonski nanomlaz. No naši rezultati pokazali su da su ovisnosti o pojedinima parametrima, modulacija ovisnosti ostalim parametrima, te međusoban utjecaj parametara mnogo kompleksniji. Mandal i Dantham [96] na primjeru konfiguracije $\lambda = 633$ nm, $w_0 = 4$ µm i $R = 4$ µm pokazali su malen utjecaj z_0 na intenzitet te zaključili da je dovoljno fiksirati $z_0 = 0$ µm (pododjeljak 3.3.2 i slika 3.8(b)). Naši rezultati pokazuju da je to održiv pristup samo za velike vrijednosti w_0 u usporedbi s R i λ (slika 6.9), jer u protivnom postoji podjela na područja fokusiranja, prijelazno područje ili cjelokupno područje dobrog fokusiranja postaje usko. Navedeni primjer Mandala i Danthama nalazi se u području parametara gdje još nema tih pojava (slična konfiguracija je na našoj slici 6.8(a) za $w_0 = 4$ µm), no za njihove izračune sa slike 3.8(a) u području manjih w_0 i razmjerno većih R, trebala je biti uračunata varijacija pozicije z_0. Primjerice na ovisnostima koje smo dobili prikazanima na slikama 6.3(a), 6.4 ili 6.12, jasno se vidi da je ispravno što smo varirali z_0, jer se ovisnost za $z_0 =$ µm (ili za bilo koji fiksni z_0) uvelike razlikuje od ostalih z_0, i bilo ih je potrebno sve prikazati.

Problem fiksnog z_0 prisutan je i u radu Geintsa i sur. [67], gdje je korišten fiksni z_0 koji nije niti specificiran. Na slici 3.7 vidimo da su proučavali raspone parametara gdje je bilo potrebno varirati z_0.

Huang i sur. [92] pokazali su na primjeru kombinacije parametara $n_s = 1.49$, $\lambda = 532$ nm, $w_0 = 2\lambda$ i $R = 2.5$ µm (slika 3.9(a)) utjecaj parametra z_0 na svojstva fotonskog nanomlaza, gdje su vidljiva dva brijega u intenzitetu, slabiji u pred-fokusiranju, i jači u nad-fokusiranju, koje možemo identificirati kao područja dobrog fokusiranja, a udolinu između njih kao prijelazno područje. Pozicija, širina, te duljina fotonskog nanomlaza također imaju ovisnost kakvu smo i mi pokazali. Njihov primjer odgovara kombinaciji parametara iz našeg režima 02, a vrlo slična konfiguracija može se izvući sa slike 6.6, koja pokazuje i puno veći kontekst pomoću svih ostalih konfiguracija. Ovom usporedbom također možemo zorno vidjeti da u literaturi imamo

malene isječke ovisnosti (kao kod Huanga i sur.) koji ne pokazuju cijelu sliku, dok tek sveobuhvatnom varijacijom po cijelom parametarskom prostoru dobivamo potpunu informaciju. Naši rezultati pokazali su ponašanje područja dobrog fokusiranja i prijelaznog područja pri raznim rasponima parametara, te kako se ona mijenjaju u različitim režimima.

Također, Huang i sur. pokazali su na nekoliko profila fotonskog nanomlaza da za veći w_0, z_0 ima manji utjecaj. Isti tako i u radu Yousefi i sur. [71]. Konvergentna i divergentna upadna zraka iz njihovog rada slična je pred-fokusiranju i nad-fokusiranju gausijanske zrake. Njihovi rezultati (slika 3.10) pokazali su manji utjecaj konvergentnosti što je manji NA, što je analogno većem w_0. To je okvirno ispravno, no naši rezultati na slici 6.9 pokazuju da je ovisnost puno kompleksnija, te da velik utjecaj imaju i parametri R i λ, te međusoban odnos vrijednosti parametara.

Utjecaj veličine i pozicije gausijanske zrake vrlo je važan također i u primjeni za optičku pincetu [23].

Najočitiji utjecaj parametra z_0 je na intenzitet I_{max}, gdje z_0 radi podjelu na Tip 1 i Tip 2 fotonskog nanomlaza, a najveći intenzitet dolazi u nad-fokusiranju, stvaranjem Tipa 2. U literaturi dosad nije bilo ovakve klasifikacije fotonskog nanomlaza, no možemo pronaći određene identifikacije koje su nalik našem Tipu 1 ili Tipu 2. Osim spomenutih primjera Huanga i sur. [92] te Yousefi i sur. [71], fotonski nanomlaz nalik našem Tipu 2 spomenut je u radu Devileza i sur. [80] u kontekstu da je nad-fokusirana upadna gausijanska zraka optimalna za fotonski nanomlaz visokog intenziteta. Dong i Su [83] na primjeru fiksne veličine mikrosfere, valne duljine, te dvije veličine pojasa zrake pokazali su fotonski nanomlaz nalik našem Tipu 1 pozicioniranjem upadne zrake u pred-fokusiranje. Na taj način pomaknuli su poziciju fotonskog nanomlaza dalje od ruba mikrosfere, što se slaže s našim izračunima (npr. slika 6.6). Naši rezultati dodatno pokazuju da se to može i izokrenuti (slika 6.11) te utjecaj kraće valne duljine na poziciju (slika 6.14).

Ovakva klasifikacija pokazala se kao logičan način analize naših rezultata. Tip fotonskog nanomlaz koji možemo označiti kao najkorisniji u primjenama je Tip 2 zbog svog visokog inteziteta, malih dimenzija i pozicije bliske rubu mikrosfere. Takve karakteristike mogu biti korisne za pojačanje Ramanovog raspršenja, luminiscencije, kombinirano pojačanje sa SERS-om, nanolitografiju te optičku superrezoluciju. Gérard i sur. [91] pokazali su eksperimentalno da najjače pojačanje fluorescencije jedne molekule dolazi kada je upadna zraka nad-fokusirana. Tip 1 ima nešto manji intenzitet, no može biti pogodan kada je potreban fotonski nanomlaz koji se nalazi dalje od ruba mikrosfere, te koji je veće duljine. Primjerice, Dantham i sur. [109] su koristeći pred-fokusiranje upadne zrake dobili značajno pojačanje Ramanovog raspršenja (poglavlje 4).

Naši rezultati ne samo da jasno pokazuju veliku važnost pozicije pojasa upadne zrake, nego i detaljno razjašnjavaju jakost utjecaja z_0 za danu kombinaciju parametara, koja se kreće od vrlo velike, do vrlo male. Ovisno o vrijednosti ostalih parametara, z_0 može imati vrlo velik utjecaj, gdje imamo razlike u pred- i nad-fokusiranju i podjelu na Tip 1 i Tip 2 fotonskog nanomlaza; zatim utjecaj može biti umjeren, gdje razlike u fokusiranju nisu toliko velike, te na kraju, postoje konfiguracije gdje zbog velike veličine upadne zrake, fokusiranje nije važno.

6.1.8 Utjecaj parametara na fotonski nanomlaz

Raspon polumjera mikrosfere R u kombinaciji s rasponom valne duljine λ u našim izračunima kretao se od $R = 0.32\lambda$, odnosno od $\alpha = 2$ (za $R = 0.5$ μm i $\lambda = 1.57$ μm) do $R = 142.86\lambda$, odnosno do $\alpha = 897.6$ (za $R = 30$ μm i $\lambda = 0.21$ μm). Donja granica našeg raspona nalazi se u blizini donje granice koju su Luk'yanchuk i sur. [54] pokazali na primjeru na slici 3.2 iz pododjeljka 3.2.1, gdje su ustvrdili da je donja granica za Lorenz-Miejevo raspršenje oko $\alpha \approx \pi$. Iako se radi o raspršenju ravnog vala na mikrosferi, te koriste faktor veličine α za koji smo pokazali da nije dobra pokrata parametara (pododjeljak 6.1.6), njihov rezultat može poslužiti za okvirnu usporedbu. Geints i sur. [67] označili su donju granicu oko $R \approx \lambda/2$ što je nešto više od našeg primjera. Primjer fotonskog nanomlaza na donjoj granici u našim izračunima imali smo prilike vidjeti na slici 6.15(d), gdje možemo vidjeti da još uvijek nastaje fotonski nanomlaz. Gornja granica na veličinu mikrosfere u literaturi nije eksplicitno određena. U radu Leclera i sur. [64] navodi se da fotonski nanomlaz može nastati za $R = 20\lambda$. Naši izračuni pokazuju da fotonski nanomlaz može nastati i za mnogo veći polumjer, za čak $R = 142.86\lambda$, koji možemo vidjeti na slici 6.15(c).

U literaturi postoji ograničena analiza ponašanja fotonskog nanomlaza povećavanjem polumjera mikrosfere u slučaju raspršenja gausijanske zrake. Za ravni val, iz tablice 3.1 vidimo da intenzitet, pozicija i duljina rastu povećanjem R, dok za širinu postoje oprečni rezultati. U slučaju gausijanske zrake, postoje tri rada iz literature koja proučavaju ovisnost o R, koje smo prikazali u pododjeljku 3.3.2, na slikama 3.7, 3.8 i 3.10. Prva dva rada (Geints i sur. [67] i Mandal i Dantham [96]) problematična su zbog korištenja fiksnog z_0. Za R razmjeran w_0 i manji, u ovisnosti o R dolazi do maksimuma u intenzitetu oko $R \approx w_0$ (naša slika 6.5) i potvrđuje njihove trendove u tim režimima, no za $R > w_0$ potrebno je varirati i z_0 te je situacija kompleksnija kao što smo prikazali na slici 6.3. Za svojstva t i l u radu Geintsa i sur. vidljivo je da rastu porastom R, no to je samo jedan presjek cijele situacije. Na našim slikama 6.6 i 6.7 vidimo da ponašanje ovisi o režimu u kojem se nalazimo i o vrijednosti z_0. To su djelomično prikazali i Yousefi i sur. [71] za poziciju i širinu fotonskog nanomlaza u slučaju divergentne i konvergentne upadne zrake (slika 3.10).

Povećanje polumjera pojasa w_0 opisano je u dijelovima u četiri rada iz literature, vidljivo na slikama 3.7, 3.8, 3.9 i 3.10. Povećanjem w_0, intenzitet raste (za male w_0) (Geints i sur. [67]), raste do saturacije (Mandal i Dantham [96]) ili raste do maksimuma i pada (Huang i sur. [92]). S druge strane, naši rezultati pokazuju da intezitet pada porastom w_0 (slika 6.8 i 6.9), što je ispravno jer gledamo cjelovitu situaciju s variranjem z_0. Problem zaključaka iz literature je odabir fiksnog z_0 (najčešće $z_0 = 0$ µm) čime se prikazuje samo jedan isječak ovisnosti o w_0, kojim se dobije dojam da intenzitet raste (za male w_0) ili raste do maksimuma i pada, a zanemaruje se veći maksimum pri minimalnom w_0 u nad-fokusiranju. Dodatni problem u radu Mandala i Danthama [96] (uz računanje samo raspršenog polja) je normiranje intenziteta na vršnu vrijednost upadnog vala, što daje nefizikalno povećanje snage upadnog vala, a time i fotonskog nanomlaza pri većim w_0. Zato nakon nekog w_0 dolaze do saturacije intenziteta, jer zraka postaje poput ravnog vala, iako bi intenzitet trebao padati, jer za sve veći w_0 sve više svjetlosti se gubi u okolinu.

Prema navedenim radovima iz literature, povećanjem w_0, t i l padaju [96, 67], a za male R, l raste. Na našoj slici 6.10 vidimo da je to samo dio ovisnosti i da je situacija kompleksnija. Dok trendovi za poziciju i širinu u radu Yousefi i sur. [71] odgovaraju našoj slici 6.10, jer povećanje NA u njihovom radu odgovara povećanju kuta zrake, što je analogno smanjenju w_0.

Podudaranje veličine upadne zrake i mikrosfere u literaturi pokazano je kao važnim za intenzitet fotonskog nanomlaza [67, 96], te za pojačanje Ramanovog raspršenja [106]. To okvirno pravilo prilično je logično. Podudaranje polumjera pojasa zrake i polumjera mikrosfere omogućava potpunu iskoristivost upadne zrake u smislu da će sva svjetlost proći kroz mikrosferu, te uz to će i cijela mikrosfera biti pokrivena svjetlošću, koristeći punu optičku moć mikrosfere. Takav scenarij dogodit će se ako se uz podudaranje veličina, i položaj pojasa gausijanske zrake poklapa sa središtem mikrosfere (odnosno $z_0 = 0$ µm, što je često situacija proučavana u literaturi - primjerice u radu Mandala i Danthama [96].

Naši rezultati potvrdili su važnost podudaranja polumjera mikrosfere R i polumjera pojasa w_0 - za fiksni w_0, najviši intenzitet postići će se za $R \approx w_0$ (slika 6.5). No s druge strane, rezultati su također pokazali i da je to samo jedan od doprinosa intenzitetu. Za fiksnu vrijednost polumjera mikrosfere R, viši intenzitet postići će se što manjim polumjerom pojasa w_0, a ne onim koji je jednak R (slika 6.8(a) i slika 6.9(a)). Što manja vrijednost w_0 jedan je od doprinosa intenzitetu. U slučaju $w_0 < R$, za $z_0 = 0$ µm cijela upadna zraka ulazi u mikrosferu, ali nema iskorištenja cijele mikrosfere. No to se ipak dogodi za određene pozicije u pred- i nad-fokusiranju, kada divergentni ili konvergentni stožac zrake pokrije cijelu mikrosferu. Naši rezultati pokazali su da u slučaju $w_0 < R$, najjači fotonski nanomlaz postiže se u nad-fokusiranju. Tada konvergentni stožac pokriva mikrosferu, te uz to zbog konvergencije omogućava bolje

fokusiranje svjetlosti i rezultira fotonskim nanomlazom višeg intenziteta, a manjih dimenzija. Takvo objašnjenje ponuđeno je također u radu Huanga i sur. [92]. Na taj način možemo objasniti i zašto manji w_0 stvara intenzivniji fotonski nanomlaz - što je manji w_0, gausijanska zraka ima veći kut konvergencije i divergencije, te će jača konvergencija rezultirati boljim fokusiranjem svjetlosti kroz mikrosferu. To također objašnjava zašto pred-fokusiranje redovito daje fotonski nanomlaz manjeg intenziteta, dalje od ruba i većih dimenzija od nad-fokusiranja, no ipak stvara fotonski nanomlaz za razliku od prijelaznog područja oko $z_0 = 0$ µm (za zrake $w_0 < R$). Pred-fokusiranje stavlja divergentni dio zrake u mikrosferu, što se suprotstavlja konvergentnom utjecaju mikrosfere, te rezultira slabijim fokusiranjem od nad-fokusiranja. No pred-fokusiranje daje veću pokrivenost mikrosfere svjetlošću u odnosu na položaj oko $z_0 = 0$ µm, pa je bolji položaj od $z_0 = 0$ µm. Eksperimentalni primjer pokrivanja mikrosfere svjetlošću pozicioniranjem zrake dalje od mikrosfere pokazali su Das i sur. [130].

Prema tablici 3.1, pri povećanju valne duljine ravnog vala, pozicija linearno pada, a širina linearno raste. Za raspršenje gausijanske zrake jedina ovisnost o valnoj duljini u literaturi napravljena je u radu Mandala i Danthama [96] (slika 3.8(a)), gdje je vidljiv oscilatorni pad intenziteta povećanjem valne duljine. Trend se slaže s našim rezultatima (slika 6.12), no oscilirajuće ponašanje nije vidljivo, nego poneke rezonantne linije. Mandal i Dantham su dobili oscilirajuće ponašanje zbog računanja samo raspršenog polja, što smo pojasnili u pododjeljku 6.1.10 o oscilacijama i rezonancijama.

6.1.9 Značaj primjerâ fotonskog nanomlaza

Pri pregledu literature u pododjeljku 3.2.2, naveli smo velik broj radova s postignutim maksimalnim intenzitetom fotonskog nanomlaza. Objasnili smo razliku između postignutih intenziteta raspršenjem ravnog vala, koji se kreću od 10 do 1200, te raspršenja gausijanske zrake, gdje se postižu intenziteti od 2 do 25. Pošto su intenziteti postignuti raspršenjem gausijanske zrake mjerodavni našim konfiguracijama, te prije svega bliži stvarnoj situaciji, usporedit ćemo ih s našim rezultatima. Fotonski nanomlaz najvišeg intenziteta u našim izračunima predstavili smo u pododjeljku 6.1.5, na slici 6.15(a), čiji intenzitet doseže $I_{max} = 49.392$, što je najviši izračunati intenzitet pri raspršenju gausijanske zrake s obzirom na dosadašnju literaturu. U pregledu literature naveli smo osam publikacija, od kojih je nekoliko značajnih. Huang i sur. [92] postigli su maksimalan intenzitet od oko 14, pri varijaciji položaja upadne zrake z_0, za kombinaciju parametara $n_s = 1.49$, $\lambda = 532$ nm, $w_0 = 2\lambda$ i $R = 2.5$ µm. Varijaciju smo prikazali na slici 3.9(a) pri pregledu literature. Konfiguracija parametara iz našeg režima 02 koja je gotovo identična je $n_s = 1.4606$, $\lambda = 535$ nm, $w_0 = 1.1$ µm i $R = 2.5$ µm, gdje fotonski nanomlaz najvećeg intenziteta dobivamo za $z_0 = 12.5$ µm sa svojstvima $I_{max} = 5.467$, $d = 0.16$ µm, $t = 0.304$ µm

i $l = 0.74$ μm, što se poklapa s primjerom od Huanga i sur. osim u intenzitetu, jer je normiranje različito u detalju[3]. Kada ne bismo normirali na integralnu vrijednost upadne zrake za $w_0 = 0.7$ μm, nego za $w_0 = 1$ μm, dobili bismo intenzitet od 13.5 što odgovara radu Huanga i sur.

Geints i sur. [67] varijacijom parametara izračunali su fotonski nanomlaz intenziteta oko 13.5 (varijacija prikazana u pregledu literature na slici 3.7) za kombinaciju parametara $n_s = 1.5$, $\lambda = 800$ nm, $w_0 = 3$ μm i $R = 2.5$ μm, dok pozicija upadne zrake nije varirana niti specificirana. Sličnu konfiguraciju iz naših rezultata možemo pronaći u režimu 11, za kombinaciju parametara $n_s = 1.4539$, $\lambda = 770$ nm, $w_0 = 3$ μm i $R = 2.5$ μm, čiji je intenzitet za $z_0 = 0$ μm jednak 2.265, što je značajna razlika, koja je uzorkovana najvjerojatnije različitim normiranjem.

Širina fotonskog nanomlaza u literaturi zabilježena je u dvadesetak radova, od toga nekoliko radova bavilo se mehanički preinačenim mikrosferama, dok je ostatak radova temeljen na uobičajenim mikrosferama ili mikrocilindrima (pregled navedene literature napravili smo u pododjeljku 3.2.3). Iz ove druge skupine radova, uobičajene vrijednosti širine koje su postignute su između 0.7λ i 0.4λ. Li i sur. [89] postigli su širinu od 0.325λ koristeći ravni val valne duljine $\lambda = 400$ nm i mikrosferu indeksa loma $n_s = 1.59$ i polumjera 0.5 μm. Ta vrijednost u rangu je naših dobivenih najmanjih širina iz pododjeljka 6.1.5, gdje smo dobili $t = 0.343\lambda$ za valnu duljinu u UV (slika 6.15(b), $t = 0.339\lambda$ u plavom, te $t = 0.321\lambda$ u zelenom. Li i sur. su zbog korištenja ravnog vala dobili vrlo visok intenzitet od oko 40, no on nije usporediv s našim intenzitetima, zbog već spomenutog problema ravnog vala i normalizacije (pododjeljak 3.2.2). Također, njihov fotonski nanomlaz ima izrazito kratku duljinu, usporedivu sa širinom, dok primjerice naš treći primjer u zelenom ima duljinu 2.5 puta veću od širine. Geints i sur. [67] postigli su širinu oko 0.25λ, vidljivo na slici 3.7. No u približno istim konfiguracijama u našim izračunima takve širine nisu dobivene, nego od 0.39λ na više.

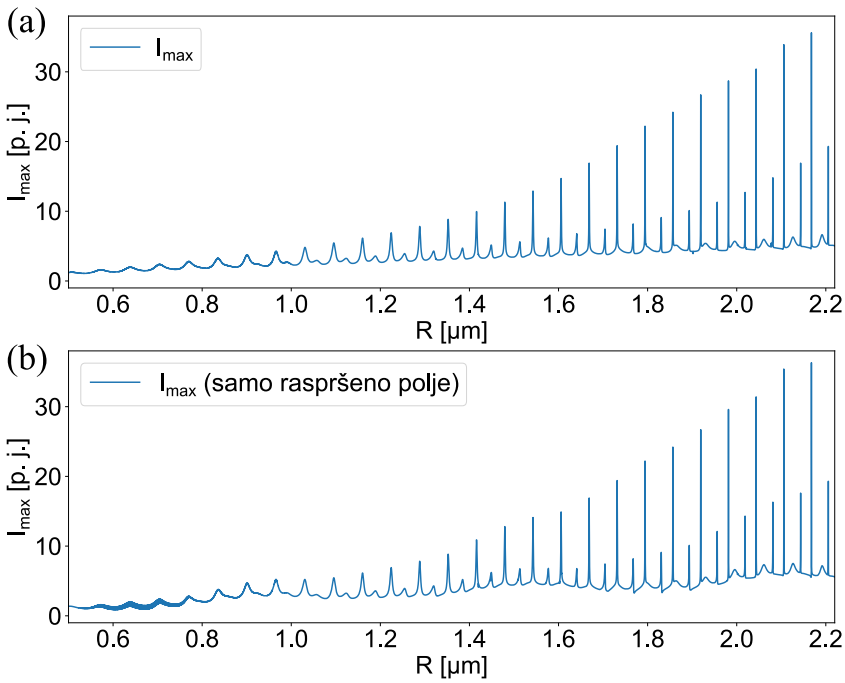
Na mikrosferama i mikrocilindrima koji nisu mehanički preinačeni, postignute duljine fotonskog nanomlaza u literaturi (pododjeljak 3.2.3) ne prelaze 7.5λ, koliko su dobili Huang i sur. [92] (prikazano na slici 3.9), a redovito su ispod 2λ. Primjer od Huanga i sur. približno odgovara našoj konfiguraciji $n_s = 1.4606$, $\lambda = 535$ nm, $w_0 = 1.1$ μm, $R = 2.5$ μm i $z_0 = -2.5$ μm, čija duljina iznosi $l = 2.46$ μm. Razlika je prisutna zbog drugačije definicije duljine, koju su Huang i sur. uzeli kao ona duljina čiji je intenzitet viši od maksimalnog intenziteta upadne zrake pojasa $w_0 = 2\lambda$. Kada mi upotrijebimo takvu definiciju duljine, dobivamo vrijednost 4.05 što se poklapa s njihovim primjerom. Takva definicija uzrokuje višu vrijednost svih duljina, što treba imati na umu kod uspoređivanja s našim vrijednostima. Iako takva definicija može imati svoje

[3] Huang i sur. nisu napisali kako su normirali intenzitet, no prema njihovim grafovima možemo procijeniti da su normirali na integralnu vrijednost upadne zrake za $w_0 = 1$ μm

prednosti, smatramo da je FWHM, koji mi koristimo, ipak standardnija i bolja definicija. Naše najveće dobivene duljine (definirane kao FWHM), uvelike nadmašuju navedene vrijednosti iz literature. Primjerice fotonski nanomlaz sa slike 6.15(c) pozicije $d = 182.1\lambda$ i duljine $l = 40.38\lambda$, čija radna duljina doseže čak 214λ. Naš primjer usporediv je s radovima iz literature koji su ultra-dugački fotonski nanomlaz postigli raspršenjem ravnog vala na kompliciranijim mikrolećama - dvoslojnoj mikrosferi [76, 82] i mikrotoroidu [73], čije pozicije iznose 2.6λ, 14.25λ i 13λ, te čije duljine (preračunate u FWHM) iznose 5.5λ, 25λ i 50λ, a radne duljine 7λ, 32λ i 61λ. Navedeni primjeri iz literature vidljivi su u desnom stupcu slike 3.5. Vidimo da naš primjer ima daleko najdalju poziciju, te duljinu malo manju od najduljeg fotonskog nanomlaza u literaturi. Također, naš fotonski nanomlaz ima daleko najveću radnu duljinu od dosadašnje literature. Dodatna prednost našeg pristupa je što je dobiven fotonski nanomlaz izuzetnih svojstava koristeći jednostavnu mikrosferu bez ikakvih preinaka, upotrebljavajući samo gausijansku zraku u pred-fokusiranju, dok su se u literaturi koristile preinačene mikrosfere i kompliciranije mikroleće. Usporedbu intenziteta našeg primjera i tri primjera iz literature nije moguće izravno napraviti, jer su u literaturi koristili ravni val, za koji se općenito dobivaju puno veći intenziteti, koji nemaju čvrstog fizikalnog uporišta (problem objašnjen u pododjeljku 3.2.2). Nedostatak našeg primjera je taj što se koristi upadna zraka u UV području. No, primjenom zrake u vidljivom (plavom) području dobili smo fotonski nanomlaz sa svojstvima $d = 15.35\lambda$ i $l = 7.47\lambda$, što je također dugačak fotonski nanomlaz vrlo daleke pozicije.

6.1.10 Oscilacije intenziteta i rezonancije

Kao što smo mogli vidjeti na slici 6.6 pri proučavanju ovisnosti o R, pojavila se oscilacija intenziteta za mikrosfere malog polumjera, za $R < 1.2$ μm. Pokazat ćemo da se radi o modovima šapćuće galerije (WGM). Jasniji prikaz pojave možemo vidjeti na slici 6.16(a), gdje se rezonantni vrhovi mogu uočiti i za mikrosfere većeg polumjera. Ovdje smo koristili fiksne parametre $\lambda = 535$ nm, $w_0 = 0.7$ μm i $z_0 = 12.5$ μm. Zbog toga što smo fiksirali poziciju upadne zrake, intenzitet raste porastom R, jer takva pozicija više pogoduje većim mikrosferama. Za mikrosfere polumjera ispod 9 μm postoji samo jedan široki tip moda. Zatim do polumjera od 1.8 μm, dva su tipa alternirajućih modova vidljiva, koji postaju sve uži. Za $R > 1.8$ μm, pojavljuje se i treći tip moda. Iz grafa možemo očitati periode modova: za prvi mod on iznosi 62.5 nm, za drugi 62.7 nm, a za treći 65 nm. Možemo izračunati slobodni spektralni raspon (FSR - *free spectral range*) $\Delta\lambda$ WGM modova pomoću računalnog programa temeljenog na



Slika 6.16: Ovisnost svojstva I_{max} o polumjeru R za fiksne parametre $\lambda = 535$ nm, $w_0 = 0.7$ μm i $z_0 = 12.5$ μm. Vidljivi su rezonantni vrhovi. (a) Vidljiva su tri tipa WGM modova: TE, TM i mod višeg reda. (b) Crtanjem samo raspršenog električnog polja vidljiva je i oscilacija zbog interferencije Lorenz-Miejevog raspršenja.

Lorenz-Miejevoj teoriji [141]. Nakon toga računamo period u radijusu ΔR pomoću izraza

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta R}{R}. \tag{6.1}$$

Za $R = 2$ μm i područje valne duljine oko $\lambda = 535$ nm, TE mod FSR-a iznosi 16.44nm, a TM mod iznosi 16.94nm. Ako uvrstimo te vrijednosti u jednadžbu 6.1, dobivamo periode $\Delta R_{TM} = 61.5$ nm i $\Delta R_{TE} = 63.3$ nm, što se slaže s očitanim periodima sa slike 6.16(a). Dakle, prvi tip moda na slici 6.16(a) je TE mod, a drugi je TM mod. Treći tip koji se pojavljuje za veće mikrosfere je mod višeg reda.

Ako nacrtamo samo raspršenu komponentu električnog polja, pojavljuje se dodatna oscilacija duljeg perioda koji iznosi 580 nm, koja je prikazana na slici 6.16(b). Uzrok ovom tipu oscilacija je interferencija Lorenz-Miejevog raspršenja. Standardni parametar veličine u Lorenz-Miejevom raspršenju je

$$x = \frac{2\pi R}{\lambda}. \tag{6.2}$$

Periodičnost parametra veličine Δx dana je izrazom [142]

$$\Delta x = \frac{\pi}{n_s - 1}, \tag{6.3}$$

što u kombinaciji s izrazom 6.2 daje

$$\Delta x = x_1 - x_2 = \frac{2\pi R_1}{\lambda} - \frac{2\pi R_2}{\lambda}. \tag{6.4}$$

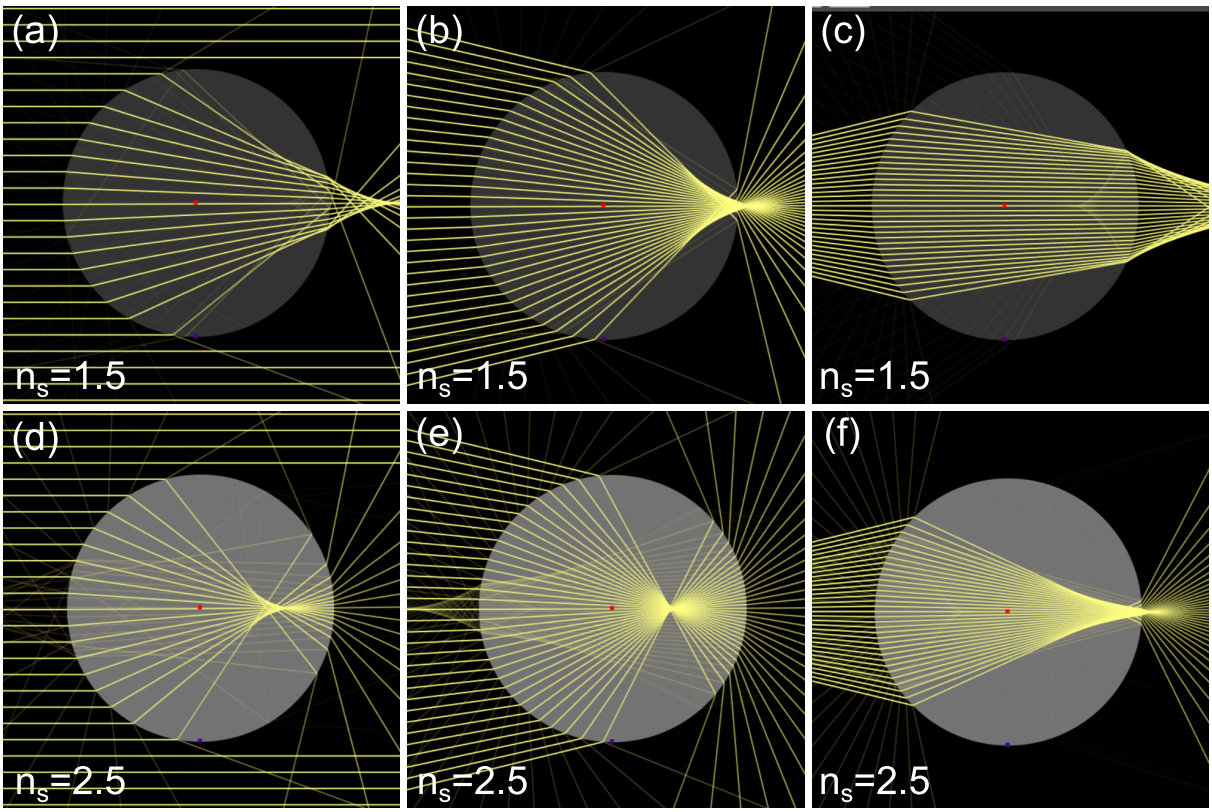
Izjednačavajući jednadžbe 6.3 i 6.4 dobivamo

$$R_1 - R_2 = \Delta R = \frac{\lambda}{2\left(n_s - 1\right)}. \tag{6.5}$$

Sada možemo uvrstiti naše parametre λ i n_s sa slike 6.16 u jednadžbu 6.5 što nam daje $\Delta R =$ 581 nm. Dobili smo podudaranje s vrijednosti ΔR očitanom sa slike 6.16(b), što potvrđuje da se radi o interferenciji Lorenz-Miejevog raspršenja. Oba tipa oscilacija, WGM modovi i interferencija Lorenz-Miejevog raspršenja pokazali su Mandal i Dantham [96] (slika 3.8(a)) u spektralnom prostoru (kada je varirana valna duljina). Na slici 6.16 vidjeli smo da se duge oscilacije ne vide pri prikazu cjelokupnog polja, nego kad se crta samo raspršeno polje. Zato se duge oscilacije ne vide na našim ovisnostima o λ (slike 6.12, 6.13 i 6.14), a vidljive su u radu Mandala i Danthama koji su računali samo raspršeno polje za polje izvan mikrosfere.

6.2 Fotonski nanomlaz u mikrosferama visokog indeksa loma

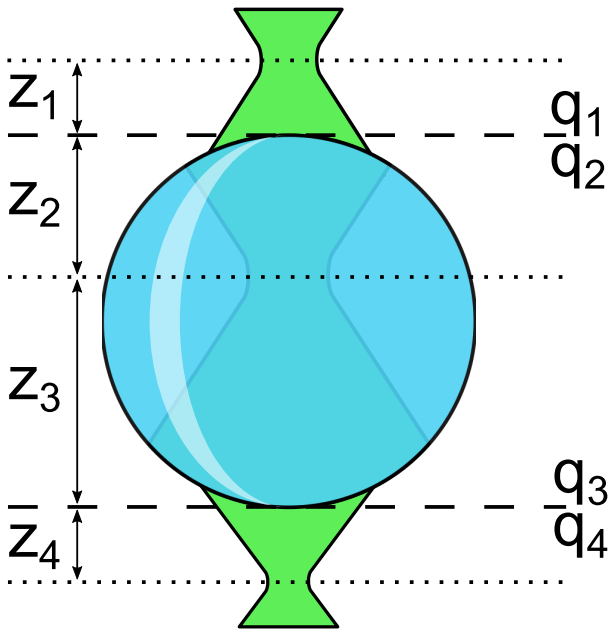
U prethodnom odjeljku sistematično smo proučili fotonski nanomlaz nastao obasjavanjem mikrosfera indeksa loma tipičnog za dielektrične materijale, koji ne prelazi 2. Međutim, proširenjem istraživanja na visoki indeks loma (preko 2) dobili smo nova saznanja o dosad neistraženom području fotonskog nanomlaza. Kao što smo opisali u pododjeljku 3.2.1, dosadašnja literatura identificirala je gornju granicu indeksa loma kao 2. U ovom odjeljku pokazujemo kako ta granica nije točna, polazeći od razmatranja unutar geometrijske optike, preko matrične analize prijenosa zraka te u konačnici generiranjem fotonskog nanomlaza izvan mikrosfere visokog indeksa loma GLMT izračunima. Ovo istraživanje i otkriće novih saznanja objavljeno je u našoj znanstvenoj publikaciji [4].



Slika 6.17: Refrakcija svjetlosnih zraka kroz kugličnu leću prikazana modeliranjem unutar geometrijske optike. U gornjem redu leća ima indeks loma $n_s = 1.5$, a upadna svjetlost su (a) paralelne zrake, (b) konvergentne zrake i (c) divergentne zrake. U donjem redu leća ima indeks loma $n_s = 2.5$, a upadna svjetlost su (d) paralelne zrake, (e) konvergentne zrake i (f) divergentne zrake. Fokus svjetlosti kod visokog indeksa loma je izvan leće za divergentne upadne zrake. Prikazi su simulirani programom otvorenog koda s web stranice https://ricktu288.github.io/ray-optics/.

