

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт имени П. Н. Лебедева
Российской академии наук

На правах рукописи

Курочкин Никита Сергеевич

**Оптические свойства нанокристаллов в
плазмонных нанополостях и диэлектрических
средах**

Специальность 01.04.05 – Оптика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Витухновский Алексей Григорьевич

Научный консультант
кандидат физико-математических наук
Елисеев Станислав Петрович

Москва – 2020

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	15
1.1. История развития антенн	15
1.2. Характеристики оптических наноантенн	16
1.3. Взаимодействие наноантенны с излучателем, эффект Парселла	19
1.4. Нанопатч антенны	25
1.5. Типы излучателей в наноантеннах	27
1.5.1. Квантовые точки	29
1.5.2. Центры окраски в алмазах	33
1.6. ИК детекторы	34
Глава 2. Экспериментальные методы и численное моделирование	38
2.1. Конфокальный микроскоп с коррелированным по времени счё- том одиночных фотонов	38
2.1.1. Регистрация источников одиночных фотонов	41
2.2. Микроскопические методы	42
2.2.1. Микроскопия темного поля	42
2.2.2. Электронная микроскопия	43
2.3. Спектроскопия нанообъектов	46
2.4. Создание образцов	49
2.4.1. Подготовка подложек	49
2.4.2. Центрифугирование и термическое напыление	50
2.4.3. Изготовление нанопатч антенн	52
2.4.4. Подготовка остальных образцов	53
2.5. Метод конечных элементов в численном моделировании	54

Глава 3. Квантовые источники света	58
3.1. Квантовые точки	58
3.1.1. Исследование одиночных квантовых точек	58
3.1.2. Процессы переноса возбуждения от органической матрицы к квантовым точкам	61
3.1.3. Перенос энергии возбуждения в слое квантовых точек	67
3.2. Центры окраски в НРНТ nanoалмазах	71
3.3. Выводы к третьей главе	73
Глава 4. Гибридные системы плазмонных наноантенн и квантовых точек	74
4.1. Нанопатч антенна треугольной формы	74
4.1.1. Зависимость резонанса нанопатч антенны от ее геометрических параметров	74
4.1.2. Влияние среды на резонанс наночастицы	81
4.1.3. Экспериментальное исследование нанопатч антенны с треугольной нанопризмой	83
4.1.4. Расчет и анализ нанопатч антенны с треугольной нанопризмой	86
4.2. Кубическая наночастица на алюминиевом зеркале: ускорение спонтанного излучения квантовых точек	89
4.2.1. Зависимость резонанса кубической наночастицы от радиуса скругления краев	90
4.2.2. Обнаружение кубической наночастицы на стекле и алюминии	93
4.2.3. Экспериментальное исследование нанопатч антенны с нанокубиком	97
4.2.4. Расчет и анализ нанопатч антенны с нанокубиком	101

4.3. Детектор ближнего и среднего ИК диапазонов с плазмонным усилением	110
4.4. Выводы к четвертой главе	114
Заключение	117
Список литературы	120

Введение

Актуальность темы исследования. Развитие наукоемких технологий связано с уменьшением размеров структур, которые несут заданную функциональную нагрузку. Недавно было заявлено о создании технологии и выпуске экспериментальных образцов полупроводниковых интегральных схем с технологическим процессом в 3 нм [1]. Для этого была применена многошаблонная фотолитография в глубоком ультрафиолете (Extreme ultraviolet lithography, EUV) с длиной волны 13.5 нм. В дальнейшей перспективе предполагается использование электромагнитного излучения, локализованного в масштабах до 1 нм и менее.

С середины прошлого века интерес ученых растет к плазмонным наноантеннам ввиду их способности локализовывать электромагнитное поле в объемах, с характерными размерами, начиная с величин порядка 1 нм и заканчивая десятками и сотнями нанометров. После первого экспериментального подтверждения способности металлической наночастицы проявлять свойства наноантенны, показанного в 1985 году [2], было предложено множество типов плазмонных наноструктур различной геометрии. В частности, существенное усиление локализованного электромагнитного поля было получено в зазоре между двумя металлическими наночастицами [3, 4], а также между наночастицей и плоской металлической поверхностью [5, 6]. Во втором случае были созданы хорошо контролируемые зазоры менее 10 нм между металлическими поверхностями. Достичь таких результатов методами электронно-лучевой или ионно-лучевой литографии возможно, но это сопряжено со сложностями контроля ширины зазоров и воспроизводимости наноструктур.

Структура “металлическая наночастица - диэлектрик - плоская металлическая поверхность” в литературе имеет несколько названий таких как нано-патч антенна (НПА), наночастица на зеркале (nanoparticle-on-mirror, NPoM),

резонатор типа металл-диэлектрик-металл (МИМ) и другие. Простота изготовления НПА с контролируемыми параметрами, а также с возможностью применения технологии послойного нанесения материалов из жидкой фазы, привлекли научную общественность в последнее десятилетие. Будучи совмещенной с излучателем, НПА способна модифицировать скорость возбуждения, спонтанного затухания, радиационную эффективность и направленность излучения эмиттера. Показана возможность достижения фактора Парселла до величин порядка 1000 [7, 8] и 1000-кратного усиления электрического поля внутри НПА с субнанометровым зазором [9]. При создании НПА могут варьироваться как геометрия плазмонных наночастиц [10, 11], так и тип эмиттеров: квантовые точки [12], центры окраски в алмазах [13], органические люминофоры [14, 15] и 2D материалы [16].

Кроме создания высокоскоростных источников излучения, в том числе источников одиночных фотонов [17], МИМ структуры имеют перспективы также в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (в англоязычной литературе — Surface-enhanced Raman scattering, SERS) [18] и зондового комбинационного рассеяния (Tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS) [19], в создании мемристорной памяти [20], плазмонных сенсоров [21], суперпоглотителей [22], плазмонных метаповерхностей с перестраиваемым цветом [23], фотодетекторов [24] и оптических нанопереключателей [25].

Актуальным также является применение наноантенн при создании приемников инфракрасного (ИК) излучения. Так в статье [26] была применена пленка островковых серебряных наночастиц для плазмонного усиления поглощения фотодетектора с квантовыми точками PbS в ближнем ИК диапазоне. В работе [27] был использован периодический массив золотых наночастиц, который позволил увеличить чувствительность квантоточечного HgTe фотодетектора в среднем ИК диапазоне (3-5 мкм) до 3 раз. А в работе [24] для улучшения характеристик фотодетектора с квантовыми ямами GaAs/AlGaAs использовались синхронно-соединенные патч антенны.

Несмотря на существенные успехи в изготовлении плазмонных наноструктур, до сих пор остается непонятным, как получить плазмонные наноструктуры с заданными характеристиками. Информация, представленная в литературе, описывает конкретные типы нанопатчей и их свойства, однако систематических данных и алгоритмов получения заданных характеристик не описано.

Таким образом, исследование оптических нанопатчей, в частности, нанопатч антенн является на сегодняшний день актуальной научной задачей.

Цели и задачи диссертационной работы.

Основной целью данной работы было создание нанопатч антенн и исследование их излучательных свойств в зависимости от их геометрии, размеров и других характеристик.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследование источников одиночных фотонов на основе коллоидных квантовых точек и центров окраски в алмазах.
2. Осуществление комплексной спектральной характеристики излучателей (коллоидных квантовых точек, центров окраски в алмазах) и металлических наночастиц, входящих в состав нанопатч антенн. Проведение кинетических исследований эмиттеров, характеристика объектов различными методами микроскопии.
3. Исследование процессов переноса возбуждения между квантовыми излучателями (коллоидными квантовыми точками) между собой и с органической матрицей.
4. Разработка и оптимизация методики изготовления нанопатч антенн в процессе последовательного нанесения металлического слоя, нанометрового слоя излучателей и раствора плазмонных наночастиц.

5. Разработка метода и создание экспериментальной установки для идентификации отдельных металлических наночастиц на стекле и в нанопатч антенне, а также установления однофотонного характера излучения источников одиночных фотонов.
6. Исследование спектров рассеяния нанопатч антенн и определение скоростей спонтанного испускания эмиттеров в нанопатч антенне.
7. Моделирование характеристик плазмонных наночастиц и нанопатч антенн и модели ИК фотодетектора с массивом нанопатч антенн.

Научная новизна:

1. Впервые изготовлена нанопатч антенна треугольной формы с фактором Парселла порядка 600. Проведено моделирование нанопатч антенн со скругленными гранями. Вычислены факторы Парселла, фактор усиления поля внутри НПА и радиационная эффективность.
2. Установлены закономерности сдвига спектрального максимума и амплитуды плазмонного резонанса НПА от геометрических размеров НПА и величины показателя преломления в зазоре. Вычислены спектры рассеяния плазмонной наночастицы треугольной формы в зависимости от ее окружения: в свободном пространстве, жидкости (водный раствор) и НПА.
3. Впервые предложен метод обнаружения плазмонных наночастиц размером около 80 нм на металлической поверхности в схеме сканирующего лазерного конфокального микроскопа при возбуждении когерентным лазерным излучением с широким спектром (суперконтинуумом).
4. Исследован перенос энергии между трехслойными коллоидными квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS и органическим комплексом TPD, а также внутри слоя квантовых точек.

5. Впервые изготовлены и исследованы нанопатч антенны на основе серебряных наночастиц кубической формы и коллоидных двухслойных квантовых точек CdSe/CdS, расположенных на алюминиевой поверхности. Экспериментально получено значительное (до 300 раз) усиление интенсивности люминесценции при возбуждении на длине волны 570 нм.

Теоретическая и практическая значимость.

Результаты, изложенные в диссертации, могут служить основой для создания быстрых (пикосекундных) однофотонных источников излучения.

Теоретические расчеты спектров рассеяния металлических наночастиц в различном окружении, в том числе в нанопатч антенне, а также расчеты спектров нанопатч антенны при ее различных конфигурациях могут стать основой для систематизации данных о связи структуры нанопатч антенн и их свойств.

Результаты исследования резонансных свойств периодической структуры наноантенн, помещенных в слой полупроводниковых квантовых точек, могут играть важное значение при создании приемников излучения инфракрасного диапазона, работающих при комнатных температурах.

Результаты экспериментов по изучению механизмов передачи энергии электронного возбуждения в системе коллоидные квантовые точки – органическая матрица TPD важны при проектировании светоизлучающих и фотовольтаических устройств.

Положения, выносимые на защиту:

1. Константа скорости, k , передачи энергии электронного возбуждения между трехслойными коллоидными квантовыми точками, CdSe/CdS/ZnS, с различными длинами лигандов и органическим комплексом TPD убывает степенным образом с увеличением расстояния, d , между центрами квантовых точек: $k \sim d^{-6.8 \pm 2.7}$. Характерное время, τ передачи возбуж-

дения между квантовыми точками составляет 3 нс при характерном времени их люминесценции 18 нс.

2. Скорость затухания люминесценции трехслойных коллоидных квантовых точек, CdSe/CdS/ZnS, в нанопатч антенне с треугольными серебряными нанопризмами и алюминиевым основанием возрастает более чем на 2 порядка величины (максимально до 625 раз) по сравнению со скоростью затухания люминесценции квантовых точек, расположенных на стеклянной подложке. Время высвечивания коллоидных квантовых точек при этом радикально уменьшается от значения 7.5 нс до 12 пс.
3. Время жизни возбужденных состояний коллоидных квантовых точек, CdSe/CdS, расположенных на алюминиевой поверхности в нанопатч антенне с серебряными кубическими наночастицами, уменьшается в 60 раз по сравнению со случаем квантовых точек, размещенных на стеклянной подложке. Фактор усиления интенсивности люминесценции квантовых точек в зазоре нанопатч антенны для данной конфигурации превышает 300 раз, а средняя радиационная эффективность составляет 50%.
4. Сдвиг в красную спектральную область положения пика плазмонного резонанса нанопатч антенны с алюминиевым основанием и металлической наночастицей, имеющей форму треугольной призмы, осуществляется при изменении следующих ее геометрических параметров: (i) при увеличении длины ребра призмы; (ii) при уменьшении высоты призмы; (iii) при уменьшении толщины зазора нанопатч антенны, а также (iv) при увеличении диэлектрической проницаемости слоя в зазоре нанопатч антенны.
5. Предложенный в работе метод, основанный на использовании перестраиваемого лазерного источника света и конфокального микроскопа, яв-

ляется эффективным инструментом визуализации плазмонных наночастиц, помещенных в нанопатч антенну или на стеклянную подложку.

Степень достоверности и апробация результатов.

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: 1) Всероссийской конференции «Импульсная сильноточная и полупроводниковая электроника», 2015 год; 2) Международная конференция по метаматериалам и нанофотонике METANANO 2018, Сочи, 17-21 Сентября 2018; 3) 7-я международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий» МИФИ, Москва, 16-21 апреля 2018; 4) Всероссийская 62-ая конференция МФТИ, Москва, 18-24 ноября 2019; 5) Всероссийской 10-я конференции «Необратимые процессы в природе и технике», МГТУ им. Баумана, Москва, 29-31 января 2019.

Достоверность результатов обеспечивается несколькими факторами. Результаты были воспроизводимы, в частности, в каждом образце с нанопатч антеннами исследовалась их статистическая выборка. При экспериментальном исследовании было применено современное оборудование, обеспечивалась высокая точность измерений и повторяемость результатов. Для подготовки образцов были применены высококачественные материалы, проходившие несколько стадий очистки. Также достоверность результатов обеспечивается хорошим соответствием между экспериментальными данными и рассчитанными теоретически.

Публикации. Материалы, представленные в тексте диссертации, опубликованы в 12 печатных работах, включая 7 статей в рецензируемых журналах и 5 статей в материалах, трудах и тезисах докладов конференций.

Публикации в научных рецензируемых журналах:

1. Kurochkin N. S., Eliseev S. P., Gritsienko A. V., Sychev V. V., Vitukhnovsky A. G. Silver nanoparticle on aluminum mirror: Active spectroscopy and decay rate enhancement // Nanotechnology. — 2020.

2. Kurochkin N. S., Katsaba A. V., Ambrozevich S. A., Vitukhnovsky A. G., Vaschenko A. A., Tananaev P. N. Energy transfer in hybrid systems composed of TPD and CdSe/CdS/ZnS colloidal nanocrystals // *Journal of Luminescence*. — 2018. — Feb. — Vol. 194. — P. 530–534.
3. Kurochkin N. S., Eliseev S. P., Vitukhnovsky A. G. Plasmon resonance in nanopatch antennas with triangular nanoprisms // *Optik*. — 2019. — Vol. 185. — P. 716–720.
4. Елисеев С. П., Витухновский А. Г., Чубич Д. А., Курочкин Н. С., Сычев В. В., Марченко А. А. Пикосекундное время спонтанного излучения в плазмонных патч-наноантеннах // *Письма в ЖЭТФ*. — 2016. — Т. 103, № 2. — С. 88–92.
5. Елисеев С. П., Курочкин Н. С., Вергелес С. С., Сычев В. В., Чубич Д. А., Аргиракис П., Колымагин Д. А., Витухновский А. Г. Эффект Парселла в треугольных плазмонных патч-наноантеннах с трехслойными коллоидными квантовыми точками // *Письма в ЖЭТФ*. — 2017. — Т. 105, № 9. — С. 545–549.
6. Курочкин Н. С., Кацаба А. В., Амброзевич С. А., Витухновский А. Г., Ващенко А. А., Тананаев П. Н. Передача электронного возбуждения от TPD к нанокристаллам CdSe/CdS/ZnS // *Физика и техника полупроводников*. — 2017. — Т. 51, № 5. — С. 659–662.
7. Грициенко А. В., Елисеев С. П., Курочкин Н. С., Витухновский А. Г. Нанопатч-антенны как эволюция оптических антенн // *Вестник РФФИ*. — 2019. — Т. 103, № 3. — С. 78–92.

Публикации в материалах, трудах и тезисах докладов конференций:

1. Курочкин Н. С., Ващенко А. А., Витухновский А. Г., Амброзевич С. А., Кацаба А. В., Тананаев П. Н. Передача электронного возбуждения от органической полупроводниковой матрицы на основе TPD к квантовым точкам

- CdSe/CdS/ZnS // Тезисы всероссийской конференции «Импульсная сильноточная и полупроводниковая электроника». — Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, 2015.
2. Kurochkin N. S., Eliseev S. P., Vitukhnovsky A. G., Chubich D. A. Plasma resonance of nanopatch antennas with triangular nanoprisms // Journal of Physics: Conference Series. — Vol. 1092. — 2018.
 3. Грициенко А. В., Курочкин Н. С., Елисеев С. П., Витухновский А. Г. Увеличение скорости спонтанного излучения квантовых точек в плазмонных патч-наноантеннах // Тезисы 7-й международной молодежной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». — МИФИ, Москва, 2018.
 4. Курочкин Н. С., Елисеев С. П., Сычев В. В., Грициенко А. В., Витухновский А. Г. Нанопатч антенны на основе серебряных наночастиц кубической геометрии и коллоидных квантовых точек // Труды 62-й научной конференции МФТИ. — Москва, 2019.
 5. Витухновский А. Г., Елисеев С. П., Карева Е. Р., Курочкин Н. С., Сычев В. В. Плазмонная антенна для ИК диапазона // Труды 10-й всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике». — МГТУ им. Баумана, Москва, 2019.

Личный вклад автора. Текст диссертации и защищаемые положения представляют личный вклад автора в опубликованных работах. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии в Отделе люминесценции ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН. Вклад автора заключался в создании методики и проведении эксперимента, компьютерного моделирования и получении экспериментальных данных с последующей их обработкой и интерпретацией. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения,

четырёх глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 133 страницы, включая 53 рисунка и 3 таблицы. Список литературы включает 134 наименований на 14 страницах.

Глава 1

Обзор литературы

1.1. История развития антенн

Впервые слово «антенна» упоминалось в переводах Теодора Газа 1476 года писаний Аристотеля [28]. Аристотель в своих текстах использовал греческое слово “keraia”, означавшее «рога» насекомых. Данный термин Теодор Газ перевел на латинский как “antenna”. Впервые в контексте, относящемся к радио, термин антенна был введен Гульельмо Маркони в 1895 году во время экспериментов по передаче радио сигналов. В 1983 году институт инженеров электротехники и электроники (IEEE) определил антенну как «средство для излучения или приема радиоволн».

В то время как радио антенны были разработаны для нужд радиосвязи, изобретение оптических антенн было вызвано потребностями микроскопии и ближнепольной оптики. Оптическую антенну можно определить как устройство, предназначенное для эффективного преобразования энергии свободно распространяющейся электромагнитной волны оптической частоты в энергию локализованного поля и наоборот. В микроскопии антенна может играть роль линзы, концентрирующей излучение в область с размерами, меньших дифракционных.

История оптических наноантенн начинается с 20-х годов прошлого столетия, когда Эдвард Синг предложил использовать золотую коллоидную наночастицу для локализации оптического излучения [29]. В 1985 Джон Весель впервые высказал предположение о том, что одиночная золотая наночастица может играть роль наноантенны [2], что было экспериментально продемонстрировано в 1995 году Дитером Полем и Ульрихом Фишером [30]. Позже было сконструировано множество типов наноантенн разной формы и

структуры, как металлических, так и диэлектрических. В развитии оптических антенн важную роль сыграли димерные наноструктуры, в особенности типа «галстук-бабочка» [31, 32], которые показали свою эффективность в качестве зондов ближнепольной микроскопии. В настоящее время ведется поиск новых типов наноантенн, а также методов их изготовления, так как существующие на данный момент подходы позволяют применить их в большинстве приложений только в экспериментальных образцах.

В последнее десятилетие значительный интерес ученых связан со структурами, электромагнитное поле в которых локализуется в зазоре между двумя металлическими плоскостями (МИМ структуры). К ним относятся и нанопатч антенн (НПА), являющиеся основным объектом исследования в данной работе.

1.2. Характеристики оптических наноантенн

Прежде чем переходить к обзору нанопатч антенн, перечислим основные характеристики наноантенн. Также остановимся на взаимодействии излучателя с внешним резонатором (рассмотрим три типа связи) и эффекте Парселла, играющем ключевую роль в создании высокоскоростных источников света на основе наноантенн.

Направленность излучения.

Механизм работы передающей антенны показан на рис. 1.1 [33]. Генерация излучения осуществляется точечным источником, расположенным вблизи наноантенны. Излучение источника (передающий диполь \mathbf{p}_1) усиливается антенной в направлении приемника, передается в дальнее поле, после чего регистрируется приемником (принимающий диполь \mathbf{p}_2). Ключевая роль антенны в данном случае состоит в повышении эффективности передачи излучения от источника к приемнику.

Одной из основных характеристик антенн является диаграмма направ-

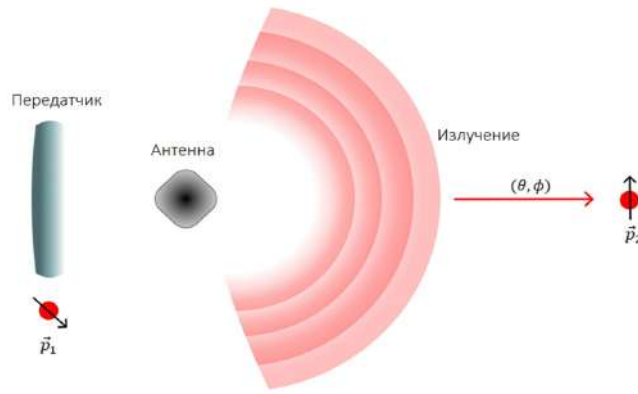


Рис. 1.1. Общий принцип работы передающей антенны: передача сигнала от источника (передатчика) к приемнику. В качестве передатчика выступает диполь \mathbf{p}_1 , приемника — диполь \mathbf{p}_2 [33].

ленности. Направленность характеризует способность наноантенны излучать в заданном направлении. В сферической системе координат направленность совпадает с распределением вектора Пойнтинга в дальней зоне излучения ($\lambda \ll r$, где r — координата точки наблюдения). Направленности излучения ($D(\theta, \phi)$) характеризуется следующей зависимостью [34]:

$$D(\theta, \phi) = \frac{4\pi}{P_{rad}} p(\theta, \phi), \quad (1.1)$$

где P_{rad} — полная излучаемая мощность в дальней зоне, θ и ϕ показывают направления наблюдения (полярный и азимутальный углы в сферической системе координат), $p(\theta, \phi)$ — угловая плотность мощности.

Сечение поглощения квантового детектора.

Другой важной характеристикой наноантенны является эффективность взаимодействия антенны с излучением, характеризуемая сечением поглощения квантового детектора (в случае излучения он называется эмиттером) в антенне. Данное сечение можно выразить через мощность P_{abs} , поглощаемую детектором в наноантенне, и интенсивность поля I , падающего на наноантенну под углом (θ, ϕ) [34]:

$$\sigma(\theta, \phi, \mathbf{n}_{pol}) = P_{abs}/I, \quad (1.2)$$

где \mathbf{n}_{pol} — направление поляризации электрического поля.

Антенна увеличивает плотность энергии излучения вблизи детектора, тем самым увеличивая эффективность регистрации излучения. В случае размера антенны менее длины волны поглощаемая мощность в 1.2 выражается как:

$$P_{abs} = (\omega/2)Im(|\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}|^2), \quad (1.3)$$

где ω — частота излучения, \mathbf{p} — дипольный момент поглощающего детектора, \mathbf{E} — локализованное на детекторе поле. Обозначив поле в отсутствии антенны \mathbf{E}_0 , можно представить сечение антенны 1.2 в виде [35]:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{|\mathbf{n}_d \cdot \mathbf{E}|^2}{|\mathbf{n}_d \cdot \mathbf{E}_0|^2}, \quad (1.4)$$

где σ_0 — сечение поглощения детектора в отсутствии антенны, \mathbf{n}_d — единичный вектор в направлении оси диполя. Таким образом увеличение поглощения детектора определяется величиной $\delta = |\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$, называемой коэффициентом локального усиления электрического поля. В ряде работ экспериментально было получено увеличение сечения поглощения в $10^4 - 10^6$ раз [29, 36].

Радиационная эффективность.

Эффективность передачи энергии антенной в дальнее поле характеризуется радиационной эффективностью [37]:

$$\varepsilon_{rad} = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{loss}}, \quad (1.5)$$

где P_{rad} — полная излучаемая антенной мощность, а P_{loss} — суммарная мощность потерь, поглощаемая в антенне.

В приведенной формуле не учитываются потери, которые могут иметь место в самом эмиттере. Для учета данных потерь нужно учесть внутреннюю квантовую эффективность излучателя (quantum efficiency), определяемую формулой [28]:

$$\varepsilon_{rad}^0 = \frac{P_{rad}^0}{P_{rad}^0 + P_{loss}^0}, \quad (1.6)$$

Здесь индекс «0» обозначает величины в отсутствие наноантенны (излучатель находится в свободном пространстве).

В результате выражение для радиационной эффективности с учетом потерь в эмиттере принимает вид:

$$\varepsilon_{rad} = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{loss} + (1 - \varepsilon_{rad}^0)P_{rad}^0/\varepsilon_{rad}^0}, \quad (1.7)$$

Из данного соотношения следует, что для идеального излучателя ($\varepsilon_{rad}^0 = 1$) эффективность излучения в присутствии наноантенны может быть только уменьшена. Тем не менее, за счет увеличения сечения поглощения при возбуждении эмиттера, конечная его интенсивность излучения может существенно возрастать. Для излучателей же с малыми значениями внутренней радиационной эффективности антенна может существенно увеличить полную радиационную эффективность излучения [33].

1.3. Взаимодействие наноантенны с излучателем, эффект Парселла

Излучательная способность источника фотонов может варьироваться в зависимости от его внешнего окружения. У излучателя есть свой собственный спектр разрешенных энергетических состояний, и в отсутствие влияния окружающей среды все квантовые состояния являются стационарными. Если возбудить эмиттер в одно из таких состояний, то эмиттер может оставаться в нем бесконечно долго. Но на самом деле квантовый излучатель в возбужденном состоянии характеризуется конечным (малым) временем жизни, обусловленным взаимодействием с окружающей средой. Если излучатель находится в вакууме (свободном пространстве), то взаимодействие с ним приводит к самопроизвольному (спонтанному) переходу возбужденного излучателя в минимально допустимое энергетическое состояние с испусканием фотона.

Рассмотрим эмиттер как двухуровневый атом (рис. 1.2), помещенный в

некоторый резонатор с модовым объемом V_0 (объем, приходящийся на одно состояние в геометрическом пространстве). Предположим, что существует только одна мода резонатора, которая соответствует частоте излучения атома. Конечно, в резонаторе могут существовать и другие моды, но мы не будем учитывать взаимодействие атома с ними, поскольку предполагается, что данные моды далеко отстоят от основного резонанса. Отметим, что фотоны, испущенные атомом, с определенной вероятностью могут повторно с ним провзаимодействовать благодаря полости резонатора (рис. 1.2).

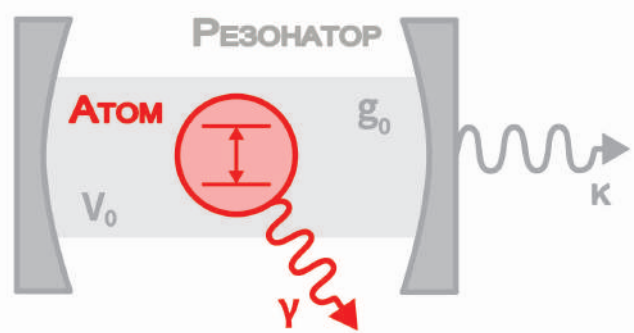


Рис. 1.2. Модель атома (двухуровневая система) в полости резонатора с модовым объемом V_0 [33].

Частоты переходов в атоме определяются его внутренним строением и в данном рассмотрении остаются постоянными. В резонансе взаимодействие системы «атом-резонатор» определяется следующими тремя параметрами: γ - скорость нерезонансного распада возбужденного состояния атома, $\kappa = \gamma_{cav} = \omega/Q$ - скорость излучения фотонов резонатором и g_0 - параметр связи между атомом и фотоном в резонаторе, которая связана с дипольным моментом перехода в атоме μ_{12} , с частотой перехода ω и модовым объемом V_0 согласно формуле [38]:

$$g_0 = \sqrt{\frac{\mu_{12}^2 \omega}{2\epsilon_0 \hbar V_0}}, \quad (1.8)$$

где ϵ_0 - электрическая постоянная, \hbar - приведенная постоянная Планка. Параметр g_0 характеризуют связь атома и фотона в резонаторе.

В зависимости от вышеприведенных параметров рассматривают три ос-

новых предела:

- случай $g_0 \gg \gamma, \kappa$, - относится к случаю сильной связи и проявляется в таком спектральном эффекте как вакуумное расщепление Раби;
- случай $g_0 \sim \gamma, \kappa$ - соответствует случаю промежуточной связи и вызывает такие эффекты как Фано-эффект;
- случай $g_0 \ll \gamma, \kappa$ - соответствует случаю слабой связи и отвечает за эффект Парселла;

В пределе слабой связи взаимодействие между атомом и фотоном медленнее, чем необратимые процессы вылета фотонов из полости резонатора. Таким образом, испущенный атомом фотон не успевает перепоглотиться атомом до выхода его из резонатора, а в случае сильной связи фотон успевает многократно перепоглотиться атомом и провзаимодействовать с резонатором прежде, чем его покинет.

Разберем случай атома с двумя уровнями, связанного с полостью, имеющей одну моду, в случае слабой связи. Впервые данная модель рассматривалась Э. М. Парселлом в 1946 году и в связи с этим фактом, результирующее изменение излучательных свойств атома очень часто называют эффектом Парселла.

Фактор Парселла определяется как отношение скорости спонтанной релаксации излучателя, помещенного в некоторую систему (одномодовый резонатор), в сравнении со скоростью спонтанного излучения эмиттера в свободном пространстве [38]:

$$F_p = \frac{\tau_{free}}{\tau_{cav}} = \frac{\gamma_{cav}}{\gamma_{free}}, \quad (1.9)$$

где $\tau_{free} = 1/\gamma_{free}$, $\tau_{cav} = 1/\gamma_{cav}$ - времена жизни возбужденного атома в свободном пространстве и в полости резонатора, записанные через соответствующие скорости этих процессов.

Скорости затухания двухуровневого квантового эмиттера, находящегося в резонаторе и в свободном пространстве, получаются применением золотого правила Ферми в соответствующих случаях. В общем случае оно имеет вид [28]:

$$\Gamma = \frac{\pi\omega}{3\hbar\varepsilon_0} |\langle g|\hat{\mathbf{p}}|e\rangle|^2 \rho(\mathbf{r}_0, \omega_0), \quad (1.10)$$

где $\langle g|\hat{\mathbf{p}}|e\rangle$ — дипольный момент перехода между возбужденным и основным состояниями атома, ω_0 — частота перехода, $\rho(\mathbf{r}_0, \omega_0)$ — локальная плотность электромагнитных состояний в точке расположения эмиттера.

Выражение для фактора Парселла далее может быть получено через плотность состояний эмиттера в свободном пространстве ($\rho_0(\mathbf{r}_0, \omega_0) = \omega^2/(\pi^2 c^3)$) и в одномодовом резонаторе. Общий вид формулы для фактора Парселла следующий [39, 40]:

$$F_p(\lambda) = \frac{3Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V_0} \cdot \frac{\Delta\omega_c^2}{4(\omega_0 - \omega_c)^2 + \Delta\omega_c^2} \cdot \varepsilon^2, \quad (1.11)$$

где λ — длина волны излучения в вакууме, n — показатель преломления среды в полости резонатора, V_0 — модовый объем резонатора, ω_c — резонансная частота полости резонатора, $\Delta\omega_c$ — ширина на полувысоте плотности состояний резонатора, $Q = \omega/\Delta\omega_c$ — добротность резонатора, ε — нормированный фактор ориентации момента дипольного перехода атома \mathbf{p} .

Первый сомножитель формулы 1.11 характеризует резонансный фактор Парселла, второй сомножитель 1.11 учитывает фактор отстройки частоты энергетического перехода в атоме и резонансной частоты резонатора и определяется плотностью состояний резонатора. В данном случае плотность состояний резонатора подразумевает Лоренцовский контур. Третий сомножитель учитывает взаимную ориентацию дипольного момента \mathbf{p} перехода атома и напряженности электрического поля \mathbf{E} [41]:

$$\varepsilon = \frac{|\mathbf{p}\mathbf{E}|}{|\mathbf{p}||\mathbf{E}|}, \quad (1.12)$$

Если возьмем резонансный случай, когда $\omega_0 = \omega_c$ и ориентацию дипольного момента перехода в атоме направим вдоль напряженности поля ($\varepsilon = 1$), то фактор Парселла примет следующий вид:

$$F_p = \frac{\tau_{free}}{\tau_{cav}} = \frac{3Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V_0} = \frac{6\pi c^3 Q}{\omega^3 V_0} \quad (1.13)$$

Фактор Парселла является чрезвычайно важным показателем, который описывает свойства резонатора: если коэффициент Парселла превосходит единицу, то это указывает на увеличение скорости спонтанного излучения излучателя в резонаторе; если коэффициент Парселла меньше единицы, то это указывает на то, что резонатор снижает скорость излучения спонтанного излучателя. Формула 1.13 показывает, что для достижения более высокого значения фактора Парселла необходимо увеличить добротность резонатора и уменьшить модовый объем. Кроме того, выражение 1.11 показывает, что необходимо делать так, чтобы моды резонатора входили в резонанс с переходами в излучателе, при этом необходимо ориентировать излучающий диполь вдоль напряженности поля резонатора заданной моды. Как ранее отмечалось во введении для оптических плазмонных наноантенн характерен малый модовый объем и невысокая добротность порядка 10 - 20 [29].

В общем в случае, атом в резонаторе может излучать фотоны как в свободное пространство, так и в моду резонатора (рис.1.3). Поэтому для описания резонатора также вводят фактор связи спонтанного излучения с резонатором:

$$\beta = \frac{\gamma_{cav}}{\gamma_{cav} + \gamma_{free}} = \frac{F_p}{1 + F_p} \quad (1.14)$$

Данный фактор указывает на то, сколько было излучено фотонов в резонатор по отношению к полному числу испущенных фотонов.

В случае многомодового резонатора возможно взаимодействие атома не с одной, а с несколькими модами резонатора. Тогда фактор Парселла 1.9

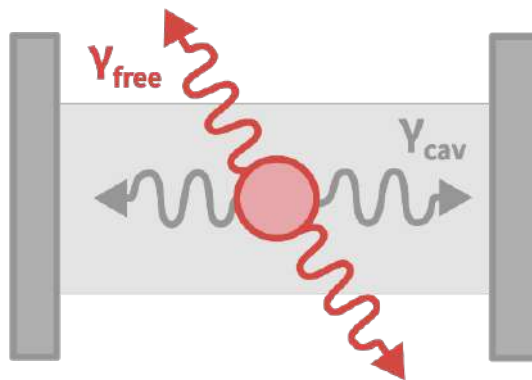


Рис. 1.3. Простейшая схема, в котором атом, связанный с модами резонатора в виде двух плоских зеркал, способен излучать как в моду резонатора, так и в свободное пространство [33].

примет следующий вид [42]:

$$F_p = \frac{3\pi c^3}{\omega} \sum_n \text{Im} \frac{1}{V_n \omega_n (\omega_n - \omega)}, \quad (1.15)$$

где V_n - модовый объем n -ой моды резонатора, ω - собственная частота в атоме, ω_n - комплексная частота соответствующей моды резонатора, мнимая часть которой характеризует скорость затухания моды. Данная формула справедлива для оценки резонаторов открытого типа [43]. К открытым типам многомодовых нанорезонаторов можно отнести большое количество плазмонных наноантенн, в том числе и нанопатч антенны [44]. Приведем формулу для оценки модового объема в самом простейшем случае:

$$V_n = \frac{\int_V \varepsilon(\mathbf{r}) E_n^2(\mathbf{r}) dV}{\max\{|\varepsilon(\mathbf{r}) E_n(\mathbf{r})|^2\}}, \quad (1.16)$$

где $\varepsilon(\mathbf{r})$ - диэлектрическая проницаемость, $E_n(\mathbf{r})$ - комплексная напряженность поля для моды n , в точке расположения \mathbf{r} . Стоит уточнить, что модовый объем V_n отличается от геометрического объема. Геометрический объем резонатора - это фактический размер резонатора, ограниченный зеркалами. Модовый объем может быть описан, как объем, занимаемый полем, если поле равномерно распределено с максимальной плотностью энергии внутри резонатора. Данная величина рассчитывается из распределения напряженности

Е электромагнитного поля.