6.2.1 Visoki indeks loma i geometrijska optika

Na slici 6.17 nalaze se simulirani prikazi refrakcije svjetlosnih zraka kroz kugličnu leću unutar geometrijske optike. U gornjem redu vidimo refrakciju paralelnih upadnih svjetlosnih zraka, zatim konvergentnih zraka, te divergentnih zraka, na kugli indeksa loma $n_s = 1.5$. Pozicija fokusa nakon refrakcije je u sva tri slučaja izvan kugle, najbliže rubu je u slučaju konvergentnih zraka, a najdalje u slučaju divergentnih zraka. U donjem redu imamo kugličnu leću indeksa loma $n_s = 2.5$ te ponovo sva tri tipa svjetlosnih zraka. Sada je fokus nakon refrakcije unutar kugle u slučaju paralelnih i konvergentnih svjetlosnih zraka. Za upadne paralelne zrake vidimo pravilo često spominjano u literaturi, da je fokus kuglične leće u slučaju $n_s < 2$ izvan kugle, a za $n_s > 2$ unutar kugle (jednadžba 2.21 iz odjeljka 2.2, te pododjeljak 3.2.1), što je argument da je gornja granica fotonskog nanomlaza $n_s = 2$. No u slučaju divergentnih upadnih zraka, na slici



Slika 6.18: Shema transformacije upadne gausijanske zrake kroz kugličnu leću. Smjer propagacije je prema dolje. Kompleksni parametar q_i označen je prije i poslije svake transformacije (označena crtkanom linijom), gdje je $i = 1,2,3,4$ pojedina pozicija. Udaljenost od položaja q_i do odgovarajućeg pojasa zrake (označenog točkastom linijom) dana je parametrom z_i, gdje je $i = 1,2,3,4$ pojedina udaljenost. Vrijednost parametra z_i pozitivna je ako je q_i iza pojasa, a negativna ako je q_i ispred pojasa.

6.17(f), vidimo da se fokus svjetlosti nakon refrakcije nalazi izvan kugle, iako se radi o indeksu loma višem od 2.

Problem radova iz literature je razmatranje samo jednog posebnog slučaja upadne svjetlosti - ravnog vala, čije raspršenje na mikrosferi zaista slijedi jednadžbu 2.21, jer je ravni val analogan paralelnim svjetlosnim zrakama, a mikrosfera analogna makroskopskoj kugličnoj leći. Raspršenjem ravnog vala zaista se dobiva fotonski nanomlaz unutar mikrosfere za $n_s > 2$. No pogledajmo vrijedi li to i za fokusiranu upadnu zraku.

6.2.2 Visoki indeks loma i RTMA

Na primjeru geometrijske optike vidimo da divergentnom upadnom zrakom dobivamo fokus izvan kugle. Stoga pogledajmo analognu upadnu svjetlost na mikro-razini - divergentni stožac gausijanske zrake.

Refrakciju gausijanske zrake na kugličnoj leći možemo elegantno proučiti matričnom analizom prijenosa zraka (RTMA) koju smo upoznali u odjeljku 2.4. Za to smo napravili model, gdje smo prvo izračunali matricu refrakcije kroz kugličnu leću. Refrakcija kroz kuglu sastoji

se od tri transformacije upadne gausijanske zrake, što je shematski prikazano na slici 6.18. Gausijansku zraku opisali smo kompleksnim parametrom q kojeg smo uveli u pododjeljku 2.4.2, a kuglu kao sustav kroz koji tranformiramo zraku smo opisali ABCD matricom čiji smo općeniti oblik i upotrebu predstavili u pododjeljku 2.4.1. Prva element matrice transformacije je refrakcija na zakrivljenoj površini, odnosno ulazak iz zraka u kuglu polumjera R i indeksa loma n_s, koji možemo opisati matricom

$$M_{12} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{R}\left(\frac{1}{n_s} - 1\right) & \frac{1}{n_s} \end{pmatrix}. \tag{6.6}$$

Drugi element označava translaciju unutar kugle koji možemo opisati matricom

$$M_{23} = \begin{pmatrix} 1 & 2R \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{6.7}$$

Treći element je ponovo refrakcija kroz zakrivljenu površinu, no ovog puta izlazak iz kugle, koji ima matricu

$$M_{34} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{-R}(n_s - 1) & n_s \end{pmatrix}. \tag{6.8}$$

Sva tri elementa objedinjuju se u ukupnu matricu množenjem pojedinih matrica po pravilu danom jednadžbom 2.40:

$$M_{14} = M_{34} \cdot M_{23} \cdot M_{12}, \tag{6.9}$$

gdje se nakon malo algebre dobiva:

$$M_{14} = \begin{pmatrix} \frac{2}{n_s} - 1 & \frac{2R}{n_s} \\ \frac{2}{R}\left(\frac{1}{n_s} - 1\right) & \frac{2}{n_s} - 1 \end{pmatrix}. \tag{6.10}$$

Nakon računanja ukupne matrice transformacije kuglične leće, upotrebljavamo Kogelnikov ABCD zakon [45] (jednadžba 2.52) za transformaciju gausijanske zrake iz q_1 u q_4:

$$q_4 = \frac{Aq_1 + B}{Cq_1 + D}, \tag{6.11}$$

gdje su A, B, C i D matrični elementi ukupne matrice transformacije M_{14}. Koristeći izraz 2.49 za q rješavamo jednadžbu 6.11 te razdvajajući realni i imaginarni dio i nakon određene količine

algebre dolazimo do jednadžbi

$$\mathrm{Re}: z_4 = \frac{ACz_1^2 + \left(A^2 + BC\right) z_1 + ACz_{R1}^2 + AB}{\left(Cz_1 + A\right)^2 + C^2 z_{R1}^2}, \tag{6.12}$$

$$\mathrm{Im}: z_{R4} = \frac{\left(A^2 - BC\right) z_{R1}}{\left(Cz_1 + A\right)^2 + C^2 z_{R1}^2}. \tag{6.13}$$

U izrazima 6.12 i 6.13, z_1 je pozicija pojasa upadne gausijanske zrake, a z_{R1} njezina Rayleighova duljina, dok je z_4 je pozicija pojasa izlazne gausijanske zrake, a z_{R4} njezina Rayleighova duljina. Kako bismo provjerili dobivene izraze 6.12 i 6.13, uvrstimo indeks loma $n_s = 1$, koji daje očekivane vrijednosti:

$$z_4\left(n_s = 1\right) = z_1 + 2R, \tag{6.14}$$

$$z_{R4}\left(n_s = 1\right) = z_{R1}. \tag{6.15}$$

Dakle kada nema kugle, upadna zraka napreduje za kuglin promjer, a Rayleighova duljina zrake ostaje ista.

Formula 6.12 nam govori kako ovisi pozicija pojasa izlazne zrake z_4 o poziciji pojasa upadne zrake z_1, stoga je vrlo važna. Tipični graf funkcije $z_4\left(z_1\right)$ prikazan je na slici 6.19. Funkcija $z_4\left(z_1\right)$ racionalna je funkcija koja posjeduje jedan globalni maksimum i jedan globalni minimum, koji su označeni plavim točkama. Funkcija također posjeduje horizontalnu asimptotu (označenu crtkanom linijom) kojoj se za $-\infty$ približava odozgo, a za $+\infty$ približava odozdo. Izraz za asimptotu možemo izračunati limesom funkcije u $\pm\infty$:

$$\lim_{z_1 \to \pm\infty} \frac{ACz_1^2 + \left(A^2 + BC\right) z_1 + ACz_{R1}^2 + AB}{\left(Cz_1 + A\right)^2 + C^2 z_{R1}^2} = \frac{R}{2}\frac{2 - n_s}{1 - n_s}. \tag{6.16}$$

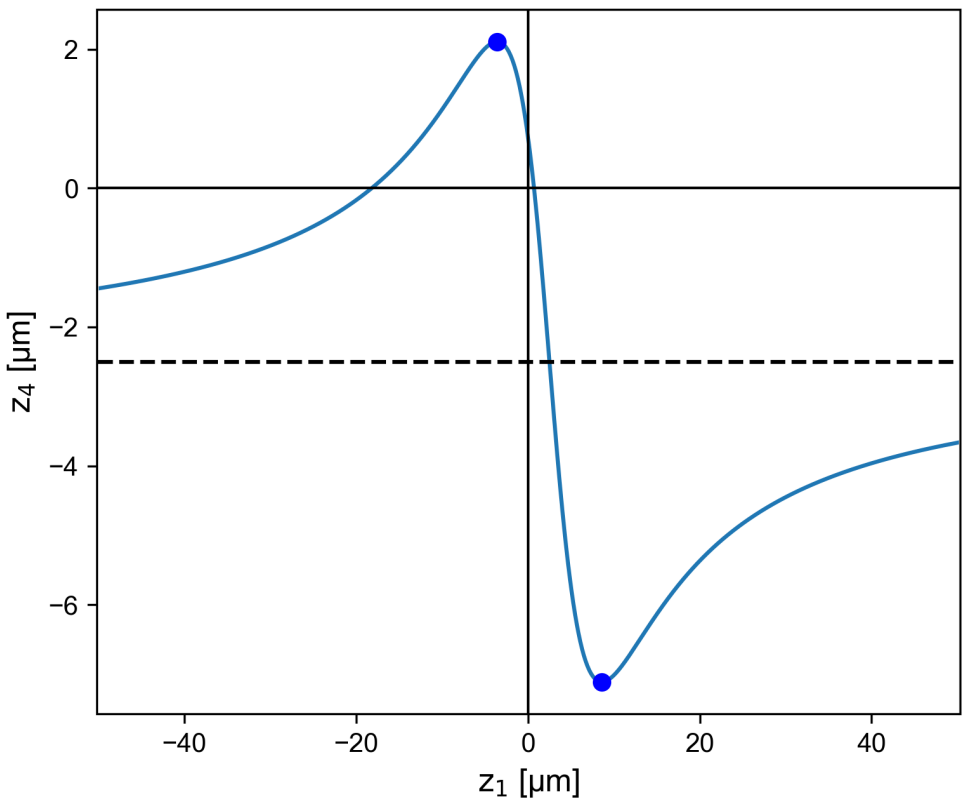
Situacija koja nas najviše zanima je pozicija pojasa izlazne zrake z_4 izvan kugle, što je prema slici 6.18 situacija kada je z_4 negativan. Iz izraza za funkciju $z_4\left(z_1\right)$ vidimo da predznak od z_4 ovisi o parametrima upadne gausijanske zrake, te o parametrima kugle.

Kako bismo pronašli uvjete u kojima je z_4 negativan, izračunajmo minimum funkcije $z_4\left(z_1\right)$. Za to izjednačavamo prvu derivaciju funkcije s nulom

$$\frac{dz_4}{dz_1} = 0, \tag{6.17}$$

što nakon određene količine algebre daje kvadratnu jednadžbu za z_1

$$\left(A^2C^2 - BC^3\right) z_1^2 + 2\left(A^3C - ABC^2\right) z_1 - A^2C^2 z_{R1}^2 + BC^3 z_{R1}^2 + A^4 - A^2BC = 0, \tag{6.18}$$



Slika 6.19: Graf tipične funkcije $z_4(z_1)$. Funkcija ima globalni minimum i maksimum, koji su označeni plavim točkama, te horizontalnu asimptotu označenu crtkanom linijom.

čija su dva rješenja

$$z_1^{(1,2)} = \frac{-2A^3C + 2ABC^2 \pm \sqrt{4\left(A^3C - ABC^2\right)^2 - 4\left(A^2C^2 - BC^3\right)\left(-A^2C^2z_{R1}^2 + BC^3z_{R1}^2 + A^4 - A^2BC\right)}}{2\left(A^2C^2 - BC^3\right)}, \tag{6.19}$$

koja se mogu urediti u oblik

$$z_1^{(1,2)} = -\frac{A}{C} \pm z_{R1}. \tag{6.20}$$

Izvrijednjavanjem matričnih elemenata A i C ukupne matrice transformacije (jednadžba 6.10) u jednadžbi 6.20 i dobiva se

$$z_1^{(1,2)} = -\frac{R}{2}\frac{2-n_s}{1-n_s} \pm z_{R1}. \tag{6.21}$$

Rješenja $z_1^{(1,2)}$ su x koordinate globalnih ekstrema funkcije $z_4(z_1)$, koja možemo u obliku iz jednadžbe 6.20 uvrstiti u funkciju $z_4(z_1)$ (jednadžba 6.12) i dobiti

$$z_4\left(z_1^{(1,2)}\right) = \frac{A}{C} \mp \frac{A^2 - BC}{2C^2}\frac{1}{z_{R1}}. \tag{6.22}$$

Izvrijednjavanjem matričnih elemenata A, B i C ukupne matrice transformacije dobiva se

$$z_4\left(z_1^{(1,2)}\right) = \frac{R}{2}\frac{2-n_s}{1-n_s} \mp \frac{R^2}{8}\frac{n_s^2}{(1-n_s)^2}\frac{1}{z_{R1}}, \tag{6.23}$$

što su y koordinate globalnih ekstrema funkcije $z_4(z_1)$. Iz jednadžbe 6.23 može se očitati vrijednost minimuma funkcije $z_4(z_1)$:

$$z_{4MIN} = \frac{R}{2}\frac{2-n_s}{1-n_s} - \frac{R^2}{8}\frac{n_s^2}{(1-n_s)^2}\frac{1}{z_{R1}}. \tag{6.24}$$

Funkcija $z_4(z_1)$ određena je parametrima n_s, z_{R1} i R. Ako postoji barem jedna vrijednost funkcije $z_4(z_1)$ koja je ≤ 0, tada postoji z_1, odnosno pozicija pojasa upadne zrake, za koju je pozicija pojasa izlazne zrake izvan (ili na rubu) kuglične leće, za tu kombinaciju parametara n_s, z_{R1} i R. Uvjet za barem jednu vrijednost funkcije $z_4(z_1)$ koja je ≤ 0, bit će ispunjen ako je minimum funkcije ≤ 0. Zbog toga izvodimo formulu za minimum funkcije (formula 6.24), te možemo postaviti:

$$z_{4MIN} = \frac{R}{2}\frac{2-n_s}{1-n_s} - \frac{R^2}{8}\frac{n_s^2}{(1-n_s)^2}\frac{1}{z_{R1}} \leq 0. \tag{6.25}$$

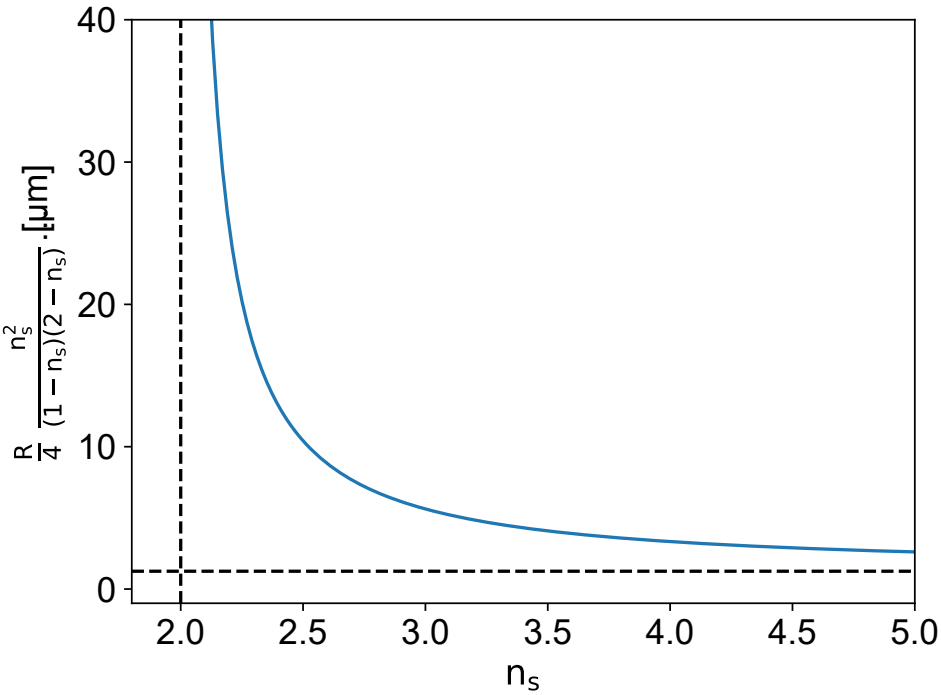
Rješavanjem nejednadžbe 6.25 i uz uvjete na parametre $n_s > 0$, $z_{R1} > 0$ i $R > 0$ dolazimo do tri skupa rješenja s različitim rasponima indeksa loma n_s:

$$R > 0, \quad 0 < n_s < 1, \quad 0 < z_{R1} \leq \frac{R}{4}\frac{n_s^2}{(1-n_s)(2-n_s)}, \tag{6.26}$$

$$R > 0, \quad 1 < n_s \leq 1, \quad z_{R1} > 0, \tag{6.27}$$

$$R > 0, \quad n_s > 2, \quad 0 < z_{R1} \leq \frac{R}{4}\frac{n_s^2}{(1-n_s)(2-n_s)}. \tag{6.28}$$

U prvom skupu rješenja (6.26) indeks loma je unutar raspona $0 < n_s < 1$, koji nije u sklopu istraživanja ovog rada. U drugom skupu rješenja (6.27) indeks loma je unutar raspona $1 < n_s \leq 2$ koji je uobičajen raspon za dielektrične materijale, gdje vidimo da ne postoji gornja granica za parametar z_{R1}. To znači da će u danom rasponu $1 < n_s \leq 2$ uvijek biti moguće pronaći barem jedan z_1 za koji će vrijednost funkcije $z_4(z_1)$ biti ≤ 0, odnosno da postoji barem jedna pozicija pojasa upadne gausijanske zrake za koju će pojas izlazne gausijanske zrake biti izvan ili na rubu kugle. Raspon indeksa loma zbog kojeg smo napravili ovu analizu jer u trećem skupu (6.28), kada je $n_s > 2$. Za taj raspon indeksa loma pokazali smo u prethodnom pododjeljku fokusiranje upadnih paralelnih i konvergentnih zraka (no ne i divergentnih) unutar kugle, razmatranjem unutar geometrijske optike. Ovdje vidimo da treći skup rješenja (6.28) ima raspon $0 < z_{R1} \leq$

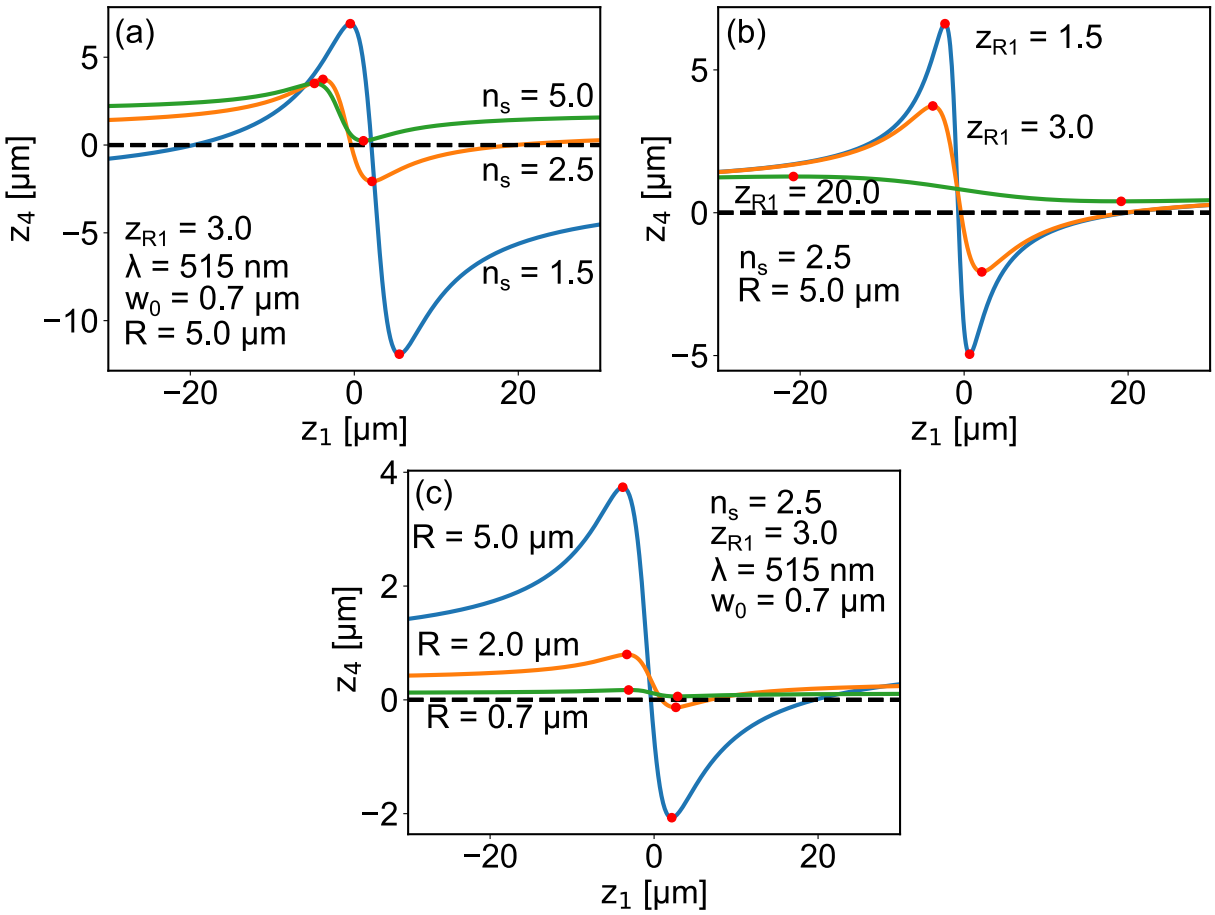


Slika 6.20: Graf gornje granice za Rayleighovu duljinu upadne zrake z_{R1} u ovisnosti o indeksu loma n_s. Za z_{R1} ispod gornje granice (i iznad 0), postojat će barem jedna pozicija pojasa upadne zrake z_1 za koju će pozicija pojasa izlazne zrake z_4 biti izvan ili na rubu kuglične leće. U ovom primjeru $R = 5$ μm. Graf ima vertikalnu asimptotu u $n_s = 2$ i horizontalnu asimptotu u $R/4$.

$\frac{R}{4}\frac{n_s^2}{(1-n_s)(2-n_s)}$ za parametar z_{R1}. To znači da će za navedeni raspon minimum funkcije $z_4(z_1)$ biti ≤ 0, što znači da će za barem jedan z_1 funkcija $z_4(z_1)$ biti ≤ 0, što povlači da će postojati barem jedna pozicija pojasa upadne gausijanske zrake z_1 za koju će pojas izlazne gausijanske zrake z_4 biti izvan ili na rubu kugle. U slučaju parametra z_{R1} izvan navedenog raspona, minimum će biti pozitivan, što znači da će funkcija $z_4(z_1)$ biti pozitivna, odnosno pozicija pojasa izlazne zrake z_4 će biti unutar kugle, za svaki z_1.

Dakle za visoki indeks loma $n_s > 2$, da bismo imali barem jednu poziciju pojasa upadne gausijanske zrake z_1 za koju će pozicija pojasa izlazne gausijanske zrake z_4 biti izvan ili na rubu kuglične leće, polumjer mikrosfere može biti bilo koje vrijednosti, dok Rayleighova duljina upadne zrake z_{R1} mora biti unutar raspona $0 < z_{R1} \leq \frac{R}{4}\frac{n_s^2}{(1-n_s)(2-n_s)}$, odnosno mora biti zadovoljen treći skup rješenja (6.28). To je formula za pozicioniranje pojasa izlazne zrake izvan ili na rub kugle.

Na slici 6.20 prikazan je graf gornje granice za Rayleighovu duljinu upadne zrake z_{R1} (iz trećeg skupa rješenja 6.28) u ovisnosti o indeksu loma n_s, za primjer $R = 5$ μm. Ovdje slikovito možemo vidjeti da dok je z_{R1} ispod plave linije (i iznad 0), moći će se pronaći z_1 za koji će



Slika 6.21: Ponašanje funkcije $z_4(z_1)$ pri različitim kombinacijama parametara na mikroskopskoj skali. (a) Povećanjem n_s apsolutna vrijednost ekstrema pada, i funkcija se pomiče gore. (b) Povećanjem z_{R1} funkcija se "rasteže". (c) Povećanjem R, apsolutna vrijednost ekstrema se povećava.

pozicija pojasa izlazne zrake z_4 biti izvan ili na rubu kuglične leće. Što je manji n_s, dozvoljeni raspon za z_{R1} bit će veći, a u limesu približavanja $n_s \to 2$, gornja granica za z_{R1} ide u beskonačnost, i prelazimo na drugi skup rješenja (6.27). To vidimo i po tome što graf ima vertikalnu asimptotu u $n_s = 2$, označnom crtkanom linijom. Također, graf ima i horizontalnu asimptotu u $R/4$ (označnom crtkanom linijom), što znači da koliko god velik n_s bio, uvijek će postojati neki $z_{R1} < R/4$, za koji će se moći naći z_1, da vrijedi $z_4 \leq 0$, odnosno da pozicija pojasa izlazne zrake bude izvan ili na rubu kugle.

Da bismo mogli proučiti ponašanje funkcije $z_4(z_1)$ za konkretne kombinacije parametara, napišimo je u pogodnom obliku tako da napišemo koeficijente ukupne matrice transformacije

A, B i C u jednadžbi 6.12 preko parametara:

$$z_4 = \frac{\frac{2}{R}\left(\frac{1}{n_s}-1\right)\left(\frac{2}{n_s}-1\right)z_1^2 + \left[\left(\frac{2}{n_s}-1\right)^2 + \frac{4}{n_s}\left(\frac{1}{n_s}-1\right)\right]z_1 + \frac{2}{R}\left(\frac{1}{n_s}-1\right)\left(\frac{2}{n_s}-1\right)z_{R1}^2 + \frac{2R}{n_s}\left(\frac{2}{n_s}-1\right)}{\left[\frac{2}{R}\left(\frac{1}{n_s}-1\right)z_1 + \frac{2}{n_s}-1\right]^2 + \left[\frac{2}{R}\left(\frac{1}{n_s}-1\right)\right]^2 z_{R1}^2}. \tag{6.29}$$

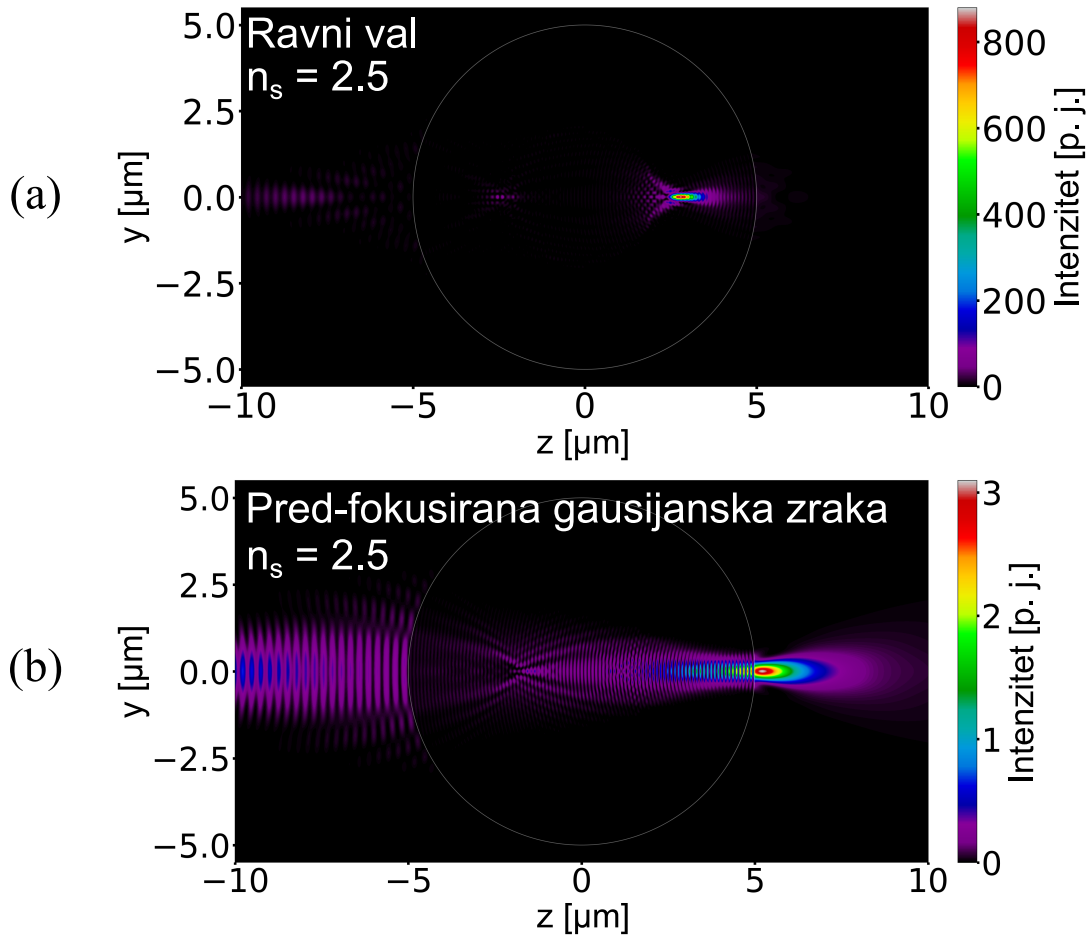
Transformaciju gausijanske zrake kroz mikrosferu računali smo Python skriptom koju smo napisali posebno za tu namjenu. Na slici 6.21 prikazani su grafovi funkcije $z_4(z_1)$ pri različitim kombinacijama parametara n_s, λ, w_0 i R , s tim da se parametri λ i w_0 preko izraza $z_R = \pi w_0^2/\lambda$ (pododjeljak 2.3.2) reduciraju u parametar z_{R1}. Treba obratiti pažnju da za razliku od GLMT izračuna, ovdje u RTMA smanjenjem z_1 pojas upadne zrake pomiče se duž osi propagacije u pozitivnom z smjeru (vidjeti i sliku 6.18 za vizualizaciju). Također, odabrali smo kombinacije parametara na mikroskopskoj skali, kako bismo proučili situaciju u uvjetima u kojima nastaje fotonski nanomlaz, iako RTMA ne može simulirati fotonski nanomlaz. Utjecaj promjene parametra n_s vidimo na slici 6.21(a). Za $n_s = 1.5$, velik dio funkcije je negativan, a povećanjem n_s, negativni dio se smanjuje. Za $n_s = 5$ funkcija je postala pozitivna na cijelom intervalu domene, jer smo izašli iz uvjeta danih skupom rješenja 6.28. No, za $n_s = 2.5$, 6.28 uvjeti su zadovoljeni, te postoji raspon z_1 za koji je $z_4 \leq 0$ i moći će se dobiti izlazna gausijanska zraka izvan mikrosfere, iako se radi o visokom indeksu loma $n_s > 2$. To je drugačije ponašanje od slučaja kada je upadna svjetlost ravni val.

Nadalje, na slici 6.21(b) vidimo da parametar z_{R1} regulira "rastegnutost" funkcije. Povećanjem z_{R1}, funkcija se "rasteže" oko $z_1 = 0$ µm - globalni ekstremi se pomiču dalje od $z_1 = 0$ µm, i pada im apsolutna vrijednost. Odnosno, povećanjem z_{R1} smanjuje se udio funkcije koji je ≤ 0, što je očekivano s obzirom na uvjete 6.28. Na slici 6.21(c) vidimo da povećanjem polumjera mikrosfere R globalnim ekstremima raste apsolutna vrijednost, no položaj po z_1-osi im ostaje približno isti. Veći R čini negativnim veći udio funkcije $z_4(z_1)$, što se poklapa s uvjetima 6.28.

6.2.3 Visoki indeks loma i GLMT

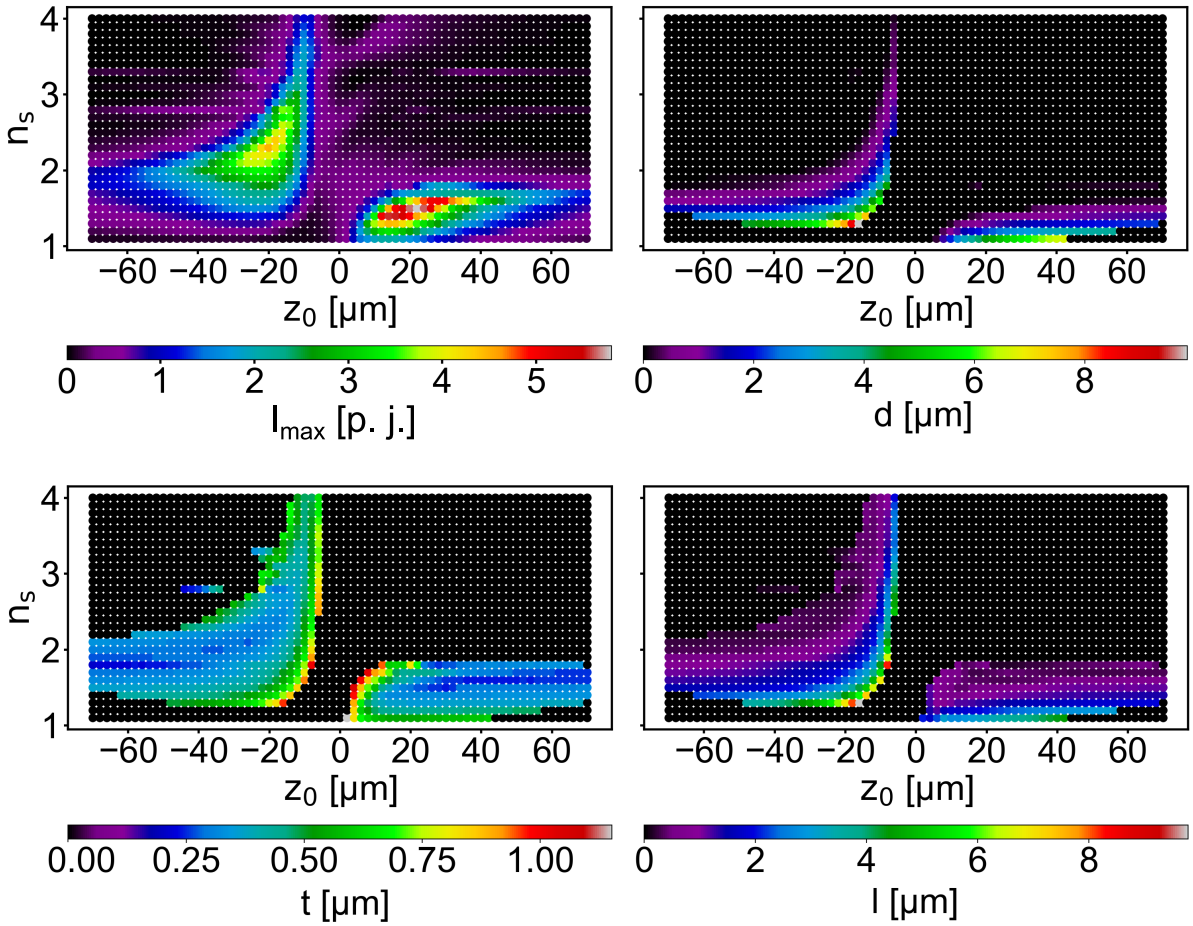
Analizom pomoću RTMA pokazali smo da je moguće dobiti izlaznu gausijansku zraku čija je pozicija pojasa na rubu ili izvan mikrosfere indeksa loma $n_s > 2$. Uvjeti su dani nejednakostima 6.28. No RTMA ne može simulirati fotonski nanomlaz. Stoga smo uz pomoć prethodnih saznanja iz geometrijske optike i iz RTMA, radili GLMT izračune na mikrosferama visokog indeksa loma. GLMT izračune (teorija dana u odjeljku 2.6) radili smo istim metodama i programima (detalji dani u odjeljku 5.6) kao u odjeljku 6.1.