1.4. Нанопатч антенны

Как было сказано во введении, нанопатч антенна представляет собой МИМ структуру, состоящую из плоской металлической поверхности, слоя диэлектрика и плазмонной наночастицы. Чаще всего под структурой патч (от англ. patch — «заплата») подразумевают, что металлическая наночастица имеет плоское основание. Обычно излучатели помещаются в зазоре НПА в слое диэлектрика или же сами образуют данный слой. На сегодняшний день продемонстрированы НПА отличающиеся как геометрией, так и типом излучателей в них. При этом наиболее распространенными металлами, используемыми в качестве основания НПА, были золото и серебро.

К описанию работы нанопатч антенны можно применить модель резонатора Фабри-Перо [33, 45]. За счет отражения плазмонов, локализованных между металлическими поверхностями, на границах НПА непрерывный спектр бесконечной МИМ структуры разбивается на дискретные уровни.

В одних из первых работ, в которых эмиттер был помещен в зазор НПА менее 10 нм, наноантенны состояли из металлического диска, расположенного над поверхностью металла [46, 47]. Так в работе [46] было экспериментально продемонстрировано укорочение времени люминесценции коллоидных КТ до 80 раз, расположенных между золотым микродиском и плоской поверхностью золота, а также показана высокая направленность излучения дисковой НПА. Недостатком таких структур является их низкая радиационная эффективность.

Позже были продемонстрированы работы с НПА на основе коллоидных серебряных наночастиц кубической геометрии [8, 11, 48–50]. В работе [8] максимальное укорочение времени люминесценции для молекул рутениевого красителя составило порядка 1000 раз в НПА с золотой подложкой. В

статье [49] исследовалась аналогичная структура наноантенны, но с коллоидными квантовыми точками CdSe/ZnS в качестве излучателей. Было продемонстрировано увеличение скорости спонтанного излучения в 880 раз и одновременное увеличение общей интенсивности флуоресценции в 2300 раз. Также на основе подобной структуры НПА, но с квантовыми точками PbS, излучающими в ближнем ИК спектральном диапазоне, было показано достижение фактора Парселла величины 1300, а радиационной эффективности до 65% [51]. Высокий фактор усиления интенсивность люминесценции (свыше 30000) был получен для люминофора Су5 (сульфо-циан-5 карбоновая кислота) с длиной волны излучения на 670 нм в кубической нанопатч антенне с серебряным основанием [11].

Нанопатч антенны были использованы для создания источников одиночных фотонов [17, 50]. В статье [50] наноалмазы с азотно-вакансионными (NV) центрами помещались в резонатор НПА, получено укорочение времени люминесценции в 70 раз и 90-кратное возрастание средней детектируемой интенсивности насыщения люминесценции, число испускаемых NV центром в единицу времени фотонов превысило 35 млн фотонов/с. В другой статье [17] укорочение времени затухания люминесценции одиночной коллоидной КТ в кубической НПА составило 540 раз, данное время уменьшилось до ~ 10 пс.

В работе [10] проводилось сравнение характеристик нанопатч антенн для следующих форм серебряных наночастиц: квадратная, треугольная призма, диск и цилиндр (нанород). Было показано, что максимальные значения усиления поля (δ) достигались на краях и вершинах наночастиц. Для треугольной призмы и цилиндра достигаются наибольшие значения усиления поля ($\delta \sim 70 - 80$). Наибольшее значение фактора Парселла достигаются для треугольной нанопризмы и нанорода.

В большинстве вышеприведенных работах НПА были изготовлены на серебряной или золотой подложке, которые требовали нанесения дополни-

тельной диэлектрической прослойки (1–5 нм) между металлом и эмиттером для уменьшения эффекта тушения. В то же время НПА со слоем алюминия более просты в изготовлении, так как алюминий на воздухе автоматически покрывается слоем оксида алюминия. Кроме того, для масштабирования производства плазмонных структур алюминий потенциально более предпочтителен ввиду его относительной дешевизны. Также НПА более сложной формы (треугольной) были исследованы только теоретически, расчетным образом было показано, что треугольные НПА могут давать большее усиление поля вблизи углов в сравнении с НПА других геометрий [10].

В главе 4 будут приведены результаты исследования НПА кубической и треугольной геометрий на алюминиевом основании.

1.5. Типы излучателей в наноантеннах

Остановимся на типах излучателей, которые могут быть применены в наноантеннах, в особенности для создания источников света, генерирующих фотоны с определенной квантовой статистикой (квантовые источники света). Далее отдельно рассмотрим такие излучатели, как квантовые точки и центры окраски в алмазах, так как данные объекты являлись предметом исследования в настоящей работе.

Центральным элементом квантовых источников света является источник одиночных фотонов (ИОФ) — базисный элемент во многих масштабируемых квантовых информационных технологиях [52]. Идеальный ИОФ должен излучать ровно один фотон за один акт излучения в заданную моду, при этом все излучаемые фотоны должны быть идентичны. Подобные ИОФ являются базисными элементами в таких схемах квантовых вычислений, как линейное квантовое моделирование [53, 54], прецизионные измерения [55], а также в схемах квантовой криптографии [56] и приложениях метрологии светового потока [57].

Один из первых ИОФ был основан на атомном переходе атомов натрия [58], но при этом надежность данного источника и его эффективность были низкими. На сегодняшний день эффективное получение одиночных фотонов с почти идентичными волновыми пакетами возможно за счет управления холодными атомами [59]. Тем не менее недостатком подобных источников является сложность их настройки и реализация.

Одними из наиболее перспективных типов однофотонных источников являются ИОФ на основе атомоподобных излучателей таких, как атомные дефекты, в частности, центры окраски в алмазах, и квантовые точки (КТ). Тем не менее сложная внутренняя структура твердого тела вызывает большое количество проблем: неоднородное и однородное уширение ширины линии излучения, приводящее к нарушению неразличимости фотонов от отдельного ИОФ; проблема передачи излучения от ИОФ [52].

В последние годы ИОФ включают в себя не только классические источники (органические люминофоры, центры окраски, КТ), но и двумерные (2D) материалы, углеродные нанотрубки и другие источники с одиночными излучателями. Разрабатывается большое количество новых технологий.

Для большинства применений необходимы стабильные ИОФ (не подверженные мерцанию и выгоранию) с высокой яркостью и скоростью излучения, а также высокой однофотонной чистотой и неразличимостью. На данный момент только КТ имеют чистоту однофотонности свыше 99% [60, 61]. Для большинства других систем вероятность многофотонного излучения достаточно высока, но ряд из них имеют очень высокую скорость излучения до 10^6 отсчетов в секунду.

Определение статистики фотонов (Пуассоновская, суб-Пуассоновская или некоррелированная), испускаемых источником света осуществляется записью автокорреляционной функции 2-го порядка $g^{(2)}(\tau)$. Данная функция показывает вероятность детектирования фотона через время τ , учитывая вероятность обнаружения фотона в момент времени t . Функция $g^{(2)}(\tau)$ может быть

выражена через интенсивность сигнала I или в терминах вторичного квантования через операторы рождения a^+ и уничтожения a фотонов [62]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{\langle a^+(t)a^+(t+\tau)a(t)a(t+\tau) \rangle}{\langle a^+(t)a(t) \rangle^2} \quad (1.17)$$

Для идеального ИОФ $g^{(2)}(0) = 0$, наблюдается антигруппировка фотонов (в англ. литературе antibunching). В реальных экспериментах функция корреляции размывается из-за шумов фотодетекторов и фоновых отсчетов, поэтому общепринятым является менее строгое условие однофотонности, имеющее вид $g^{(2)}(0) < 0.5$. Схема Хэнбери Брауна-Твисса, используемая для измерения функции корреляции 2-го порядка, будет рассмотрена в главе 2.

Перейдем к рассмотрению квантовых точек и центров окраски в алмазах.

1.5.1. Квантовые точки

Квантовая точка — трехмерная полупроводниковая потенциальная яма с радиусом порядка 10 нм, в которой движение дырок, электронов и экситонов пространственно ограничено в трех измерениях [63]. При уменьшении кристалла полупроводника до таких размеров (радиус КТ меньше боровского радиуса экситона в полупроводнике) наблюдается эффект размерного квантования: зона проводимости и валентная зона распадаются на дискретные уровни (рис. 1.4).

Энергетические уровни КТ могут быть описаны моделью квантовой ямы. Для не слишком малого размера наночастицы применимо параболическое приближение зависимости энергии (E) от волнового вектора (\mathbf{k}) для электрона и дырки вблизи границ энергетических зон. Согласно такой модели [64, 65]:

$$E_g^{\text{КТ}} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{eh} R^2} - \frac{1.78e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^*, \quad (1.18)$$

где R — радиус квантовой точки, а $m_{eh} = (m_e m_h)/(m_e + m_h)$ — приведенная эффективная масса электрона и дырки, e — заряд электрона, ϵ — диэлек-

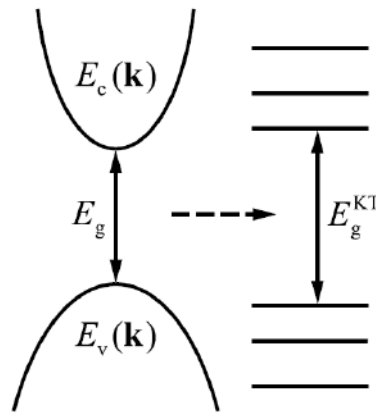


Рис. 1.4. Трансформация непрерывного спектра объемного полупроводника в дискретный спектр квантовой точки; E_g и E_g^{KT} — ширины запрещенных зон в объемном полупроводнике и в квантовой точке [63].

трическая постоянная материала полупроводника КТ, $E_{Ry}^* = e^4 m_{eh} / (2\epsilon^2 \hbar^2)$ — эффективная Ридберговская энергия.

Второй член в данной формуле соотносит энергию «частицы в яме» с радиусом КТ, третий член отвечает за кулоновское взаимодействие электрона и дырки. Последний терм (ридберговская энергия) не зависит от размера КТ и чаще всего может быть отброшен в виду малости вклада. Таким образом, меняя размер КТ, можно менять ширину запрещенной зоны E_g^{KT} и, соответственно, изменять длину волны флуоресценции квантовых точек.

Спектр флуоресценции КТ имеет форму симметричной Гауссовой кривой, которая определяется двумя факторами [66]: неоднородным уширением вследствие распределения квантовых точек по форме и размерам и неоднородным уширением из-за наличия тепловой энергии (0,026 эВ при комнатной температуре). Полуширина линии излучения КТ не превышает 35 нм, что дает им преимущество над традиционными люминофорами, имеющими достаточно широкие спектры [66]. Примеры спектров поглощения и флуоресценции КТ халькогенидов кадмия, синтезированных в ООО НТИЦ «Нанотех-Дубна» показаны на рис. 1.5. Как видно из спектров, для квантовых точек наблюдается Стоксов сдвиг на величину 10-20 нм, иначе говоря энергия излучаемых квантов света несколько меньше, чем поглощаемых, что

объясняется двумя факторами [67]: в оптических переходах при возбуждении и излучении участвуют разные дырочные подзоны, часть поглощенной энергии теряется на тепловое движение молекул.

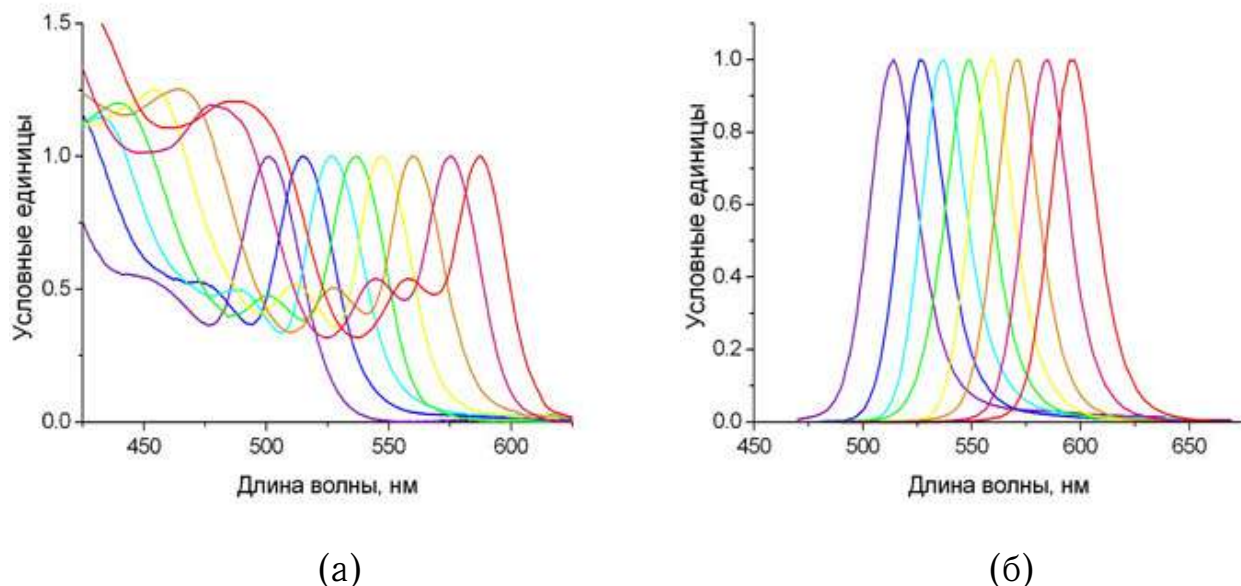


Рис. 1.5. Пример спектров поглощения (а) и флуоресценции КТ (б) халькогенидов кадмия.

Наночастицы, синтезированные химическим путем, называются коллоидными КТ, существуют также эпитаксиальные КТ [68]. Распространенный метод химического синтеза заключается в смешивании органо-металлических прекурсоров (например, диметила кадмия и триоктилфосфинселенида) с органическим соединением (например, триоктилфосфиноксидом) при высокой температуре (около 250°C). За счет реакции металлических и неметаллических ионов происходит образование и рост наночастиц, размер которых можно контролировать, прекращая реакцию в нужный момент [68]. Таким образом, например, получают квантовые точки из CdSe.

Квантовые точки могут иметь различное количество слоев. Например, в квантовых точках CdSe/CdS/ZnS ядро, состоящее из CdSe, покрыто последовательно двумя оболочками: сначала из CdS, затем из ZnS. Сравнение положений запрещенных зон этих трех полупроводников (рис. 1.6) показывает, что для таких КТ потолок валентной зоны ядра расположен выше, чем

у оболочек, а дно зоны проводимости - ниже. Такая структура имеет ряд преимуществ по сравнению со структурой без полупроводниковых оболочек. Во-первых, в ней волновые функции электрона и дырки локализованы в ядре, что увеличивает вероятность их рекомбинации внутри ядра, в то время как нерadiационные распады поверхностных состояний уменьшаются [66]. Иначе говоря, наличие потенциального барьера для дырок и электронов, находящихся в ядре, препятствует их переходу из ядра на поверхность КТ, что значительно увеличивает квантовый выход люминесценции квантовых точек. Во-вторых, оболочки защищают активное ядро наночастицы от внешних неблагоприятных воздействий, например, от молекул воды и кислорода, приводящих к деградации полупроводникового материала. Также коллоидные квантовые точки при изготовлении пассивируются органическими лигандами, целью которых является диспергируемость КТ в растворе, в котором они находятся, устранение оборванных связей на поверхности КТ, препятствие диффузионному росту наночастиц [67].

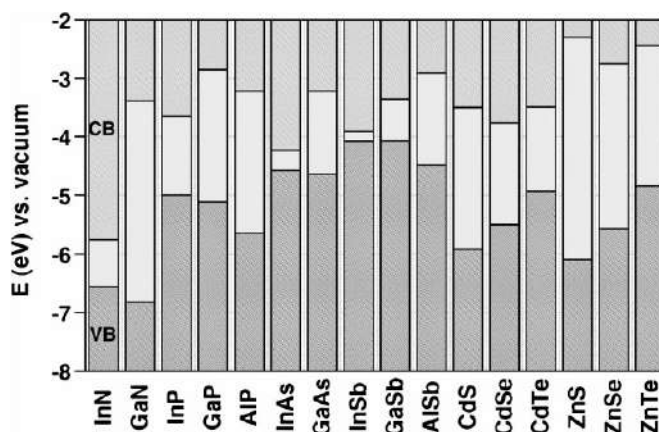


Рис. 1.6. Положение валентных зон и зон проводимости ряда полупроводников относительно уровня электрона в вакууме [69].

У квантовых точек есть свои преимущества и недостатки. Среди преимуществ можно выделить высокий квантовый выход люминесценции, спектральная чистота излучения, возможность перестройки длины волны излучения варьированием размера нанокристаллов. Среди недостатков — эффект мерцания и фотодegradация.

Квантовые точки могут быть использованы в качестве источников одиночных фотонов [70]. Также КТ являются перспективными эмиттерами в плазмонных резонаторах. В сравнение с другими источниками излучения, например с центрами окраски в наноалмазах, квантовые точки имеют более равномерное распределение по размерам, что важно для точного контроля величин зазоров в наноантеннах. По этой причине в данной работе в качестве источников излучения в нанопатч антеннах использовались коллоидные КТ.

1.5.2. Центры окраски в алмазах

Многие из изученных центров окраски в твердом теле стабильны при комнатной температуре. Стабильная работа при комнатной температуре является одним из самых больших преимуществ этих систем. Известным перспективным материалом для создания ИОФ является алмаз, для которого открыто свыше 500 различных люминесцентных центров. Наиболее изученными являются азотные вакансии (NV) и кремниевые вакансии (SiV) в алмазе. Эти центры могут возникать как естественным образом, так и в результате ионной имплантации с последующим процессом отжига.