Na slici 6.22 prikazano je raspršenje svjetlosti valne duljine $\lambda = 515$ nm na mikrosferi



Slika 6.22: Prikaz intenziteta električnog polja u $y-z$ ravnini pri raspršenju svjetlosti ($\lambda = 515$ nm) na mikrosferi visokog indeksa loma $n_s = 2.5$ i polumjera $R = 5$ μm. Smjer propagacije je u pozitivnom smjeru z-osi. (a) Upadna svjetlost je ravni val. Nastali fotonski nanomlaz duboko je unutar mikrosfere. (b) Upadna svjetlost je gausijanska zraka čiji je polumjer pojasa $w_0 = 0.7$ μm, a pozicija pojasa $z_0 = -13$ μm (pred-fokusiranje). Nastali fotonski nanomlaz nalazi se izvan mikrosfere.

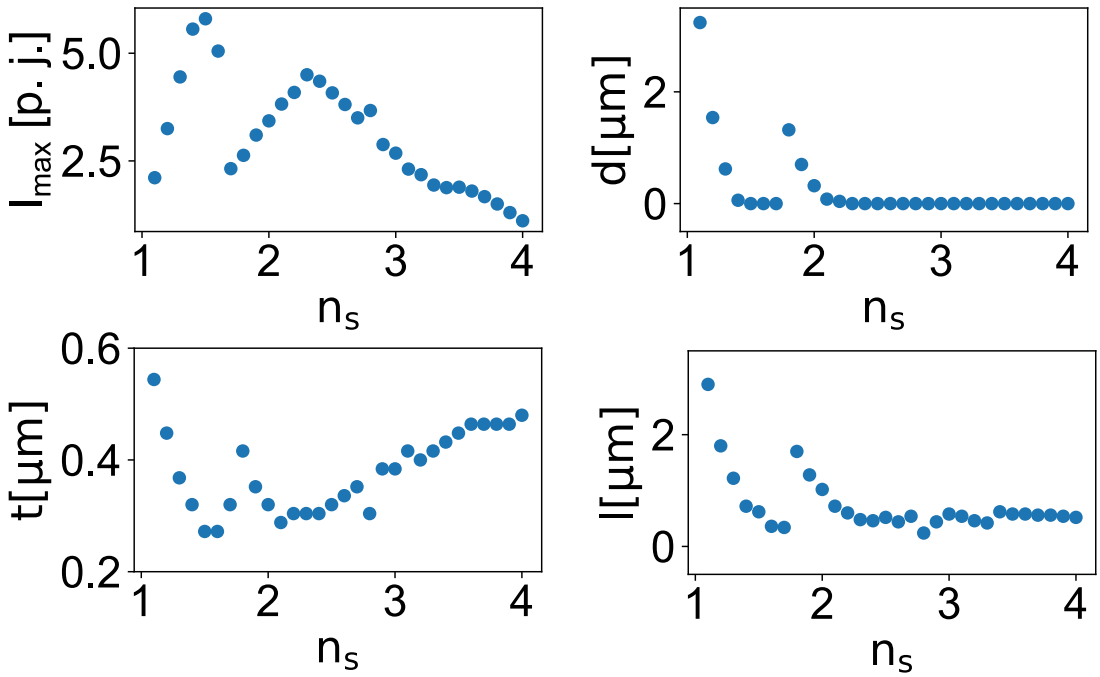
visokog indeksa loma $n_s = 2.5$ i polumjera $R = 5$ μm, za dva tipa upadne svjetlosti. Smjer propagacije je u pozitivnom smjeru z-osi. Parametre smo odabrali po informacijama dobivenim RTMA analizom, sa slike 6.21, gdje vidimo da je funkcija $z_4(z_1)$ negativna u pred-fokusiranju u rasponu od približno $z_1 = 20$ μm do $z_1 = 0$ μm. U GLMT, to bi odgovaralo upadnoj zraci u pred-fokusiranju za $z_0 = -25$ μm do $z_0 = -5$ μm. Na slici 6.22(a) vidimo slučaj kada je upadna svjetlost ravni val. Nastali fotonski nanomlaz očekivano se nalazi duboko unutar mikrosfere, na poziciji 3 μm udaljenoj od središta mikrosfere. No, na slici 6.22(b), upadna svjetlost je pred-fokusirana gausijanska zraka polumjera pojasa $w_0 = 0.7$ μm, čija je pozicija pojasa $z_0 = -13$ μm. U ovom slučaju nastali fotonski nanomlaz nalazi se izvan mikrosfere, na poziciji 0.2 μm dalje od ruba mikrosfere. Intenzitet mu je $I_{max} = 3.1$, širina $t = 0.36$ μm, a duljina



Slika 6.23: Prikaz u parametarskom prostoru. Ovisnost svojstava fotonskog nanomlaza o indeksu loma mikrosfere n_s. Fiksni parametri su $\lambda = 515$ nm, $w_0 = 0.7$ μm i $R = 5$ μm. Za intenzitet fotonskog nanomlaza ispod 0.5, ostala tri svojstva stavljena su na 0 kako bi se izbjegao šum i artefakti u prikazima.

$l = 0.97$ μm. Intenzitet fotonskog nanomlaza pri upadnom ravnom valu značajno je veći od intenziteta pri raspršenju gausijanske zrake zbog već spomenutog problema vršnog normiranja ravnog vala koji nema čvrstog fizikalnog uporišta (problem objašnjen u pododjeljku 3.2.2). Dakle pokazali smo da fotonski nanomlaz može nastati izvan mikrosfere i za visoki indeks loma iznad 2.

Dani primjer fotonskog nanomlaza nije jedini. Varijacijom parametara istražili smo širu sliku nastanka fotonskog nanomlaza za mikrosfere visokog indeksa loma. Na slici 6.23 prikazana je ovisnost svojstava fotonskog nanomlaza I_{max}, d, t i l o indeksu loma mikrosfere n_s (na horizontalnoj osi je kao i obično parametar z_0). Fiksni parametri su $\lambda = 515$ nm, $w_0 = 0.7$ μm i $R = 5$ μm, kao i u prethodnom primjeru. U području niskog i srednjeg indeksa loma ($n_s < 2$) na prikazu svojstva I_{max} vidimo dva područja visokog intenziteta, u pred-fokusiranju i u nad-



Slika 6.24: Ovisnost svojstava fotonskog nanomlaza o indeksu loma mikrosfere n_s. Izdvojene su vrijednosti svojstava najintenzivnijeg fotonskog nanomlaza iz pojedine linije po osi z_0 sa slike 6.23. Fiksni parametri su $\lambda = 515$ nm, $w_0 = 0.7$ μm i $R = 5$ μm.

fokusiranju, razdvojena prijelaznim područjem. Područje u nad-fokusiranju višeg je intenziteta od područja u pred-fokusiranju. To je uobičajeno parametarsko područje koje smo detaljno proučili u odjeljku 6.1. U području visokog indeksa loma ($n_s > 2$), u nad-fokusiranju više ne nastaje fotonski nanomlaz (izvan ili na rubu mikrosfere).

No vidimo da u pred-fokusiranju postoji područje fotonskog nanomlaza visokog intenziteta. Područje se rasprostire od $n_s = 1.5$ do $n_s = 3.8$, te od $z_0 = -54$ μm do $z_0 = -10$ μm (u najširem dijelu). Područje je najšire (po z_0-osi) oko $n_s = 2$, a maksimalan I_{max} od oko 4.5 nalazi mu se za $n_s = 2.3$ i $z_0 = -20$ μm. Nakon $n_s = 2$, područje se sužava po osi z_0 povećanjem n_s. Intenzitet područja ima profil "otoka" - od maksimuma intenzitet se smanjuje u svim smjerovima. Pozicija d na tom području smanjuje se porastom n_s i primicanjem z_0 prema 0 μm. Isti trend prati i duljina l. Širina t najmanja je za z_0 u dalekim negativnim vrijednostima i za n_s oko 2, a najveća je na rubovima otoka.

Na slici 6.24 nalaze se grafovi izdvojenih svojstava fotonskog nanomlaza u ovisnosti o n_s. Izdvojene su vrijednosti svojstava najintenzivnijeg fotonskog nanomlaza iz pojedine linije po osi z_0 sa slike 6.23. Ovdje možemo vidjeti ponašanje svojstava fotonskog nanomlaza kada je za pojedini n_s optimizirana pozicija z_0. Na grafu intenziteta mogu se vidjeti dva brijega koja potječu od maksimalnih I_{max} - prvi od maksimuma područja nad-fokusiranja za niski indeks loma,

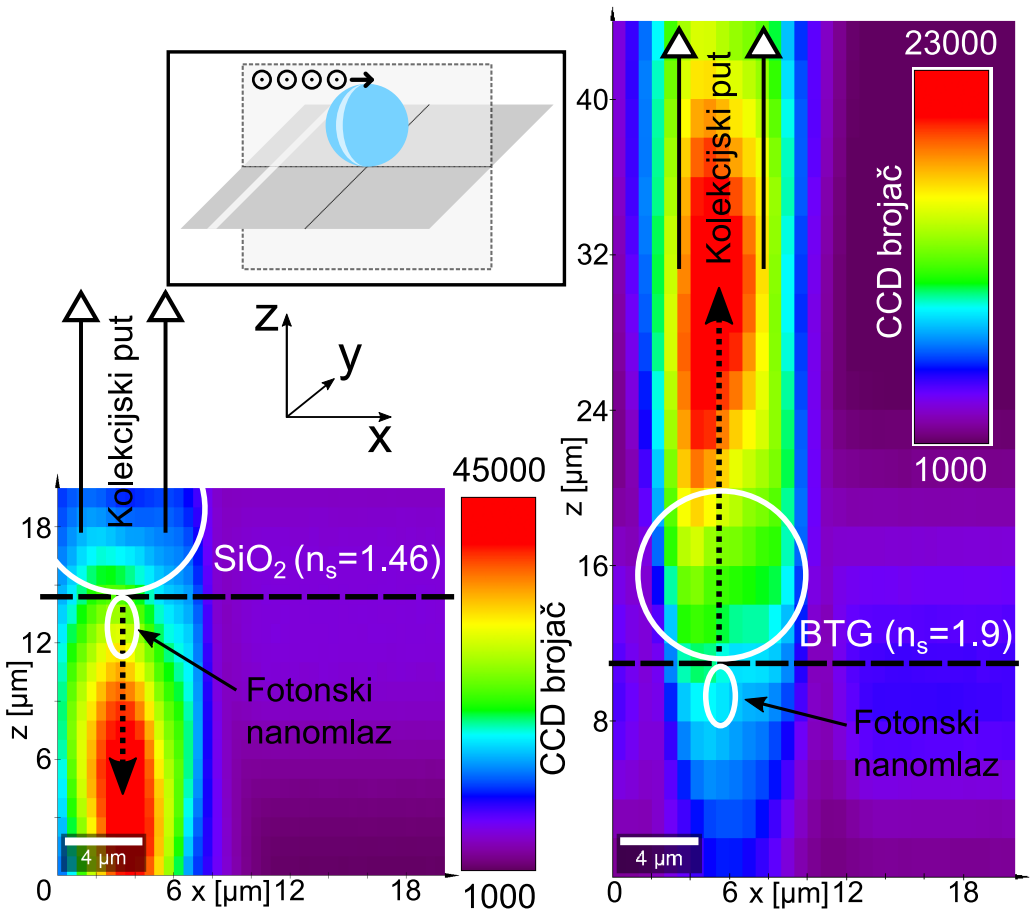
a drugi iz područja pred-fokusiranja za visoki indeks loma. Pozicija d i duljina l imaju maksimume za početak pojedinog brijega u I_{max} i zatim brzo padaju. Na grafu širine t mogu se uočiti dva minimuma slične vrijednosti, koja odgovaraju maksimumima grafa I_{max}. Također, može se primijetiti da je graf širine približno inverzan grafu intenziteta. Dakle pri variranju indeksa loma n_s, i pri optimalnoj poziciji upadne zrake z_0, što je veći intenzitet fotonskog nanomlaza, njegova širina je uža, dok su pozicija d i duljina l ugrubo konstantne, osim pri vrlo niskom n_s, te na prijelasku preko $n_s = 2$.

Parametarsko područje fotonskog nanomlaza visokog intenziteta izvan mikrosfere visokog indeksa loma preko 2, koje smo dobili pred-fokusiranjem upadne gausijanske zrake, može se iskoristiti u raznim primjenama. Već dosad Dantham i sur. [109] postigli su pojačanje Ramanovog raspršenja silicijeve vrpce koristeći BTG mikrosferu indeksa loma $n_s = 2.1$.

6.2.4 Pred- i nad-fokusiranje u primjeni

Vertikalnim ramanskim mapiranjem pločice silicija, eksperimentalno smo proučili razliku između pred-fokusiranja i nad-fokusiranja za različite indekse loma mikrosfere. Na slici 6.25 prikazana su dva ramanska mapiranja. S lijeve strane nalazi se mapiranje gdje je ramanski signal pojačan SiO_2 mikrosferom indeksa loma $n_s = 1.46$, dok je na mapi s desne strane korištena BTG mikrosfera indeksa loma $n_s = 1.9$. Površina silicijeve pločice označena je crnom crtkanom linijom, a položaj mikrosfere bijelom kružnicom. Označeni su pretpostavljeni položaju fotonskog nanomlaza, te put prikupljanja raspršene svjetlosti (kolekcijski put). Na maloj slici u gornjem lijevom kutu shematski je prikazana procedura mapiranja, te koordinatne osi. Dodatni opis kako se čitaju ramanske mape dan je u pododjeljku 6.3.2. Valna duljina lasera bila je $\lambda = 515$ nm, a polumjer mikrosfera $R = 4.5$ µm. Korišten je mikroskopski objektiv 20× 0.40NA, što daje teoretski polumjer pojasa upadne zrake $w_0 = 0.79$ µm. Vrijednosti navedenih eksperimentalnih parametara odabrane su da bi bile slične parametrima izračuna iz prethodnog pododjeljka 6.2.3.

Na slici 6.25 vidimo da se u slučaju SiO_2 mikrosfere intenzivan signal od silicijeve vrpce dobiva kada je upadna zraka fokusirana kroz središte mikrosfere po x-osi i u nad-fokusiranju po z-osi, što je označeno crtkanom strelicom usmjerenom prema dolje. S druge strane, intenzivan signal pri korištenju BTG mikrosfere dobiva se kada je upadna zraka u pred-fokusiranju po z osi (i kroz središte mikrosfere po x osi), što je označeno crtkanom strelicom usmjerenom prema gore. Ako pretpostavimo da je značajan udio pojačanja ramanskog signala uzrokovan fotonskim nanomlazom (više o mehanizmu pojačanja u odjeljku 6.6), možemo zaključiti da je fotonski nanomlaz najvišeg intenziteta u slučaju SiO_2 mikrosfere nastao u nad-fokusiranju upadne zrake, a u slučaju BTG mikrosfere u pred-fokusiranju upadne zrake. To je vidljivo i

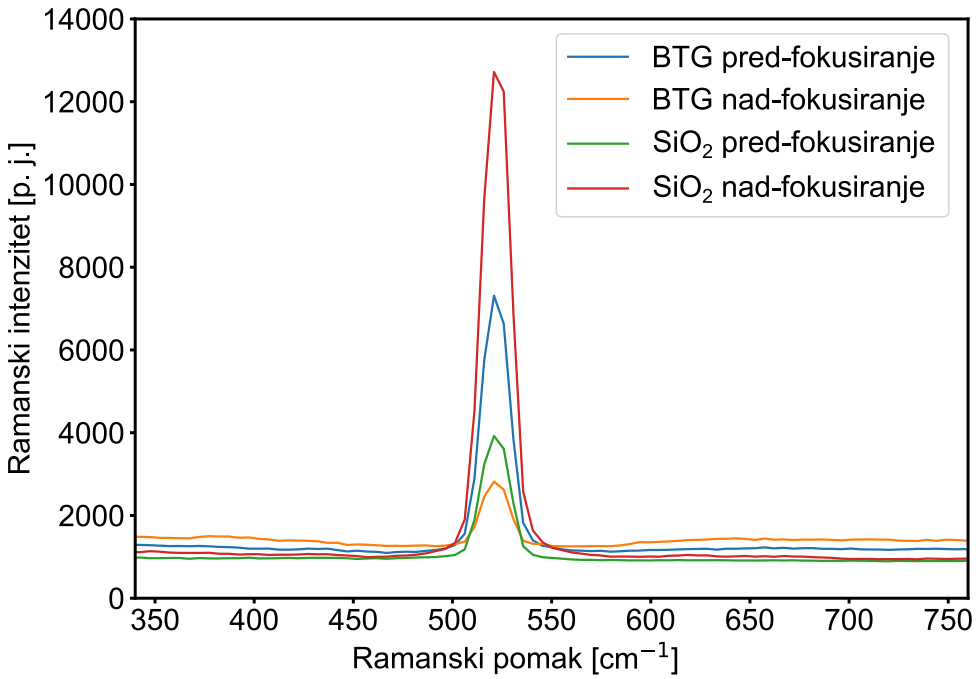


Slika 6.25: Prikazi dvaju vertikalnih ramanskih mapiranja slicijeve pločice. Signal je pojačan pomoću dvije različite mikrosfere, SiO_2 i BTG. Površina silicijeve pločice označena je crnom crtkanom linijom, a položaj mikrosfere bijelom kružnicom. Gore lijevo prikazana je procedura mapiranja i koordinatne osi.

na slici 6.26, gdje su prikazani spektri iz područja pred- i nad-fokusiranja s mapiranja sa slike 6.25, za pojedinu mikrosferu. Navedeni rezultati slažu se s GLMT izračunima sa slike 6.23 i potvrđuju pravilo da se fotonski nanomlaz visokog intenziteta za mikrosfere niskog indeksa loma (kao što je SiO_2) postiže nad-fokusiranjem upadne zrake, dok se za mikrosfere visokog indeksa loma (kao što je BTG) to postiže pred-fokusiranjem.

Nadalje, usporedbom intenziteta fotonskog nanomlaza dobivenog GLMT izračunima i intenziteta ramanskog signala, možemo detaljnije istražiti utjecaj fotonskog nanomlaza na pojačanje. GLMT izračuni (slika 6.24) za $n_s = 1.46$ daju maksimalan I_{max} od 5.7, a za $n_s = 1.9$ maksimalan I_{max} je 3.1. Njihov omjer je 1.84. Maksimum intenziteta signala iz eksperimenta[4] (slika 6.25) za $n_s = 1.46$ je 44607, a za $n_s = 1.9$ je 22246 brojeva na CCD senzoru. Te vrijednosti je potrebno normalizirati na kontrolna mjerenja bez mikrosfere, za koja se dobiva za

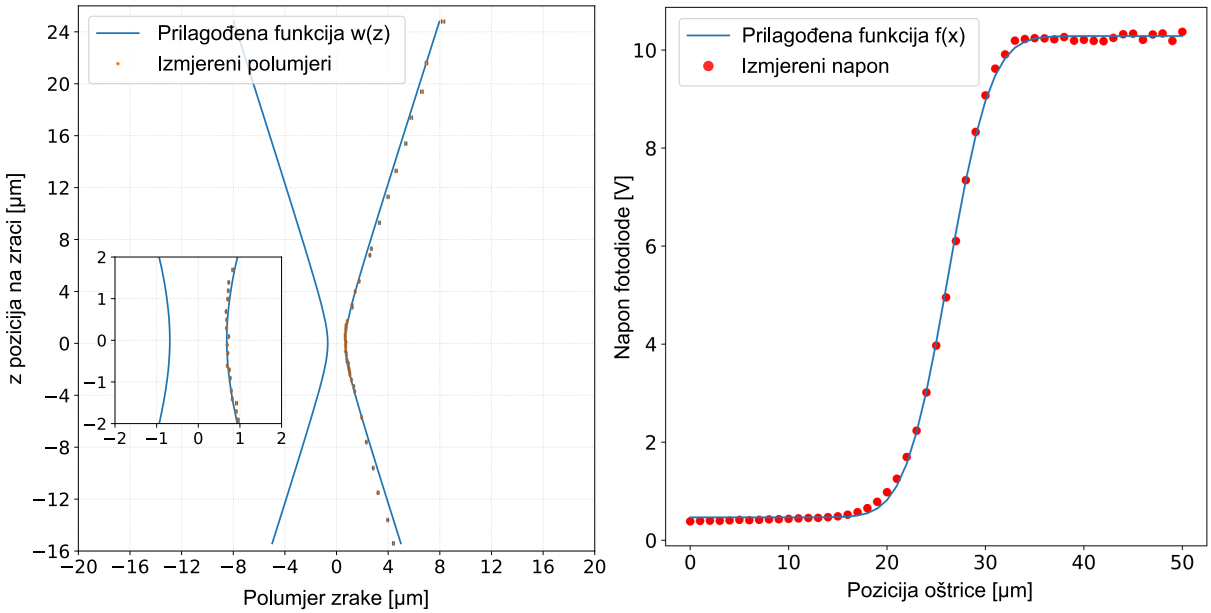
[4]Gleda se integrirani intenzitet silicijeve vrpce dobiven kao broj događaja na CCD senzoru pri mapiranju.



Slika 6.26: Ramanski spektri silicijeve vrpce pojačani BTG i SiO_2 mikrosferama, na lokacijama pred-fokusiranja ($x = 3$ μm i $z = 20$ μm za SiO_2 i $x = 5$ μm i $z = 30$ μm za BTG) i nad-fokusiranja ($x = 3$ μm i $z = 4$ μm za SiO_2 i $x = 5$ μm i $z = 4$ μm za BTG) s mapiranja sa slike 6.26. Za SiO_2 najveći signal je u nad-fokusiranju (ujedno i ukupno najveći signal), a za BTG najveći signal je u pred-fokusiranju.

$n_s = 1.46$ 5380, a za $n_s = 1.9$ 4660 brojeva na CCD senzoru. Normalizirani maksimumi signala iz eksperimenta su stoga za $n_s = 1.46$ 8.29 i za $n_s = 1.9$ 4.77, čiji je omjer 1.74. Dakle omjer maksimalnih intenziteta fotonskog nanomlaza za $n_s = 1.46$ i za $n_s = 1.9$ od GLMT izračuna koji iznosi 1.84 vrlo je blizu omjeru maksimalnih signala iz eksperimenta, koji je 1.74. Iako dolazi do približnog poklapanja omjera, treba biti oprezan pri usporedbi, jer sustav za prikupljanje svjetlosti također utječe na intenzitet signala. No moguće je da se doprinos kolekcijskog sustava pokrati jer su se računali omjeri intenziteta.

U rasponu visokog indeksa loma iznad 2 postoji nekoliko materijala koji bi se mogli koristiti u primjenama za nastanak fotonskog nanomlaza. Primjerice SnO ($n_s = 2.0$), ZnO ($n_s = 2.0$), ZrO_2 ($n_s = 2.1$), dijamant ($n_s = 2.4$), $BaTiO_3$ ($n_s = 2.5$), anatas ($n_s = 2.5$), ili rutil ($n_s = 2.7$). Svojstva i primjene fotonskog nanomlaza koji nastaje iz mikroleća u ovom rasponu indeksa loma još uvijek su neistražene. U ovom odjeljku pokazano je da je to raspon indeksa loma koji također podržava stvaranje fotonskog nanomlaza. Daljnji razvoj je posao za buduća istraživanja.



(a) (b)

Slika 6.27: (a) Profil laserske zrake koja izlazi iz mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50. Vidljivo je slaganje prilagođene funkcije profila gausijanske zrake s izmjerenim profilom laserske zrake. (b) Primjer prilagodbe funkcije $f(x)$ (jednadžba 5.1) na izmjereni napon s fotodiode prilikom jednog "rezanja" zrake. Vidljivo je slaganje funkcije prilagodbe i izmjerenih vrijednosti.

6.3 Optimizacija upada zrake za pojačanje

U prethodna dva odjeljka postavljeni su temelji razumijevanja, te sistematičan uvid u nastanak i utjecaj parametara na fotonski nanomlaz kao pojavu. S dosad stečenim znanjem kao alatom, ovim odjeljkom započinjemo pak proučavanje fotonskog nanomlaza kao metode pojačanja Ramanovog raspršenja. Prvi parametri koji će se proučiti su pozicija i širina pojasa upadne laserske zrake. Rezultate i nova saznanja o ovoj problematici objavili smo u znanstvenoj publikaciji [1].

Kao što je pokazano pri pregledu literature o utjecaju parametara na pojačanje Ramanovog raspršenja fotonskim nanomlazom (odjeljak 4.2), u literaturi ne postoji istraživanje o utjecaju pozicije pojasa upadne zrake na pojačanje, a često pozicija nije niti navedena u radovima iz literature koji se bave proučavanjem utjecaja ostalih parametara, ili općenito pojačanjem. Naše istraživanje pokazuje veliku važnost upadne zrake za pojačanje.

6.3.1 Rezultati mjerenja širine zrake

Važan parametar upadne zrake njezin je polumjer pojasa w_0. Izmjeren je rubnim profiliranjem, a metoda je opisana u odjeljku 5.1. Na slici 6.27(a) prikazan je izmjereni profil laserske zrake

koja izlazi iz mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50, a na malom grafu dolje lijevo uvećano je prikazan profil zrake oko pojasa. Smjer propagacije zrake je u negativnom smjeru z-osi grafa. Na izmjerene točke prilagođen je profil gausijanske zrake koji uključuje faktor "nesavršenosti" M^2 (formula 5.3). Vidimo vrlo dobro slaganje prilagođene funkcije i izmjerenih točaka, nešto lošije u divergentnom stošcu zrake, no odlično u predjelu oko pojasa, stoga se i za pouzdanost izmjerenog polumjera pojasa može reći da je vrlo dobra. Na slici 6.27(b) prikazan je primjer prilagodbe funkcije $f(x)$ (jednadžba 5.1) na izmjereni napon s fotodiode prilikom jednog "rezanja" zrake. Svaka točka profila zrake sa slike 6.27(a) dobivena je prilagodbom kao što je prikazana na slici 6.27(b). Vidimo vrlo dobro podudaranje funkcije prilagodbe s izmjerenim naponima.

Tablica 6.1: Izmjereni parametri laserske zrake i postignuta neposredna pojačanja za različite mikroskopske objektive.

Povećanje objektiva	w_0 [μm]	M^2	z_R [μm]	NA	$w_{Rayleigh}$ [μm]	Neposredno pojačanje
50×	0.638	1.292	2.135	0.50	0.65	5.7
50×	0.695	1.44	1.98	0.75	0.43	3.2
100×	0.433	1.65	0.67	0.90	0.36	1.0

Napravljeni su profili laserskih zraka iz tri različita mikroskopska objektiva - 50× NA 0.50, 50× NA 0.75 i 100× NA 0.90. Mikroskopski objektivi i izmjereni parametri pripadnih zraka - polumjer pojasa w_0, M^2 faktor, te Rayleighova duljina z_R, prikazani su u prvih pet stupaca tablice 6.1. Izmjerene polumjere pojasa možemo usporediti s Rayleighovim kriterijem, što je aproksimativna ocjena polumjera pojasa laserske zrake. Formula za Rayleighov kriterij glasi

$$w_{Rayleigh} = \frac{0.61\lambda}{\mathrm{NA}}, \tag{6.30}$$

što nam daje vrijednosti napisane u šestom stupcu tablice 6.1. U slučaju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50, poklapanje Rayleighovog kriterija s izmjerenim polumjerom pojasa je dobro, što je u skladu s poklapanjem prilagođenih funkcija na izmjerene točke, te s obzirom na vrijednost faktora M^2, koja je mala. To znači da je laserska zraka dobivena kroz mikroskopski objektiv 50× NA 0.50 slična idealnoj teoretskoj gausijanskoj zraci. Povećanjem NA, vrijednost faktora M^2 raste, a time dolazi i do većeg odstupanja izmjerenih polumjera pojasa od Rayleighovog kriterija. Laserske zrake dobivene kroz mikroskopske objektive 0.50, 50× NA 0.75 i 100× NA 0.90 stoga imaju nešto veća odstupanja u odnosu na idealnu gausijansku zraku, u usporedbi s prvim objektivom.

6.3.2 Optimizacija pozicije ramanskim mapiranjem

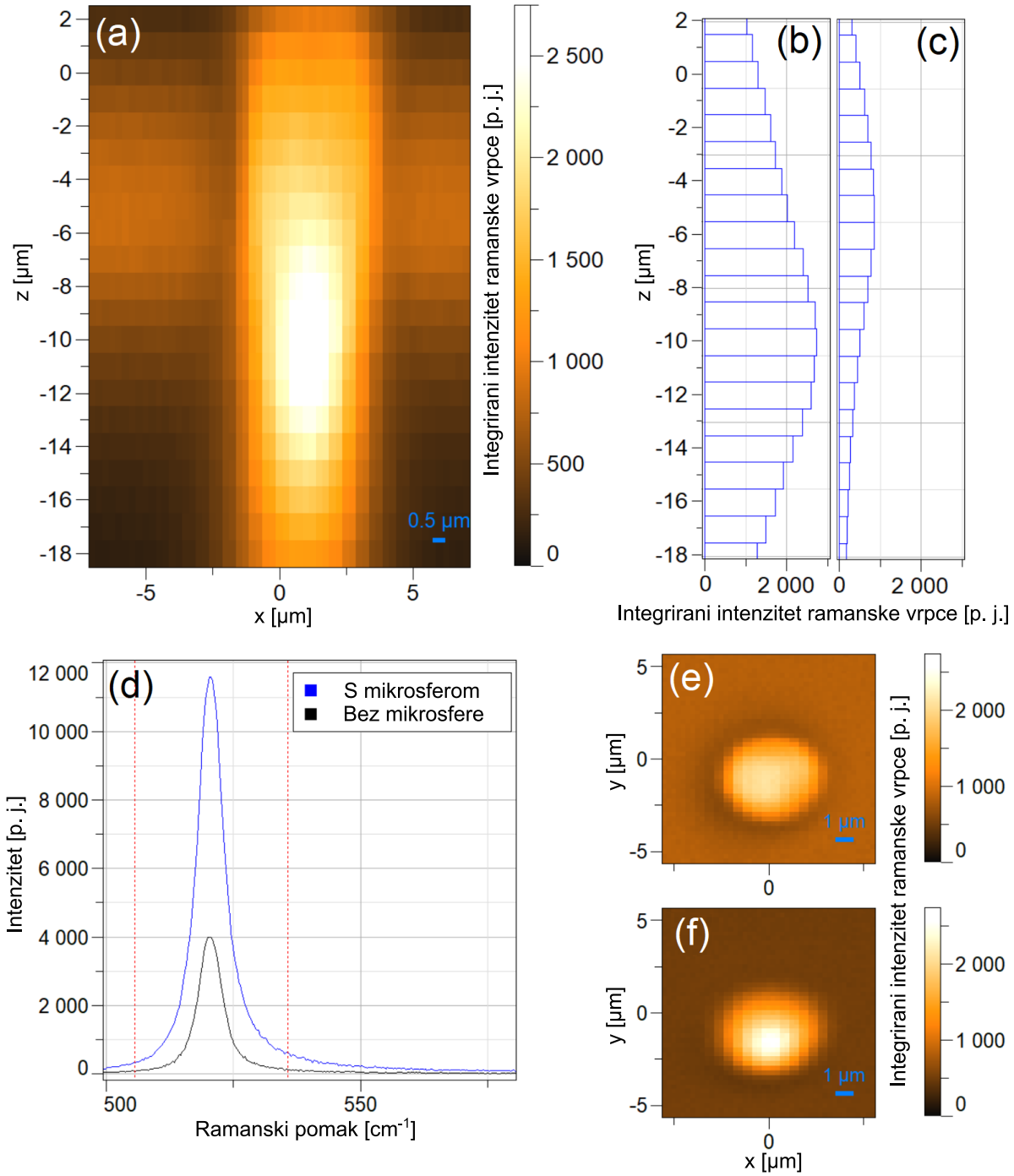
Kako bi se proučio utjecaj pozicije pojasa upadne zrake provedeno je ramansko mapiranje silicijeve pločice. Priprema silicijevih pločica s pojedinačnim mikrosferama na površini opisana je u pododjeljku 5.2.1, a metoda za optimizaciju opisana je u pododjeljku 5.3.2.

Na slici 6.28 prikazana su ramanska mapiranja i spektri silicijeve 521 cm^{-1} vrpce gdje je korišten mikroskopski objektiv 50× NA 0.50. Slika 6.28(a) prikazuje vertikalno mapiranje silicijeve površine s mikrosferom na površini. Vrijednost pojedine točke u mapi dobivena je integracijom ramanskog signala silicijeve vrpce (više detalja dano je u pododjeljku 5.3.2). Mikroskopski objektiv nalazi se vertikalno gore, na način da je propagacija upadne zrake u negativnom smjeru z-osi. Iz razloga što apsolutne vrijednosti koordinata na mapama nisu važne, $z = 0$ µm postavljeno je na vrh mikrosfere. Površina silicijeve pločice nalazi se na $z = -5$ µm, a pozicija mikrosfere je na površini pločice, sa središtem u $x = 1$ µm i $z = -2.5$ µm. Vidljiva je horizontalna široka linija intenziteta koji odgovara raspršenju s površine silicija kada upadna zrake ne prolazi kroz mikrosferu. Na području mikrosfere, te vertikalno prema dolje prostire se područje jakog intenziteta, koje odgovara raspršenju sa silicija u slučajevima kada upadna zraka prolazi kroz mikrosferu.

Ovdje je važno napomenuti kako se čitaju ovakvi prikazi mapiranja. Primjerice točka na mapi čija je vertikalna koordinata $z = -2$ µm odgovara prikupljenom signalu kada je pojas upadne zrake pozicioniran 2 µm ispod vrha mikrosfere. Dakle, mape pokazuju prikupljene intenzitete s pojedinih pozicija pojasa upadne zrake. Drugim riječima, koordinate na mapama odgovaraju pojedinim pozicijama pojasa upadne zrake (odnosno fokusima) s obzirom na ishodište koordinatnog sustava.

Histogrami na slikama 6.28(b) i 6.28(c) su vertikalni profili intenziteta duž z-osi, za $x = 1$ µm i $x = 7$ µm. Vertikalni profil bez mikrosfere (slika 6.28(c)) pokazuje maksimum na poziciji površine pločice. Vertikalni profil uzet kada upadna zraka prolazi kroz mikrosferu (slika 6.28(b)) te pokazuje veći intenzitet. Maksimum intenziteta na mapi ima središte u $z = -10$ µm, eliptičnog je oblika i prostire se od $z = -8$ µm do $z = -12$ µm, gdje je raspon prostiranja uzet kao područje intenziteta iznad 90% maksimuma. Prividna lokacija maksimuma duboko je unutar silicija, no ovdje se radi o poziciji pojasa upadne zrake za koju dolazi do maksimuma. Izlazna zraka iz mikrosfere ima drugačiju poziciju, kao što će biti proučeno kasnije.

Horizontalne mape također pokazuju određeno pojačanje signala zbog mikrosfere. Mapa na slici 6.28(e) pozicionirana je u ravnini površine pločice, na $z = -5$ µm, gdje je signal bez mikrosfere maksimalan. Vidljiv je tamni prsten oko mikrosfere, što možemo objasniti lomljenju dijela upadne zrake na rubovima mikrosfere prema van i gubitku dijela upadne svjetlosti. Na poziciji unutrašnjosti mikrosfere, intenzitet je viši nego na samoj površini bez mikrosfere, no



Slika 6.28: (a) Vertikalno Ramansko mapiranje silicijeve pločice pojačano upadom laserske zrake iz mikroskopskog objektiva 50× NA 0.75 na različite pozicije u i oko SiO_2 mikrosfere. (b) Intenzitet po z-osi s vertikalnog mapiranja za $x = 1$ μm i (c) za $x = 7$ μm. (d) Ramanski spektar silicijeve vrpce pojačan mikrosferom, i bez mikrosfere. Crvene crtkane vertikalne linije označavaju granice integracije vrpce. (e) Horizontalno mapiranje $x - y$ ravnine mikrosfere na siliciju za $z = -5$ μm i (f) za $z = -10$ μm.