Наиболее распространенный азотно-вакансионный (NV) центр формируется при включении атома азота в кристаллическую решетку алмаза и его связывании с вакансией атома углерода в направлении $\langle 111 \rangle$ кристаллографической ориентации [71]. Данный дефект может существовать в двух зарядовых состояниях: нейтральном NV^0 и отрицательно заряженном NV^- . NV^0 центры демонстрируют в спектре фотолюминесценции безфононную линию на 575 нм и широкую фононную полосу от 580 до 650 нм. Спектр фотолюминесценции имеет безфононный переход на 637 нм и фононную полосу, простирающуюся до 800 нм.

Большинство квантово-оптических приложений используют фотолюми-

несценцию NV^- центров, так как это единственный центр окраски в алмазе, при помощи которого продемонстрированы когерентные оптические эффекты такие, как электромагнитно индуцированная прозрачность [72] и когерентный захват населенности [73]. Одиночный NV^- центр использовался для реализации защищенной системы связи на расстояние в несколько десятков метров [74]. Также потенциальные приложения NV центров охватывают такие области, как биосенсорика и биомаркировка [75], суб-дифракционное отображение (например, методом STED микроскопии [76]) и многие другие научно-технические области (биология, нейронауки, фундаментальная физика [62]).

Для изготовления синтетических монокристаллических алмазов применяются два основных метода: техника высокого давления, высокой температуры (HPHT) и химического осаждения из газовой фазы (CVD). В свою очередь наноалмазы могут быть получены дроблением синтетических (например HPHT) алмазов или в процессе детонации углерода.

В главе 3 будут продемонстрированы источники одиночных фотонов на основе HPHT наноалмазов.

1.6. ИК детекторы

Ближний и средний инфракрасные (ИК) спектральные диапазоны находят широкое применение в различных областях техники, науки и практики: оборонная и космическая отрасли, безопасность и наблюдение, промышленность, неразрушающий контроль, удаленное зондирование, спектроскопия и визуализация, метрология в таких областях, как определение качества товаров хозяйственного назначения, нефтепродуктов, фармацевтики и биологии.

В среднем инфракрасном диапазоне (от 3 до 5 мкм) для объектов комнатной температуры энергия теплового излучения преобладает над энергией отражаемой. Для данного диапазона длин волн, а также длинноволнового

ИК диапазона (от 8 до 12 мкм) атмосфера имеет окна прозрачности, что приводит к тому, что данные спектральные ИК диапазоны интересны для получения тепловых изображений объектов.

Существует два основных типа ИК детекторов: тепловые, чувствительные к энергии излучения, и квантовые (чувствительные к фотонам). Квантовые ИК детекторы работают подобно детекторам видимого диапазона, но меньшие значения энергии фотонов излучения приводят к сложностям с точки зрения подбора материалов для ИК детектирования. На данный момент существует несколько основных материалов, чувствительных к ближнему, среднему и дальнему ИК диапазонам: арсениды галлия-индия ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$), сульфид и селенид свинца (PbS , PbSe), соединение индия и сурьмы (InSb), теллуриды и селениды кадмия-ртути ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$) [77]. Основными узкозонными полупроводниками, используемыми в коммерческих детекторах ближнего ИК диапазона, являются арсениды галлия-индия, среднего ИК диапазона — InSb , для среднего и дальнего ИК излучения — теллуриды ртути кадмия $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (МСТ) [78, 79]. Длина волны детектирования последних может быть перестроена с помощью изменения количественного состава соединения. Для достижения высокой производительности необходимо, что материалы были монокристаллическими с минимальным количеством дислокаций и дефектов. Это достигалось с помощью эпитаксиального роста на подложках с кристаллической структурой, молекулярной эпитаксией и химического осаждения из газообразной фазы, что в свою очередь приводило к значительной стоимости производства [80]. В последние десятилетия гетероструктуры широкозонных полупроводников создавались с использованием так называемых суперрешеток. ИК поглощение в них осуществлялось за счет переходов внутри одной из ям суперрешетки ($\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$) в инфракрасных фотоприемниках на основе структур с квантовыми ямами (QWIP, Quantum Well Infrared Photodetector) [81] или переходов между ямами различных материалов (InAs/GaSb) [82]. Исследования квантово-точечных инфракрасных

фотоприемников (QDIP, Quantum Dot Infrared Photodetector) начались около 20 лет назад с эпитаксиально-выращенными квантовыми точками [83]. Изначально перспективные детекторы на эпитаксиальных квантовых точках имели недостаток в виде низкого контроля размеров квантовых точек и малой плотности их расположения.

Болометрическое детектирование – это основная технология для детектирования в дальнем ИК диапазоне излучения от объектов комнатной температуры с малым перепадом температур (50 мК). Болометры широко используются в дешевых сенсорах теплового движения, а болометрические камеры являются лидерами на рынке потребительского построения ИК изображений. Основными недостатками болометров являются малая скорость регистрации до нескольких миллисекунд и значительно более низкая чувствительность, чем у квантовых детекторов, особенно в диапазоне среднего ИК диапазона.

Органическая электроника, которая часто рассматривается в качестве более дешевой альтернативы кремниевой электронике, не эффективна в ближнем и среднем ИК диапазоне. Достаточно хорошей альтернативой могут стать неорганические коллоидные квантовые точки. Коллоидные квантовые точки привлекли значительный интерес благодаря возможности удобной перестройки спектрального диапазона за счет изменения размеров точек, относительной простоте производства и легкости нанесения из жидкой фазы. Так, впервые широкое применение коллоидных квантовых точек на рынке началось с их использования в качестве излучателей в ТВ дисплеях [84].

В последнее время особенно возрастает интерес к коллоидным КТ селенида свинца (PbSe) из-за их малой запрещенной зоны, большого экситонного боровского радиуса (46 нм), множественной генерации экситонов и высокой диэлектрической проницаемости [85]. Это делает данные КТ перспективным материалом для различных оптоэлектронных устройств, работающих в ближнем и среднем ИК диапазонах.

Как было отмечено выше, фотодетекторы на эпитаксиальных квантовых

точках в среднем и ближнем ИК диапазоне, основанные на дорогостоящей эпитаксиальной технологии роста, имеют в качестве основных недостатков достаточно низкую чувствительность и высокий уровень шумов при комнатной температуре, что требует для достижения чувствительности, превосходящей чувствительность болометров, применения специальной охлаждающей техники.

По этой причине актуальным является улучшение чувствительности детекторов при работе в комнатных условиях, а также снижение стоимости производства за счет методов высокопроизводительного изготовления приборов.

Перспективным направлением для решения озвученных задач является объединение достаточно простой и не дорогой технологии совмещения коллоидных квантовых точек [27, 86] с оптическими металлическими наномантеннами, которые за последнее время нашли широкое применение в качестве сенсоров [87], солнечной энергетике [88] и нелинейной оптике [89]. Существующий интерес в объединении коллоидных квантовых точек с оптическими наномантеннами связан со способностью последних локализовать в своей близи усиленное за счет плазмонных эффектов электромагнитное поле.

Так, совмещение чувствительных в среднем ИК диапазоне квантовых точек с золотыми нанородами позволило увеличить чувствительность детектирования на несколько порядков [90]. Также согласование области поглощения коллоидных квантовых точек с плазмонными структурами [91] позволяет существенно увеличить поглощение в тонких пленках коллоидных квантовых точек.

В данной работе в конце главы 4 продемонстрировано, что объединение периодических структур металлических наномантенн с коллоидными квантовыми точками PbSe позволяет значительно увеличить напряженность электромагнитного поля вблизи квантовых точек, что повышает эффективность поглощения ИК детектора.

Экспериментальные методы и численное моделирование

2.1. Конфокальный микроскоп с коррелированным по времени счётом одиночных фотонов

Коррелированная по времени флуоресцентная спектроскопия является эффективным инструментом анализа в фундаментальной физике. Она позволяет количественно разрешить и разделить различные компоненты образца, например, связанные или свободные лиганды химического соединения. Также временной анализ может быть полезен при исследовании ферстеровского переноса энергии, детектировании одномолекулярной структуры, например, квантовой точки посредством наблюдения фотонной антигруппировки (photon antibunching), либо при наблюдении более сложных объектов, таких как нанопатч антенны.

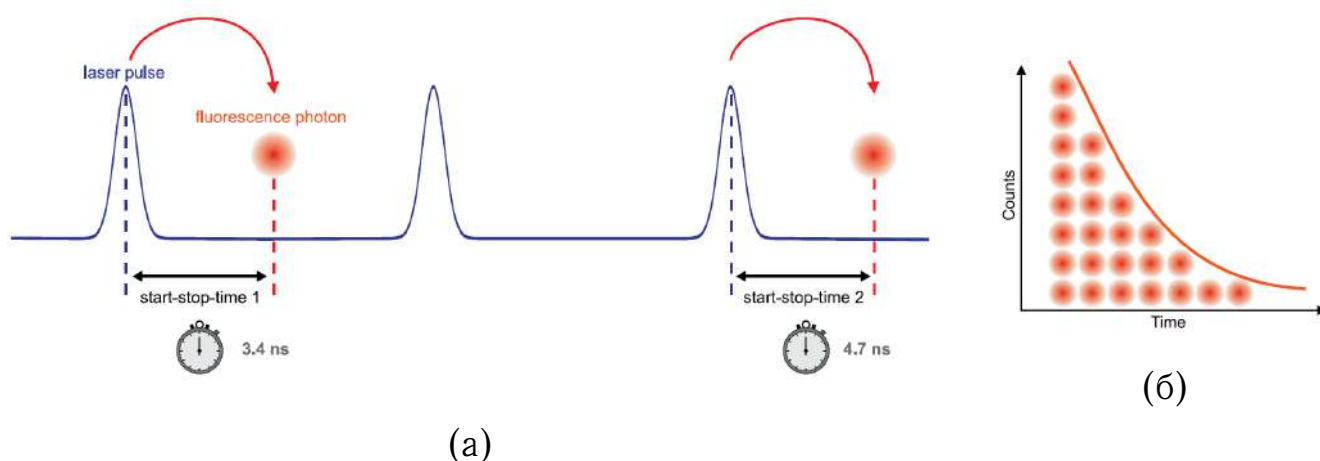


Рис. 2.1. Коррелированный счет одиночных фотонов: (а) – измерение времен прибытия фотонов (start-stop times) относительно возбуждающих лазерных импульсов, (б) – гистограмма времен прибытия фотонов относительно импульсов возбуждения, разделенная по оси абсцисс на каналы с заданным временным разрешением. Картинка взята из технического описания PicoQuant.

Коррелированное по времени измерение (также называемое как кинетическое измерение) в большом числе случаев реализуется в записи формы сигнала фотолюминесценции со временем посредством возбуждения материала короткой вспышкой света, обычно – лазерным импульсом. Простое решение, состоящее в записи сигнала после однократного возбуждения импульсом света, не является практически реализуемым. Во-первых, время жизни возбужденных состояний флуоресцентных органических материалов составляет порядка 1 нс, поэтому для получения кинетической кривой требуется очень быстрая электроника. Во-вторых, один импульс может возбудить сравнительно небольшое число фотонов, которое не является достаточным для записи сигнала. Практическим методом, решающим данные проблемы, является коррелированный счет одиночных фотонов (в англоязычной литературе Time-Correlated Single Photon Counting или TCSPC), применяемый при измерении кинетик затухания люминесценции с характерными временами большими 50-70 пикосекунд [92].

На рис. 2.1 схематически показан принцип коррелированного счета одиночных фотонов. Образец возбуждается периодическими лазерными импульсами с высокой частотой (от сотен КГц до десятков МГц в зависимости от времени жизни фотолюминесценции материала). При этом интенсивность лазера подбирается такой, чтобы на 100 импульсов возбуждения детектировалось порядка 1 фотона люминесценции или менее [93]. Высокоскоростная электроника измеряет время между прибытием фотона и лазерным импульсом (start-stop time на рис. 2.1а), которое записывается в гистограмму (рис. 2.1б), по оси ординат которой отображается количество фотонов на данный интервал времени, соответствующий определенному каналу в анализирующей системе. Только при условии, что вероятность детектирования одного фотона на импульс возбуждения намного меньше единицы, гистограмма будет описывать кинетику затухания люминесценции материала. Это объясняется наличием мертвого времени (от англ. dead time) регистрирую-

щей электронной системы, которое составляет десятки наносекунд для современных детекторов, поэтому в методе коррелированного счета одиночных фотонов регистрируется только первый фотон, прибывший после лазерного импульса. Если же будет приходиться более одного фотона на импульс возбуждения, то кинетика затухания фотолюминесценции исказится в сторону более коротких времен [93].

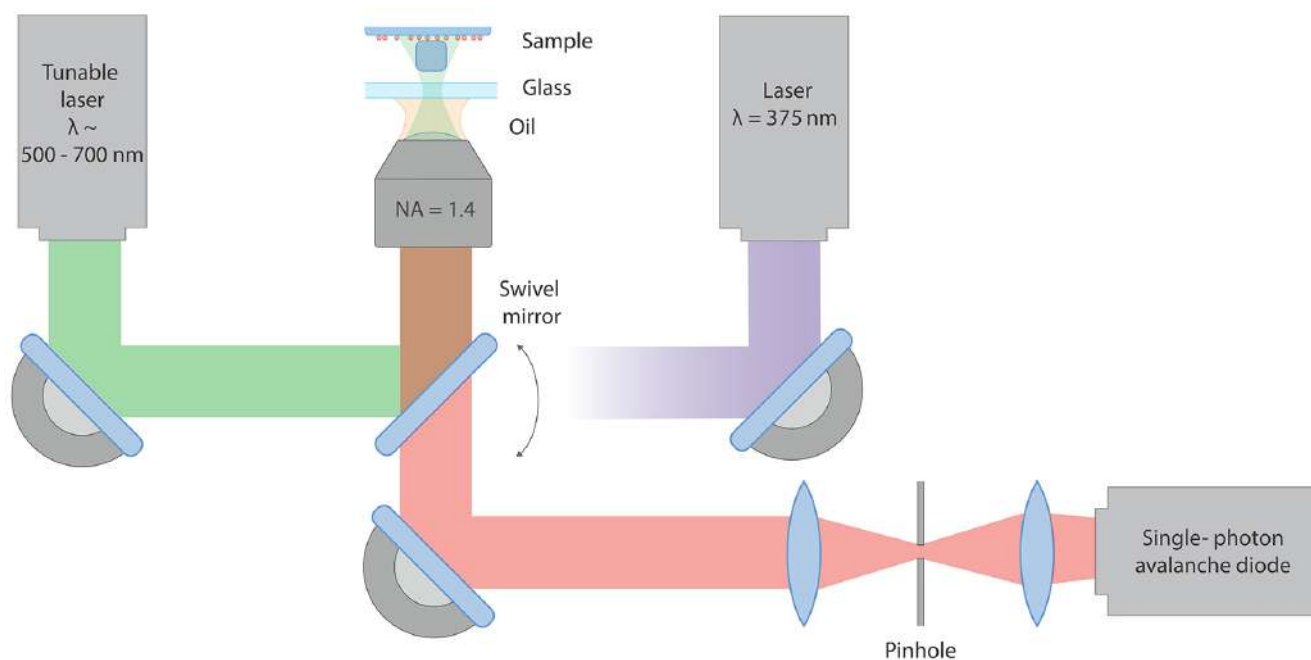


Рис. 2.2. Упрощенная оптическая схема конфокального микроскопа MicroTime 200 (второй лавинный фотодиод не изображен).

В данной работе коррелированный по времени счет одиночных фотонов был осуществлен на базе конфокального флуоресцентного микроскопа MicroTime 200 фирмы PicoQuant для получения кинетических времён затухания квантовых точек, центров окраски в алмазах и органического комплекса. Оптическая схема микроскопа изображена на рис. 2.2. Данная схема с двумя лазерами на 375 нм (LDH-D-C-375) и перестраиваемого лазерного источника суперконтинуума в диапазоне 500-700 нм (SuperK Versa) использовалась в экспериментах по изучению нанопатч антенн. Здесь излучение основного лазера на 375 нм при помощи дихроического зеркала (для простоты не изображено) заводилось в объектив микроскопа и фокусировалось

на поверхность образца. Поворотом турели (Swivel mirror) можно было завести в оптический тракт внешний лазер, на рис. 2.2а это импульсный источник суперконтинуума 500-700 нм. Излучение от образца собиралось тем же объективом, далее проходило обратно, фокусировалось линзой на пинхол диаметром 50 мкм, и в конечном итоге попадало на однофотонный лавинный фотодиод (MPD SPAD). Счёт фотонов осуществлялся с помощью коррелятора PicoHarp 300 с временным разрешением на канал до 4 пс и мертвым временем около 90 нс. Лазер 375 нм мог работать как в непрерывном, так и в импульсном режимах на частотах от 0.1 МГц до 10 МГц, частота лазера SuperK Versa была фиксирована и составляла 80 МГц. Для возбуждения центров окраски в алмазах вместо источника суперконтинуума применялся непрерывный лазер с длиной волны 532 нм и мощностью до 10 мВт.

Возбуждение и сбор излучения производился при помощи объектива с масляной иммерсией UPlanSApo 100x/1.40 oil и числовой апертурой $NA = 1.4$. Для исследования образца с НПА во избежание попадания масла на поверхность образца и компенсации падения числовой апертуры масляного объектива между объективом и образцом было добавлено дополнительное покровное стекло (рис. 2.2). Толщина воздушного промежутка между плоской металлической поверхностью и поверхностью дополнительного стекла равнялась около 10 мкм.

2.1.1. Регистрация источников одиночных фотонов

Регистрация источников одиночных фотонов была осуществлена по схеме Хэнбери Брауна-Твисса (рис. 2.3). Для реализации данной схемы в схему конфокального микроскопа (рис. 2.2) был добавлен второй лавинный фотодиод. При этом на оба канала блока корреляции PicoHarp 300 поступали сигналы с двух фотодетекторов. Для этого исследуемый световой сигнал попадал на светоделитель и расщеплялся на два пучка, которые затем собирались на

двух детекторах. Первый детектор передавал электрические старт-импульсы на блок корреляции, второй — стоп-импульсы. Стоп-импульсы были задержаны на несколько наносекунд относительно старт-импульсов, чтобы поместить точку падения корреляционной функции в центр интервала записи времени. Далее строилась функция корреляции 2-го порядка, по анализу которой можно было судить о статистике фотонов излучения.

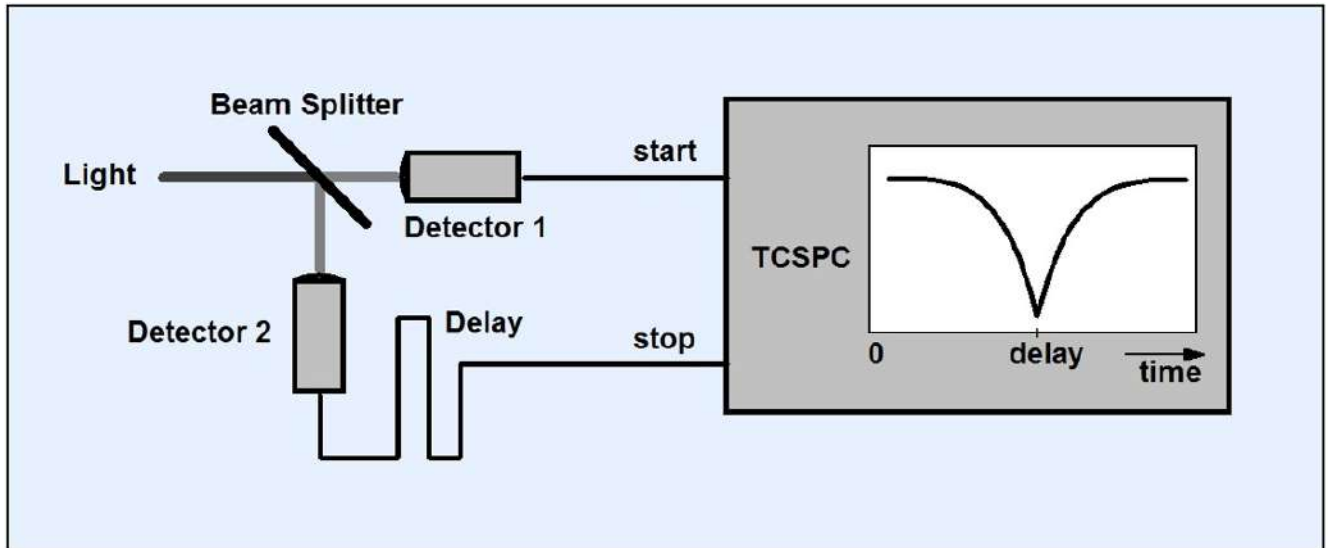


Рис. 2.3. Схема Хэнбери Брауна-Твисса для регистрации источников одиночных фотонов [94].

2.2. Микроскопические методы

2.2.1. Микроскопия темного поля

Микроскопия темного поля позволяет увеличить контраст получаемого изображения в сравнении с микроскопией светлого поля за счет регистрации только рассеянного от образца света. В частности, с ее помощью возможно наблюдение различных плазмонных наночастиц, недоступных при рассмотрении с обычным микроскопом. В работе была использована система микроскопа МИКМЕД-6 производства «ЛОМО-Микросистемы» и темнопольного конденсора КОН М6. Темнопольный конденсор с масляной иммерсией и числовой апертурой, равной 1.25, имел затемненную центральную область. Так

как апертура сухого 40-кратного объектива микроскопа меньше 1, то при освещении образца в объектив попадало только рассеянное излучение. Для примера на рис. 2.4 показано полученное изображение кубических серебряных наночастиц, нанесенных на покровное стекло.



Рис. 2.4. Изображение нанокубиков в темном поле. Диаметр поля зрения составляет 500 мкм.

2.2.2. Электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет наблюдать образцы при помощи электронного пучка, взаимодействующего с образцом и собирающегося на устройстве формирования изображения. Так как длина волны электронов в пучке значительно меньше длин волн оптического диапазона, то при помощи ПЭМ микроскопии возможно наблюдение образцов с разрешением в десятки тысяч раз превосходящим разрешение оптического микроскопа. С помощью ПЭМ можно изучать не только нанообъекты, но и объекты на атомарном уровне.

Исследование формы и структуры применяемых в работе наночастиц, металлических и полупроводниковых, было осуществлено с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JSM-7001F (ЦКП МФТИ). Подготовка образцов производилась накопыванием соответствующего раствора нанокристаллов на сетку ПЭМ с углеродным покрытием со стандартным диаметром 3.05 мм. Изображения наночастиц были получены при работе ПЭМ в режиме светлого поля, иными словами контраст каждого изображения формировался за счет поглощения электронов материалом исследуемого образца.

Полученные снимки позволяли определять размеры наночастиц. Анализ изображений проводился по алгоритму, аналогичному описанному в статье [95]. Для примера на рис. 2.5 показан ПЭМ снимок трехслойных коллоидных квантовых точек со структурой CdSe/CdS/ZnS, и изображения, полученные в результате его обработки в доступной бесплатно программе ImageJ. Под действием ван-дер-ваальсовых сил квантовые точки организуются в островковые структуры (рис. 2.5а). При этом между ближайшими наночастицами остаются промежутки, которые являются следствием наличия органической лигандной оболочки, имеющей меньший контраст в ПЭМ на фоне аморфного углерода, чем основная полупроводниковая структура нанокристалла. Для лучшего разделения изображений квантовых точек и углеродной подложки применялся полосовой фильтр (FFT band-pass filter, рис. 2.5б), который удаляет малые и высокие пространственные частоты [95]. Нижняя граница фильтрации устанавливалась примерно равной 1.2 нм, верхняя – 40 нм. После этого производилась автоматическая настройка яркости и контраста полученного изображения. Далее 8-битное изображение переводилось в двоичное черно-белое (рис. 2.5в) с использованием автоматических настроек порогового инструмента (threshold tool) программы ImageJ. Это позволяло явным образом идентифицировать каждую квантовую точку. При помощи инструмента анализа частиц (analyze particles tool) находились площади

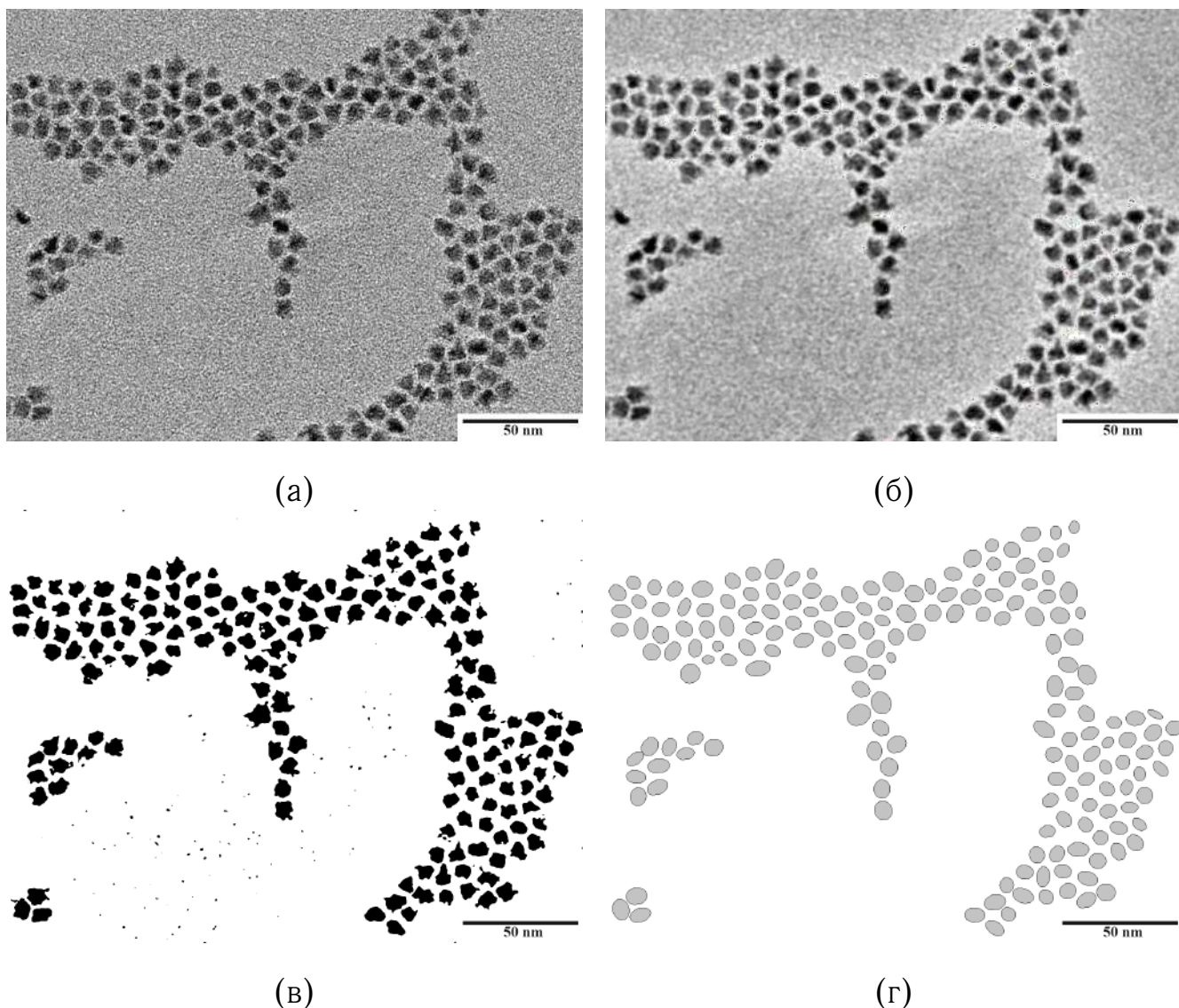


Рис. 2.5. Процесс обработки ПЭМ изображения квантовых точек: а – исходный снимок, б – изображение, полученное после применения полосового фильтра, с – двоичное изображение наночастиц, d – главные эллипсы инерции квантовых точек.

каждой наночастицы и их главные эллипсы инерции (рис. 2.5г). Маленькие частицы, оставшиеся на рис. 2.5, с и не являющиеся квантовыми точками, отсекались установкой нижней границы допустимой площади в 10 nm^2 .

Координаты центров масс наночастиц (центры главных эллипсов инерции), полученные из нескольких снимков, подобных рис. 2.5а, экспортировались затем в программный комплекс Matlab, в котором производилось вычисление гистограмм распределений квантовых точек по размерам. В данной работе в качестве величины, характеризующей полный диаметр квантовой

точки (с учетом покрытия оболочкой лигандов), бралось расстояние между центрами двух наиболее близких соседних частиц. Для этого было произведено вычисление минимума расстояний от выбранной наночастицы до всех остальных, после чего по значениям минимальных расстояний строилась нужная гистограмма.

2.3. Спектроскопия нанообъектов

Спектроскопия поглощения и пропускания. Спектры поглощения и пропускания являются одними из важнейших характеристик вещества. В молекулярных кристаллах и полупроводниковых структурах они несут информацию об электронных переходах, тем самым позволяя сделать вывод о молекулярном или кристаллическом строении материала. Для получения спектров поглощения и пропускания в работе применялись два спектрофотометра, Perkin Elmer Lambda 45 и Specord M40, в которых в качестве источников ультрафиолетового и видимого диапазонов излучения использовались соответственно дейтериевая и галогенная лампы. В процессе измерения из света, даваемого лампой, с помощью монохроматора (пара дифракционных решёток) выделяется узкий диапазон длин волн. Далее полученное излучение проходит через камеру с образцом и регистрируется фотодетектором. Пропускание образца для выделенного диапазона длин волн выражается формулой:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-A}, \quad (2.1)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, I – интенсивность прошедшего излучения, A – поглощение образца. Зависимости $T(\lambda)$ и $A(\lambda)$ представляют собой спектры пропускания и поглощения образца соответственно.

Для получения спектров материалов нужно учесть наличие растворителя (при измерениях в растворе) и подложки либо кюветы. Для этого производится отдельное измерение в той же геометрии спектров образцов без иссле-

дуемого вещества. Тогда согласно закону Ламберта-Бера спектр поглощения вещества представляет собой разность спектров поглощения, полученных с веществом и без него.

Также спектроскопия поглощения позволяет находить концентрацию растворенных молекул или нанокристаллов через оптическую характеристику одной молекулы (нанокристалла) – сечение поглощения σ . Из Закона Бугера-Ламберта-Бера следует, что для одного типа частиц с суммарным поглощением A концентрация молекул или нанокристаллов может быть выражена формулой:

$$n = \frac{\ln 10 \cdot A}{\sigma \cdot l}, \quad (2.2)$$

где l – толщина поглощения образца.

Фотолюминесцентная спектроскопия. Наряду со спектроскопией поглощения фотолюминесцентная спектроскопия является основной при исследовании излучающих объектов. Измерение спектров фотолюминесценции было осуществлено при помощи спектрометров СДЛ-1 и Maya2000 фирмы Ocean Optics. На рис. 2.7 показана схема установки при регистрации излучения спектрометром СДЛ-1, данная схема применялась также при измерениях спектров возбуждения. Из света от ксеноновой килловатной лампы ДКСШ-1000, прошедшего через монохроматор МДР-23, выделялось излучение в узком диапазоне длин волн. Полученное на выходе из щели монохроматора излучение фокусировалось на закреплённый образец (кювета с раствором или стеклянная подложка с люминесцирующим материалом) с помощью кварцевой линзы. Детектирование спектра фотолюминесценции далее производилось при помощи спектрометра СДЛ-1. Контроль длин волн обоих приборов, а также получение сигнала с фотодетектора спектрометра осуществлялись программно на персональном компьютере. Измерения спектров фотолюминесценции с использованием прибора Maya2000 производилось аналогичным образом, в качестве источника возбуждающего излучения

применялся при этом диодный источник излучения с длиной волны 365 нм.

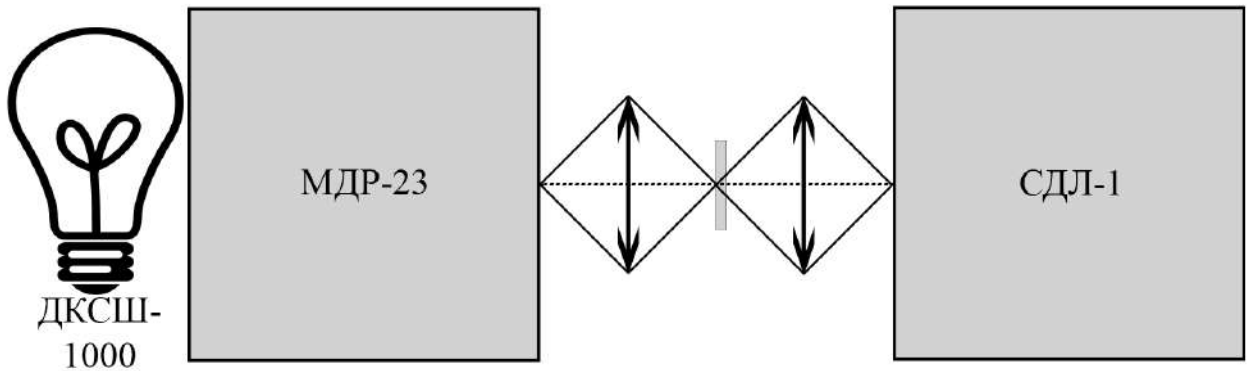


Рис. 2.6. Схема установки для измерения спектров фотолюминесценции и возбуждения.

Спектроскопия возбуждения. В процессе измерения спектров фотолюминесценции какого-либо материала возбуждающая длина волны остается неизменной, а меняется длина волны регистрации люминесценции. В отличие от этого метода спектроскопия возбуждения фотолюминесценции основывается на неизменности длины волны, на которую настроен фотоприемник, сканирование же осуществляется изменением длины волны, возбуждающей образец. Данный метод часто используется для изучения электронных и экситонных состояний размерного квантования в нанокристаллах [63], также его можно применять для исследования переноса энергии между двумя материалами в гибридной структуре, например, в органическом светодиоде от одного транспортного слоя к другому.

Для пояснения данной методики применительно к ансамблю коллоидных квантовых точек на рис. 2.7 показана схема формирования спектра фотолюминесценции и спектра возбуждения фотолюминесценции для такой системы. Наклонные линии представляют собой зависимости энергии первых трех нижних межзонных переходов от обратного радиуса квантовой точки. При облучении светом с энергией $\hbar\omega_e$ (рис. 2.7а) происходит одновременное возбуждение квантовых точек с радиусами R_1 , R_2 и R_3 . После релаксации в первое состояние (пунктирные стрелки) эти наночастицы испускают фотоны

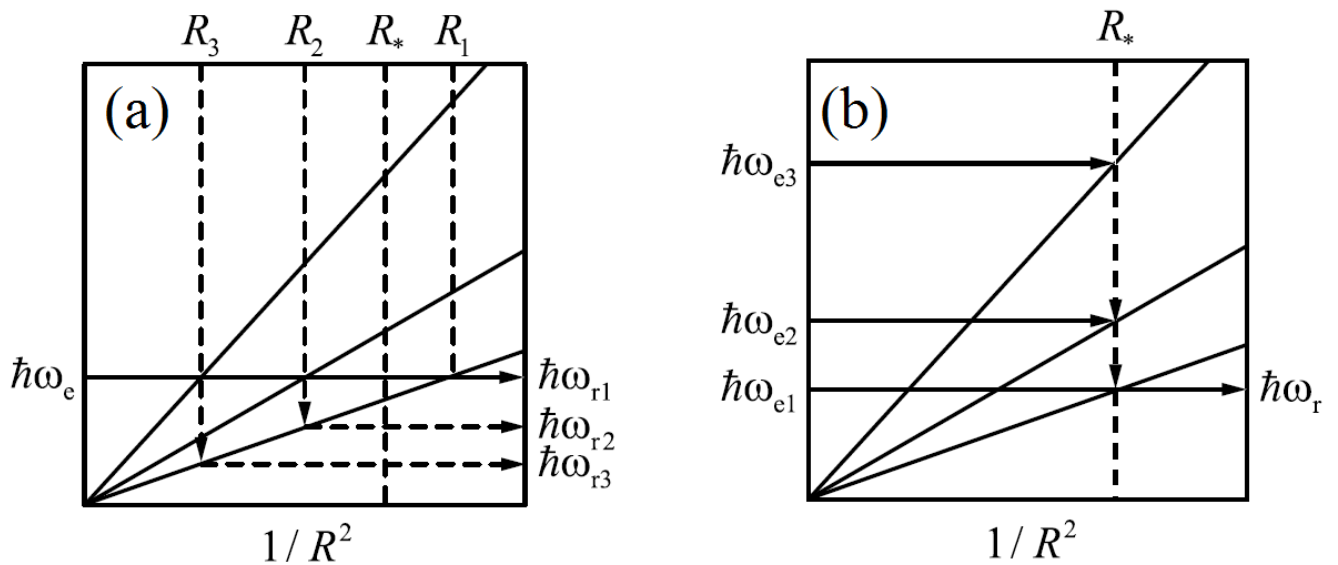


Рис. 2.7. Формирование сигнала (а) и спектр возбуждения фотолюминесценции (б) неоднородно уширенного ансамбля квантовых точек [63].