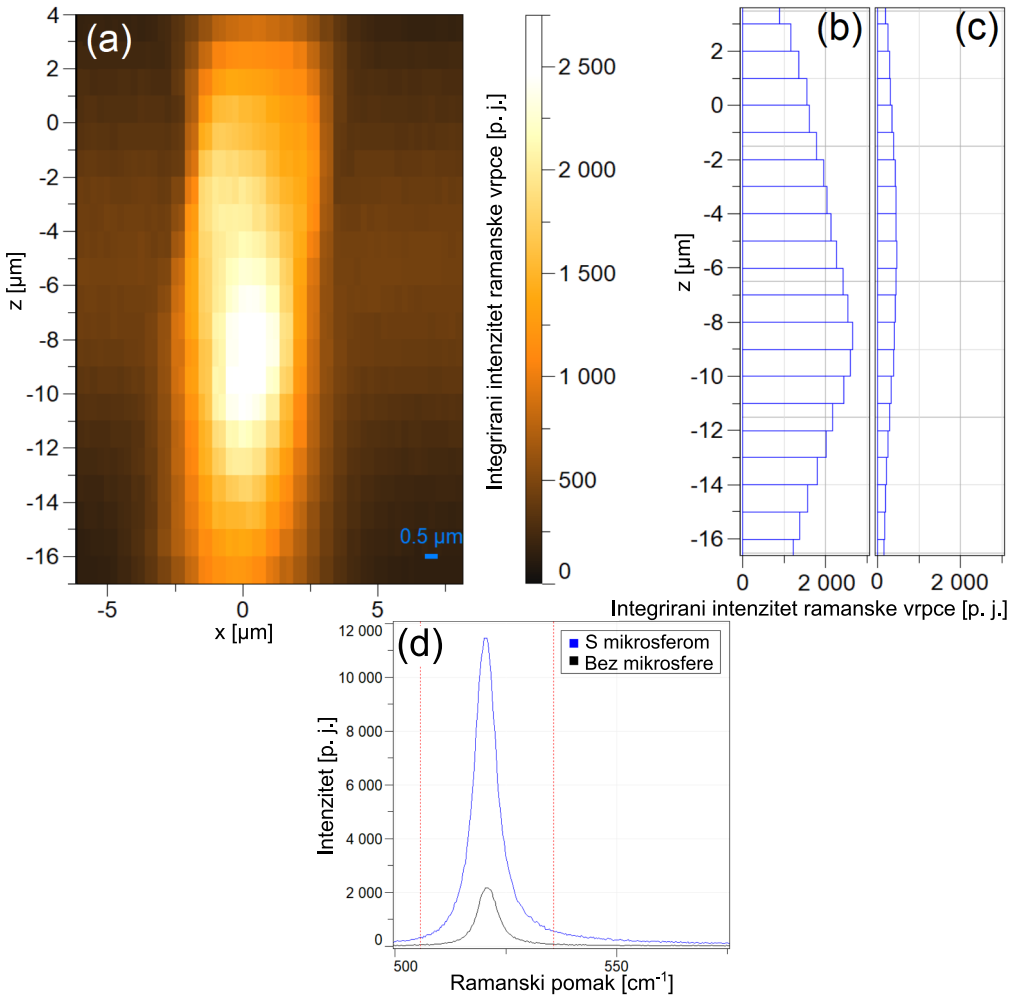
to još nije maksimalno pojačanje. Ono se dobiva na dubljoj ravnini, za $z = -10$ μm, koja je prikazana na horizontalnoj mapi na slici 6.28(f). Vidljiv je blagi pomak maksimuma u odnosu na središte mikrosfere, dobiven zbog nesavršenosti upadne zrake i sustava za pozicioniranje.

Pojačanje ramanskog intenziteta pod utjecajem mikrosfere možemo izračunati kao omjer maksimalnog intenziteta silicija kada upadna zraka prolazi kroz mikrosferu, te maksimalnog intenziteta silicija kada ne upadna zraka ne prolazi kroz mikrosferu. Taj omjer je u ovom slučaju 3.2, odnosno neposredno pojačanje je 3.2×. Ovdje je važno primijetiti da navedena dva maksimuma nisu na istoj horizontalnoj ravnini (jedan je na $z = -5$ μm, a drugi na $z = -10$ μm). Da se radilo samo horizontalno mapiranje po istoj horizontalnoj ravnini, dobiveni omjer intenziteta sa i bez mikrosfere ne bi bio ispravan.

Na slici 6.28(d) prikazani su spektri navedena dva maksimuma. Silicijeva vrpca u oba slučaja ima isti oblik i poziciju, dok je signal dobiven uz pomoć mikrosfere dakako pojačan. Ovo je važno svojstvo ramanskog pojačanja pomoću mikrosfere - pojačani spektar nije promijenio svojstva, a dobrim odabirom materijala mikrosfere mogu se izbjeći i bilo koje druge vrpce nastale od mikrosfere. U našem slučaju, materijal mikrosfere je SiO_2, koji ima vrlo slabu vrpcu na 440 cm^{-1}, te dug rep do 600 cm^{-1}, no koji u usporedbi sa silicijem nije niti moguće primijetiti u izmjerenim spektrima. Također, bilo koja konstantna pozadina u spektru oduzeta je u računalnom programu.

Na slici 6.29(a) prikazano je vertikalno ramansko mapiranje gdje je korišten mikroskopski objektiv 50× NA 0.50. Mapa je slična onoj dobivenoj korištenjem objektiva 50× NA 0.75, što nije iznenađujuće pošto se radi o objektivima istog povećanja, a čije su izmjerene zrake pokazale slične vrijednosti. Na slici 6.29(b) prikazan je vertikalni profil kroz mikrosferu na siliciju ($x = 0$ μm), a na slici 6.29(c) nalazi se vertikalni profil kroz područje bez mikrosfere ($x = 7$ μm). Maksimalan intenzitet bez mikrosfere dobiva se kada je upadna zraka fokusirana na površinu silicija, za $z = -5$ μm, koji je pak značajno niži nego bilo koja točka na vertikalnom profilu kroz mikrosferu na siliciju. Maksimum signala dobiven uz pomoć mikrosfere nalazi se na $z = -9$ μm, slično kao za prethodni mikroskopski objektiv. No pojačanje u ovom slučaju je veće, i iznosi 5.7×. Na slici 6.29(d) prikazani su ramanski spektri sa i bez pomoći mikrosfere, gdje se ne vide nikakve promjene ni artefakti na pojačanom spektru.

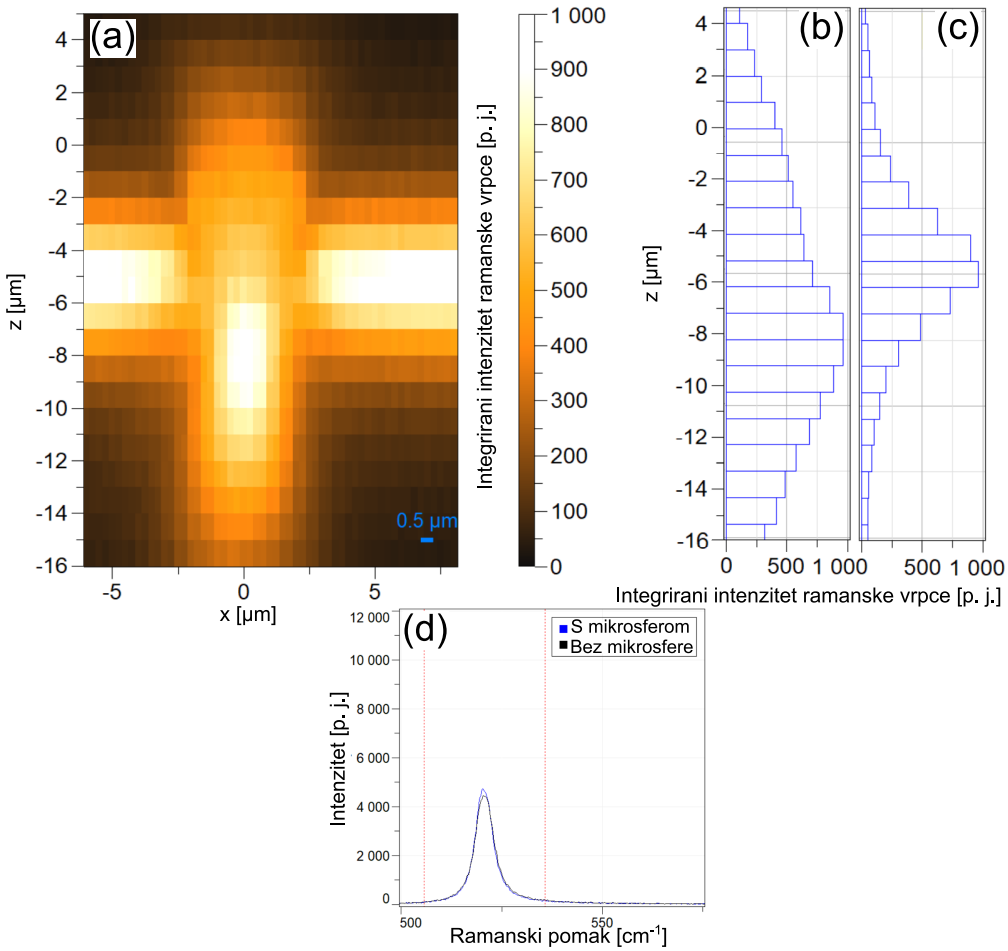
Drugačija situacija vidljiva je pri vertikalnom mapiranju korištenjem mikroskopskog objektiva 100× NA 0.90, koje je prikazano na slici 6.30(a), s pripadajućim vertikalnim profilima na slikama 6.30(b) i 6.30(c). Zbog korištenja objektiva većeg povećanja i numeričke aperture, dubina vidljivog polja je kraća (*depth of field*), što rezultira tanjom horizontalnom linijom nastalom od površine uzorka na $z = -5$ μm. Također, mikrosfera pozicionirana na koordinati $x = 0$ μm i $z = 2.5$ μm vidljiva je kao okruglo područje intenziteta koji je nešto niži od podloge.



Slika 6.29: (a) Vertikalno Ramansko mapiranje silicijeve pločice pojačano upadom laserske zrake iz mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50 na različite pozicije u i oko SiO_2 mikrosfere. (b) Intenzitet po z-osi s vertikalnog mapiranja za $x = 0$ μm i (c) za $x = 7$ μm. (d) Ramanski spektar silicijeve vrpce pojačan mikrosferom, i bez mikrosfere. Crvene crtkane vertikalne linije označavaju granice integracije vrpce.

Maksimum intenziteta dobiven pomoću mikrosfere nalazi se na $z = -8$ μm, koji je jednak kao i intenzitet silicijeve podloge bez mikrosfere, odnosno neposredno pojačanje je 1.0×. Spektri su im gotovo identični, što je vidljivo na slici 6.30(d).

Neposredna pojačanja dobivena za sva tri mikroskopska objektiva nalaze se u sedmom stupcu tablice 6.1. Najveće pojačanje dobiveno je za objektiv najmanje NA, te se ono smanjuje povećanjem NA, što se slaže s istraživanjima Du i sur. [108], te Alessandrija i sur. [110]. No u radu Alessandrija i sur. dobiveno je pojačanje od 2× čak i za NA 0.90. Razlog što se u našim rezultatima ne dobije pojačanje za NA 0.90 može biti u tome što se nisu stekli uvjeti za nastanak upotrebljivog fotonskog nanomlaza, kao što će se vidjeti u sljedećem pododjeljku. No



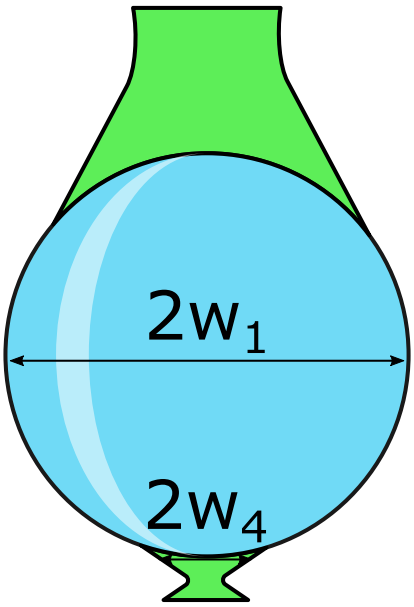
Slika 6.30: (a) Vertikalno Ramansko mapiranje silicijeve pločice pojačano upadom laserske zrake iz mikroskopskog objektiva 100× NA 0.90 na različite pozicije u i oko SiO_2 mikrosfere. (b) Intenzitet po z-osi s vertikalnog mapiranja za $x = 0$ µm i (c) za $x = 7$ µm. (d) Ramanski spektar silicijeve vrpce pojačan mikrosferom, i bez mikrosfere. Crvene crtkane vertikalne linije označavaju granice integracije vrpce.

podrobniji rezultati i detaljnija analiza o utjecaju NA mikroskopskog objektiva (a time i sustava za prikupljanje svjetlosti) na pojačanje dani su u odjeljku 6.4.

Pri upotrebi mikroskopskih objektiva 50× NA 0.50 i NA 0.75, na području gdje se nalazi mikrosfera značajno je veća dubina signala silicija, što se slaže s radom Yana i sur. [111] (slika 4.3(c)). Mikrosfera djeluje kao antena za prikupljanje raspršenja s podloge.

6.3.3 RTMA analiza pozicije upadne zrake

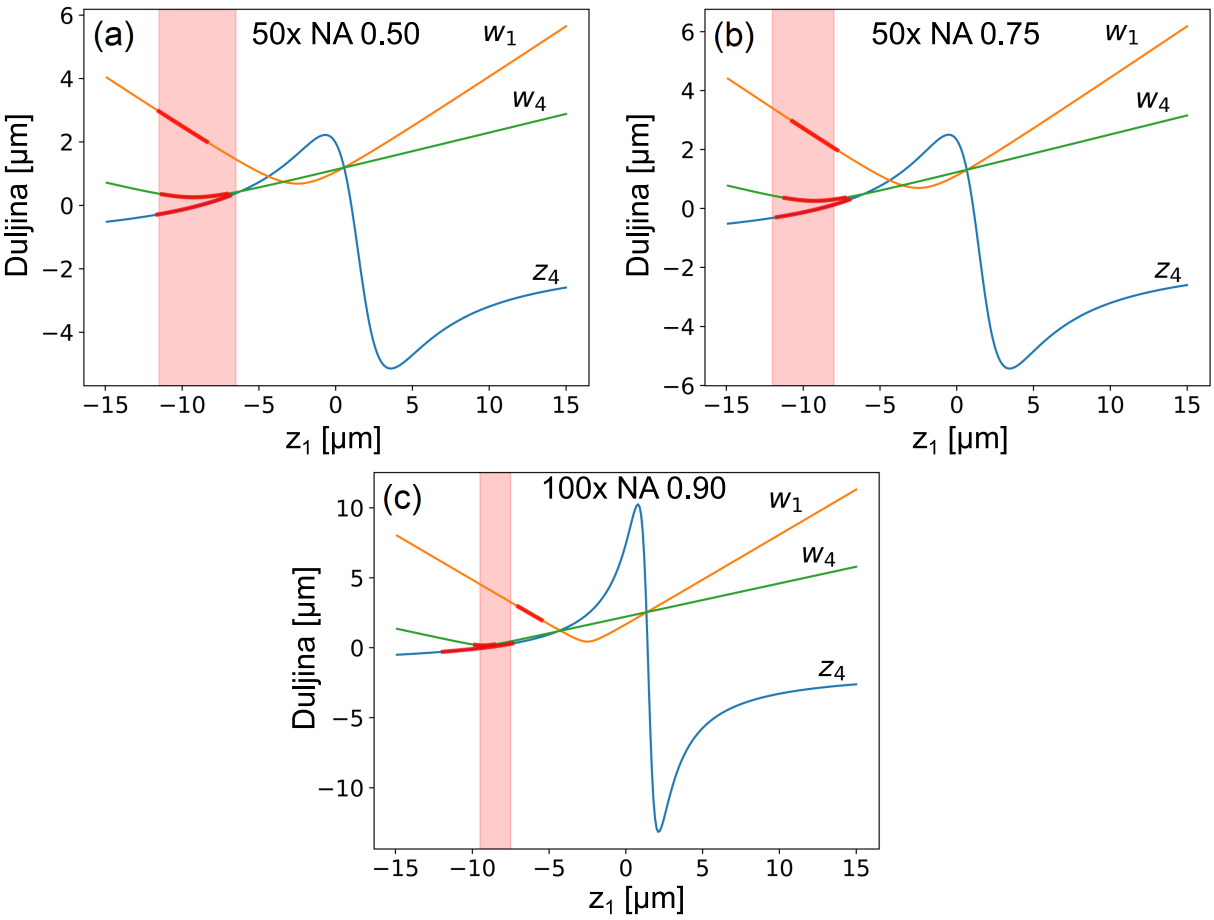
Poziciju upadne gausijanske zrake za koju se dobiva pojačanje kroz mikrosferu analizirat ćemo matričnom analizom prijenosa zraka (RTMA) gdje se transformira gausijanska zraka, koja je



Slika 6.31: Shematski prikaz polumjera upadne (w_1) i izlazne (w_4) zrake, koji se računaju na području polovice mikrosfere za upadnu zraku, te na rubu na izlazu iz mikrosfere za izlaznu zraku.

predstavljena u pododjeljku 2.4.2, a primjena metode na transformaciju kroz mikrosferu napravljena je već u pododjeljku 6.2.2. Ukupna matrica transformacije kroz mikrosferu dana je jednadžbom 6.10, ABCD zakon transformacije jednadžbom 6.11, a shematski prikaz transformacije dan je na slici 6.18. Uz to, u ovoj analizi gledat ćemo i polumjere upadne (w_1) i izlazne (w_4) zrake, na području polovice mikrosfere za upadnu zraku, te na rubu na izlazu iz mikrosfere za izlaznu zraku, što je shematski prikazano na slici 6.31.

Transformaciju gausijanske zrake kroz mikrosferu računali smo Python skriptom koju smo napisali posebno za tu namjenu. Koristeći izmjerene Rayleighove duljine z_R iz tablice 6.1 izračunali smo transformaciju za sva tri mikroskopska objektiva. Grafovi polumjera upadne zrake w_1 na polovici mikrosfere, polumjera izlazne zrake w_4 na izlazu iz mikrosfere, te pozicije pojasa izlazne zrake z_4 u ovisnosti o poziciji upadne zrake z_1 prikazani su na slici 6.32. Ako se gleda pomicanje pojasa upadne zrake u geometrijskom prostoru u smjeru propagacije odozgo prema dolje, vrijednosti parametara na grafovima čitaju se s desna na lijevo. Na slici 6.32(a) prikazane su navedene ovisnosti za objektiv 50× NA 0.50. Približavanjem pojasa upadne zrake odozgo ($z_1 = 15$ µm), z_4 postaje negativniji, sve do minimuma. U tom rasponu w_1 poprima idealnu vrijednost od 2.5 µm kojom pokriva mikrosferu, no u tom istom rasponu w_4 je prevelik i daleko od svog minimuma. Daljnjim spuštanjem pozicije pojasa upadne zrake (od $z_1 = 3$ µm), dolazi do naglog rasta z_4 sve do svog maksimuma. U ovom rasponu vrijednosti također nisu dobre za pojačanje. Parametar w_1 je premalen da pokrije mikrosferu, w_4 je i dalje prevelik, a z_4



Slika 6.32: Grafovi polumjera upadne zrake w_1 na polovici mikrosfere, polumjera izlazne zrake w_4 na izlazu iz mikrosfere, te pozicije pojasa izlazne zrake z_4 u ovisnosti o poziciji upadne zrake z_1. (a) Za 50× NA 0.50 objektiv. (b) Za 50× NA 0.75 objektiv. (c) Za 100× NA 0.90 objektiv. Crveno podebljani dijelovi krivulja označavaju idealne uvjete izlazne zrake za pojačanje. Crvena vertikalna široka linija označava raspon z_1 u kojem je izmjeren maksimalan ramanski intenzitet s mapiranja.

se mijenja prenaglo. Daljnjim spuštanjem pozicije pojasa upadne zrake z_1, z_4 smanjuje se prvo naglo, a zatim blago, gdje dolazimo do idealnih uvjeta izlazne zrake za dobro pojačanje signala, u rasponu oko $z_1 = -9$ μm. Na tom području w_1 je vrijednosti od 2 μm do 3 μm - dovoljno je velik da pokrije mikrosferu, no ne prevelik da se svjetlost gubi u okolini. w_4 je oko svog minimuma, vrijednosti od w_{04} do $w_{04}\sqrt{2}$, a z_4 je oko 0 ± 0.3 μm, što znači da je izlazna zraka najuža i točno na površini podloge. Navedeni idealni rasponi parametara označeni su debljom crtom na grafovima.

Taj idealni raspon odgovara području oko maksimuma ramanskog intenziteta iz vertikalnog mapiranja sa slike 6.29(a). Područje oko maksimuma (iznad 90% od intenziteta maksimuma) na mapi proteže se od $z = -6.5$ μm do $z = -11.5$ μm, koje je na grafu 6.32(a) označeno kao

vertikalna široka crvena linija.

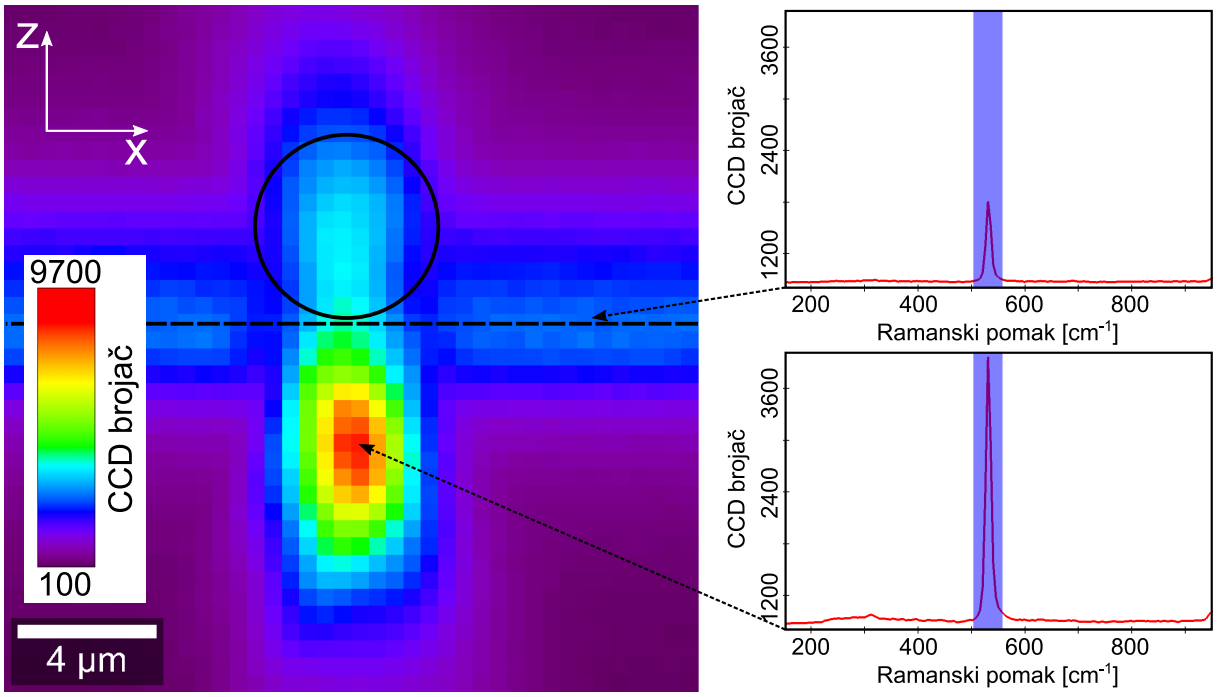
Analogno prethodnoj analizi, na slici 6.32(b), prikazana je ovisnost o z_1 pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.75. Podebljano su označeni idealni rasponi parametara, a crvenom širokom vertikalnom linijom označeno je područje oko maksimuma s mapiranja sa slike 6.28(a). I u ovom slučaju vidimo poklapanje idealnih raspona parametara s najvećim pojačanjem pri ramanskom mapiranju. S druge strane, analiza za objektiv 100× NA 0.90 (slika 6.32(c)) pokazuje da se svi idealni rasponi parametara ne poklapaju s područjem maksimalnog intenziteta iz mapiranja sa slike 6.30(a). Idealni rasponi za w_4 i z_4 se poklapaju s područjem maksimalnog intenziteta, no idealni raspon za w_1 se ne poklapa, nego je polumjer upadne zrake w_1 prevelik s obzirom na presjek mikrosfere. To može biti jedan od uzroka nepostojanja ramanskog pojačanja pri mapiranju koristeći objektiv 100× NA 0.90.

Navedena analiza upućuje na uvjete za parametre upadne i izlazne zrake koji pospješuju ramansko pojačanje (kada je materijal mikrosfere SiO_2): polumjer upadne zrake na dijelu kod središta mikrosfere w_1 treba se poklapati s polumjerom mikrosfere, pozicija pojasa upadne zrake z_1 treba biti iza središta mikrosfere, odnosno upadna zraka treba biti u nad-fokusiranju, polumjer izlazne zrake na izlasku iz mikrosfere w_4 treba biti u svom minimumu, a pozicija pojasa izlazne zrake z_4 treba biti na izlasku iz mikrosfere.

6.4 Optimizacija pojačanja varijacijom parametara

Optimizacija pojačanja Ramanovog raspršenja napravljena je ramanskim mapiranjem raznih konfiguracija gdje su varirani parametri koji utječu na pojačanje. Priprava uzoraka za mapiranje dana je u pododjeljku 5.2.1, a eksperimentalni postav i detalji o mapiranju dani su u pododjeljku 5.3.3. Velik broj izmjerenih i analiziranih konfiguracija omogućio je optimizaciju pojačanja te pronalazak ovisnosti pojačanja o parametrima.

Na slici 6.33 prikazan je primjer vertikalnog ramanskog mapiranja za jednu konfiguraciju parametara. Svaka točka mape odgovara jednom ramanskom spektru silicijeve podloge. Koordinata svake točke odgovara koordinati položaja fokusa upadne zrake. Crnom kružnicom označen je položaj mikrosfere, a crnom isprekidanom linijom označena je površina silicija. Kao i u pododjeljku 6.3.2, intenzivan signal dobiva se fokusiranjem upadne zrake na i u blizini površine uzorka (kada upadna zraka ne prolazi kroz mikrosferu). Primjer spektra s površine silicija, bez mikrosfere, prikazan je na gornjem spektru. Za točke kada upadna zraka prolazi kroz mikrosferu, intenzivan signal dobiva se za puno veći raspon po dubini, što je posljedica već spomenutog efekta antene mikrosfere. Također, dolazi do pojačanja signala za koordinate ispod mikrosfere i površine uzorka, čiji je primjer spektra desno dolje. Neposredno pojačanje



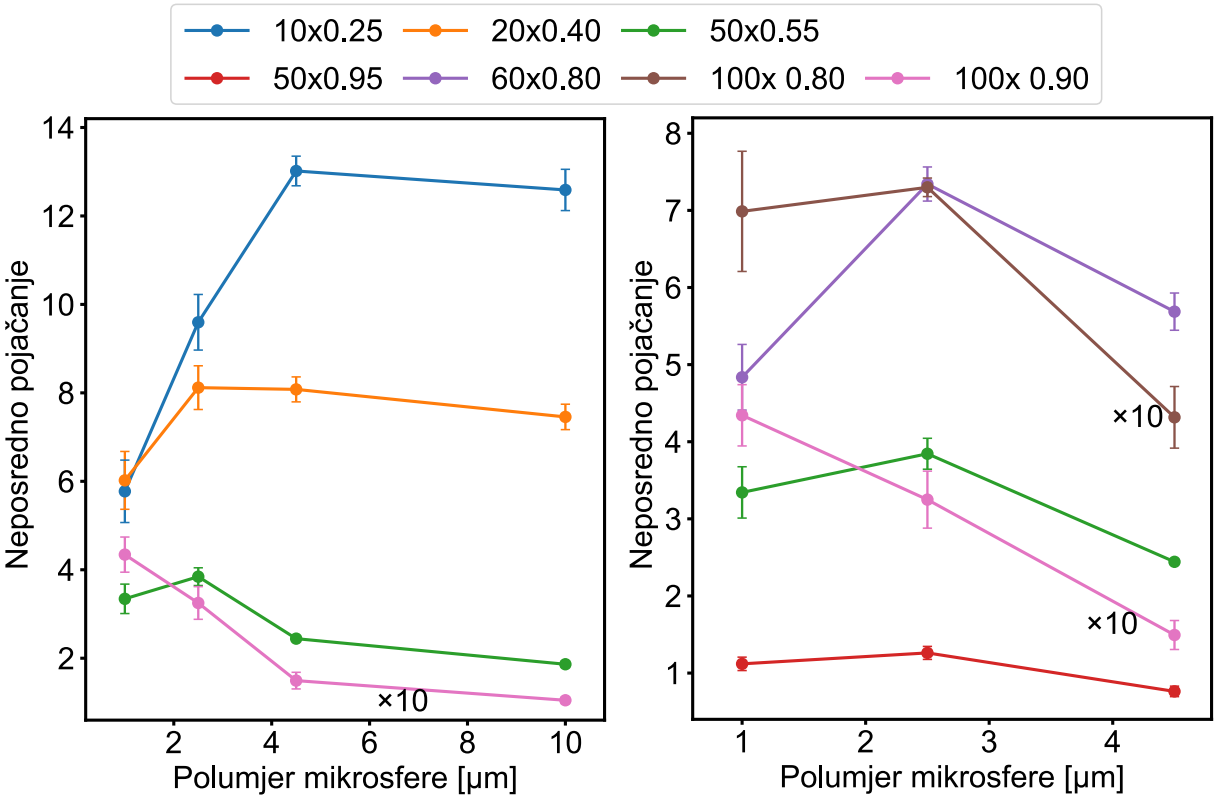
Slika 6.33: Primjer vertikalnog ramanskog mapiranja za optimizaciju pojačanja. Svaka točka mape odgovara jednom ramanskom spektru silicijeve podloge. Gornji spektar pripada točki na površini silicija bez mikrosfere, dok donji graf pripada spektru silicija najvećeg intenziteta dobivenog pomoću mikrosfere.

dobiva se kao omjer najjačeg signala kada upadna zraka prolazi kroz mikrosferu (integral vrpce na donjem spektru) i signala s površine uzorka bez prolaska kroz mikrosferu (integral vrpce na gornjem spektru). Razlikom između z pozicija te dvije točke također se dobiva i razlika u fokusu između pojačanog i običnog signala.

6.4.1 Ovisnost pojačanja o polumjeru mikrosfere

Na slici 6.34 prikazana je ovisnost neposrednog pojačanja o polumjeru (R) SiO_2 mikrosfere za različite mikroskopske objektive. Korišteno je kolekcijsko vlakno promjera 100 µm. Na lijevom grafu prikazane su ovisnosti za tipične mikroskopske objektive. Neposredno pojačanje raste povećanjem polumjera i zatim blago pada za objektive manjih NA. Za objektiv 10× NA 0.25 maksimum pojačanja je za $R = 4.5$ µm, dok je za objektiv 20× NA 0.40 maksimum pojačanja za $R = 2.5$ µm. Isto se događa i za objektiv 50× NA 0.55, ali je pad nešto strmiji. Objektiv 100× NA 0.90 ne daje pojačanje ni za koju vrijednost polumjera (uvijek je ispod 1), a neposredno pojačanje pada povećanjem polumjera.

Prikazane ovisnosti slične su onima dobivenima u radu Dua i sur. [108] (slika 4.1), no u



Slika 6.34: Ovisnost neposrednog pojačanja o polumjeru R SiO_2 mikrosfere, gdje je korišteno kolekcijsko vlakno promjera 100 μm. Ovisno o upotrijebljenom mikroskopskom objektivu, ovisnost može imati maksimum i blaži ili strmiji pad, ili globalno pada povećanjem R.

njihovom slučaju pojačanje strmije raste i pada. U radu Dua i sur. nije navedeno pozicioniranje upadne zrake, te ukoliko je pojačanje određeno s iste horizontalne ravnine, ono nije pravilno određeno. U tablici 4.2 možemo vidjeti i ostale radove gdje je proučavana ovisnost pojačanja o parametrima. Za objektiv 10× NA 0.25 Dantham i sur. [109], te Yan i sur. [111] dobivaju rast pojačanja povećanjem polumjera. Dantham i sur. koristili su upadnu zraku pred-fokusiranju, a kod Yana i sur. nije navedeno pozicioniranje. Naši rezultati za objektiv 10× NA 0.25 pokazuju da postoji maksimum, no pad je vrlo blag, koji unutar nepouzdanosti mjerenja može biti i rast. Za objektiv 20× NA 0.40 Arya i sur. [114] dobivaju rast pojačanja porastom polumjera, u rasponu velikih mikrosfera, koje su veće od najvećih izmjerenih u našem slučaju. Za naše rezultate možemo pretpostaviti da bi i za veće mikrosfere i dalje bio blagi pad. U slučaju objektiva 50× NA 0.55, Lin i sur. [107], te Patel i sur. [113] dobivaju maksimum pojačanja u rasponu $R = 1.5$ μm i $R = 2$ μm, što je približno i našim rezultatima.

Pri usporedbi s literaturom, vidljivo je da postoje određena odstupanja, ne samo s našim rezultatima, nego i unutar literature međusobno. Potrebno je uračunati i ostale uvjete u ko-

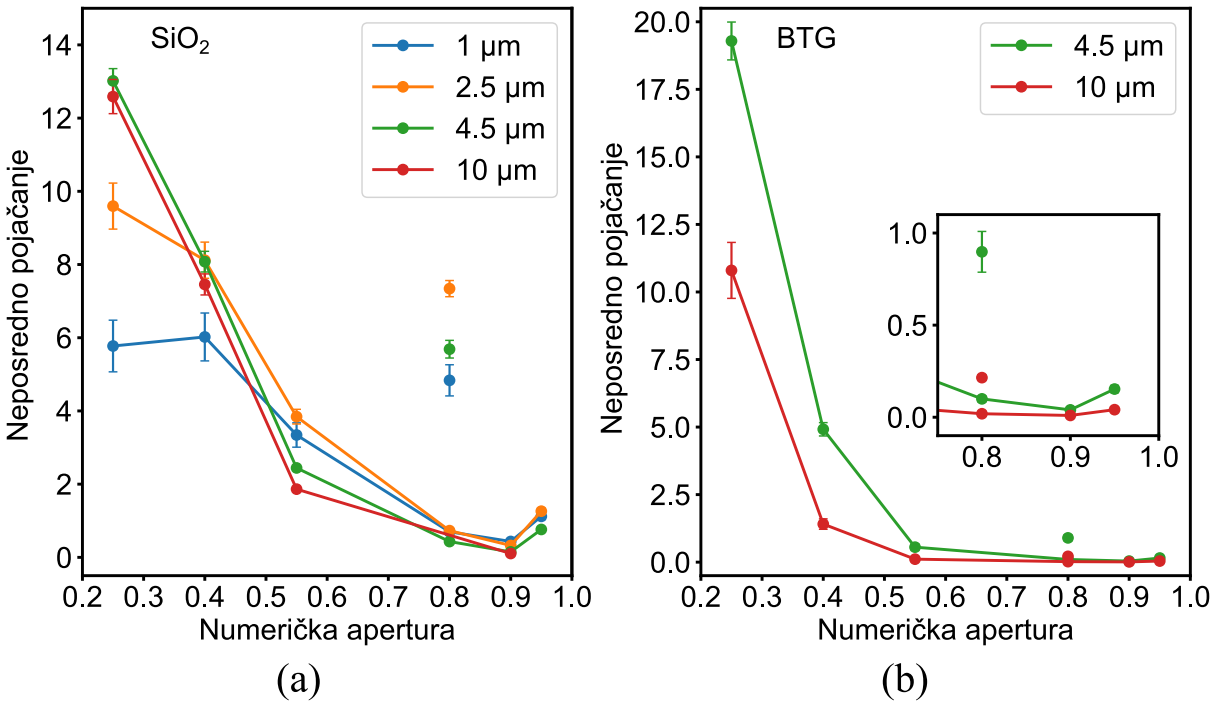
jima su koji rezultati ostvareni, prvenstveno položaj upadne zrake, što je većinom u literaturi zanemareno.