с энергиями $\hbar\omega_{ri}$ ($i = 1, 2, 3$), которые формируют спектр фотолюминесценции. Если же происходит регистрация фотонов с фиксированной энергией $\hbar\omega_r$ (рис. 2.7б), то зависимость интенсивности фотолюминесценции от энергии возбуждения $\hbar\omega_e$, называемая спектром возбуждения фотолюминесценции, будет представлять собой серию пиков, соответствующих оптическим переходам для нанокристаллов с выделенным радиусом R_* .

Схема используемой в работе установки для измерения спектров возбуждения на базе монохроматора МДР-23 и спектрометра СДЛ-1 изображена на рис. 2.6.

2.4. Создание образцов

2.4.1. Подготовка подложек

Изготовление образцов было произведено на стеклянных подложках с толщинами 1.1 мм и 0.1 мм, которые предварительно прошли несколько стадий очистки. А именно, очищались несколько минут в спиртовой смеси гидроксида калия (смесь этилового спирта и водного раствора КОН). Затем,

после промывания дистиллированной водой, клались в ультразвуковую ванну с дистиллированной водой для удаления микроскопических частиц. Конечная стадия подготовки образцов заключалась в их высушивании в потоке инертного газа (азот), полученного в баллоне генератора азота.

2.4.2. Центрифугирование и термическое напыление

Нанесение материалов на подложки осуществлялось как накапливанием раствора вещества непосредственно из дозатора, так и с применением традиционных методов получения тонких пленок: "мокрая технология" или центрифугирование (в англоязычной литературе более известно как "spin coating") и термическое напыление.

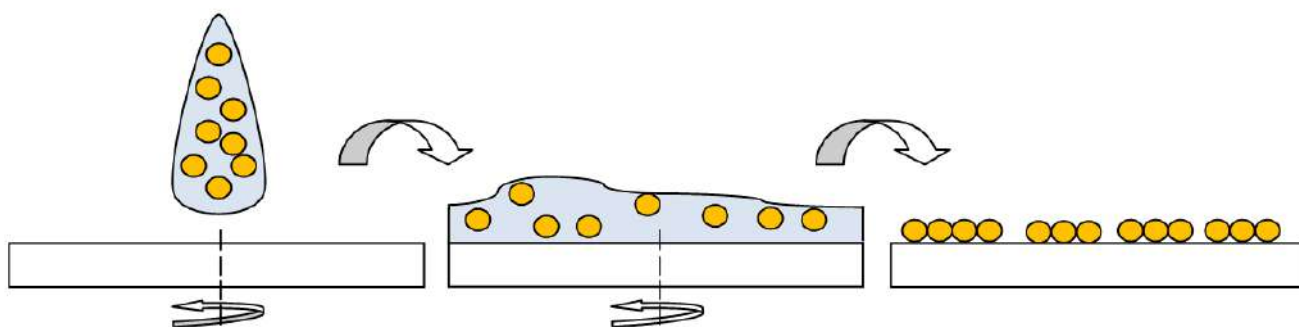


Рис. 2.8. Нанесение слоя квантовых точек на поверхность стекла из раствора на центрифуге. Слева направо: накапливание раствора квантовых точек на вращающуюся подложку, испарение растворителя, формирование слоя наночастиц на поверхности стекла.

Центрифугирование применяется для создания тонких (до нескольких нанометров) равномерных пленок из вещества, который растворен в соответствующем растворителе. Этот метод хорошо применим к растворам органических соединений, а также к растворам коллоидных наночастиц – квантовых точек. При этом образование слоя может осуществляться либо путем накапливания раствора на вращающуюся подложку, либо путем нанесения раствора на неподвижную подложку с последующим раскручиванием. На рис. 2.8 схематически показан метод центрифугирования на примере нанесения кол-

лоидных квантовых точек на поверхность стекла. В работе для этой цели был использован прибор TC 100 Spin coater компании MTE.

Степень покрытия квантовыми точками поверхности (а в случае органического материала – это толщина пленки) зависит от концентрации наночастиц (либо органического соединения) в растворе, свойств самого растворителя (особенно его летучести), объема раствора, морфологии и смачивающих свойств поверхности, а также от скорости вращения центрифуги. При этом время вращения не влияет на эти параметры, так как оно намного превосходит время испарения растворителя, составляющее несколько секунд для самых нелетучих соединений. Недостатками данного метода являются существенная потеря вещества, большая часть которого вылетает из центрифуги, ограниченность применения при создании многослойной структуры (при нанесении вышележащего слоя нижележащий не должен растворяться в растворителе наносимого слоя), ограниченность контроля толщин наносимых слоев, которые можно оценить только после непосредственного их получения.



Рис. 2.9. Установка для термического напыления.

Более сложная и более требовательная к качеству обслуживания мето-

дика термического напыления в вакууме позволяет получать пленки заданной толщины, что является преимуществом в сравнении с методикой центрифугирования. Такой метод применяется обычно для напыления слоев металлов и органических веществ. Основным требованием к этой технологии является получение высокого вакуума в камере с образцом и напыляемым материалом. Используемая в данной работе установка Univex 300 производства Leybold-Heraeus для напыления алюминиевых пленок изображена на рис. 2.9. Работа с образцами внутри установки происходила в атмосфере аргона при давлении близком к атмосферному при помощи специальных резиновых перчаток. Сначала образец клался на подложку под колпаком вакуумной камеры, а рядом с образцом помещался датчик от установки для измерения наносимых толщин. Напыляемый материал находился под образцом и был приведен в контакт с тугоплавким проводником, подключенным к электродам (для напыления алюминия применялась вольфрамовая проволока). Получение высокого вакуума ($\sim 2 \cdot 10^{-5}$ торр) осуществлялось последовательным откачиванием газа из-под колпака формавакуумным и турбомолекулярным насосами. При подаче напряжения на электроды нагреваемого проводника начиналось испарение напыляемого материала и его нанесение на поверхность образца. При этом наличие начальной аргоновой атмосферы уменьшает негативное влияние остаточных паров воды и кислорода, присутствующих под вакуумным колпаком в процессе напыления. Толщина получаемого слоя контролировалась с помощью прибора Inficon IC 6000, который был предварительно отградуирован для напыляемых веществ после измерения толщин пробных образцов на интерференционном и атомно-силовом микроскопах.

2.4.3. Изготовление нанопатч антенн

Изготовление нанопатч антенн было произведено в несколько этапов. Сначала на очищенное покровное стекло напылялся слой алюминия толщи-

ной около 100 нм при скорости напыления 20 Å/с. Затем на алюминиевый субстрат были нанесены спин-коатингом пленки квантовых точек CdSe/CdS из 50 мкл 1 мг/мл раствора в гексане при 2000 оборотах/мин. Квантовые точки типа CdSe/CdS/ZnS наносились аналогичным образом из раствора толуола. На полученные образцы требовалось нанести серебряные наночастицы кубической или треугольной геометрий. Для этого 10 мкл раствора металлических наночастиц, разбавленного до концентрации 0.04 мг/мл в воде, накапывалось на образец алюминиевого субстрата с пленкой КТ. Далее образец покрывался покровным стеклом на 5 мин для равномерного распределения водного раствора наночастиц по поверхности, после чего остатки раствора сдувались в потоке сжатого азота.

2.4.4. Подготовка остальных образцов

Квантовые точки в органической матрице. Передача электронного возбуждения от органического люминофора к квантовым точками была исследована на образцах, изготовленных накапыванием растворов наночастиц CdSe/CdS/ZnS и TPD (N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine) в толуоле на предварительно очищенную стеклянную подложку. Концентрация TPD во всех растворах составляла 5 мг/мл, а нанокристаллов – порядка 10^{15} шт/мл. Оценка концентрации наночастиц производилась согласно методике, описанной в работе [96], и подбиралась одинаковой для всех трех КТ CdSe/CdS/ZnS, отличающихся лигандным покрытием. Подготовка образцов для исследования передачи возбуждения в слое КТ CdSe/CdS/ZnS производилась аналогичным образом накапыванием чистого раствора квантовых точек на стеклянную подложку.

Металлические наночастицы на поверхности. Плазмонные наночастицы кубической геометрии наносились на поверхность стекла или алюминия накапыванием 10 мкл спиртового раствора с концентрацией 0.04 мг/мл.

После испарения спирта наночастицы были осаждены на поверхность.

Одиночные квантовые точки и наноалмазы. Для изготовления образцов с одиночными квантовыми точками разного типа (CdSe/CdS, CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS) на стекле исходный раствор был разбавлен до концентрации КТ порядка 10^{12} - 10^{13} шт/мл. Далее КТ наносились спин-коатингом из 50 мкл раствора в толуоле или гексане при 2000 оборотах/мин.

Изготовление образцов с одиночными наноалмазами размером 50-250 нм было произведено накапыванием дисперсии частиц в воде (массовая концентрация составила 5 мг/мл) на стеклянную подложку. Далее образец покрывался покровным стеклом и высушивался на комфорке при температуре 100° С в течение 1 мин.

2.5. Метод конечных элементов в численном моделировании

Метод конечных элементов является одним из дифференциальных методов решения уравнений в частных производных в ограниченной области пространства. Суть метода состоит в разбиении области на конечные области, в каждом из которых задается вид аппроксимирующей функции. Решение состоит в нахождении значений функций на границах каждого элемента. В настоящей работе данным методом были рассчитаны электромагнитные поля вблизи плазмонной наночастицы, а также внутри НПА как при внешнем возбуждении плоской электромагнитной (ЭМ) волной, так и при возбуждении точечным электрическим диполем, локализованным в центре квантового эмиттера. Расчет производился в коммерчески доступной программе COMSOL Multiphysics с использованием модуля волновой оптики.

При условии изотропности свойств материалов на заданной частоте колебаний ω решение электрического поля сводится к решению следующего

уравнения:

$$\nabla \times \mu^{-1} (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \varepsilon \mathbf{E} = 0, \quad (2.3)$$

где μ — магнитная проницаемость, равная 1 для немагнитных материалов, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость, $k_0 = \omega/c$ — волновой вектор в вакууме.

На рис. 2.10 показана для примера расчетная область НПА с нанокубиком на поверхности Al/Al₂O₃. Для уменьшения затрат компьютерной памяти при расчете были применены симметричные граничные условия (Perfect Electric Conductor, PEC и Perfect Magnetic Conductor, PMC), поэтому симулировалась только четверть всего объема структуры.

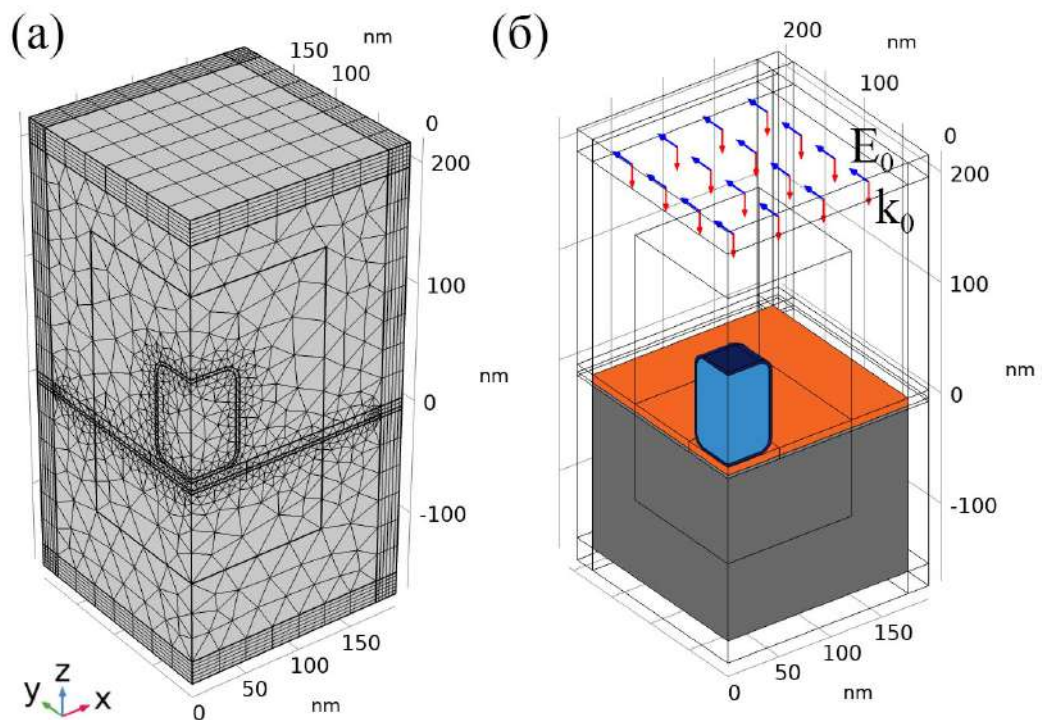


Рис. 2.10. (а) Разбиение на конечные элементы модели НПА кубической геометрии. (б) Модель НПА с выделенными кубической наночастицей, слоем КТ и поверхностью металла, также показана поляризация и волновой вектор падающей ЭМ волны. В (а, б) изображена только четверть всей структуры.

Вначале определялось поле внутри структуры при возбуждении внешней ЭМ волной. Падающая ЭМ волна распространялась при этом нормально

к поверхности (вдоль оси z) и была поляризована вдоль боковой стороны нанокубика (вдоль оси y) 2.10б. Расчет производился в два этапа. На первом этапе рассчитывалось фоновое электромагнитное поле в отсутствие металлической наночастицы. Оно было найдено как сумма двух электромагнитных волн: падающей на и отраженной от интерфейса Al/Al_2O_3 . В этом случае были использовались симметричные граничные условия вдоль всех четырех боковых сторон счетного объема. Для предотвращения отражения излучения на границах выше и ниже рассматриваемого объема использовались идеально согласованные слои (Perfectly Matched Layers, PMLs). На втором этапе рассчитывалось поле рассеяния в присутствии наночастицы, а также суммарное поле, равное сумме между полем рассеяния и фоновым полем, полученным на первом этапе. На данном этапе моделирования симметричные граничные условия применялись только для двух боковых сторон счетного объема, за всеми оставшимися сторонами были применены идеально согласованные слои.

Для определения длины волны плазмонного резонанса НПА были рассчитаны следующие спектры: поглощения в серебряной наночастице, относительного поглощения в алюминиевом слое (разница в поглощении алюминиевого слоя в присутствии наночастицы и без нее) и рассеяния НПА. Соответствующие сечения задаются следующими выражениями:

$$\sigma_{abs}^{Ag} = \frac{P_{abs}^{Ag}}{I_0}, \sigma_{abs}^{Al} = \frac{P_{abs,2}^{Al} - P_{abs,1}^{Al}}{I_0}, \sigma_{sca} = \frac{P_{sca}}{I_0}, \quad (2.4)$$

где P_{abs}^{Ag} — мощность, поглощаемая в серебряной наночастице, $P_{abs,2}^{Al}$, $P_{abs,1}^{Al}$ — мощности, поглощенные в слое Al в присутствии плазмонной наночастицы и без нее, P_{sca} — мощность рассеяния наноантенной, $I_0 = 10^6$ Вт/м² — интенсивность внешнего падающего поля.

Сечение экстинкции НПА определялось по формуле:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs}^{Ag} + \sigma_{abs}^{Al} + \sigma_{sca}. \quad (2.5)$$

Выше расчет был произведен при возбуждении структуры внешней ЭМ

волной. Чтобы получить информацию о радиационных характеристиках НПА, таких как фактор ускорения люминесценции (фактор Парселла) или радиационная эффективность, требовалось смоделировать источник излучения внутри наноантенны. Для данной цели квантовая точка моделировалась точечным колеблющимся диполем с заданным направлением дипольного момента, положение которого варьировалось в зазоре НПА (рис. 2.11). Полная скорость затухания диполя γ_{sp} вычислялась интегрированием вектора Пойтинга по сфере диаметром 3 нм, окружающей диполь, а скорость радиационных процессов γ_{rad} — по поверхности, окружающей всю нанопауч антенну. Скорость нерадиационных потерь в наноантенне γ_{loss} вычислялась интегрированием мощности металлических потерь по всему объему НПА.

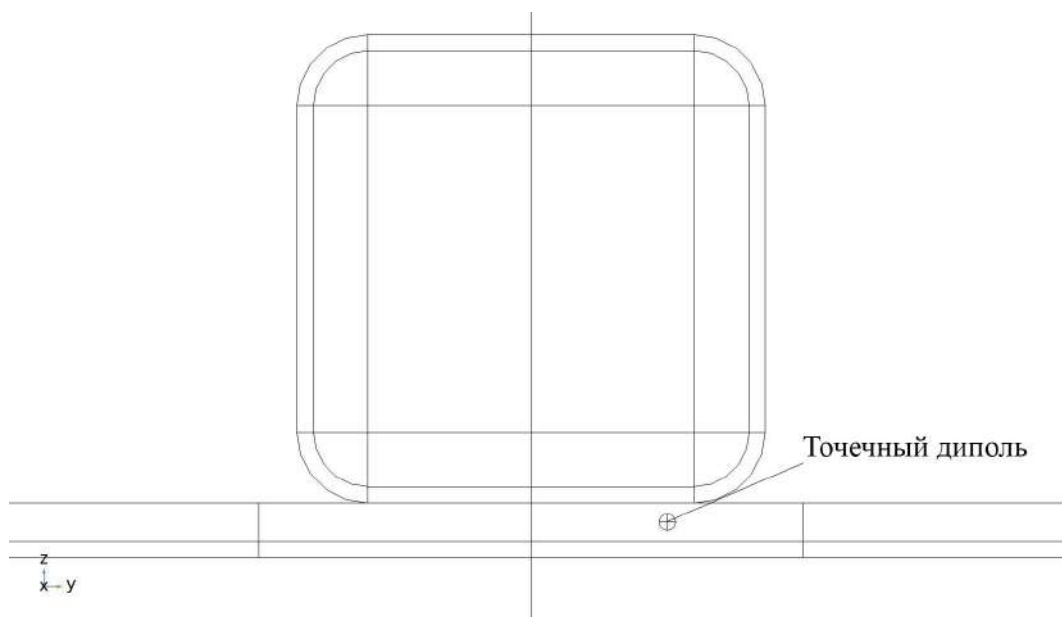


Рис. 2.11. Модель кубической НПА, используемая для расчета радиационных характеристик. Показан точечный диполь в слое КТ, окруженный сферой диаметром 3 нм. Ниже находится слой Al/Al₂O₃.

Для основных расчетов работы диэлектрические функции Al, Al₂O₃ и Ag были взяты из статей [97–99]. Для слоя PVP, покрывающего серебряные наночастицы, толщина которого полагалась равной 3 нм, был взят показатель преломления 1.5 [100]. Показатели преломления стекла, этилового спирта и гексана взяты равными соответственно 1.5, 1.36 и 1.375.

Глава 3

Квантовые источники света

Данная глава посвящена коллоидным полупроводниковым квантовым точкам в различном окружении и центрам окраски в НРНТ nanoалмазах. В начале главы приведены результаты исследования источников одиночных фотонов на основе различных коллоидных КТ: CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS и CdSe/CdS. Далее приведены результаты анализа процессов переноса электронного возбуждения между органическим люминофором TPD и квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS, а также в слое КТ. В конце главы исследовалось обнаружение источников одиночных фотонов в НРНТ nanoалмазах.

3.1. Квантовые точки

3.1.1. Исследование одиночных квантовых точек

Одной из задач диссертационной работы было исследование источников одиночных фотонов, в частности, на основе коллоидных КТ. Для этой цели были взяты три типа КТ, отличающихся структурой и положением длины волны фотолюминесценции: CdSe/ZnS (655 нм), CdSe/CdS/ZnS (610 нм) и CdSe/CdS (603 нм). Квантовые точки CdSe/ZnS были фирменными от компании Invitrogen, поэтому ожидалась их более высокая фотостабильность в эксперименте.

Образцы с КТ на стекле возбуждались лазером 375 нм в непрерывном режиме, мощность накачки КТ CdSe/ZnS составляла 3 мкВт, а двух оставшихся типов КТ — 30 мкВт. На рис. 3.1 показан пример изображения КТ CdSe/ZnS в конфокальном микроскопе. Характерные полосы, полученные при сканировании наночастиц, свидетельствуют об эффекте мерцания КТ. Это является дополнительным подтверждением одиночности КТ. В мер-

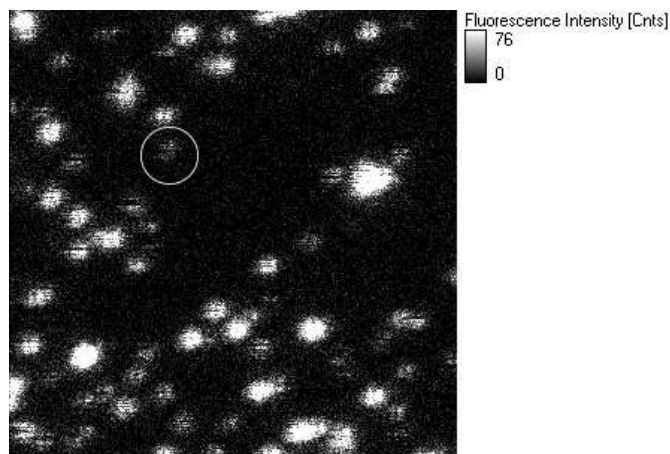


Рис. 3.1. Изображение квантовых точек CdSe/ZnS в конфокальном микроскопе. Исследованная одиночная КТ выделена на рисунке. Ширина области сканирования составила 15 мкм.

цающих КТ измерялась функция корреляции второго порядка. На рис. 3.2 показаны функции корреляции $g^{(2)}$ для различных КТ.

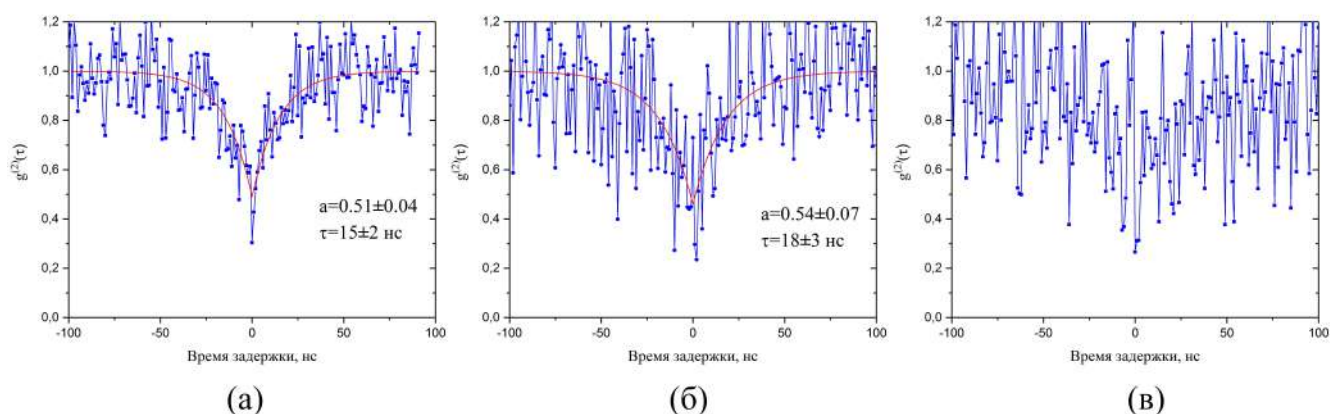


Рис. 3.2. Функции корреляции второго порядка $g^{(2)}$ для трех различных видов квантовых точек: CdSe/ZnS (а), CdSe/CdS/ZnS (б), CdSe/CdS (в), расположенных на поверхности стекла.

Аппроксимация функций корреляции производилась по формуле [70]:

$$g^{(2)}(t) = 1 - ae^{-t/\tau}, \quad (3.1)$$

Здесь фактор a введен для учета влияния люминесценции фона и остаточных биэкситонных процессов. Время жизни $\tau = 1/(\Gamma + W_p)$, где Γ — скорость рекомбинации электрон-дырочной пары в КТ, W_p — эффективная накачка

лазером эмиттера на возбужденный уровень. В нашем случае $W_p \ll \Gamma$, что подтверждается характерными временами τ (15-18 нс, рис. 3.2а,б), соответствующими времени жизни экситона в квантовых точках. Так, для слоя КТ CdSe/CdS/ZnS в пункте 3.1.3 будет показано, что среднее время затухания их люминесценции составляет около 18 нс.

Значение $g^{(2)}(0)$ функции корреляции для КТ CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS меньше 0.5, что свидетельствует об одиночном характере излучения данных КТ. Для КТ CdSe/CdS уровень сигнала был недостаточно хорошим для получения однозначной информации о наличии одиночного источника излучения.

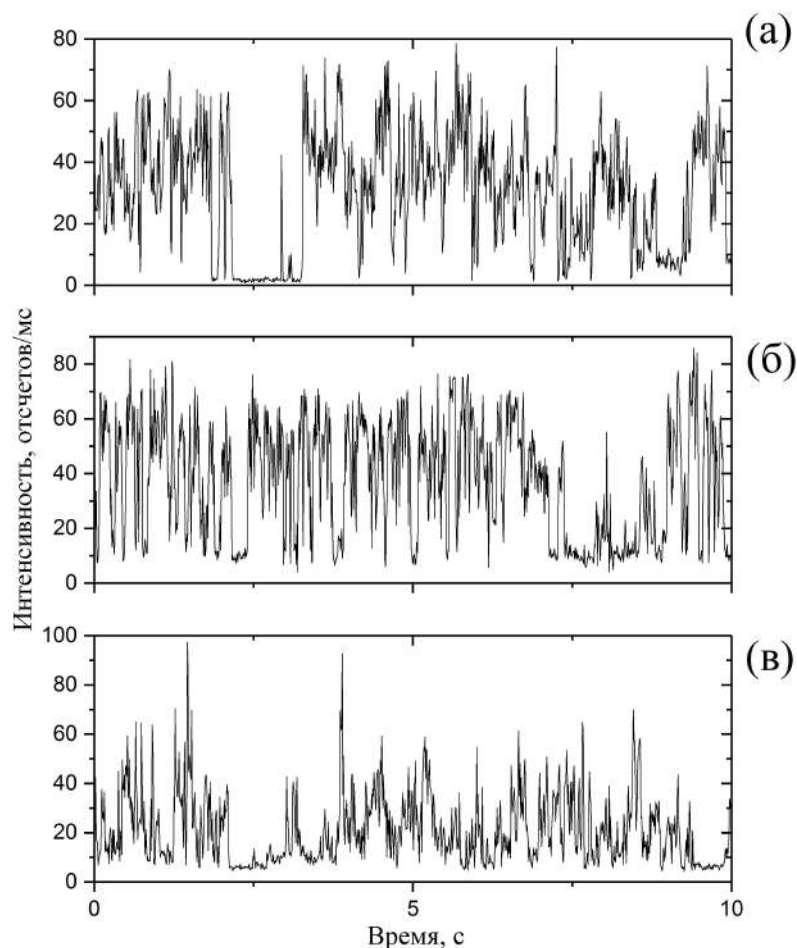


Рис. 3.3. Скорость отсчетов, регистрируемых фотодетектором, со временем для трех различных видов квантовых точек: CdSe/ZnS (а), CdSe/CdS/ZnS (б), CdSe/CdS (в), расположенных на поверхности стекла.

На рис. 3.3 изображены количество отсчетов в единицу времени, регистрируемое лавинным фотодетектором, со временем для трех различных

видов КТ. На всех трех графиках явно различим эффект мерцания КТ, при котором КТ находится во включенном или выключенном (уровень сигнала равен фоновому) состояниях. Из приведенных графиков также видно, что КТ CdSe/CdS демонстрируют худшую по сравнению с двумя другими типами КТ фотостабильность, так как имеют увеличенные интервалы нахождения в выключенном состоянии. Максимальное количество отсчетов, регистрируемое фотодетектором (80-100 тыс. отсчетов/с), определяется эффективностью регистрирующей системы и уровнем насыщения отсчетов, даваемых одной КТ.

Измерения функций корреляции $g^{(2)}$, наряду с измерением временной зависимости скорости отсчетов КТ позволяет получать информацию об источниках одиночных фотонов.

3.1.2. Процессы переноса возбуждения от органической матрицы к квантовым точкам

В этой и следующей секциях исследована передача электронного возбуждения в системах полупроводниковых нанокристаллов CdSe/CdS/ZnS, пассивированных различными органическими лигандами, и органического полупроводникового материала TPD. Показано, что с увеличением толщины слоя пассиватора скорость передачи возбуждения от TPD, а также между соседними нанокристаллами уменьшается. Высказано предположение о ферстеровском механизме передачи возбуждения. Результаты опубликованы в статьях [101, 102].

Используемые коллоидные нанокристаллы CdSe/CdS/ZnS со структурой ядро/оболочка/оболочка с двумя гетеропереходами I типа были синтезированы по методике, аналогичной представленной в работе [103]. В качестве стабилизаторов нанокристаллов были применены лиганды с изогнутой и линейной структурой: олеиламина ($C_{18}H_{35}NH_2$), молекула которого изогнута за счет двойной связи, а также линейных молекул – октилтиола ($C_8H_{17}SH$)

и додекантиола ($C_{12}H_{23}SH$). Покрытие октилтиолом и додекантиолом осуществлялось путем замены исходного лиганда олеиламина при длительном перемешивании дисперсии исходных нанокристаллов в избытке соответствующего алкилтиола и последующей многократной очисткой наночастиц переосаждением спиртами. При проведении описанных процедур структурные свойства нанокристаллов оставались неизменными.

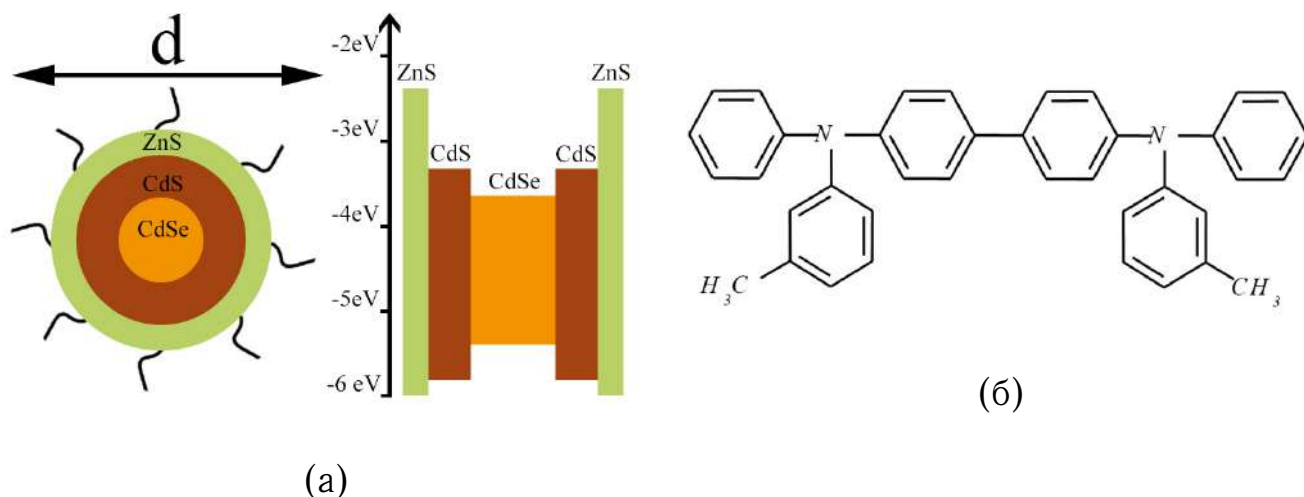


Рис. 3.4. (а) Схематическое изображение коллоидной квантовой точки CdSe/CdS/ZnS, покрытой лигандами, и положение границ запрещенных зон полупроводников, ее составляющих [104]. (б) Структурная формула материала TPD.

На рис. 3.4а показано схематическое строение трехслойной квантовой точки и положение границ запрещенных зон полупроводников, из которых состоят ее слои [104]. Уровни энергии приведены относительно вакуума. Потолок валентной зоны ядра расположен выше, чем у оболочек, а дно зоны проводимости — ниже, что дает ей ряд преимуществ в сравнении с однослойной структурой. При подобной структуре квантовой точки значительно увеличен квантовый выход фотолюминесценции, измеренный для используемых квантовых точек 60%. На рис. 3.4б изображена структурная формула органического комплекса TPD.

На рис. 3.5 представлены изображения квантовых точек, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, и гистограммы рас-

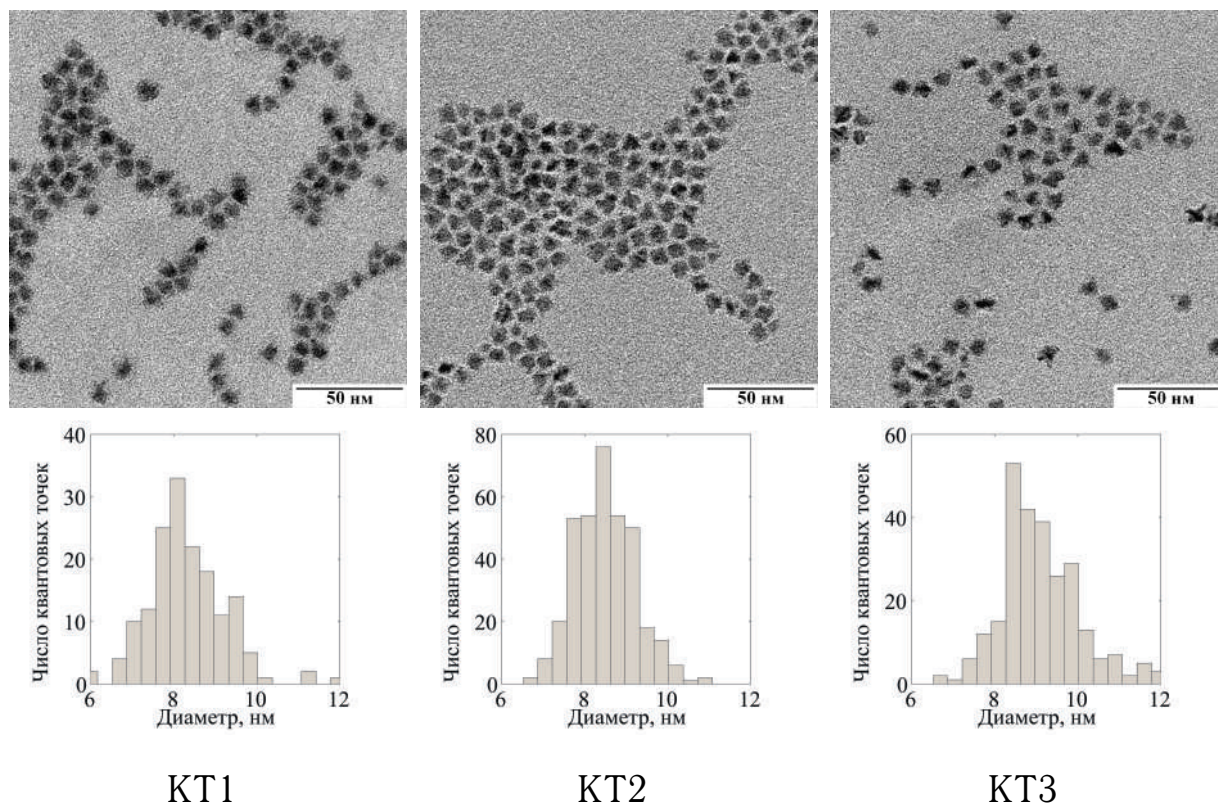


Рис. 3.5. Микрофотографии квантовых точек CdSe/CdS/ZnS с различными типами пассивирующих лигандов и их распределение по размерам: KT1 – с октилтиолом, средний размер частиц с учетом пассивирующего слоя 8.1 ± 0.2 нм; KT2 – с додекантиолом, средний размер частиц 8.3 ± 0.2 нм; KT3 – олеиламина, средний размер 9.1 ± 0.2 нм [101].