Na desnom grafu slike 6.34 prikazana je ovisnost pojačanja o R za manje tipične mikroskopske objektive, te usporedba s objektivima 50× NA 0.55 i 100× NA 0.90. Objektivi istog povećanja, a bitno različite NA, 50× NA 0.55 i 50× NA 0.95 pokazuju sličnu ovisnost o R, no objektiv 50× NA 0.55 ima značajno veće neposredno pojačanje. Još jedan par objektiva istih povećanja, a različitih NA, 100× NA 0.80 i 100× NA 0.90 pokazuju različite ovisnosti o R, no niti jedan ne daje pojačanje signala. Objektivi iste NA, a različitog povećanja, 60× NA 0.80 i 100× NA 0.80, pokazuju sličnu ovisnost o R, no objektiv 60× NA 0.80 daje značajno pojačanje, za razliku od objektiva 100× NA 0.80. Iz ovih primjera je vidljivo da NA nije jedini utjecajan parametar mikroskopskog objektiva, te da je potrebno uračunati ostale karakteristike objektiva, počevši od povećanja. No takva analiza predmet je za buduća istraživanja i izvan je dosega ovog rada. U daljnjim analizama ograničit ćemo analizu pri proučavanju mikroskopskih objektiva samo na njihovu NA, što će također donijeti vrijedna saznanja.

6.4.2 Ovisnost pojačanja o NA

Na slici 6.35 prikazana je ovisnost neposrednog pojačanja o NA mikroskopskog objektiva, za različite polumjere SiO_2 (slika 6.35(a)) i BTG (slika 6.35(b)) mikrosfera. Korišteno je kolekcijsko vlakno promjera 100 μm. Povećanjem NA, pojačanje značajno pada za sve mikrosfere, te za NA veći od 0.80 nema pojačanja. Iznimka tog trenda je mikroskopski objektiv 60× NA 0.80 koji daje značajno pojačanje usprkos visokoj NA, poglavito za SiO_2 mikrosfere. Slično, no u puno manjoj mjeri događa se i za objektiv 50× NA 0.95. Kod SiO_2 mikrosfera manjih polumjera (1 μm i 2.5 μm) objektiv 10× NA 0.25 daje manje pojačanje od većih mikrosfera, stoga je i trend pada manji u tom dijelu grafa. Ovisnost o NA za SiO_2 mikrosfere većih polumjera (4.5 μm i 10 μm) je vrlo slična, dok to nije slučaj za BTG mikrosfere, gdje je pojačanje veće (pri nižim NA) za mikrosferu polumjera 4.5 μm u odnosu na mikrosferu polumjera 10 μm. Također, za BTG mikrosfere, ovisnost pojačanja o NA pokazuje približno eksponencijalan pad.

Ovisnost pojačanja o NA u literaturi gotovo je neistražena. Jedina istraživanja koji su djelomično dotaknula ovisnost je rad Dua i sur. [108] koji pokazuju utjecaj NA kroz ovisnost o R (slika 4.1), te rad Alessandrija i sur. [110]. Oba istraživanja pokazuju pad pojačanja povećanjem NA. No u radu Alessandrija i sur. [110] za objektiv NA 0.90 dobiveno je pojačanje od oko 2×. Tomu može biti uzrok neka mala vrijednost povećanja tog objektiva (koja nije naznačena), no veća je vjerojatnost da je tomu uzrok drugačiji tip uzroka. Koristili su tanki sloj TiO_2 na siliciju, a iz pregleda literature (odjeljak 4.1) vidjeli smo da se na tankim slojevima postiže bitno veće pojačanje u odnosu na trodimenzionalne materijale.



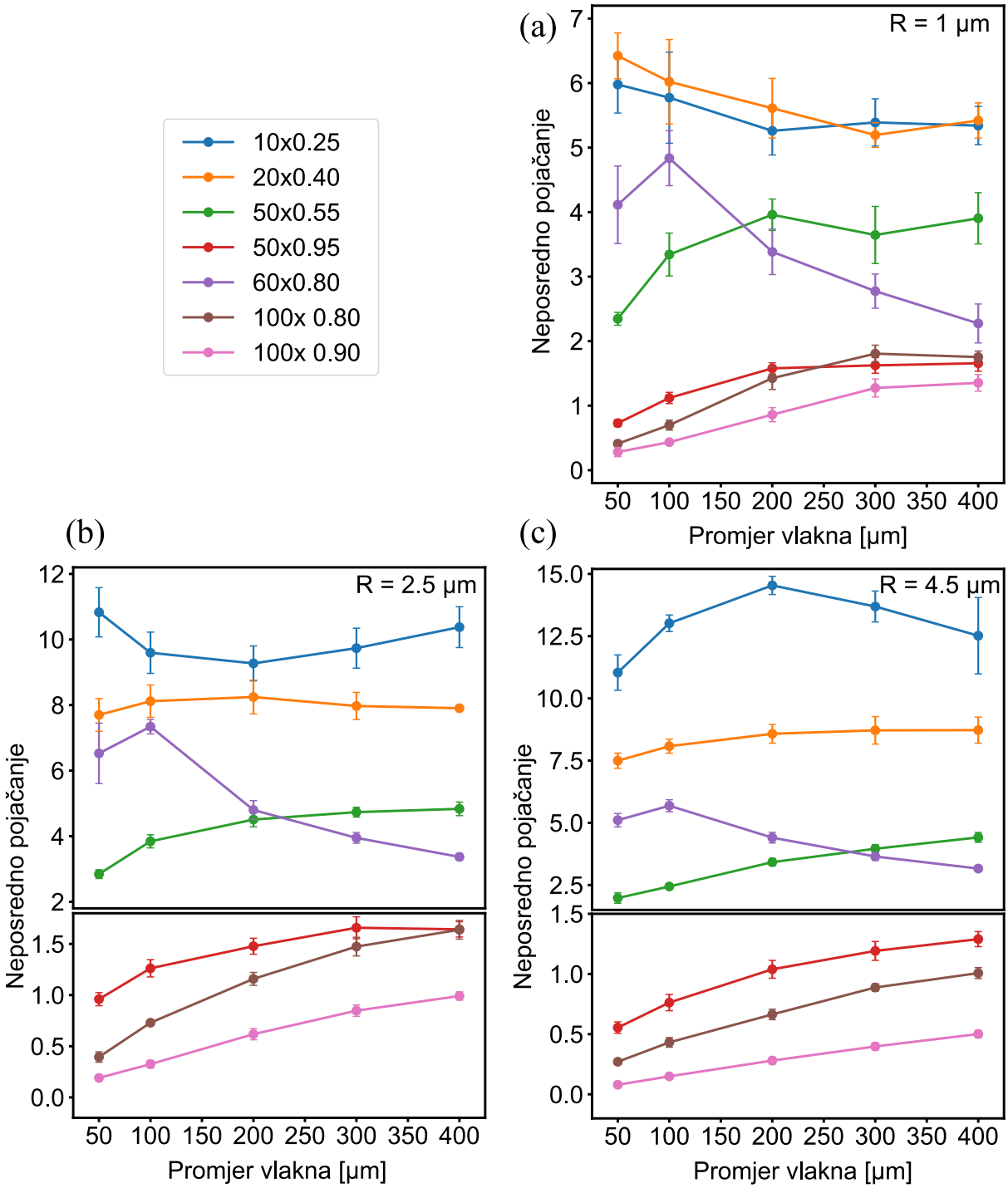
Slika 6.35: Ovisnost neposrednog pojačanja o NA mikroskopskog objektiva za različite polumjere SiO_2 i BTG mikrosfera. Korišteno je kolekcijsko vlakno promjera 100 μm. Pojačanje značajno pada povećanjem NA. Za NA ≥ 0.80 nema pojačanja. Iznimka je objektiv 60× NA 0.80. Najveće pojačanje (19.29×) dobiveno je za BTG mikrosferu polumjera 4.5 μm i objektiv 10× NA 0.25.

Na slici 6.35(b) možemo vidjeti i najveće postignuto neposredno pojačanje našeg istraživanja (ne računajući kombinirano pojačanje). On iznosi 19.29× i postignut je za BTG mikrosferu polumjera 4.5 μm, za mikroskopski objektiv 10× NA 0.25. U usporedbi s vrijednostima iz literature za pojačanje na trodimenzionalnom materijalu (tablica 4.1) dobili smo najveće neposredno pojačanje. Ispod njega nalazi se vrijednost iz rada Danthama i sur. [109] koja iznosi 16×.

6.4.3 Ovisnost pojačanja o kolekcijskom vlaknu

Dosad neistražena ovisnost u literaturi je ovisnost pojačanja o konfokalnosti kolekcijskog sistema. Istražili smo je promjenom promjera kolekcijskog optičkog vlakna, koje osim prihvata raspršene svjetlosti i vođenja u monokromator ima i ulogu konfokalnog otvora. Poprečni presjek jezgre kolekcijskog vlakna predstavlja konfokalni otvor.

Ovisnost pojačanja o promjeru kolekcijskog vlakna prikazana je na slici 6.36. Za objektiv 10× NA 0.25, pojačanje pada pa raste povećanjem promjera vlakna u slučaju $R = 1$ μm i $R = 2.5$ μm, dok se suprotno ponaša u slučaju $R = 4.5$ μm. Za objektiv 20× NA 0.40, pojačanje



Slika 6.36: Ovisnost neposrednog pojačanja o promjeru kolekcijskog optičkog vlakna za različite mikroskopske objektive i polumjere SiO_2 mikrosfere. Utjecaj promjera vlakna relativno je malen za mikroskopske objektive nižih NA, dok je relativno veći za objektive visokih NA. Ovisno o kombinaciji objektiva i mikrosfere, povećanje promjera vlakna može spuštati pa podizati pojačanje, raditi obrnuto, ili jednolično podizati pojačanje.

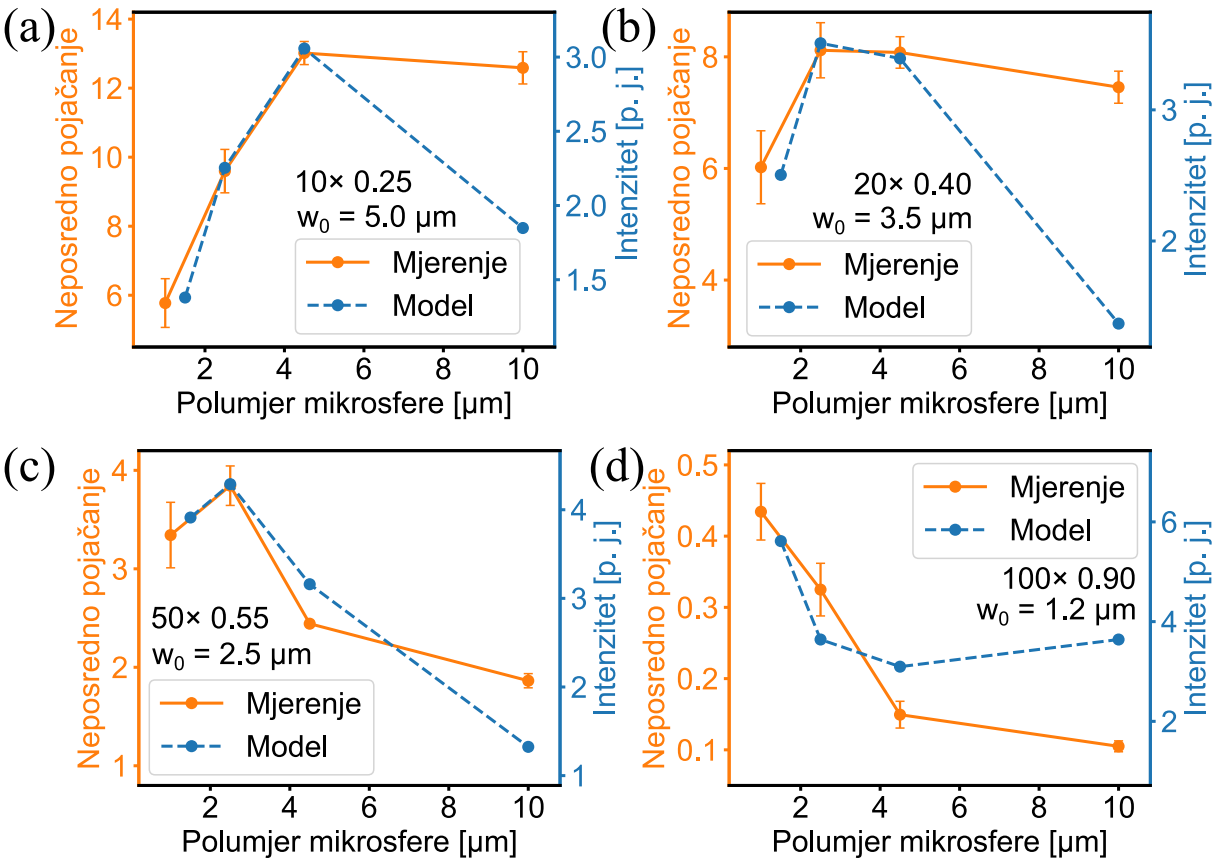
pada pa raste povećanjem promjera vlakna za $R = 1$ μm, dok je gotovo konstantno promjenom vlakna za $R = 2.5$ μm i $R = 4.5$ μm. U slučaju objektiva 60× NA 0.80, ovisnost o vlaknu ista je za sva tri polumjera mikrosfere. Pojačanje raste do vrijednosti promjera vlakna od 100 μm, nakon čega pada porastom promjera vlakna. Za ostale mikroskopske objektive, pojačanje raste povećanjem promjera vlakna, za sva tri polumjera mikrosfere.

Utjecaj promjera vlakna relativno je malen za mikroskopske objektive nižih NA, poglavito za 10× NA 0.25 i 20× NA 0.40. S druge strane, utjecaj vlakna značajan je za objektive visokih NA, no to je u apsolutnim brojevima ipak malen doprinos pojačanju (osim za objektiv 60× NA 0.80) jer su pojačanja tih objektiva vrlo mala. Utjecaj vlakna je u apsolutnim brojevima stoga približno sličan za sve objektive, no nije monoton. Ovisno o kombinaciji objektiva i mikrosfere, povećanje promjera vlakna može spuštati pa podizati pojačanje, raditi obrnuto, ili jednolično podizati pojačanje. Na temelju svih ovih saznanja, interpretaciju ovisnosti o R i NA u narednim pododjeljcima ograničili smo za vlakno promjera 100 μm. No modeliranje utjecaja vlakna na pojačanje svakako je zanimljiv zadatak za buduća istraživanja.

6.4.4 Usporedba s GLMT izračunima

Ovisnost pojačanja o polumjeru mikrosfere sa slike 6.34 možemo usporediti s GLMT izračunima intenziteta fotonskog nanomlaza za slične konfiguracije. Usporedba je prikazana na slici 6.37 za četiri različita mikroskopska objektiva. Izračunati intenziteti fotonskog nanomlaza nisu neposredno usporedivi s izmjerenim neposrednim pojačanjem, nego postoji određeni faktor proporcionalnosti, te se nalaze na zasebnim y-osima. Razlog tomu je sloboda u definiranju normalizacije izračuna čime su intenziteti u izračunima međusobno usporedivi, no ne i neposredno s mjerenjima. Također GLMT izračuni modeliraju fotonski nanomlaz, no ne i njegovo raspršenje na podlozi te nakon toga kolekciju raspršenog svjetla.

No i uz ta ograničenja vidimo određena poklapanja eksperimenta i izračuna. Za mikroskopske objektive 10× NA 0.25 i 20× NA 0.40 (slika 6.37(a) i 6.37(b)) dolazi do vrlo dobrog poklapanja za mikrosfere polumjera do 5 μm, dok za $R = 10$ μm dolazi do znatnog pada izračunatog intenziteta fotonskog nanomlaza, a izmjereno neposredno pojačanje ima vrlo blagi pad. Za objektiv 50× NA 0.55 (slika 6.37(c)) vidljivo je zadovoljavajuće poklapanje za sve mikrosfere, dok za objektiv 100× NA 0.90 postoji nešto veće odstupanje, poglavito za najveću mikrosferu, no trendovi se poklapaju. Bitan element pri usporedbi je i činjenica da je procijenjeni parametar polumjera pojasa upadne zrake w_0 za sve četiri izračunate ovisnosti veći od aproksimativnog polumjera zrake koji se dobije Rayleighovim kriterijem za navedeni objektiv. Rayleighovim kriterijem dobiva se redom 1.26 μm, 0.78 μm, 0.57 μm i 0.35 μm kao polumjer pojasa zrake iz objektiva. Ova diskrepancija može značiti da su stvarni polumjeri pojasa zraka

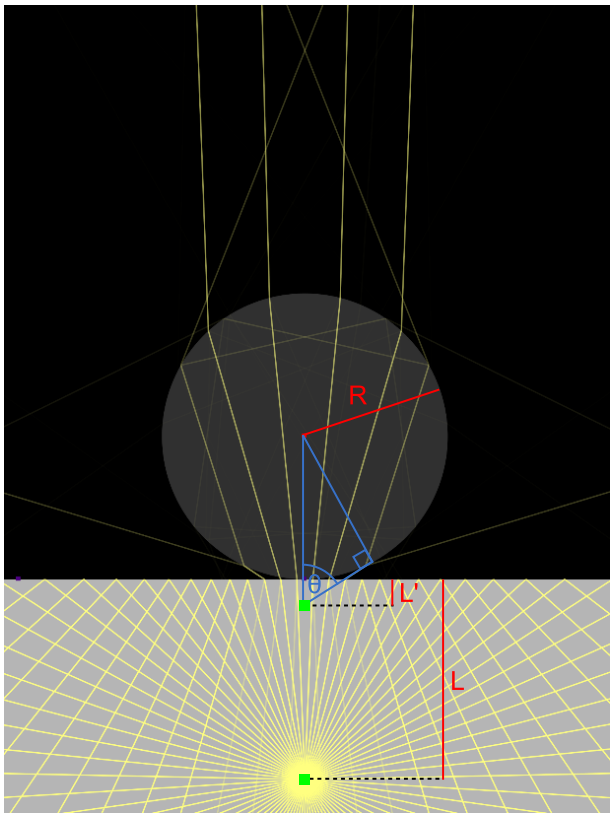


Slika 6.37: Usporedba ovisnosti pojačanja o polumjeru mikrosfere i GLMT izračuna intenziteta fotonskog nanomlaza za slične konfiguracije. Dolazi do poklapanja, no i odstupanja, poglavito za najveću mikrosferu.

iz objektiva veći od procijenjenih ili izračun intenziteta fotonskog nanomlaza samostalno nije dovoljan za usporedbu s izmjerenim pojačanjem. Sagledavanjem naših rezultata u cjelini možemo procijeniti da stvarni polumjeri pojasa jesu nešto veći od Rayleighovog limita, no također da je intenzitet fotonskog nanomlaza tek jedan od doprinosa pojačanju. Drugi doprinos sagledat ćemo u pododjeljku 6.4.5.

6.4.5 Doprinos kolekcije raspršenja pojačanju

U pododjeljku 6.4.4 usporedba pojačanja s intenzitetom fotonskog nanomlaza sugerirala je da fotonski nanomlaz nije jedini doprinos pojačanju. To svakako ima smisla s obzirom na to da je nastanak fotonskog nanomlaza samo polovica priče. Nakon nastanka, fotonski nanomlaz se raspršuje na uzorku, a raspršena svjetlost se mikrosferom i nakon toga mikroskopskim objektivom prikuplja, vodi kolekcijskim vlaknom do monokromatora, i analizira na senzoru. Iz toga



Slika 6.38: Shematski prikaz kolekcije raspršene svjetlosti mikrosferom polumjera R koja se nalazi na površini uzorka. Raspršena svjetlost modelirana je točkastim izvorom na dubini L, čija je prividna dubina L' zbog refrakcije. Označen je polukut prihvata svjetlosti θ. Lom svjetlosnih zraka simuliran je programom otvorenog koda s web stranice https://ricktu288.github.io/ray-optics/.

možemo pretpostaviti da doprinos pojačanju ima i kolekcijski sustav, poglavito mikrosfera, objektiv i kolekcijsko vlakno. Utjecaj kolekcijskog vlakna prikazan je u pododjeljku 6.4.3, dok ćemo se u ovom razmatranju koncentrirati na kolekcijsko svojstvo mikrosfere i objektiva.

Osim što mikrosfera služi za formiranje fotonskog nanomlaza, ona je i mikroleća koja prikuplja raspršenu svjetlost. Ocjena mogućnosti prikupljanja svjetlosti dana je numeričkom aperturom leće. Stoga je potrebno izračunati efektivnu numeričku aperturu mikrosfere (NA_{eff}). Na slici 6.38 prikazana je shema kolekcije raspršene svjetlosti mikrosferom koja se nalazi na površini uzorka. Raspršena svjetlost modelirana je točkastim izvorom na dubini L. Zbog refrakcije svjetlosti na prelasku granice uzorka, iz indeksa loma uzorka n_{sub} u indeks loma medija n_{med} (zrak), izvor poprima prividnu dubinu L':

$$L' = L\sqrt{\frac{n_{med}}{n_{sub}}}. \tag{6.31}$$

Stvarnu dubinu možemo procijeniti preko relacije:

$$L = \frac{1}{\beta} \ln \frac{I(z)}{I(z_0)}, \tag{6.32}$$

gdje je korišten Beer-Lambertov zakon atenuacije svjetlosti u materijalima. Koeficijent atenuacije označen je s β, $I(z)$ je intenzitet svjetlosti na dubini z, a $I(z_0)$ je intenzitet svjetlosti pri ulasku u materijal. Položaj točkastog izvora uzet je kao dubina na kojoj upadna svjetlost izgubi 50% intenziteta, odnosno $I(z)/I(z_0) = 0.5$. Za silicij obasjan svjetlošću valne duljine 515 nm vrijedi $\beta = 9.2457 \times 10^{-4}$ nm^{-1} i $n_{sub} = 4.217$. Uz te vrijednosti, za stvarnu i prividnu dubinu dobiva se

$$L \approx 750 \text{ nm} \quad \text{i} \quad L' = 365 \text{ nm}. \tag{6.33}$$

Definicija numeričke aperture je sinus polukuta uhvata svjetlosti pomnožen indeksom loma medija u kojem se leća nalazi. U našem slučaju, sa slike 6.38 možemo vidjeti da efektivna NA ima sljedeći izraz:

$$\text{NA}_{\text{eff}} = n_{med} \sin\theta = \frac{R}{R+L'}, \tag{6.34}$$

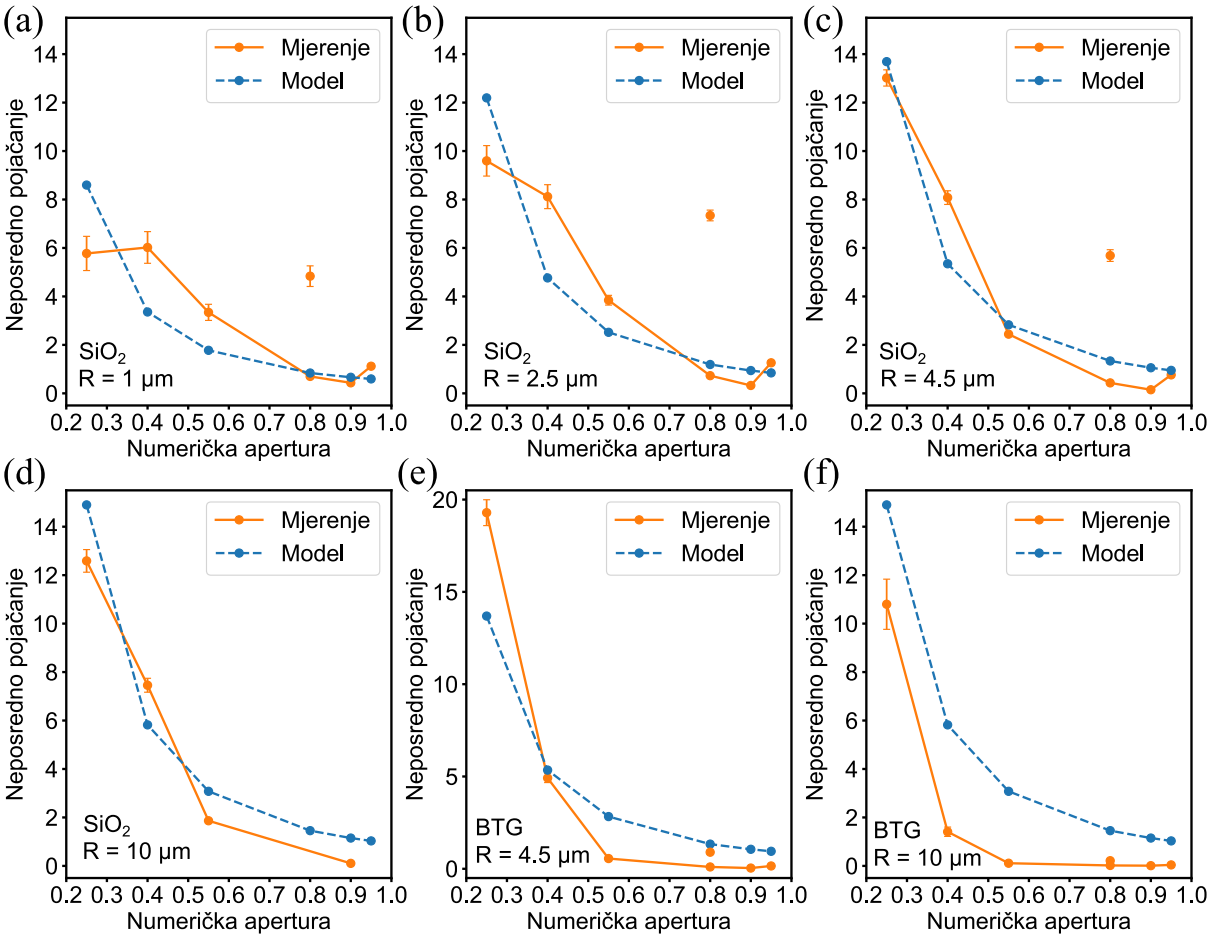
gdje je $n_{med} = 1$. Korištenjem izračunate prividne dubine L', za mikrosfere različitih polumjera R možemo izračunati njihovu NA_{eff} iz formule 6.34, čije su vrijednosti prikazane u tablici 6.2. Pošto mikrosfera pokazuje i efekt antene, prihvaćena raspršena svjetlost je iznad mikrosfere u

Tablica 6.2: Efektivne numeričke aperture NA_{eff} za mikrosfere različitih polumjera R

R	NA_{eff}
1	0.73
2.5	0.87
4.5	0.93
10	0.97

određenoj mjeri kolimirana, što znači da će svaki mikroskopski objektiv, bez obzira na njegovu nominalnu NA, prihvatiti sličnu količinu svjetlosti iz mikrosfere. Stoga možemo aproksimirati da upareni kolekcijski sustav objektiv-mikrosfera također ima numeričku aperturu mikrosfere, odnosno NA_{eff}. To u praksi znači da će svaki mikroskopski objektiv, bez obzira na svoju nominalnu NA, uparen s mikrosferom polumjera primjerice 4.5 µm imati $\text{NA}_{\text{eff}} = 0.93$. Iz toga, neposredno pojačanje (NP) ramanskog signala možemo procijeniti kao

$$\text{NP} \sim \left(\frac{\text{NA}_{\text{eff}}}{\text{NA}}\right)^2, \tag{6.35}$$



Slika 6.39: Ovisnost neposrednog pojačanja o NA mikroskopskog objektiva za različite polumjere SiO_2 i BTG mikrosfera, u usporedbi s modelom efektivne numeričke aperture (NA_{eff}). Korišteno je kolekcijsko vlakno promjera 100 μm.

gdje je kvadrat uzet zbog prostornog kuta, koji je relevantan za količinu prikupljene svjetlosti.

Na slici 6.39 prikazana je ovisnost neposrednog pojačanja o NA mikroskopskog objektiva za različite polumjere SiO_2 i BTG mikrosfera, u usporedbi s vrijednostima za pojačanje koje daje model efektivne numeričke aperture (NA_{eff}). Korišteno je kolekcijsko vlakno promjera 100 μm. Za SiO_2 mikrosferu vidljivo je značajno odstupanje objektiva 60× NA 0.80. Za ostale objektive, model dobro prati izmjerene vrijednosti u slučaju $R = 4.5$ μm i nešto lošije za $R = 10$ μm. Za mikrosfere polumjera $R = 1$ μm i $R = 2.5$ μm model predviđa previsoko pojačanje za objektiv 10× NA 0.25 i prenisko za objektive 20× NA 0.40 i 50× NA 0.55, no dobro opisuje općenitu ovisnost o NA. U slučaju BTG mikrosfera također model dobro opisuje općenitu ovisnost o NA, no u slučaju $R = 4.5$ μm model podcijenjuje pojačanje nižih NA i precjenjuje pojačanje viših NA. U slučaju BTG mikrosfere polumjera $R = 10$ μm, model predviđa previsoke vrijednosti

pojačanja za svaku NA.

Iako postoje određena odstupanja modela i mjerenja, on iznenađujuće dobro prati ovisnost pojačanja o NA, s obzirom da je modeliran samo jedan doprinos pojačanju, i gleda se samo numerička apertura. U pododjeljku 6.4.1 pokazano je da i druge karakteristike objektiva kao što je povećanje mogu utjecati na pojačanje. No model efektivne numeričke aperture pokazuje da kolekcijski sustav mikrosfere i objektiva ima veliku ulogu u pojačanju Ramanovog raspršenja. Ovakav model za opis izmjerenih pojačanja dosad još nije pokazan u literaturi, stoga on ostaje zadatak za buduća istraživanja. Moguća poboljšanja modela mogla bi ubuduće preciznije objasniti izmjerene vrijednosti. Primjerice preciznijim izračunom stvarne i prividne dubine izvora, ili boljim modelom raspršene svjetlosti, koja u stvarnosti nije točkast izvor, nego se prostire u određenom volumenu interakcije fotonskog nanomlaza i uzorka. Također, uračunavanjem parametra povećanja mikroskopskog objektiva, te promjera kolekcijskog vlakna, model bi pokrio čitav kolekcijski sustav, što bi zasigurno poboljšalo preciznost.

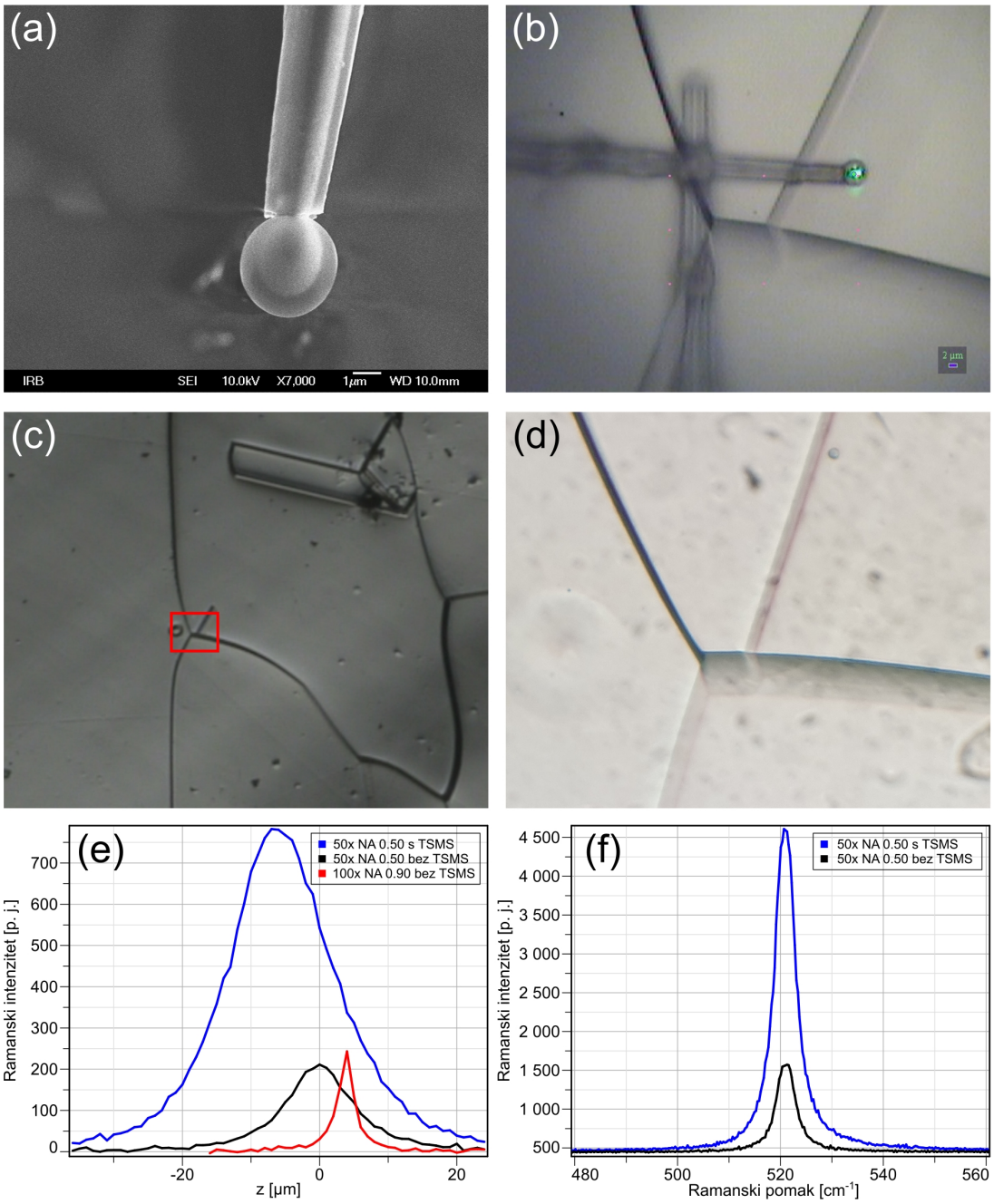
6.5 Two-stemmed microsphere (TSMS)

Uza sve prednosti koje pojedinačne slobodne mikrosfere na podlozi pružaju, ipak postoje situacije kada nisu pogodne za ramansko pojačanje. Primjerice kada uzorak ne dozvoljava kapanje otapala te "onečišćenje" mikrosferama, kada želimo odabrati točan položaj mjerenja na uzorku te za ramansko mapiranje. Kapanjem mikrosfera na podlogu ne možemo kontrolirati njihov položaj, odnosno raspored mikrosfera na podlozi je nasumičan. Također, kapnute mikrosfere su nepomične te pojačavaju ramanski signal samo na položaju gdje se nalaze.

Korištenje mikrosfera za ramansko pojačanje u navedenim situacijama zahtijeva jednu mikrosferu čiji položaj možemo kontrolirati. Takvu konfiguraciju postigli smo našim izumom koji nazivamo *two-stemmed microsphere* (TSMS). Pregled literature o SNOM području u spoju s optičkom mikroskopijom, te o pričvršćenim mikrosferama dan je u pododjeljku 4.4.1. Izrada našeg TSMS izuma dana je u pododjeljku 5.2.2, a postav za TSMS ramansko mapiranje u pododjeljku 5.3.4. U ovom odjeljku donosimo rezultate korištenja TSMS izuma za unaprijeđenje ramanskog mapiranja, koji su objavljeni u znanstvenoj publikaciji [2].

6.5.1 TSMS, uzorak i dubinski profili

Na slici 6.40(a) prikazan je mikrograf pretražnog elektronskog mikroskopa SiO_2 mikrosfere polumjera $R = 2.5$ μm zalijepljene optičkim ljepilom na stanjeno optičko vlakno. Mikrosfera je dobro pozicionirana, vrh vlakna uži je od mikrosfere i nema ruba vlakna koji bi onemogućavao



Slika 6.40: (a) Mikrograf pretražnog elektronskog mikroskopa SiO_2 mikrosfere polumjera $R = 2.5$ μm zalijepljene optičkim ljepilom na stanjeno optičko vlakno. (b) Prikaz TSMS-a na uzorku, snimljen kamerom kroz mikroskopski objektiv ramanskog mikroskopa. Laserska zraka obasjava mikrosferu. (c) Ispolirana površina silicija s domenama koje su odvojene nepravilnim granicama. Snimljeno optičkim mikroskopom. Crveni pravokutnik uokviruje glavnu lokaciju mapiranja. (d) Optički snimak glavne lokacije mapiranja. (e) Dubinski profili ramanskog signala kroz uzorak silicija za dva mikroskopska objektiva. Objektiv 50× NA 0.50 korišten je sa i bez TSMS-a. (f) Tipični ramanski spektar silicijevog uzorka sa i bez TSMS-a.

kontakt mikrosfere s podlogom i smetao pri mapiranju. Površina mikrosfere je čista, a ljepilo se nalazi samo na spoju s vlaknom. Prije spajanja s drugim vlaknom, mikrosfera na jednom vlaknu može se prenositi i skladištiti. Spajanje drugog vlakna potrebno je učiniti kako bi se osigurala dovoljna čvrstoća sustava prilikom mapiranja. Zbog privlačnih sila, mikrosfera se povlači skupa s uzorkom ukoliko postoji samo jedno vlakno.

Na slici 6.40(b) nalazi se prikaz TSMS-a kroz mikroskopski objektiv ramanskog mikroskopa. Mikrosfera je pozicionirana ispod laserske zrake. Samo donji dio mikrosfere je u kontaktu s uzorkom, a ostatak TSMS-a blago je podignut zahvaljujući blagom nagibu ($5-10$ stupnjeva) pozicijskog sustava i vlakana (shematski prikazano na slici 5.10). Također, elektrostatske sile privlače donji dio mikrosfere i uzorak, što omogućuje održavanje kontakta mikrosfere s uzorkom. Testiranjem visine odredili smo da za udaljenost mikrosfere i uzorka približno ispod 10 μm, mikrosfera će se privući i ostvariti stalan kontakt s uzorkom, koji se pokazao potrebnim za ramansko pojačanje. Zahvaljujući elastičnosti vlakana i privlačnim silama, neravnine na površini koje nisu veće od polumjera mikrosfere neće predstavljati problem za mapiranje, jer će mikrosfera održavati kontakt s površinom. Ukoliko se mapiranje radi na uzorku gdje ne postoje privlačne sile, spuštanjem pozicijskog sustava tako da se vlakna blago saviju da mikrosfera pritisne podlogu može se omogućiti stalan kontakt s podlogom. Ukoliko je materijal od interesa dublje unutar uzorka, poziciju fotonskog nanomlaza moguće je podesiti dalje od mikrosfere pozicioniranjem upadne zrake u pred-fokusiranje kako bi nastao fotonski nanomlaz Tipa 1, prema izračunima iz odjeljka 6.1. Prilikom kontakta mikrosfere s uzorkom nije uočeno nikakvo oštećenje mikrosfere ili uzorka.

Na slikama 6.40(c) i 6.40(d) nalaze se prikazi kroz optički mikroskop uzorka silicija s domenama koji je korišten za TSMS mapiranje. Na slici 6.40(c) prikaz je s manjim povećanjem, gdje je vidljiva ispolirana površina silicija s domenama koje su odvojene nepravilnim granicama. Crveni pravokutnik uokviruje glavnu lokaciju mapiranja, koja je prikazana na slici 6.40(d).

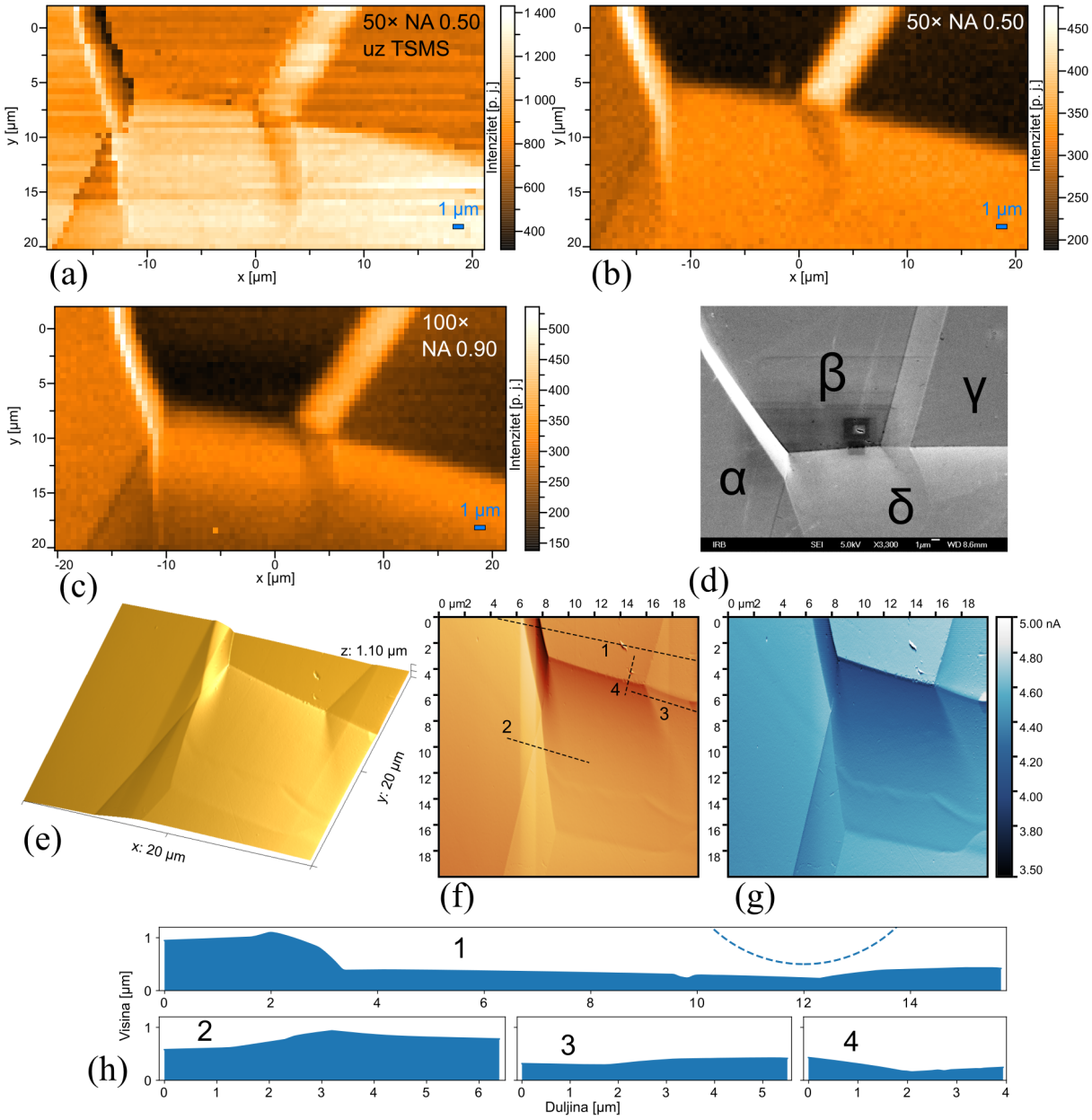
Kako bi se odredila pozicija upadne zrake koja će se zadati prilikom mapiranja, napravljeni su dubinski profili kroz uzorak gdje je mjeren Ramanov spektar silicija za različite vertikalne pozicije upadne zrake. Dubinski profili prikazani su na slici 6.40(e). Najuži dubinski profil dobiva se za mikroskopski objektiv 100× NA 0.90 (bez korištenja TSMS), zbog svoje kratke duljine vidnog polja, što je bilo vidljivo i pri vertikalnom ramanskom mapiranju (slika 6.30(a)) u pododjeljku 6.3.2. Za mikroskopski objektiv 50× NA 0.50 bez korištenja TSMS-a, dobiva se duži dubinski profil, s maksimumom od 210 na $z = 0$ μm, gdje smo definirali površinu uzorka. Intenzitet maksimuma za oba objektiva je približno isti. U slučaju objektiva 50× NA 0.50 s TSMS-om, intenzitet cijelog profila je značajno pojačan, profil je duži, a pozicija maksimuma od 780 mu je na $z = -6$ μm (8.5 μm ispod središta mikrosfere). Sva mapiranja, s TSMS-om i

bez TSMS-a, napravljena su s optimiziranim z pozicijama, odnosno za onaj z za koji se dobiva maksimalan ramanski intenzitet. Optimalna pozicija upadne zrake u slučaju korištenja TSMS-a nalazi se 8.5 μm ispod središta mikrosfere, odnosno u nad-fokusiranju, što prema našim izračunima iz odjeljka 6.1 znači da se nastali fotonski nanomlaz nalazi na donjem rubu mikrosfere, što je dobra pozicija zbog kontakta mikrosfere s uzorkom. Neposredno pojačanje TSMS-a korištenog za mjerenja u slučaju objektiva 50× NA 0.50 iznosi 3.7×. Prilikom testiranja većeg broja TSMS-ova, dobivena pojačanja varirala su zbog varijacije u položaju mikrosfere prilijepljene na vlakno i u debljini vrha vlakna. U slučaju debljih vlakana pojačanja su bila znatno manja, čak i ispod 1.0×. S druge strane, tanja vlakna omogućavala su pojačanja do 6×, no takva su vlakna bila nešto osjetljivija i nestabilnija od debljih. Tipični ramanski spektar navedenog silicijevog uzorka sa i bez TSMS-a prikazan je na slici 6.40(f). Pojačana silicijeva vrpca zadržala je istu poziciju i oblik, te nema prisutnih artefakata.

6.5.2 Mjerenja glavne lokacije uzorka

Mjerenja na glavnoj lokaciji uzorka prikazana su na slici 6.41. Horizontalno ramansko mapiranje koraka 0.5 μm za slučaj mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50 uz korištenje TSMS-a prikazano je na slici 6.41(a), dok su mapiranja bez TSMS-a za objektive 50× NA 0.50 i 100× NA 0.90 prikazana na slikama 6.41(b) i 6.41(c). Na slici 6.41(d) prikazan je mikrograf pretražnog elektronskog mikroskopa glavne lokacije, gdje su za lakše opisivanje rezultata četiri vidljive domene označene slovima α, β, γ i δ. Usporedbom mapiranja s optičkom slikom glavne lokacije na slici 6.40(d) vidimo da mapiranja vjerno prikazuju lokaciju. Usporedbom mapiranja gdje je korišten TSMS, i onog bez TSMS-a (za objektiv 50× NA 0.50, vidljivo je pojačanje ramanskog intenziteta u svakoj domeni. Ono iznosi 3.3× za α domenu, 4× za β i γ domenu, te 3.9× za δ domenu. Intenziteti dobiveni objektivom 100× NA 0.90 slični su onima dobivenima objektivom 50× NA 0.50 (bez TSMS-a). Na mapi gdje je korišten TSMS, poneki linijski artefakti se mogu vidjeti zbog nestabilnosti mikrosfere pod laserskom zrakom u tom trenutku. Na mikrografu na slici 6.41(d) mogu se uočiti čestice u donjem desnom dijelu domene β, te sitne čestice i točkice na drugim pozicijama.

Na prikazima AFM mjerenja mogu se doznati dodatne topografske informacije. Na slici 6.41(e) topografija izmjerena AFM-om prikazana je u trodimenzionalnom prikazu. Također, AFM kanal amplitude oscilacije igle, odnosno visine površine uzorka, prikazan je na slici 6.41(f). S prikaza lokacije dobivenih optičkim ili elektronskim putem, granice između domena se čine kao brazde ili jednostavne stepenice. No AFM prikazi pokazuju da su granice topografski kompleksnije. Također, cijele domene nisu ravne, nego su nagnute i blago zakrivljene. Razlika između najviše i najniže točke u AFM mjerenjima glavne lokacije iznosi 1.1 μm, što



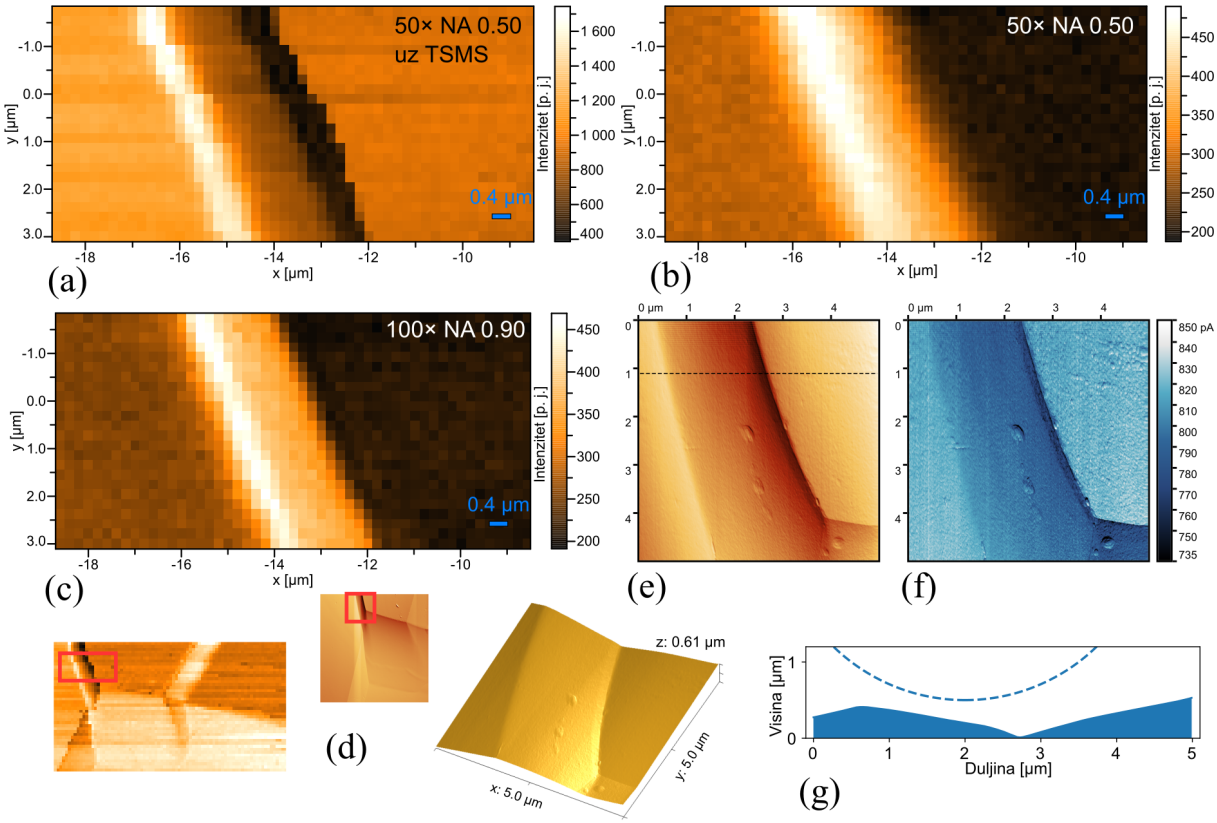
Slika 6.41: Mjerenja na glavnoj lokaciji uzorka. (a) Ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50 uz korištenje TSMS-a. (b) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50. (c) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 100× NA 0.90. (d) Mikrograf glavne lokacije, gdje su za lakše opisivanje rezultata četiri vidljive domene označene slovima α, β, γ i δ. (e) Trodimenzionalni prikaz topografije lokacije izmjerene AFM-om. (f) Prikaz lokacije preko AFM kanala amplitude oscilacije igle, odnosno visine površine uzorka. (g) Prikaz lokacije preko AFM kanala lateralne sile, odnosno trenja između AFM igle i uzorka. (h) Odabrani profili prvog AFM kanala koji prikazuju profile granica između domena.

je $1/5$ promjera mikrosfere, te se tijekom mjerenja TSMS-om nisu pokazali nikakvi problemi zbog visinske razlike. Na slici 6.41(g) prikazan je AFM kanal lateralne sile, gdje je vidljiva razlika u trenju na različitim domenama, a najviše između domena β i δ. To je indikacija da domene imaju različite kristalne orijentacije, što može biti uzrok različitosti ramanskog intenziteta među domenama, a najveća razlika je upravo između domena β i δ. Također, kanal lateralne sile upućuje na to da i samo područje granica ima drugačije kristalne orijentacije, što može biti uzrok njihovom različitom intenzitetu ramanskog signala.

Granica između domena α i β na samo 1 µm horizontalne udaljenosti ima vertikalnu razliku od 1 µm (profil 1 na slici 6.41(h)), što je čini najstrmijim prijelazom. Ostale granice prikazane na profilima 2, 3 i 4 na slici 6.41(h), su blaže i imaju manju vertikalnu razliku. Razlika između strme granice između domena α i β i ostalih blažih granica nije vidljiva na standardnom mapiranju (bez TSMS-a) mikroskopskim objektivom 50× NA 0.50, te vrlo slabo vidljiva objektivom 100× NA 0.90. No mapiranjem pomoću TSMS-a navedena razlika jasno je uočljiva. Nadalje, razina detalja u mapiranju pri korištenju TSMS-a veća je nego pri standardnom mapiranju, čak i od objektiva 100× NA 0.90 koji ima veće povećanje, užu lasersku zraku, i bolju nominalnu razlučivost od objektiva 50× NA 0.50. Očekivano objektiv 100× NA 0.90 ima bolju razlučivost od objektiva objektiva 50× NA 0.50, no ne i od objektiva objektiva 50× NA 0.50 kada se koristi TSMS.

6.5.3 Mjerenje detalja lokacije

Na slici 6.42 prikazana su detaljnija mjerenja granice između domena α i β. Ramanska mapiranja u ovom slučaju imaju korak od 0.2 µm. Mapiranje uz korištenje TSMS-a, prikazano na slici 6.42(a), pokazuje veću razinu detalja granice, te oštrije i definiranije strukture, od standardnih mapiranja (slika 6.42(b) i 6.42(c)), čak i u usporedbi s objektivom 100× NA 0.90. Također, korištenjem TSMS-a, ramanski signal je pojačan, a šum i zrnatost manji su u odnosu na standardna mapiranja. Na trodimenzionalnom prikazu granice izmjerenim AFM-om (slika 6.42(d)), te visinskom kanalu AFM-a (slika 6.42(e) i 6.42(g)) vidljivo je da desni tamni rub iz TSMS mapiranja odgovara desnoj udolini granice, dok lijevi svijetli rub odgovara lijevom brijegu granice. Takvi detalji su slabije vidljivi pri standardnom mapiranju objektivom 100× NA 0.90, a praktički nepostojeći pri standardnom mapiranju objektivom 50× NA 0.50. Na AFM kanalu lateralne sile prikazanom na slici 6.42(f), vidljivo je da je cijela granica tamnija, te posjeduje gradijent. Uzrok tomu mogu biti razlike u kristalnoj orijentaciji te visinska razlika. Visinski profil granice prikazan na slici 6.42(g) pokazuje malo drugačiju situaciju od visinskog profila iste granice sa slike 6.41(h). Desna domena na slici 6.42(g) ima nagib, dok je na slici 6.41(h) ravna, te je visinska razlika granice na slici 6.41(h) veća. Takve razlike u mjerenjima

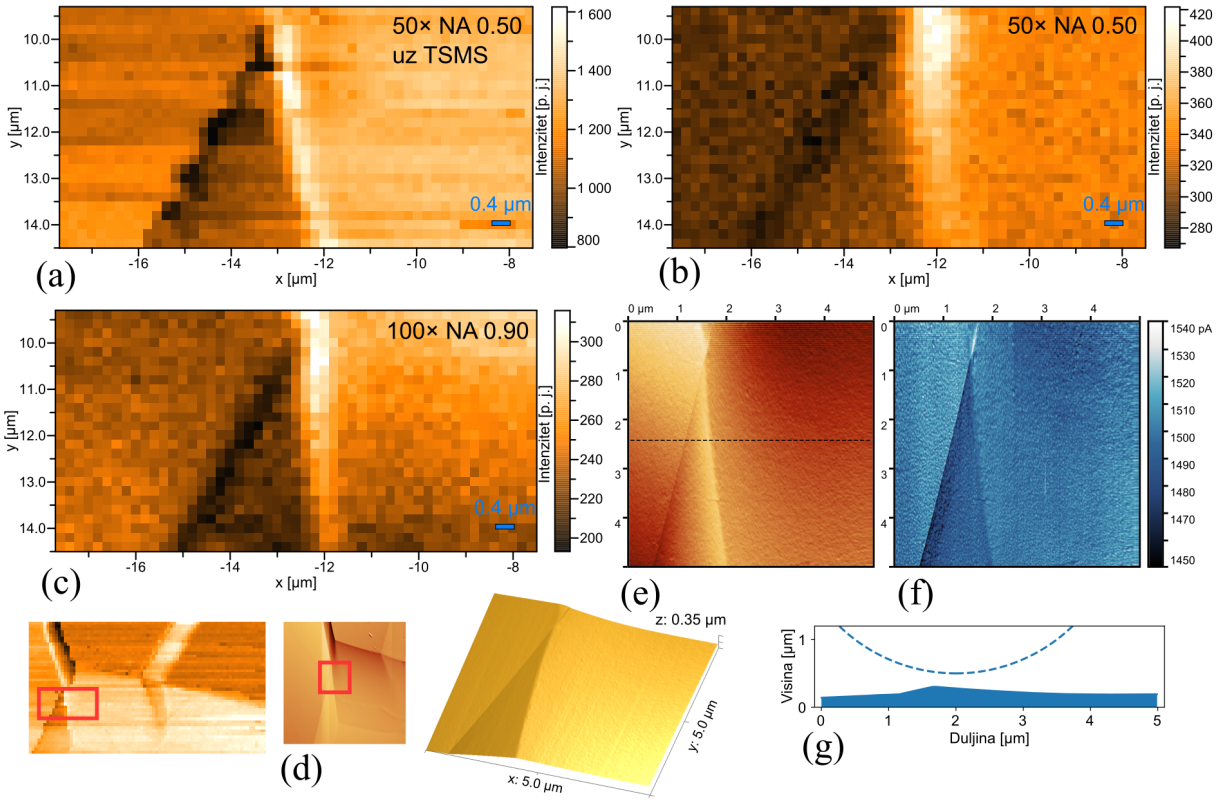


Slika 6.42: Mjerenja granice između domena α i β na glavnoj lokaciji uzorka. (a) Ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50 uz korištenje TSMS-a. (b) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50. (c) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 100× NA 0.90. (d) Trodimenzionalni prikaz topografije lokacije izmjerene AFM-om. (e) Prikaz lokacije preko AFM kanala amplitude oscilacije igle, odnosno visine površine uzorka. (f) Prikaz lokacije preko AFM kanala lateralne sile, odnosno trenja između AFM igle i uzorka. (g) Odabrani profil prvog AFM kanala koji prikazuje profil granice.

posljedica su neizbježnih artefakata pri AFM snimanju, no ne utječu na zaključke dobivene iz ovih mjerenja.

Velika granica između domena β i δ, te γ i δ je jednostavna crta između blago nagnutih domena, a granica između domena β i γ također je blaga te se sastoji od dvije crte.

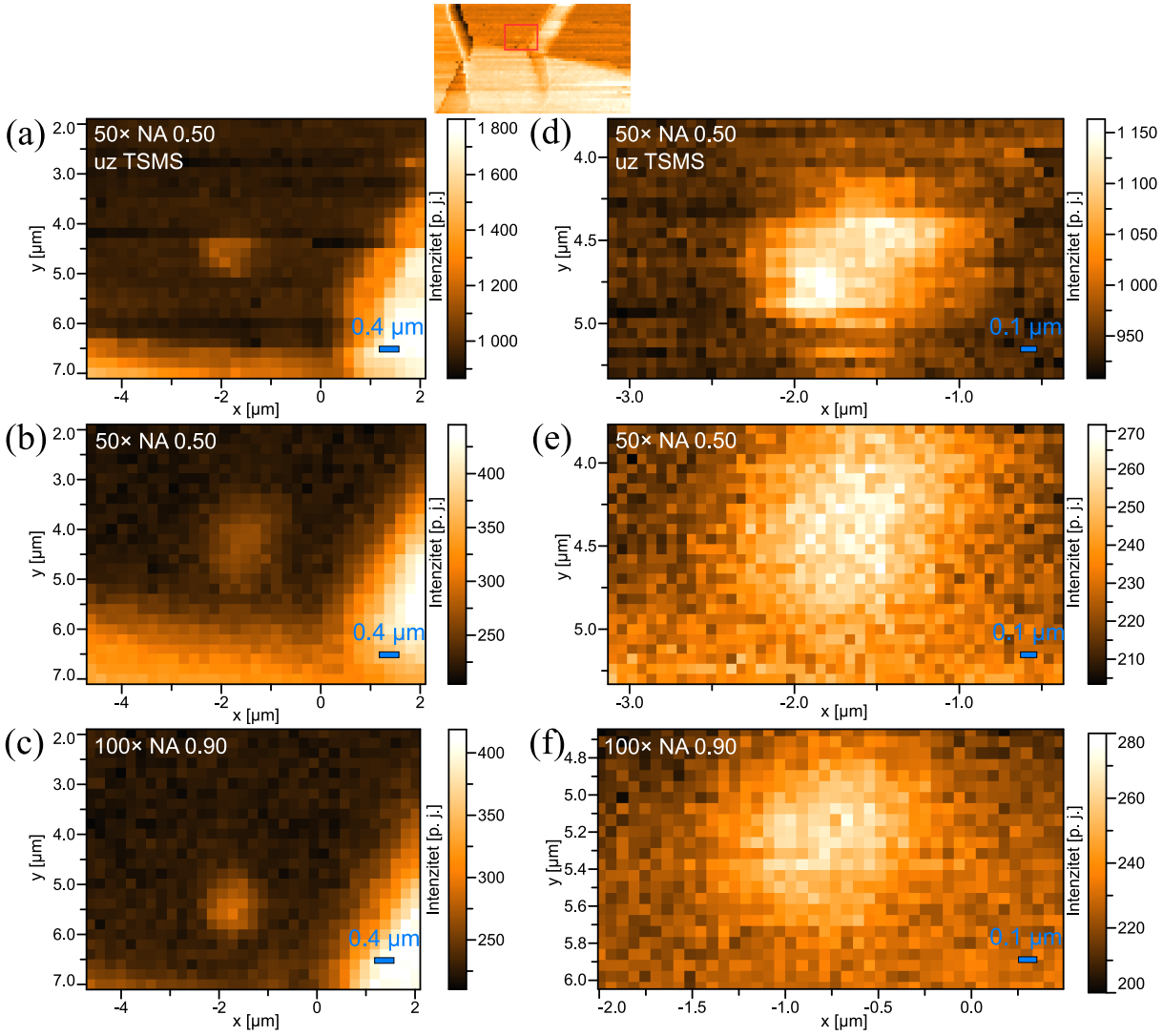
Na optičkim prikazima, granica između domena α i δ izgleda kao jednostavna crta, no mapiranjem dobivamo dodatne informacije. Mapiranje je provedeno korakom od 0.2 µm. Standardno mapiranje mikroskopskim objektivom 50× NA 0.50 (slika 6.43(b)) pokazuje dvije slabo izražene, razmazane linije, lijevu tamniju i desnu svjetliju. Cijela mapa je zrnata i zastupljen je visok udio šuma. Standardnim mapiranjem objektivom 100× NA 0.90 (slika 6.43(c)) dobiva se nešto bolji rezultat. Linije su oštrije i izraženije, no i dalje je prisutan velik udio šuma. Mapi-



Slika 6.43: Mjerenja granice između domena α i δ na glavnoj lokaciji uzorka. (a) Ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50 uz korištenje TSMS-a. (b) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 50× NA 0.50. (c) Standardno ramansko mapiranje pri korištenju mikroskopskog objektiva 100× NA 0.90. (d) Trodimenzionalni prikaz topografije lokacije izmjerene AFM-om. (e) Prikaz lokacije preko AFM kanala amplitude oscilacije igle, odnosno visine površine uzorka. (f) Prikaz lokacije preko AFM kanala lateralne sile, odnosno trenja između AFM igle i uzorka. (g) Odabrani profil prvog AFM kanala koji prikazuje profil granice.

ranjem objektivom 50× NA 0.50 uz TSMS dobiva se pak puno veći ramanski intenzitet, šum je znatno manji, a linije su najoštrije od tri primjera. Osim intenziteta, rezolucija je poboljšana. Također, vidljivo je da trokutasto područje između domena ima nešto niži intenzitet od domena. Trodimenzionalni prikaz AFM mjerenja na slici 6.43(d), te visinski AFM kanal (slika 6.43(e)) i visinski profil (slika 6.43(g)) pokazuju da su obje domene, te trokutasto područje, međusobno nagnuti. Desna linija je uzvisina, dok je lijeva linija udolina, što odgovara desnoj svjetlijoj i lijevoj tamnijoj liniji kod mapiranja. Na prikazu AFM kanala lateralne sile (slika 6.43(f)) trokutasto područje sadrži nešto manje vrijednosti, što sugerira da to područje ima drugačiju kristalnu orijentaciju, što potvrđuje mapiranja TSMS-om te objektivom 100× NA 0.90 gdje je to vidljivo kao slabiji intenzitet.

Zadnji detalj na lokaciji koji ćemo proučiti je čestica u donjem desnom kutu domene β.



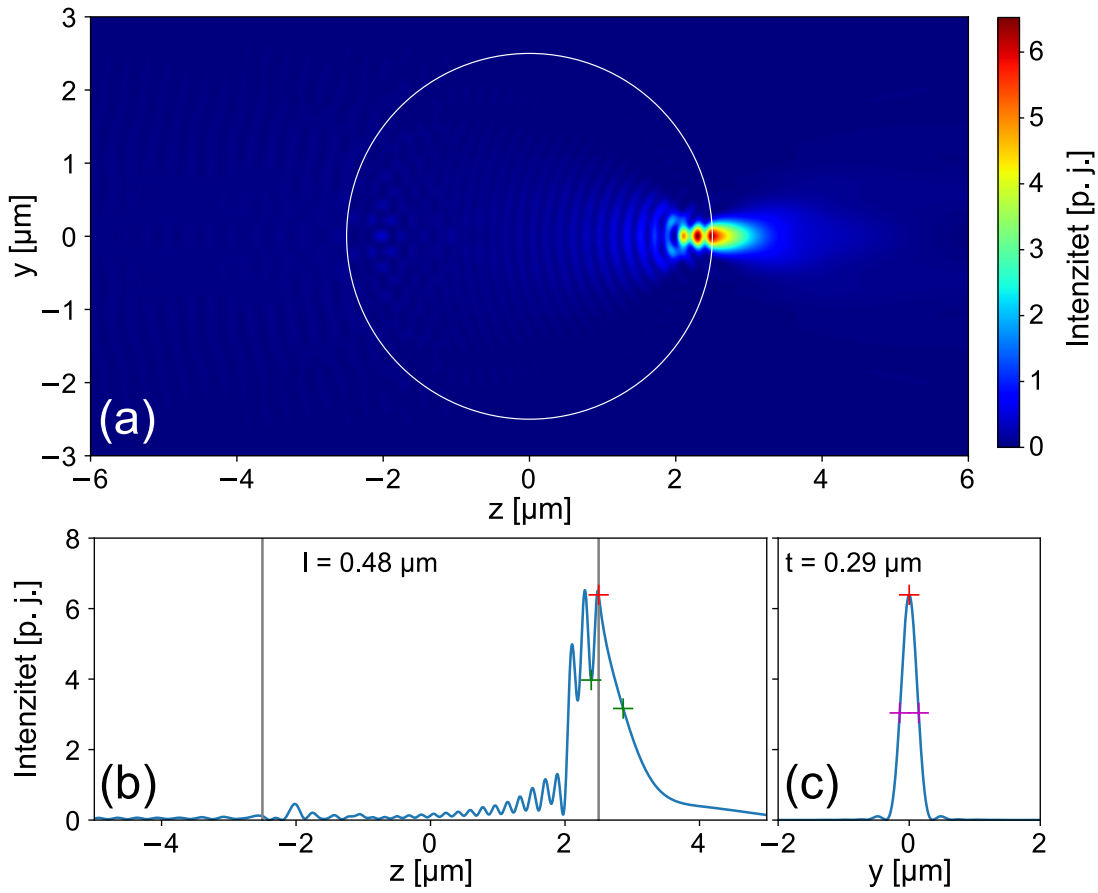
Slika 6.44: Ramansko mapiranje čestice u domeni β. (a) Mapiranje koraka 0.2 µm objektivom 50× NA 0.50 uz TSMS. (b) Standardno mapiranje koraka 0.2 µm objektivom 50× NA 0.50. (c) Standardno mapiranje koraka 0.2 µm objektivom 100× NA 0.90. (d) Mapiranje koraka 0.06 µm objektivom 50× NA 0.50 uz TSMS. (e) Standardno mapiranje koraka 0.06 µm objektivom 50× NA 0.50. (f) Standardno mapiranje koraka 0.06 µm objektivom 100× NA 0.90.

Ramansko mapiranje čestice prikazano je na slici 6.44, gdje je lijevi stupac mapiranje koraka 0.2 μm, a desni stupac još finije mapiranje koraka 0.06 μm. U lijevom stupcu, mapiranje pomoću TSMS-a (slika 6.44(a)) pokazuje česticu manje veličine od čestice izmjerene standardnim mapiranjem objektivom 50× NA 0.50 (slika 6.44(b)). Veličina čestice u slučaju TSMS-a i standardnog mapiranja objektivom 100× NA 0.90 (slika 6.44(c)) je približno jednaka, no TSMS mapiranje ima veći intenzitet i manji udio šuma. U desnom stupcu prikazane su finije mape, gdje se vidi znatno bolja mapa uz TSMS. Čestica mapirana uz TSMS (slika 6.44(d)) ima puno bolje definiran rub, manja je i odvojena je od granice u blizini, za razliku od standardnih mapiranja s oba objektiva. TSMS omogućuje i puno veći intenzitet i puno manji udio šuma. Također, uz TSMS vidljiva su dva detalja unutar čestice, veličine $120-180$ nm, koja nisu vidljiva u standardnim mapiranjima. Mikrograf pretražne elektronske mikroskopije (slika 6.41(d) pokazuje da se radi o dvije čestice, izdužene u x smjeru. AFM prikazi na slici 6.41 pokazuju isto, te uz to da se radi o sitnim udubljenjima s blago uzvišenim rubom.

6.5.4 GLMT model eksperimentalne konfiguracije

Eksperimentalnu kombinaciju parametara pri korištenju TSMS-a modelirali smo unutar GLMT formalizma. Parametri korišteni za GLMT izračun bili su sljedeći: indeks loma mikrosfere $n_s = 1.4607$, valna duljina upadne gausijanske zrake $\lambda = 532$ nm, polumjer pojasa upadne zrake $w_0 = 0.68$ μm, polumjer mikrosfere $R = 2.5$ μm, te pozicija pojasa upadne zrake $z_0 = 8.5$ μm. Pozicija pojasa odabrana je tako da odgovara poziciji na kojoj je eksperimentalno dobiven maksimum intenziteta. Polumjer pojasa zrake uzet je iz izmjerene vrijednosti za mikroskopski objektiv 50× NA 0.50, iz pododjeljka 6.3.1. Središte mikrosfere pozicionirano je u središte koordinatnog sustava, upadna zraka pozicionirana je na z-os, a smjer propagacije bio je u pozitivnom smjeru z-osi. Detalji o metodi računanja unutar GLMT formalizma dani su u odjeljku 5.6, a sama GLMT teorija u odjeljku 2.6.

Izračun fotonskog nanomlaza koji nastaje za navedenu kombinaciju parametara prikazan je na slici 6.45. Na slici 6.45(a) prikazan je intenzitet električnog polja u y_z ravnini, a mikrosfera je označena bijelom kružnicom. Vidljiv je fotonski nanomlaz ovalnog oblika na rubu mikrosfere, s intenzitetom preko 6, koji se prostire u pozitivnom smjeru z osi. Unutar mikrosfere nalazi se drugi maksimum. Također, vidljiva je interferencija upadnog i reflektiranog svjetla unutar i ispred mikrosfere. Presjek intenziteta električnog polja po z-osi na $y = 0$ μm prikazan je na slici 6.45(b). Ovdje je vidljiva duljina fotonskog nanomlaza, koja iznosi $l = 0.48$ μm, što je usporedivo s valnom duljinom. Presjek intenziteta električnog polja po y-osi, na z koordinati maksimuma fotonskog nanomlaza, prikazan je na slici 6.45(c). Ovdje je vidljiva širina fotonskog nanomlaza, koja iznosi 0.46 μm po konvenciji $1/e$, ili 0.29 μm po FWHM definiciji, što



Slika 6.45: GLMT izračun fotonskog nanomlaza za parametre $n_s = 1.4607$, $\lambda = 532$ nm, $w_0 = 0.68$ μm, $R = 2.5$ μm i $z_0 = 8.5$ μm, koji odgovaraju eksperimentalnim parametrima. (a) Intenzitet električnog polja u y_z ravnini. Vidljiv je fotonski nanomlaz na rubu mikrosfere, koja je označena bijelom kružnicom. (b) Presjek intenziteta električnog polja po z-osi na $y = 0$ μm. Vidljiva je duljina fotonskog nanomlaza, koja iznosi $l = 0.48$ μm. (c) Presjek intenziteta električnog polja po y-osi, na z koordinati maksimuma fotonskog nanomlaza. Vidljiva je širina fotonskog nanomlaza, koja iznosi $t = 0.29$ μm.

je usporedivo s $\lambda/2$. U usporedbi s promjerom pojasa upadne zrake koja iznosi 1.36 μm (1/e konvencija) za objektiv 50× NA 0.50 ili čak 0.87 μm (1/e konvencija) za objektiv 100× NA 0.90, fotonski nanomlaz je značajno fokusiraniji. Na temelju toga može se procijeniti rezolucija TSMS-a na 1/3 rezolucije objektiva 50× NA 0.50, i 1/2 rezolucije objektiva 100× NA 0.90. Jednadžba koja daje procjenu rezolucije mikroskopskog objektiva glasi

$$\text{res} \sim 0.61\frac{\lambda}{\text{NA}}, \tag{6.36}$$

što za objektiv 50× NA 0.50 daje $\sim 0.65\mu$m. Procijenjena rezolucija za TSMS tada iznosi $\sim 0.22\mu$m.

6.5.5 Značaj TSMS-a i primjena u ramanskom mapiranju

TSMS sustav za kontrolu mikrosfere možemo usporediti s drugim metodama kontroliranja[5], kao što je optička pinceta [128], AFM držač [124, 116, 117], posebno dizajniran držač [118] ili nastavak za mikroskopski objektiv [120, 119]. TSMS metoda, kao i svaka, ima određene nedostatke. Potrebne su dvije osi kontrole (dva vlakna) umjesto jednog, mogu se javiti poteškoće pri pozicioniranju mikrosfere pod lasersku zraku iz mikroskopskog objektiva, promjer vrha stanjenog vlakna mora biti manji od promjera mikrosfere, te je sustav osjetljiv na makroskopske pomake (primjerice micanje TSMS-a nakon mjerenja). No, određeni nedostaci prisutni su i kod drugih metoda kontroliranja mikrosfere, te je uz to važna stavka to što je TSMS tek prototip.

Optimiziranjem dizajna TSMS-a, moguće je značajno smanjiti njegove nedostatke. Primjerice pričvršćivanjem oba vlakna na jedan sustav za pozicioniranje umjesto na dva, optimizacijom duljine i širine vlakna, optimizacijom veličine mikrosfere, ili boljim sustavom za pozicioniranje (npr. piezo). Takvim poboljšanjima moguće je povećati stabilnost pod laserskom zrakom, izbjeći artefakte zbog nestabilnosti i učiniti sustav robusnijim i manje osjetljivim.

No i bez predloženih poboljšanja, TSMS sustav ima određene prednosti naspram drugih metoda. Preglednost uzorka prilikom korištenja TSMS-a pod mikroskopom je gotovo jednaka kao i u slučaju bez korištenja TSMS-a, dok primjerice AFM držač značajno blokira velik dio vidnog polja. TSMS sustav je elastičniji od AFM ili posebnih držača, što omogućuje konstantan kontakt mikrosfere TSMS-a i podloge. Spuštanje AFM držača zahtijeva kompliciraniji sustav s mehanizmom povratne veze, dok je TSMS moguće spustiti na uzorak pomoću običnog mikrometarskog pozicijskog sustava. Otporan je na velike pomake pozicijskog sustava (slika 5.5(d)). Za razliku od optičke pincete, TSMS sustav nije potrebno uranjati u tekućinu, što pojednostavljuje korištenje i omogućuje upotrebu i na uzorcima koji su osjetljivi na uranjanje. Implementacija TSMS sustava u postojeće Ramanove spektrometre je jednostavna i jeftina. Sve što je potrebno za napraviti TSMS su optička vlakna, mikrosfere, optičko ljepilo i pozicijski sustav, koji može biti i obični ručni mikropozicijski. Ramanova spektroskopija samo je jedan primjer primjene TSMS-a. Još veći utjecaj TSMS može napraviti u optičkoj mikroskopiji, no to je izvan dosega ovog rada.

TSMS je pokazao poboljšanja u intenzitetu i u rezoluciji ramanskog mapiranja. Dubinski ramanski profili potvrdili su važnost pozicije upadne zrake 6.40(e), a maksimum je bio u nadfokusiranju. Također, širina profila veća je pri korištenju TSMS-a, odnosno mikrosfere, što je posljedica efekta antene (također pokazano u odjeljku 6.3). Debljina vrha vlakna utječe na po-

[5]TSMS trenutno nije konkurencija nekim već standardnim metodama kao što je AFM, koji ima drugačije područje primjene, ili TERS (*tip-enhanced Raman spectroscopy*) koji funkcionira na potpuno drugačijem principu rada, te ga stoga nećemo uspoređivati s tim metodama, nego s onima za kontrolu mikrosfere.

jačanje TSMS-a. Tanjim vlaknom dobivalo se pojačanje u razini pojačanja slobodne mikrosfere iz odjeljka 6.3 (koje je iznosilo 5.7×), no osjetljivost pri instalaciji i korištenju je tada bila veća. Debljim vrhom vlakna smanjuje se pojačanje, no dobiva se bolja robusnost sustava. Stoga je pri budućem razvoju sustava potrebno optimizirati veličine vlakna i mikrosfere. Pojačanje primjera TSMS-a u rezultatima iznosila je 4×, što je u rangu vrijednosti drugih istraživanja iz literature [108, 112, 114].

U ovim primjerima pokazano je TSMS pojačanje na podlozi od silicija, no pojačanje će biti ostvarivo i na svim drugim podlogama gdje pojačanje donose i slobodne mikrosfere. Nadalje, iz ovih rezultata vidljivo je da TSMS omogućuje bolju rezoluciju od kontrolnih mjerenja istim objektivom bez TSMS-a, te istovjetnu ili bolju rezoluciju od objektiva 100× NA 0.90, što je posebno vidljivo pri najfinijem mapiranju na slici 6.44. Procjene rezolucije pomoću GLMT izračuna mogu dati okvirnu vrijednost. U literaturi je za druge metode kontroliranja mikrosfere eksperimentalno postignuta rezolucija u rangu 100 μm [128, 122]. Stoga je za preciznije određivanje rezolucije mapiranja pomoću TSMS-a, u budućnosti potrebno napraviti TSMS mapiranje s piezo pozicijskim sustavom na podlozi s pravilnim strukturama poznatih dimenzija.

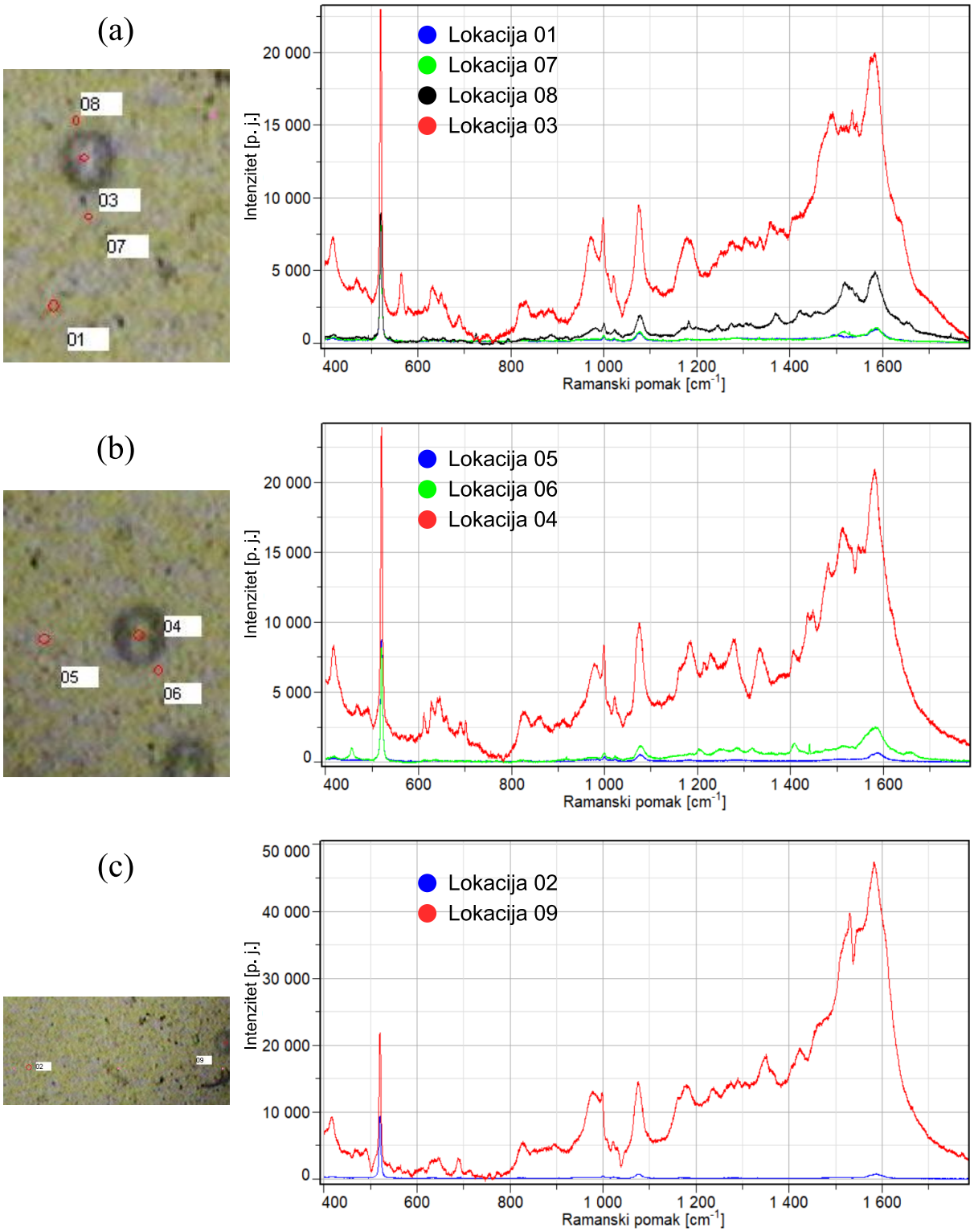
6.6 Dva doprinosa pojačanju

U odjeljku 4.3 navedena su dosadašnja saznanja iz literature o mehanizmu i uzroku pojačanja. Naši rezultati ukazuju na dva doprinosa pojačanju i donose nova saznanja o njegovu mehanizmu i uzroku. Prvi doprinos je koncentriran i intenzivan fotonski nanomlaz koji uzrokuje pojačano Ramanovo raspršenje, a drugi doprinos je bolji prihvat kolekcijskog sustava zbog prisutnosti mikrosfere. Ovdje dvostruku ulogu imaju i mikrosfera i mikroskopski objektiv, stoga nije lako odvojiti i uočiti oba doprinosa.

Objektiv ima ulogu formiranja upadne laserske zrake, čiji je polumjer pojasa w_0 određen karakteristikama objektiva, a poglavito numeričkom aperturom. Pozicija objektiva po vertikalnoj osi posljedično određuje i poziciju pojasa upadne laserske zrake z_0. Druga uloga objektiva je kao kolekcijski element. On prikuplja raspršenu svjetlost koja je više ili manje kolimirana prolaskom kroz mikrosferu prema gore. Moć prikupljanja svjetlosti određena je numeričkom aperturom objektiva, a dobro pozicioniranje objektiva po vertikalnoj osi važno je za dobru kolekciju, iako svjetlost koja je prošla kroz mikrosferu može biti u određenoj mjeri kolimirana. Važnost pozicije upadne zrake za formaciju fotonskog nanomlaza pokazana je u pododjeljku 6.1.7, a važnost pozicije objektiva za prikupljanje raspršenja vidljiva je u vertikalnim ramanskim mapama u pododjeljku 6.3.2. Utjecaj polumjera pojasa upadne zrake na fotonski nanomlaz pokazan je u pododjeljku 6.1.3, a ovisnost pojačanja o NA u pododjeljku 6.4.2. Velik

utjecaj kolekcijske moći numeričke apeture pokazan je modelom efektivne numeričke aperture u pododjeljku 6.4.5. Kao što vidimo, NA objektiva u isto vrijeme određuje širinu upadne zrake i sposobnost prikupljanja svjetlosti, a pozicija objektiva određuje poziciju upadne zrake te istodobno je važna za prikupljanje svjetlosti. Ova dvostruka uloga u određenim uvjetima može biti u konstruktivnoj ili destruktivnoj interferenciji. Ako određena NA omogućuje optimalnu širinu upadne zrake za formaciju intenzivnog fotonskog nanomlaza, a istovremeno je dovoljno niska da ju je moguće mikrosferom značajno poboljšati, dolazi do sinergijskog djelovanja upada i prihvata. Također ako je pozicija objektiva optimalna za nastanak intenzivnog fotonskog nanomlaza, te je u istom trenutku optimalna i za prihvat raspršenja koje prolazi kroz mikrosferu, opet dolazi do poklapanja. S druge strane, iako visoka NA stvara uzak upadni snop koji u pogodnoj poziciji stvara intenzivan fotonski nanomlaz, prikupljanje svjetlosti nije optimalno, jer je tada usko područje dobre pozicije objektiva da bi dobro prikupio svjetlost (koje se ne mora poklapati s dobrom pozicijom za formiranje fotonskog nanomlaza), te također njegova NA već je visoka, te NA_{eff} koju ima uparen s mikrosferom mu ne može dodatno pomoći.

Mikrosfera ima ulogu formiranja fotonskog nanomlaza, te također i prikupljanja raspršene svjetlosti s uzorka. Utjecaj polumjera mikrosfere R na fotonski nanomlaz prikazan je u pododjeljku 6.1.2, a za konkretne konfiguracije koje odgovaraju eksperimentu u pododjeljku 6.4.4 pokazano je da postoji optimalan polumjer za formaciju. Taj polumjer također treba biti pogodan i za uspješno prikupljanje raspršene svjetlosti, što se poklopilo na slici 6.37. Model efektivne numeričke aperture iz pododjeljka 6.4.5 pokazao je da što je veći R, NA_{eff} je veći, što znači bolje prikupljanje svjetlosti sustava mikrosfera-objektiv, odnosno većeg pojačanja. No povećanje R ne znači automatski i intenzivniji fotonski nanomlaz. R ima svoju optimalnu vrijednost za fotonski nanomlaz ovisno o ostalim parametrima, kao što je vidljivo u pododjeljku 6.1.2. Osim što prikuplja raspršenu svjetlost s uzorka, mikrosfera u određenoj mjeri dalje kolimira tu svjetlost i ima ulogu antene, što je vidljivo u pododjeljku 6.3.2. Dvostruka uloga mikrosfere može se vidjeti i pri TSMS mapiranju (odjeljak 6.5). Primjerice pri prelasku granice između domena α i β mikrosfera nailazi na uzvisinu i udolinu (slika 6.41 i 6.42). Signal s uzvisine je najintenzivniji, a signal s udoline je najniži. Uzrok tomu može biti bolji kontakt mikrosfere i podloge na uzvisini, a veća udaljenost između njih u udolini, gdje fotonski nanomlaz ne može dovoljno dosegnuti podlogu. Također, nagnuti dio između uzvisine i udoline nosi manji intenzitet u odnosu na ostale plohe u TSMS mapiranju. U tom slučaju, mikrosfera kao kolekcijski element je zbog nagiba podloge kolimirala svjetlost u stranu, gdje je mikroskopski objektiv nije mogao optimalno prikupiti.



Slika 6.46: Kombinirano pojačanje Ramanovog raspršenja dobiveno kombinacijom SERS pojačanja podloge u sinergiji s pojačanjem pomoću mikrosfere.

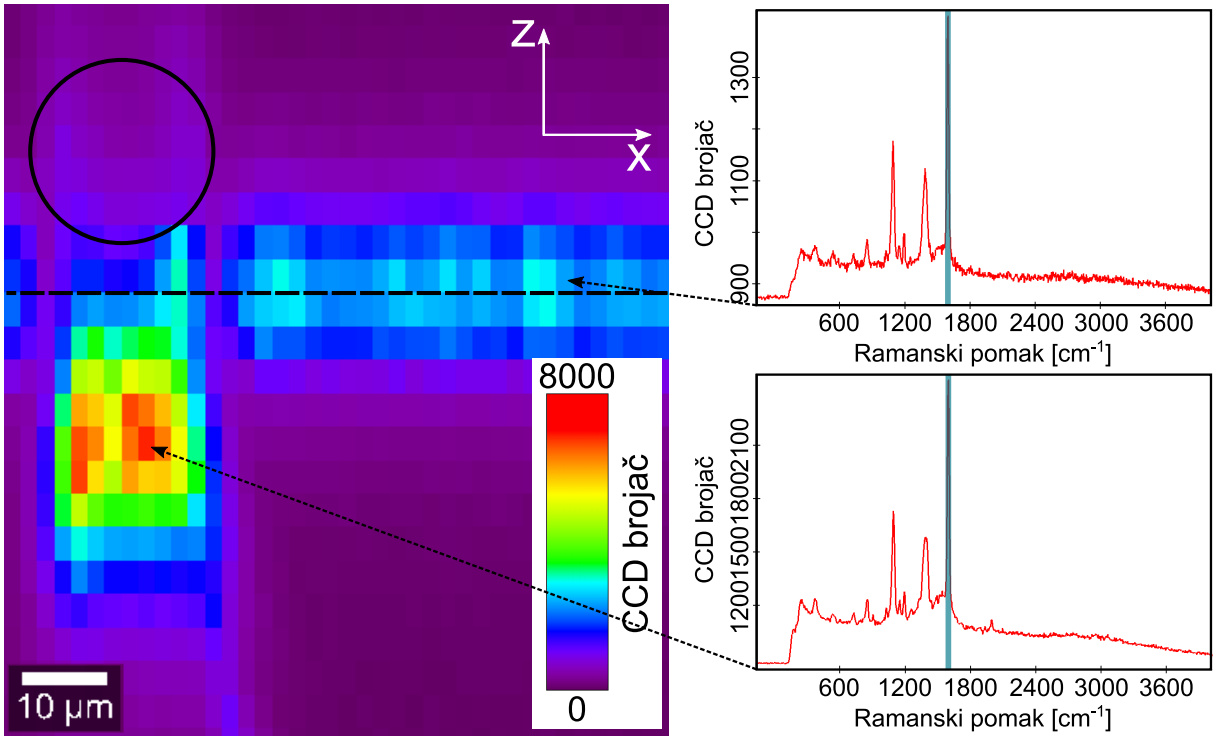
6.7 Mjerenja kombiniranog pojačanja

Kombinirano pojačanje dobiveno je korištenjem SERS podloga na koje su kapnute mikrosfere. Proces izrade SERS podloga opisan je u pododjeljku 5.2.3, a eksperimentalni postav za mjerenje kombiniranog pojačanja u pododjeljku 5.3.5. Opis SERS metode dan je u knjizi [9].

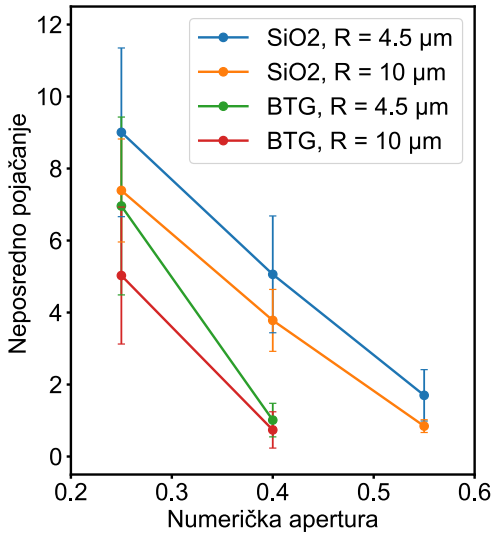
Na slici 6.46 prikazana su ramanska mjerenja na tri područja na SERS podlozi napravljenoj na IRB-u u Zagrebu. Na svakom području nalazi se mjerenje ramanskog spektra MPBA analita bez pomoći mikrosfere, te uz pojačanje mikrosfere. Molarna koncentracija analita iznosila je 10^{-2}. Na slici 6.46(a) i 6.46(b) vidljivo je da je najslabiji signal dobiven bez pomoći mikrosfere. Nešto snažniji signal dobiva se u blizini mirkosfere, a vrlo intenzivan signal dobiva se obasjavanjem podloge kroz mikrosferu. Neposredno pojačanje zbog mikrosfere iznosi 18.8× i 27.2× (vrpca oko 1585 cm^{-1}). Na slici 6.46(c) prikazane su dvije udaljenije lokacije, jedna bez mikrosfere i jedna s mikrosferom, gdje se vidi vrlo jako neposredno pojačanje iste vrpce od čak 61.8×. No s obzirom na to da lokacija blizu mikrosfere donosi određeno pojačanje, moguće je da dolazi do određene agregacije analita na području mikrosfere, te također da se analit nije jednakomjerno rasporedio po uzorku. Također, snimljeni su Ramanovi spektri na sličnim lokacijama na uzorku koji ima molarnu koncentraciju analita od 10^{-1}. Ta mjerenja polučila su vrlo mala ili nikakva pojačanja.

Stoga smo kombinirano pojačanje mjerili i na uniformnijim uzorcima u Jeni u Njemačkoj. Na slici 6.47 prikazan je primjer vertikalnog ramanskog mapiranja SERS podloge s MBA analitom i mikrosferom na podlozi. Svaka točka mape odgovara jednom ramanskom spektru MBA analita. Gornji spektar pripada točki na površini SERS podloge bez mikrosfere, dok donji graf pripada spektru MBA najvećeg intenziteta dobivenog pomoću mikrosfere. Crnom kružnicom označen je položaj mikrosfere, a crnom isprekidanom linijom označena je površina silicija. Vidljiv je relativno uniforman intenzitet signala MBA analita na SERS površini bez mikrosfere, što je indikator da je SERS podloga uniformna te da se analit ravnomjerno rasporedio na uzorku. Točke mape gdje je upadna svjetlost prošla kroz mikrosferu su pojačane, odnosno vidljivo je pojačanje cjelokupnog spektra korištenjem mikrosfere. Neposredno pojačanje određeno je omjerom pojačane točke zbog mikrosfere, i točke na površini uzorka bez mikrosfere, kao i u odjeljku 6.4. To znači da u kombiniranom pojačanju promatramo samo dodatni udio zbog mikrosfere, a ne gledamo plazmonsko pojačanje zbog SERS podloge.

Vertikalne ramanske mape napravili smo za različite mikrosfere i mikroskopske objektive. Na slici 6.48 prikazana je ovisnost udjela pojačanja mikrosfere u kombiniranom pojačanju o numeričkoj aperturi korištenog objektiva, za različite mikrosfere. Vidljivo je da pojačanje pada porastom NA, te je manje za veću mikrosferu i za BTG mikrosferu. U usporedbi s pojačanjem



Slika 6.47: Primjer vertikalnog ramanskog mapiranja SERS podloge s MBA analitom i mikrosferom na podlozi. Svaka točka mape odgovara jednom ramanskom spektru MBA analita. Gornji spektar pripada točki na površini SERS podloge bez mikrosfere, dok donji graf pripada spektru MBA najvećeg intenziteta dobivenog pomoću mikrosfere. Vidljivo je kombinirano pojačanje Ramanovog raspršenja dobiveno kombinacijom SERS pojačanja podloge u sinergiji s pojačanjem pomoću mikrosfere.



Slika 6.48: Ovisnost udjela pojačanja mikrosfere u kombiniranom pojačanju o numeričkoj aperturi korištenog objektiva.

na siliciju (slika 6.35) vidimo da je pojačanje MBA nešto manje, te da BTG mikrosfera polumjera 4.5 μm ne daje toliko veliko pojačanje kao kod silicija. No i dalje je vidljiv velik utjecaj NA objektiva. U usporedbi s mjerenjima kombiniranog pojačanja u Zagrebu, ovdje se dobivaju manje, ali konzistentnije vrijednosti.

Poglavlje 7

Zaključak

Istraživanjima u sklopu ovog doktorskog rada unaprijeđena je metoda pojačanja Ramanovog raspršenja pomoću fotonskog nanomlaza, te su dobivena nova saznanja o fotonskom nanomlazu općenito. Korištenjem kako eksperimentalnih, tako i računalnih metoda, istražena je uloga fotonskog nanomlaza i mikrosfere u ramanovoj spektroskopiji i proučena su svojstva i nastanak fotonskog nanomlaza u širokom rasponu uvjeta.

GLMT izračuni velikog broja konfiguracija dali su nam detaljan uvid u svojstva fotonskog nanomlaza i omogućili širok pregled njegovog ponašanja. Takva perspektiva bila je od velike koristi pri odabiru eksperimentalnih parametara i interpretaciji eksperimentalnih rezultata. Dosadašnje istražene ovisnosti u literaturi davale su ograničene presjeke stvarne situacije, koja je ovom analizom sistematično prikazana i intepretirana. Pokazano je da je važna apsolutna vrijednost svakog parametra, i da parametar veličine standardne Lorenz-Mie teorije nije pogodan za redukciju parametara. Identificirana su četiri doprinosa intenzitetu fotonskog nanomlaza: pravilna pozicija upadne zrake, podudaranje polumjera pojasa upadne zrake i polumjera mikrosfere, što manji polumjer pojasa upadne zrake, te što kraća valna duljina. Prikazana je ovisnost o svakom doprinosu, te njihov međuodnos. Pokazana je kritična važnost parametra pozicije upadne zrake za nastanak i svojstva fotonskog nanomlaza, poglavito kada je upadna zraka manja u odnosu na mikrosferu, dok se povećanjem pojasa upadne zrake važnost pozicije smanjuje. Identificirana su dva tipa fotonskog nanomlaza koji su po svojim svojstvima komplementarni, što omogućuje njihovu primjenu u širem rasponu disciplina i metoda. Tip 1 pogodan je za primjene gdje je potrebna velika radna duljina i snop većih dimenzija, dok je Tip 2 pogodan za primjene gdje je važan visok intenzitet ili izrazito uzak snop.

Dobivene ovisnosti svojstava fotonskog nanomlaza o parametrima, te promjena pojedine ovisnosti u različitim uvjetima imali su velik značaj za ovaj rad, no također ostavljaju veliku količinu informacija i "recepte" za najrazličitije inačice fotonskog nanomlaza za buduća istra-

živanja. Također, sama metoda izračuna, gdje je razvijen poseban sustav računalnih programa, pokazala je kako se analitička metoda poput GLMT može uspješno skalirati na vrlo velik broj konfiguracija.

Novim saznanjima dobivenim istraživanjem fotonskog nanomlaza koji nastaje iz mikrosfere visokog indeksa loma otvoreno je novo područje materijala za nastanak fotonskog nanomlaza. Razmatranjem unutar geometrijske optike pokazano je da se svjetlosne zrake nužno ne moraju fokusirati unutar takvih mikrosfera. Matričnom analizom prijenosa zraka pokazano je ponašanje gausijanske zrake u takvim mikrosferama, te je izveden matematički uvjet kada je pojas izlazne zrake izvan mikrosfere. Sam fotonski nanomlaz koji se nalazi izvan mikrosfere indeksa loma iznad 2 izračunat je GLMT izračunima, čime je pokazano da indeks loma od 2 nije gornja granica za fotonski nanomlaz, što je u dosadašnjoj literaturi univerzalno smatrano. Takvo proširenje vrlo je značajno za buduća istraživanja i daje poticaj za razmatranja većeg raspona materijala za generiranje fotonskog nanomlaza. To pak može dovesti do njegovih novih primjena u budućnosti.

Varijacijom eksperimentalnih parametara optimizirano je pojačanje Ramanovog raspršenja fotonskim nanomlazom i mikrosferom. Izmjereni su profili laserskih zraka ispod mikroskopskog objektiva metodom oštrice. Vertikalnim ramanskim mapiranjem određena je optimalna pozicija upadne zrake za pojačanje. Rezultati su objašnjeni matričnom analizom prijenosa zraka. Primjećen je i efekt antene mikrosfere za pojačanje. Nadalje, vertikalnim ramanskim mapiranjem velikog broja konfiguracija ispitana je ovisnost pojačanja o kolekcijskom vlaknu, mikroskopskom objektivu, te mikrosferi. Najveće dobiveno pojačanje na siliciju iznosilo je 19.29×, za konfiguraciju mikrosfere od stakla barijevog titanata, polumjera 4.5 μm, uz mikroskopski objektiv 10× NA 0.25. Ovisnost o polumjeru mikrosfere ovisila je o primijenjenom objektivu, a GLMT izračuni uspoređeni s mjerenjima pokazali su određeno poklapanje, no ukazali su na to da fotonski nanomlaz nije jedini doprinos pojačanju. Pojačanje se značajno smanjilo povećanjem numeričke aperture objektiva, što je ukazalo na drugi doprinos pojačanju. Razvijen je model efektivne numeričke aperture sustava mikrosfera-objektiv kojim su dobivena određena poklapanja s mjerenjima. Razmatranjem mehanizma pojačanja kroz dobivene rezultate eksperimenata i izračuna, podijelili smo pojačanje na dva doprinosa. Prvi doprinos dolazi od intenzivnog fotonskog nanomlaza koji pojačava raspršenje na podlozi, a drugi doprinos dolazi od kolekcijske moći mikrosfere koja poboljšava kolekciju raspršene svjetlosti.

Ovakav sistematičan pristup optimizaciji pojačanja dosad nije upotrijebljen u literaturi, niti je napravljena usporedba s GLMT izračunima ili modeliranjem numeričke aperture. Stoga ovi rezultati nisu samo unaprijedili metodu pojačanja, nego su postavili primjer pristupa interpretacije mjerenja pojačanja. Također, vertikalno ramansko mapiranje pokazalo se kao najoptimal-

nija metoda za određivanje pojačanja, jer uzima u obzir različitost u vertikalnoj poziciji najvećeg intenziteta bez mikrosfere i s mikrosferom, dok donosi značajno brže mjerenje od cjelokupnog 3D mapiranja čitavog prostora oko mikrosfere.

U budućnosti, preciznim mjerenjem profila laserskih zraka iz svih upotrijebljenih mikroskopskih objektiva dobila bi se informacija o upadnoj zraci kojom bi se moglo bolje modelirati fotonski nanomlaz unutar GLMT izračuna. Također, nekom od numeričkih metoda mogla bi se u model uključiti i podloga te njezin utjecaj na fotonski nanomlaz. S te strane došlo bi do boljeg modeliranja doprinosa pojačanja od fotonskog nanomlaza. Unaprijeđenjem modela efektivne numeričke aperture kao što je bolje određivanje dubine izvora, realniji model izvora raspršenja od točkastog, te uključivanje utjecaja kolekcijskog vlakna u model, mogao bi se bolje modelirati kolekcijski doprinos pojačanju.

Dodatno unaprijeđenje metode pojačanja postignuto je dizajniranjem i upotrebom novog TSMS sustava mehaničke kontrole mikrosfere. TSMS sustav omogućio je pozicioniranje mikrosfere ispod laserske zrake objektiva neovisno o podlozi. Dok se podloga pomiče, mikrosfera je učvršćena pod objektivom, što je omogućilo pojačanje svake točke prilikom mapiranja. TSMS je testiran na silicijevoj podlozi s domenama, a podloga je snimljena i mikroskopom atomske sile. Osim pojačanja intenziteta od oko $4\times$, demonstrirano je i poboljšanje rezolucije mapiranja, koje je pomoću GLMT izračuna procijenjeno na oko $3\times$.

Prednost korištenja fotonskog nanomlaza i mikrosfere za pojačanje Ramanovog raspršenja je niska cijena, neinvazivnost, reproducibilnost i stabilnost pojačanja. Nije potrebna komplicirana oprema za proizvodnju podloga kao kod SERS-a - dovoljno je kapnuti mikrosfere na uzorak. Rezultati su vrlo reproducibilni, odnosno varijanca u dobivenim pojačanjima nije velika. Također, ne dolazi do modifikacije spektra koji se proučava. Zbog svoje jednostavnosti, moguće ju je kombinirati s primjerice SERS-om, čime se dobiva sinergijski efekt pojačanja. Statičnost slobodnih mikrosfera moguće je prevladati nekom od metoda mehaničke kontrole, čime se pojačanje može primijeniti na cjelokupno mapiranje. Zbog svega toga, fotonski nanomlaz mikrosfere postaje sve zanimljivija opcija pojačanja Ramanovog raspršenja.

Popis literature

[1] V. Gašparić, S. Taccheo, H. Gebavi, D. Ristić, and M. Ivanda, "Photonic nanojet mediated Raman enhancement: Vertical Raman mapping and simple ray matrix analysis," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 51, pp. 165–175, jan 2020.

[2] V. Gašparić, D. Ristić, H. Gebavi, and M. Ivanda, "Resolution and signal enhancement of Raman mapping by photonic nanojet of a microsphere," *Applied Surface Science*, vol. 545, p. 149036, apr 2021.

[3] V. Gašparić, D. Ristić, T. G. Mayerhöfer, N. Baran, H. Gebavi, A. Maksimović, and M. Ivanda, "Photonic nanojet of a Gaussian beam illuminated low refractive index microsphere in air: A comprehensive variation of parameters," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 282, p. 108121, may 2022.

[4] V. Gašparić, T. G. Mayerhöfer, D. Zopf, D. Ristić, J. Popp, and M. Ivanda, "To generate a photonic nanojet outside a high refractive index microsphere illuminated by a Gaussian beam," *Optics Letters*, vol. 47, no. 10, p. 2534, 2022.

[5] V. Gašparić, M. Ivanda, D. Ristić, and H. Gebavi, "Nove optičke naprave te način proizvodnje mehanički učvršćene mikrosfere za upotrebu u mapiranju i optičkim mjerenjima u mikroskopiji i spektroskopiji za pojačanje signala i rezolucije," 2020.

[6] V. Gašparić, M. Ivanda, D. Ristić, and H. Gebavi, "New optical devices and method of production of mechanically fixed microspheres for use in mapping and optical measurements in microscopy and spectroscopy for signal and resolution enhancement," 2021.

[7] O. Darrigol, *A History of Optics - From Greek Antiquity to the Nineteenth Century*. New York: Oxford University Press, 2012.

[8] D. Greenberger, K. Hentschel, and F. Weinert, *Compendium of Quantum Physics*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.

[9] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

[10] I. Alessandri and J. R. Lombardi, "Enhanced Raman Scattering with Dielectrics," *Chemical Reviews*, vol. 116, pp. 14921–14981, dec 2016.

[11] A. B. Vasista, S. Tiwari, D. K. Sharma, S. K. Chaubey, and G. V. P. Kumar, "Vectorial Fluorescence Emission from Microsphere Coupled to Gold Mirror," *Advanced Optical Materials*, vol. 6, p. 1801025, nov 2018.

[12] Y. Yan, Y. Zeng, Y. Wu, Y. Zhao, L. Ji, Y. Jiang, and L. Li, "Ten-fold enhancement of ZnO thin film ultraviolet-luminescence by dielectric microsphere arrays," *Optics Express*, vol. 22, p. 23552, sep 2014.

[13] X. Li, W. Liu, Y. Song, C. Zhang, H. Long, K. Wang, B. Wang, and P. Lu, "Enhancement of the Second Harmonic Generation from WS 2 Monolayers by Cooperating with Dielectric Microspheres," *Advanced Optical Materials*, vol. 7, p. 1801270, feb 2019.

[14] A. Jacassi, F. Tantussi, M. Dipalo, C. Biagini, N. Maccaferri, A. Bozzola, and F. De Angelis, "Scanning Probe Photonic Nanojet Lithography," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, pp. 32386–32393, sep 2017.

[15] Z. B. Wang, W. Guo, A. Pena, D. J. Whitehead, B. S. Luk'yanchuk, L. Li, Z. Liu, Y. Zhou, and M. H. Hong,

"Laser micro/nano fabrication in glass with tunable-focus particle lens array," *Optics Express*, vol. 16, p. 19706, nov 2008.

[16] G. Huszka and M. A. M. Gijs, "Turning a normal microscope into a super-resolution instrument using a scanning microlens array," *Scientific Reports*, vol. 8, p. 601, dec 2018.

[17] S. Yang, F. Wang, Y.-h. Ye, Y. Xia, Y. Deng, J. Wang, and Y. Cao, "Influence of the photonic nanojet of microspheres on microsphere imaging," *Optics Express*, vol. 25, p. 27551, oct 2017.

[18] S. Lee, L. Li, Z. Wang, W. Guo, Y. Yan, and T. Wang, "Immersed transparent microsphere magnifying sub-diffraction-limited objects," *Applied Optics*, vol. 52, p. 7265, oct 2013.

[19] Z. Chen, A. Taflove, and V. Backman, "Highly efficient optical coupling and transport phenomena in chains of dielectric microspheres," *Optics Letters*, vol. 31, no. 3, p. 389, 2006.

[20] A. M. Kapitonov and V. N. Astratov, "Observation of nanojet-induced modes with small propagation losses in chains of coupled spherical cavities," *Optics Letters*, vol. 32, p. 409, feb 2007.

[21] X. Cui, D. Erni, and C. Hafner, "Optical forces on metallic nanoparticles induced by a photonic nanojet," *Optics Express*, vol. 16, p. 13560, sep 2008.

[22] Y.-X. Ren, X. Zeng, L.-M. Zhou, C. Kong, H. Mao, C.-W. Qiu, K. K. Tsia, and K. K. Y. Wong, "Photonic Nanojet Mediated Backaction of Dielectric Microparticles," *ACS Photonics*, vol. 7, pp. 1483–1490, jun 2020.

[23] A. A. R. Neves, "Photonic nanojets in optical tweezers," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 162, pp. 122–132, sep 2015.

[24] B. Born, S. Geoffroy-Gagnon, J. D. A. Krupa, I. R. Hristovski, C. M. Collier, and J. F. Holzman, "Ultrafast All-Optical Switching via Subdiffractional Photonic Nanojets and Select Semiconductor Nanoparticles," *ACS Photonics*, vol. 3, pp. 1095–1101, jun 2016.

[25] S.-c. Kong, A. Sahakian, A. Taflove, and V. Backman, "Photonic nanojet-enabled optical data storage," *Optics Express*, vol. 16, p. 13713, sep 2008.

[26] K. Korzun, G. W. Castellanos, D. K. G. Boer, J. Gómez Rivas, and J. E. M. Haverkort, "Nanowire Solar Cell Above the Radiative Limit," *Advanced Optical Materials*, vol. 9, p. 2001636, jan 2021.

[27] V. Astratov, "Photonic nanojets for laser surgery," *SPIE Newsroom*, no. March, 2010.

[28] J. G. Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

[29] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman spectroscopy*. San Diego: Academic Press, 2003.

[30] B. Schrader, ed., *Infrared and Raman Spectroscopy*. Weinheim: Verlagsgesellschaft mbH, 1995.

[31] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "The Optical Analogue of the Compton Effect," *Nature*, vol. 121, pp. 711–711, may 1928.

[32] A. Smekal, "Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion," *Die Naturwissenschaften*, vol. 16, pp. 612–613, aug 1923.

[33] H. A. Kramers and W. Heisenberg, "Über die Streuung von Strahlung durch Atome," *Zeitschrift für Physik*, vol. 31, pp. 681–708, feb 1925.

[34] E. Schrödinger, "Quantisierung als Eigenwertproblem," *Annalen der Physik*, vol. 386, no. 18, pp. 109–139, 1926.

[35] P. A. M. Dirac, "The quantum theory of dispersion," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 114, pp. 710–728, may 1927.

[36] A. H. Compton, "A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements," *Physical Review*, vol. 21, pp. 483–502, may 1923.

[37] C. V. Raman, "A new radiation," *Indian Journal of Physics*, vol. 2, pp. 387–398, mar 1928.

[38] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A New Type of Secondary Radiation," *Nature*, vol. 121, pp. 501–502, mar 1928.

[39] C. V. Raman, "A Change of Wave-length in Light Scattering," *Nature*, vol. 121, pp. 619–619, apr 1928.

[40] G. Landsberg and L. Mandelstam, "Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen," *Die Naturwissenschaften*, vol. 16, pp. 557–558, jul 1928.

[41] R. W. Wood, "Wave-length Shifts in Scattered Light," *Nature*, vol. 122, pp. 349–349, sep 1928.

[42] E. Hecht, *Optics*. San Francisco: Addison Wesley, 2002.

[43] J. Morgan, *Introduction to geometrical and physical optics*. McGraw-Hill, 1953.

[44] F. Träger, ed., *Springer Handbook of Lasers and Optics*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.

[45] H. Kogelnik, "Imaging of Optical Modes - Resonators with Internal Lenses," *Bell System Technical Journal*, vol. 44, pp. 455–494, mar 1965.

[46] H. Kogelnik and T. Li, "Laser beams and resonators," *Proceedings of the IEEE*, vol. 54, no. 10, pp. 1312–1329, 1966.

[47] H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*. New York: Dover Publications, Inc., 1981.

[48] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.

[49] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1998.

[50] G. Gouesbet and G. Gréhan, *Generalized Lorenz-Mie Theories*. Cham: Springer International Publishing AG, 2017.

[51] C. L. Adler, J. A. Lock, B. R. Stone, and C. J. Garcia, "High-order interior caustics produced in scattering of a diagonally incident plane wave by a circular cylinder," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 14, p. 1305, jun 1997.

[52] D. S. Benincasa, P. W. Barber, J.-Z. Zhang, W.-F. Hsieh, and R. K. Chang, "Spatial distribution of the internal and near-field intensities of large cylindrical and spherical scatterers," *Applied Optics*, vol. 26, p. 1348, apr 1987.

[53] H.-J. Munzer, M. Mosbacher, M. Bertsch, J. Zimmermann, P. Leiderer, and J. Boneberg, "Local field enhancement effects for nanostructuring of surfaces," *Journal of Microscopy*, vol. 202, pp. 129–135, apr 2001.

[54] B. S. Luk'yanchuk, R. Paniagua-Domínguez, I. Minin, O. Minin, and Z. Wang, "Refractive index less than two: photonic nanojets yesterday, today and tomorrow [Invited]," *Optical Materials Express*, vol. 7, p. 1820, jun 2017.

[55] J. F. Owen, P. W. Barber, and R. K. Chang, "Internal electric field distributions of a dielectric cylinder at resonance wavelengths," *Optics Letters*, vol. 6, p. 540, nov 1981.

[56] G. Gouesbet, B. Maheu, and G. Gréhan, "Light scattering from a sphere arbitrarily located in a Gaussian beam, using a Bromwich formulation," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 5, p. 1427, sep 1988.

[57] J. P. Barton, D. R. Alexander, and S. A. Schaub, "Internal and near-surface electromagnetic fields for a spherical particle irradiated by a focused laser beam," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, pp. 1632–1639, aug 1988.

[58] J. P. Barton, D. R. Alexander, and S. A. Schaub, "Internal fields of a spherical particle illuminated by a tightly focused laser beam: Focal point positioning effects at resonance," *Journal of Applied Physics*, vol. 65, pp. 2900–2906, apr 1989.

[59] S. A. Schaub, D. R. Alexander, J. P. Barton, and M. A. Emanuel, "Focused laser beam interactions with methanol droplets : effects of relative beam diameter," *Applied Optics*, vol. 28, no. 9, 1989.

[60] W. Kiefer, J. Popp, M. Lankers, M. Trunk, I. Hartmann, E. Urlaub, and J. Musick, "Raman-Mie scattering from single laser trapped microdroplets," *Journal of Molecular Structure*, vol. 408-409, pp. 113–120, jun 1997.

[61] M. Lankers, E. E. M. Khaled, J. Popp, G. Röossling, H. Stahl, and W. Kiefer, "Determination of size changes of optically trapped gas bubbles by elastic light backscattering," *Applied Optics*, vol. 36, p. 1638, mar 1997.

[62] C. Saloma and M. O. Cambaliza, "Single-Gaussian-beam interaction with a dielectric microsphere: radiation forces, multiple internal reflections, and caustic structures," *Applied Optics*, vol. 34, p. 3522, jun 1995.

[63] B. S. Luk'yanchuk, "Laser cleaning of solid surface: optical resonance and near-field effects," in *Proceedings of SPIE*, vol. 4065, pp. 576–587, SPIE, 2000.

[64] S. Lecler, Y. Takakura, and P. Meyrueis, "Properties of a three-dimensional photonic jet," *Optics Letters*, vol. 30, p. 2641, oct 2005.

[65] Z. Chen, A. Taflove, and V. Backman, "Photonic nanojet enhancement of backscattering of light by nanoparticles: a potential novel visible-light ultramicroscopy technique," *Optics Express*, vol. 12, no. 7, p. 1214, 2004.

[66] A. Heifetz, S.-C. Kong, A. V. Sahakian, A. Taflove, and V. Backman, "Photonic Nanojets," *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 6, no. 9, pp. 1979–1992, 2009.

[67] Y. E. Geynts, A. A. Zemlyanov, and E. K. Panina, "Features of photonic nanojet formation near surfaces of spherical microparticles illuminated by a focused laser beam," *Atmospheric and Oceanic Optics*, vol. 28, no. 2, pp. 139–144, 2015.

[68] S. Lee, L. Li, and Z. Wang, "Optical resonances in microsphere photonic nanojets," *Journal of Optics*, vol. 16, p. 015704, jan 2014.

[69] J. A. Lock, C. L. Adler, and E. A. Hovenac, "Exterior caustics produced in scattering of a diagonally incident plane wave by a circular cylinder: semiclassical scattering theory analysis," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 17, p. 1846, oct 2000.

[70] Y. E. Geints, A. A. Zemlyanov, I. V. Minin, and O. V. Minin, "Overcoming refractive index limit of mesoscale light focusing by means of specular-reflection photonic nanojet," *Optics Letters*, vol. 45, p. 3885, jul 2020.

[71] M. Yousefi, T. Scharf, and M. Rossi, "Photonic nanojet generation under converging and diverging beams," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 38, p. 317, feb 2021.

[72] G. Gu, J. Song, H. Liang, M. Zhao, Y. Chen, and J. Qu, "Overstepping the upper refractive index limit to form ultra-narrow photonic nanojets," *Scientific Reports*, vol. 7, p. 5635, dec 2017.

[73] B. Zhang, J. Hao, Z. Shen, H. Wu, K. Zhu, J. Xu, and J. Ding, "Ultralong photonic nanojet formed by dielectric microtoroid structure," *Applied Optics*, vol. 57, p. 8331, oct 2018.

[74] V. Pacheco-Peña and M. Beruete, "Photonic nanojets with mesoscale high-index dielectric particles," *Journal of Applied Physics*, vol. 125, p. 084104, feb 2019.

[75] H. Ding, L. Dai, and C. Yan, "Properties of the 3D photonic nanojet based on the refractive index of surroundings," *Chinese Optics Letters*, vol. 8, no. 7, pp. 706–708, 2010.

[76] Y. Shen, L. V. Wang, and J.-T. Shen, "Ultralong photonic nanojet formed by a two-layer dielectric microsphere," *Optics Letters*, vol. 39, p. 4120, jul 2014.

[77] C. Zhang, J. Lin, and M. Gu, "High-quality longitudinally polarized photonic nanojet created by a microdisk," *Optics Letters*, vol. 46, p. 3127, jul 2021.

[78] Z. Zhen, Y. Huang, Y. Feng, Y. Shen, and Z. Li, "An ultranarrow photonic nanojet formed by an engineered two-layer microcylinder of high refractive-index materials," *Optics Express*, vol. 27, no. 6, p. 9178, 2019.

[79] S. Zhou and T. Zhou, "An ultra-narrow photonic nanojet generated from a high refractive-index micro-flat-ended cylinder," *Applied Physics Express*, vol. 13, p. 042010, apr 2020.

[80] A. Devilez, N. Bonod, J. Wenger, D. Gérard, B. Stout, H. Rigneault, and E. Popov, "Three-dimensional subwavelength confinement of light with dielectric microspheres," *Optics Express*, vol. 17, p. 2089, feb 2009.

[81] A. Devilez, B. Stout, N. Bonod, and E. Popov, "Spectral analysis of three-dimensional photonic jets," *Optics Express*, vol. 16, p. 14200, sep 2008.

[82] P. Wu, J. Li, K. Wei, and W. Yue, "Tunable and ultra-elongated photonic nanojet generated by a liquid-immersed core–shell dielectric microsphere," *Applied Physics Express*, vol. 8, p. 112001, nov 2015.

[83] A. Dong and C. Su, "Analysis of a photonic nanojet assuming a focused incident beam instead of a plane wave," *Journal of Optics*, vol. 16, p. 125001, dec 2014.

[84] J. J. Wang, G. Gouesbet, Y. P. Han, and G. Gréhan, "Study of scattering from a sphere with an eccentrically located spherical inclusion by generalized Lorenz–Mie theory: internal and external field distribution," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 28, p. 24, jan 2011.

[85] L. Han, Y. Han, J. Wang, and G. Gouesbet, "Internal and near-surface field distributions for a spheroidal particle illuminated by a focused Gaussian beam: On-axis case," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 126, pp. 38–43, sep 2013.

[86] Y. Geints, E. Panina, and A. Zemlyanov, "Control over parameters of photonic nanojets of dielectric microspheres," *Optics Communications*, vol. 283, pp. 4775–4781, dec 2010.

[87] Y. E. Geints, E. K. Panina, and A. A. Zemlyanov, "Comparative analysis of spatial shapes of photonic jets from spherical dielectric microparticles," *Atmospheric and Oceanic Optics*, vol. 25, pp. 338–345, sep 2012.

[88] P. Ferrand, J. Wenger, A. Devilez, M. Pianta, B. Stout, N. Bonod, E. Popov, and H. Rigneault, "Direct imaging of photonic nanojets," *Optics Express*, vol. 16, no. 10, p. 6930, 2008.

[89] X. Li, Z. Chen, A. Taflove, and V. Backman, "Optical analysis of nanoparticles via enhanced backscattering facilitated by 3-D photonic nanojets," *Optics Express*, vol. 13, no. 2, p. 526, 2005.

[90] Y. E. Geints, A. A. Zemlyanov, and E. K. Panina, "Photonic jets from resonantly excited transparent dielectric microspheres," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 29, p. 758, apr 2012.

[91] D. Gérard, J. Wenger, A. Devilez, D. Gachet, B. Stout, N. Bonod, E. Popov, and H. Rigneault, "Strong electromagnetic confinement near dielectric microspheres to enhance single-molecule fluorescence," *Optics Express*, vol. 16, no. 19, p. 15297, 2008.

[92] J. Huang, Y. Zhao, H. Yang, J. Wang, P. Briard, and Y. Han, "Characteristics of photonic jets generated by a dielectric sphere illuminated by a Gaussian beam," *Applied Optics*, vol. 59, p. 6390, jul 2020.

[93] L. Han, Y. Han, G. Gouesbet, J. Wang, and G. Gréhan, "Photonic jet generated by spheroidal particle with Gaussian-beam illumination," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 31, p. 1476, jul 2014.

[94] Q. Al-Jarwany, A. Mohammed, A. Hamza, J.-S. G. Bouillard, A. Adawi, N. Pamme, and C. Walton, "Realisation of a sub-wavelength dimple using a 193 nm wavelength photonic nano jet," *Chemical Physics Letters*, vol. 750, p. 137400, jul 2020.

[95] R. Chen, J. Lin, P. Jin, M. Cada, and Y. Ma, "Photonic nanojet beam shaping by illumination polarization engineering," *Optics Communications*, vol. 456, p. 124593, feb 2019.

[96] A. Mandal and V. R. Dantham, "Photonic nanojets generated by single microspheres of various sizes illuminated by resonant and non-resonant focused Gaussian beams of different waists," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 37, p. 977, apr 2020.

[97] H. Patel, P. Kushwaha, and M. Swami, "Generation of highly confined photonic nanojet using crescent-shape refractive index profile in microsphere," *Optics Communications*, vol. 415, pp. 140–145, may 2018.

[98] M.-S. Kim, T. Scharf, S. Mühlig, C. Rockstuhl, and H. P. Herzig, "Engineering photonic nanojets," *Optics Express*, vol. 19, no. 11, p. 10206, 2011.

[99] T. Matsui and K. Tsukuda, "Direct imaging of tunable photonic nanojets from a self-assembled liquid crystal microdroplet," *Optics Letters*, vol. 42, no. 22, p. 4663, 2017.

[100] C. Y. Liu and Y. H. Wang, "Real-space observation of photonic nanojet in dielectric microspheres," *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 61, pp. 141–147, 2014.

[101] A. Sergeev and K. Sergeeva, "Functional dielectric microstructure for photonic nanojet generation in reflection mode," *Optical Materials*, vol. 110, p. 110503, dec 2020.

[102] A. V. Itagi and W. A. Challener, "Optics of photonic nanojets," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 22, p. 2847, dec 2005.

[103] H. Yang, R. Trouillon, G. Huszka, and M. A. M. Gijs, "Super-Resolution Imaging of a Dielectric Microsphere Is Governed by the Waist of Its Photonic Nanojet," *Nano Letters*, vol. 16, pp. 4862–4870, aug 2016.

[104] V. Srivastava and M. A. Jarzembski, "Laser-induced stimulated Raman scattering in the forward direction of a droplet: comparison of Mie theory with geometrical optics," *Optics Letters*, vol. 16, p. 126, feb 1991.

[105] J.-G. Xie, R. G. Pinnick, T. E. Ruekgauer, J. Gu, and R. L. Armstrong, "Observations of Descartes ring stimulated Raman scattering in micrometer-sized water droplets," *Optics Letters*, vol. 16, p. 1310, sep 1991.

[106] K. J. Yi, H. Wang, Y. F. Lu, and Z. Y. Yang, "Enhanced Raman scattering by self-assembled silica spherical microparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 063528, mar 2007.

[107] X. Lin, X. Wang, Z. Liu, and B. Ren, "Enhanced Raman Scattering by Polystyrene Microspheres and Application for Detecting Molecules Adsorbed on Au Single Crystal Surface," *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 24, pp. 1941–1945, nov 2008.

[108] C. L. Du, J. Kasim, Y. M. You, D. N. Shi, and Z. X. Shen, "Enhancement of Raman scattering by individual dielectric microspheres," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 42, pp. 145–148, feb 2011.

[109] V. R. Dantham, P. B. Bisht, and C. K. R. Namboodiri, "Enhancement of Raman scattering by two orders of magnitude using photonic nanojet of a microsphere," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, p. 103103, may 2011.

[110] I. Alessandri, N. Bontempi, and L. E. Depero, "Colloidal lenses as universal Raman scattering enhancers," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 72, pp. 38152–38158, 2014.

[111] Y. Yan, C. Xing, Y. Jia, Y. Zeng, Y. Zhao, and Y. Jiang, "Self-assembled dielectric microsphere array enhanced Raman scattering for large-area and ultra-long working distance confocal detection," *Optics Express*, vol. 23, p. 25854, oct 2015.

[112] C. Xing, Y. Yan, C. Feng, J. Xu, P. Dong, W. Guan, Y. Zeng, Y. Zhao, and Y. Jiang, "Flexible Microsphere-Embedded Film for Microsphere-Enhanced Raman Spectroscopy," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, pp. 32896–32906, sep 2017.

[113] H. S. Patel, P. K. Kushwaha, and M. K. Swami, "Photonic nanojet assisted enhancement of Raman signal: Effect of refractive index contrast," *Journal of Applied Physics*, vol. 123, p. 023102, jan 2018.

[114] A. Arya, R. Laha, G. M. Das, and V. R. Dantham, "Enhancement of Raman scattering signal using photonic nanojet of portable and reusable single microstructures," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, pp. 897–902, may 2018.

[115] L. Chen, Y. Zhou, Y. Li, and M. Hong, "Microsphere enhanced optical imaging and patterning: From physics to applications," *Applied Physics Reviews*, vol. 6, no. 2, p. 021304, 2019.

[116] S. Wang, D. Zhang, H. Zhang, X. Han, and R. Xu, "Super-resolution optical microscopy based on scannable cantilever-combined microsphere," *Microscopy Research and Technique*, vol. 78, pp. 1128–1132, dec 2015.

[117] M. Duocastella, F. Tantussi, A. Haddadpour, R. P. Zaccaria, A. Jacassi, G. Veronis, A. Diaspro, and F. D. Angelis, "Combination of scanning probe technology with photonic nanojets," *Scientific Reports*, vol. 7, p. 3474, dec 2017.

[118] T. Zhang, P. Li, H. Yu, F. Wang, X. Wang, T. Yang, W. Yang, W. J. Li, Y. Wang, and L. Liu, "Fabrication of flexible microlens arrays for parallel super-resolution imaging," *Applied Surface Science*, vol. 504, p. 144375, feb 2020.

[119] B. Yan, Y. Song, X. Yang, D. Xiong, and Z. Wang, "Unibody microscope objective tipped with a microsphere: design, fabrication, and application in subwavelength imaging," *Applied Optics*, vol. 59, p. 2641, mar 2020.

[120] L.-W. Chen, Y. Zhou, M.-X. Wu, and M.-H. Hong, "Remote-mode microsphere nano-imaging: new boundaries for optical microscopes," *Opto-Electronic Advances*, vol. 1, no. 1, pp. 17000101–17000107, 2018.

[121] L. A. Krivitsky, J. J. Wang, Z. Wang, and B. Luk'yanchuk, "Locomotion of microspheres for super-resolution imaging," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 3501, dec 2013.

[122] X. Chen, T. Wu, Z. Gong, Y. Li, Y. Zhang, and B. Li, "Subwavelength imaging and detection using adjustable and movable droplet microlenses," *Photonics Research*, vol. 8, p. 225, mar 2020.

[123] Y. Gan, "Attaching Spheres to Cantilevers for Colloidal Probe Force Measurements: A Simplified Technique," *Microscopy Today*, vol. 13, pp. 48–50, nov 2005.

[124] F. Wang, L. Liu, H. Yu, Y. Wen, P. Yu, Z. Liu, Y. Wang, and W. J. Li, "Scanning superlens microscopy for non-invasive large field-of-view visible light nanoscale imaging," *Nature Communications*, vol. 7, p. 13748, dec 2016.

[125] M. Aakhte, V. Abbasian, E. A. Akhlaghi, A.-R. Moradi, A. Anand, and B. Javidi, "Microsphere-assisted

super-resolved Mirau digital holographic microscopy for cell identification," *Applied Optics*, vol. 56, p. D8, mar 2017.

[126] A. Mai, L. Zhu, M. Hecker, J. Rinderknecht, C. Georgi, Y. Ritz, and E. Zschech, "Aperture based Raman spectroscopy on SiGe film structures with high spatial resolution," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, no. April, pp. 1538–1553, 2007.

[127] Y. Jiang, A. Wang, B. Ren, and Z.-Q. Tian, "Cantilever Tip Near-Field Surface-Enhanced Raman Imaging of Tris(bipyridine)ruthenium(II) on Silver Nanoparticles-Coated Substrates," *Langmuir*, vol. 24, pp. 12054–12061, oct 2008.

[128] J. Kasim, Y. Ting, Y. Y. Meng, L. J. Ping, A. See, L. L. Jong, and S. Z. Xiang, "Near-field Raman imaging using optically trapped dielectric microsphere," *Optics Express*, vol. 16, p. 7976, may 2008.

[129] G. M. Das, A. B. Ringne, V. R. Dantham, R. K. Easwaran, and R. Laha, "Numerical investigations on photonic nanojet mediated surface enhanced Raman scattering and fluorescence techniques," *Optics Express*, vol. 25, p. 19822, aug 2017.

[130] G. M. Das, R. Laha, and V. R. Dantham, "Photonic nanojet-mediated SERS technique for enhancing the Raman scattering of a few molecules," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 47, no. 8, pp. 895–900, 2016.

[131] T.-W. Chang, X. Wang, A. Mahigir, G. Veronis, G. L. Liu, and M. R. Gartia, "Marangoni Convection Assisted Single Molecule Detection with Nanojet Surface Enhanced Raman Spectroscopy," *ACS Sensors*, vol. 2, pp. 1133–1138, aug 2017.

[132] H.-C. Lai, Y.-J. Wang, C.-A. Dai, C.-H. Hsueh, S.-J. Wang, and J.-H. Li, "Kinetin Detection Enhancement Based on Photonic Nanojets and Surface-Enhanced Raman Scattering," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 27, pp. 1–8, jul 2021.

[133] J. A. Arnaud, W. M. Hubbard, G. D. Mandeville, B. de la Clavière, E. A. Franke, and J. M. Franke, "Technique for Fast Measurement of Gaussian Laser Beam Parameters," *Applied Optics*, vol. 10, p. 2775, dec 1971.

[134] M. A. de Araújo, R. Silva, E. de Lima, D. P. Pereira, and P. C. de Oliveira, "Measurement of Gaussian laser beam radius using the knife-edge technique: improvement on data analysis," *Applied Optics*, vol. 48, p. 393, jan 2009.

[135] A. I. Radu, O. Ryabchykov, T. W. Bocklitz, U. Huebner, K. Weber, D. Cialla-May, and J. Popp, "Toward food analytics: fast estimation of lycopene and β-carotene content in tomatoes based on surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)," *The Analyst*, vol. 141, no. 14, pp. 4447–4455, 2016.

[136] A. I. Radu, M. Kuellmer, B. Giese, U. Huebner, K. Weber, D. Cialla-May, and J. Popp, "Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) in food analytics: Detection of vitamins B2 and B12 in cereals," *Talanta*, vol. 160, pp. 289–297, nov 2016.

[137] D. Cialla-May, J. Gadkari, A. Winterfeld, U. Hübner, K. Weber, G. Diekert, T. Schubert, T. Goris, and J. Popp, "Surface enhanced Raman spectroscopy-based evaluation of the membrane protein composition of the organohalide-respiring Sulfurospirillum multivorans," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 52, pp. 458–467, feb 2021.

[138] B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy*. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2019.

[139] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.

[140] I. H. Malitson, "Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*,†," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 55, p. 1205, oct 1965.

[141] D. Ristić, M. Mazzola, A. Chiappini, A. Rasoloniaina, P. Féron, R. Ramponi, G. C. Righini, G. Cibiel, M. Ivanda, and M. Ferrari, "Tailoring of the free spectral range and geometrical cavity dispersion of a microsphere by a coating layer," *Optics Letters*, vol. 39, p. 5173, sep 2014.

[142] P. Chýlek and J. Zhan, "Interference structure of the Mie extinction cross section," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 6, no. 12, p. 1846, 1989.

Dodatak A

Popis kratica

AFM: Atomic force microscopy, mikroskopija atomske sile
CCD: Charge-coupled device
FDTD: Finite-difference time-domain
FSR: Free spectral range, slobodni spektralni raspon
GLMT: Generalizirana Lorenz-Mie teorija
BTG: Barium titanate glass, staklo barijevog titanata
HRG: High-refractive-index glass, staklo visokog indeksa loma od 1.95
NA: Numerička apertura
PMMA: Polimetilmetakrilat
RTMA: Ray transfer matrix analysis, matrična analiza prijenosa zraka
Ru:LN: Ruthenium-doped Lithium Niobate, litijev niobat dopiran rutenijem
WGM: Whispering-gallery modes, modovi šapćuće galerije

Životopis

Vlatko Gašparić rođen je 28. ožujka 1993. godine u Našicama. Nakon završetka opće gimnazije u Našicama, 2012. godine upisuje studij istraživačke fizike na Prirodoslovno matematičkom fakultetu u Zagrebu, koji je diplomirao u srpnju 2017. godine. Istraživanje i diplomski rad pod naslovom *Utjecaj prostornog ograničenja fonona na fotoluminescenciju nanostrukturiranog silicija* napravio je pod mentorstvom dr. sc. Mile Ivande, u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala na Institutu Ruđer Bošković (IRB) u Zagrebu.

Nakon nekoliko mjeseci rada u IT industriji u analizi podataka, krajem iste godine upisuje doktorski studij fizike na Prirodoslovno matematičkom fakultetu u Zagrebu. Od 2018. godine zapošljava se kao asistent na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, te svoj znanstveni rad u sklopu doktorata obavlja pod mentorstvom dr. sc. Mile Ivande, u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala. U isto vrijeme, kao vanjski suradnik na Prirodoslovno matematičkom fakultetu u Zagrebu, dva semestra je asistent fizičkog praktikuma 2018. i 2019. godine. Od 2019. do 2022. godine u dva mandata obnaša dužnost predstavnika asistenata Zavoda za fiziku materijala. Uključen je u projekt *Potpora vrhunskim istraživanjima Centra izvrsnosti za napredne materijale i senzore*, HrZZ projekt *Hibridne silicijeve nanostrukture za senzoriku*, HrZZ projekt *Sferni optički mikrorezonatori za senzoriku, lasere i nelinearnu optiku*, te bilateralni projekt Hrvatske i Mađarske.

Prvi je autor četiri znanstvene publikacije objavljene u međunarodnim CC časopisima, a koautor je još četiri. Prvi je izumitelj na jednoj patentnoj prijavi, te ko-izumitelj na još jednoj. Tijekom znanstvenog rada u sklopu doktorata obavlja tri inozemna usavršavanja: kratko usavršavanje u sklopu COST akcije, u laboratoriju dr. Stefana Tacchea u College of Engineering, Sveučilištu u Swanseaju u Ujedinjenom Kraljevstvu; jedan mjesec u sklopu dobivene stipendije IRB-a i bilateralnog projekta Hrvatske i Mađarske, u grupi dr. sc. Miklósa Veresa na Wigner istraživačkom centru za fiziku u Budimpešti u Mađarskoj, te četiri mjeseca u sklopu dobivene stipendije DAAD-a, u grupi prof. dr. Jürgena Poppa na Friedrich-Schiller sveučilištu i Institutu za fotoniku (IPHT) u Jeni u Njemačkoj. Sudjelovao je usmenim prezentacijama na tri međunarodne konferencije. U popularizaciji znanosti sudjelovao je kao volonter vodič na Otvorenom

danu IRB-a.

Područja znanstvenog interesa Vlatka Gašparića su: fotonski nanomlaz i pojačanje Ramanovog raspršenja, računalni izračuni i simulacije u fotonici, SERS, unaprijeđenje uređaja za Ramanovu spektroskopiju, mikroplastika, te optički mikrorezonatori.

Popis objavljenih znanstvenih publikacija u CC časopisima

1 **Gašparić, Vlatko**; Mayerhöfer, Thomas G; Zopf, David; Ristić, Davor; Popp, Jürgen; Ivanda, Mile; 2022, Optics Letters, 47, p2534-2537, [IF(2021) = 3.560] *To generate a photonic nanojet outside a high refractive index microsphere illuminated by a Gaussian beam* (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

2 Zhivotkov, Daniil; Ristić, Davor; Thekke Thalakkal, Snigdha; **Gašparić, Vlatko**; Romanova, Elena; Ivanda, Mile; 2022, Optical Materials, 129, p112544, [IF(2021) = 3.754] *Mode radial order dependence of the gas sensing sensitivity of whispering gallery mode microspheres* (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

3 **Gašparić, Vlatko**; Ristić, Davor; Mayerhöfer, Thomas G; Baran, Nikola; Gebavi, Hrvoje; Maksimović, Aleksandar; Ivanda, Mile; 2022, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 282, p108121, [IF(2021) = 2.342] *Photonic Nanojet of a Gaussian Beam Illuminated Low Refractive Index Microsphere in Air: a Comprehensive Variation of Parameters* (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

4 Pavić, Ivan; Šoda, Joško; **Gašparić, Vlatko**; Ivanda, Mile; 2021, Sensors, 21(23), p7951, [IF(2021) = 3.847] *Raman and Photoluminescence Spectroscopy with a Variable Spectral Resolution* (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

5 Gebavi, Hrvoje; Ristić, Davor; Baran, Nikola; Marciuš, Marijan; **Gašparić, Vlatko**; Syed, Kamran; Ivanda, Mile; 2021, Sensors and actuators A, Physical, 331, p112931, [IF(2021) = 4.291] *Development of silicon nanowires based on Ag-Au metal alloy seed system for sensing technologies* (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

6 **Gašparić, Vlatko**; Ristić, Davor; Gebavi, Hrvoje; Ivanda, Mile; 2021, Applied surface science, 545, p149036, [IF(2021) = 7.392] *Resolution and signal enhancement of Raman mapping by photonic nanojet of a microsphere* (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

7 **Gašparić, Vlatko**; Taccheo, Stefano; Gebavi, Hrvoje; Ristić, Davor; Ivanda, Mile; 2020, Journal of Raman spectroscopy, 51, p165-175, [IF(2021) = 2.727] *Photonic nanojet mediated Raman enhancement: Vertical Raman mapping and simple ray matrix analysis* (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

8 Gebavi, Hrvoje; **Gašparić, Vlatko**; Risović, Dubravko; Baran, Nikola; Albrycht, Paweł Henryk; Ivanda, Mile; 2019, Beilstein Journal of Nanotechnology, 10, p725-734, [IF(2021) = 3.272] *Features and advantages of flexible silicon nanowires for SERS applications* (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

Patentne prijave

1 New optical devices and method of production of mechanically fixed microspheres for use in mapping and optical measurements in microscopy and spectroscopy for signal and resolution enhancement; **Vlatko Gašparić**, Mile Ivanda, Davor Ristić, Hrvoje Gebavi; broj prijave PCT/HR2021/000012

2 Nove optičke naprave te način proizvodnje mehanički učvršćene mikrosfere za upotrebu u mapiranju i optičkim mjerenjima u mikroskopiji i spektroskopiji za pojačanje signala i rezolucije; **Vlatko Gašparić**, Mile Ivanda, Davor Ristić, Hrvoje Gebavi; broj prijave P20202053A

3 (*Trenutno neobjavljena patentna prijava*); Mile Ivanda, Ivan Pavić, **Vlatko Gašparić**

Konferencije

1 18th international conference on thin films and 18th joint vacuum conference, Online konferencija; **Gašparić, Vlatko**; Rigó, István; Ristić, Davor; Gebavi, Hrvoje; Veres, Miklós; Ivanda, Mile; usmena prezentacija *Raman scattering enhancement of silicon by photonic nanojet of a microsphere*

2 Humboldt-Kolleg - Science and Educational Challenges Facing Europe in the Next Decade; Klub hrvatskih Humboldtovaca, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti i Sveučilište u Zagrebu; **Gašparić, Vlatko**; usmena prezentacija *Photonic Nanojet of a Microsphere for Raman Scattering Enhancement*

3 4th Annual Conference of the COST MP1401 Action - Advanced fibre laser and coherent source as tools for society, manufacturing and lifescience; Instytut Łączności - Państwowy Instytut Badawczy, Szachowa, Warsaw, Poland; **Gašparić, Vlatko**; Ivanda, Mile; usmena prezentacija *Silica microspheres as Raman scattering enhancers*