пределения по размерам. Самоорганизация нанокристаллов в островковую структуру объясняется действием сил ван-дер-ваальса между ними, промежутки между ближайшими квантовыми точками образованы за счет слоя лигандов, покрывающих наночастицы. Средние размеры d квантовых точек (рис. 3.4) с учетом пассивирующего слоя составили 8.1 ± 0.2 нм для KT1, 8.3 ± 0.2 нм для KT2, 9.1 ± 0.2 нм для KT3. Стандартное отклонение размеров наночастиц составило около 1.3 нм.

На рис. 3.6 показаны спектры поглощения и фотолюминесценции пленок нанокристаллов KT1 и пленки TPD. Спектры нанокристаллов KT2 и KT3 имеют аналогичный вид, поскольку они отличаются лишь оптически неактивным пассиватором. Спектры поглощения нанокристаллов и спектр излучения TPD перекрываются, что говорит о возможности как излучательной, так и

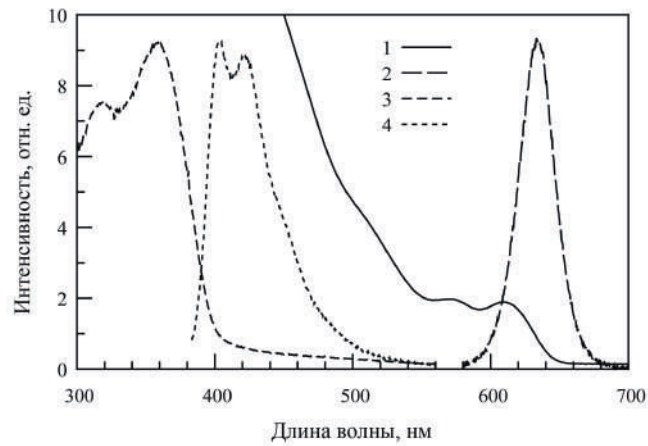


Рис. 3.6. Спектры поглощения и фотолюминесценции пленки нанокристаллов КТ1 и пленки ТРД. 1 – поглощение нанокристаллов, 2 – люминесценция нанокристаллов, 3 – поглощение ТРД, 4 – люминесценция ТРД [102].

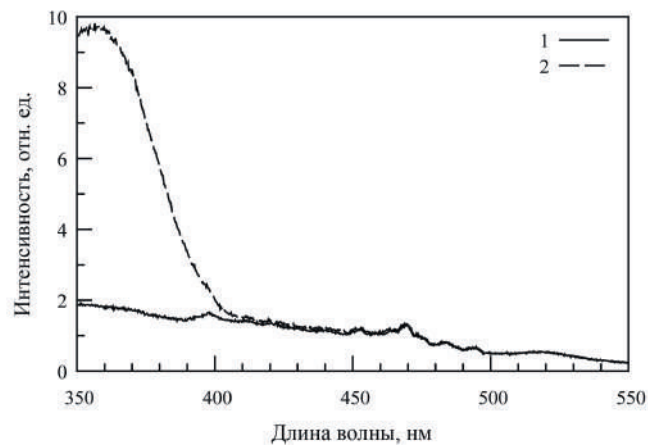


Рис. 3.7. Спектры оптического возбуждения пленки нанокристаллов КТ1 (1) и пленки из смеси ТРД и КТ1 (2) при регистрации в области 630 нм [102].

безызлучательной передачи возбуждения от ТРД к наночастицам. У всех исследованных нанокристаллов имеется стоксов сдвиг около 50 мэВ. Значительная ширина полосы люминесценции (107 мэВ) обусловлена распределением наночастиц по размерам. На рис. 3.7 приведены спектры оптического возбуждения нанокристаллов КТ1 и смеси ТРД и КТ1 при регистрации на длине волны 630 нм в максимуме спектра люминесценции наночастиц. Наличие полосы возбуждения в области 360 нм у смеси ТРД и КТ1 свидетельствует о передаче электронного возбуждения от ТРД к нанокристаллам.

Кинетические зависимости фотолюминесценции пленки ТРД и пленок

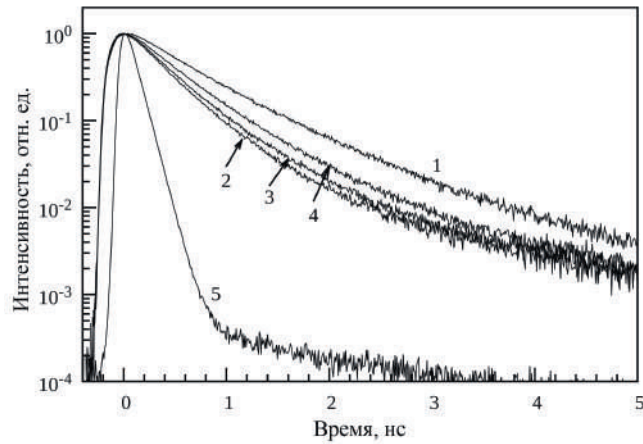


Рис. 3.8. Кинетические зависимости фотолюминесценции пленки TPD (1) и пленок из смеси TPD и нанокристаллов KT1 (2), KT2 (3) и KT3 (4), измеренные в области 425 нм. Стрелкой показано направление увеличения толщины пассиватора. Аппаратная функция прибора $IRF(t)$ представлена зависимостью 5 [101].

из смеси TPD и нанокристаллов KT1, KT2 и KT3, соответственно, представлены на рис. 3.8. Регистрацию сигнала фотолюминесценции производили в области свечения TPD в полосе 425 ± 5 нм, выделенной с помощью интерференционного светофильтра. Из полученных зависимостей видно, что в присутствии наночастиц релаксация люминесценции TPD происходит быстрее. При этом уменьшение среднего размера d нанокристаллов увеличивает скорость релаксации люминесценции TPD. Кинетические зависимости имеют неэкспоненциальный характер; нормированные на единицу зависимости были аппроксимированы двухэкспоненциальной функцией

$$I(t) = a_1 e^{-t/t_1} + (1 - a_1) e^{-t/t_2} \quad (3.2)$$

с учетом свертки с аппаратной функцией $IRF(t)$

$$I_{\text{exp}}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} IRF(t') I(t - t') dt'. \quad (3.3)$$

Здесь a_1 и $(1 - a_1)$ – амплитуды, t_1 и t_2 – характерные времена релаксации экспоненциальных компонент, а $I_{\text{exp}}(t)$ – экспериментально наблюдаемая кинетическая зависимость. Результаты аппроксимации представлены в

табл. 3.1. В качестве характеристики для оценки эффективности передачи электронного возбуждения от TPD к нанокристаллам было использовано среднее время релаксации

$$\langle t \rangle = a_1 t_1 + (1 - a_1) t_2. \quad (3.4)$$

	TPD	KT1 с TPD	KT2 с TPD	KT3 с TPD
a_1	0.83 ± 0.01	0.90 ± 0.02	0.88 ± 0.01	0.85 ± 0.01
t_1 , нс	0.51 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.38 ± 0.01
t_2 , нс	1.17 ± 0.01	0.91 ± 0.03	0.90 ± 0.02	0.92 ± 0.02
$\langle t \rangle$, нс	0.62 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.40 ± 0.01	0.46 ± 0.01

Таблица 3.1. Результаты аппроксимации нормированных кинетических зависимостей с помощью (3.2). Среднее время релаксации $\langle t \rangle$ было рассчитано согласно соотношению (3.4).

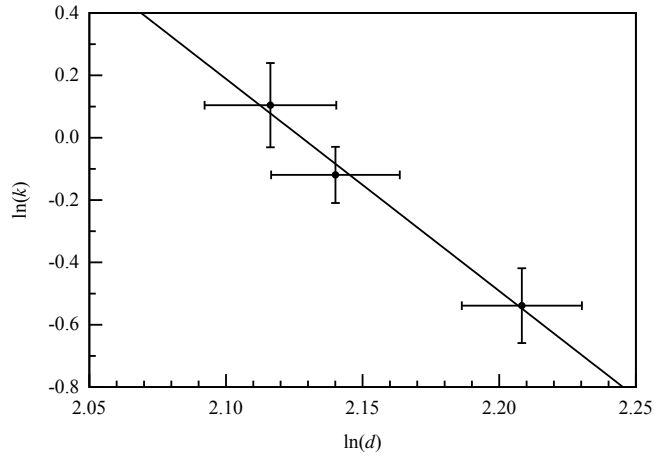


Рис. 3.9. Зависимость логарифма скорости переноса энергии k [нс⁻¹] от TPD к нанокристаллам KT1 от логарифма среднего размера d [нм] наночастиц. Также изображена наилучшая линейная аппроксимация [102].

Скорость передачи k электронного возбуждения от TPD к нанокристаллам была оценена с помощью выражения

$$k = \frac{1}{\langle t \rangle_{TPD+QD}} - \frac{1}{\langle t \rangle_{TPD}}, \quad (3.5)$$

где и $\langle t \rangle_{TPD}$ – время релаксации люминесценции TPD, $\langle t \rangle_{TPD+QD}$ – время релаксации смеси TPD и нанокристаллов.

Для известного механизма диполь-дипольной передачи электронного возбуждения зависимость k от расстояния R между донором и акцептором имеет вид $k \sim R^{-6}$ [105]. Зависимость k от диаметра нанокристалла d была аппроксимирована выражением $k \sim d^\alpha$ (рис. 3.9). При этом предполагалось, что электронное возбуждение в нанокристалле локализовано в его ядре размером около 4 нм. С учетом погрешности среднего диаметра наночастиц и времен релаксации $\alpha = -6.8 \pm 2.7$. Это сопоставимо с $\alpha = -6$ для диполь-дипольной передачи энергии и указывает на наличие этого механизма.

3.1.3. Перенос энергии возбуждения в слое квантовых точек

После передачи электронного возбуждения от TPD к нанокристаллу оно может либо релаксировать в этом нанокристалле, либо безызлучательно быть передано другому нанокристаллу. Наличие стокового сдвига и распределения нанокристаллов по размерам приводит к тому, что возбуждение передается преимущественно от нанокристаллов меньшего к нанокристаллам бóльшего радиуса. Перенос электронного возбуждения между нанокристаллами CdSe/CdS/ZnS в ансамбле был изучен для слоев наночастиц толщиной порядка 1 мкм.

При увеличении концентрации нанокристаллов с 1.5×10^{14} по 2.5×10^{18} см⁻³ (при переходе от раствора к пленке) происходит уменьшение среднего расстояния между нанокристаллами со 100 нм до примерно 10 нм. Это приводит к 4-нанометровому красному сдвигу полосы люминесценции ансамбля нанокристаллов (рис. 3.10). Данный сдвиг может быть связан как с перепоглощением излучения нанокристаллами, так и с появлением безызлучательного канала передачи энергии между нанокристаллами. Эти процессы возможны ввиду наличия стокового сдвига и распределения нанокристаллов

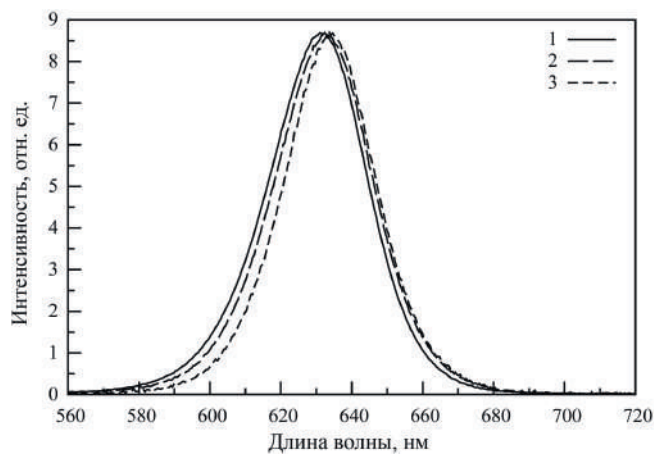


Рис. 3.10. Спектры фотолюминесценции для раствора КТ1 нанокристаллов (1), пленки из смеси нанокристаллов КТ1 и TPD (2), пленки КТ1 нанокристаллов (3) [101].

по размерам (рис. 3.5). Чтобы устранить этот эффект, необходимо синтезировать новый тип нанокристаллов, которые не демонстрируют стоксова сдвига. В качестве альтернативы также можно использовать ансамбль нанокристаллов с более однородным распределением по размерам.

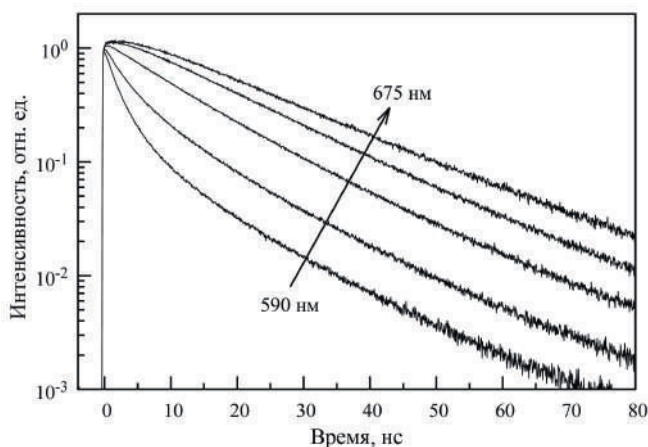


Рис. 3.11. Кинетические зависимости фотолюминесценции нанокристаллов КТ1 при регистрации на длинах волн от 590 до 675 нм [101].

На рис. 3.11 показаны кинетические зависимости фотолюминесценции нанокристаллов КТ1 в пленках при регистрации на длинах волн от 590 до 675 нм. На длине волны 590 нм кинетическая зависимость имеет резкий спад на начальном участке. На больших временах закон релаксации возбуждения имеет одинаковый характер на различных длинах волн. С увеличе-

нием длины волны спад интенсивности на начальном участке кинетической зависимости становится менее резким, а на длинах волн 650 и 675 нм наблюдается разгорание люминесценции. Такое же поведение наблюдается и для нанокристаллов КТ2 и КТ3. Это свидетельствует о передаче электронного возбуждения от нанокристаллов меньшего размера к нанокристаллам большего.

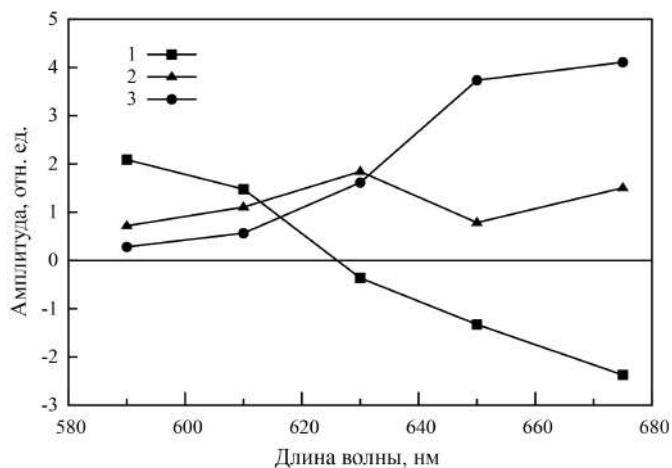


Рис. 3.12. Зависимости амплитуд экспоненциальных компонент релаксации фотолюминесценции нанокристаллов КТ1 с характерными временами 3 ± 1 нс (1), 7 ± 1 нс (2) и 18 ± 2 нс (3) от длины волны регистрации [101].

Была проведена аппроксимация полученных кинетических зависимостей с помощью трехэкспоненциальной модели релаксации. Характерные времена релаксации оказались равными 3 ± 1 нс, 7 ± 1 нс и 18 ± 2 нс и существенно не изменяются с длиной волны в диапазоне 590-675 нм. Зависимости амплитуд экспоненциальных компонент релаксации от длины волны для нанокристаллов КТ1 в пленках приведены на рис. 3.12. Амплитуда самой длительной компоненты релаксации монотонно увеличивается с длиной волны. При этом амплитуда самой короткой компоненты уменьшается и становится отрицательной начиная с длин волн порядка 630 нм. Отрицательная амплитуда соответствует разгоранию люминесценции и свидетельствует об увеличении числа возбужденных нанокристаллов со временем за счет приобретения ими энергии от других нанокристаллов; характерное время 3 нс увеличения ин-

тенсивности примерно соответствует времени передачи электронного возбуждения между нанокристаллами. Для нанокристаллов, излучающих на длине волны 630 нм, изменения населенности возбужденных состояний за счет передачи электронного возбуждения не наблюдаются, поскольку амплитуда самой короткой компоненты релаксации близка к нулю. Это означает, что для таких нанокристаллов скорости увеличения и уменьшения населенности за счет передачи электронного возбуждения примерно равны. Нанокристаллы меньшего радиуса преимущественно отдают возбуждение, тогда как нанокристаллы большего радиуса его принимают.

На длине волны 630 нм в условиях равновесия скоростей увеличения и уменьшения населенности за счет передачи возбуждения наблюдаются две экспоненциальных компоненты с временами релаксации 7 нс и 18 нс. Кинетические зависимости фотолюминесценции нанокристаллов в растворах на той же длине волны, когда среднее расстояние между наночастицами достаточно велико и процессы передачи возбуждения незначительны, имеют одноэкспоненциальный характер с характерным временем 19 нс. Более того, кинетические зависимости люминесценции нанокристаллов в растворах в диапазоне 590-675 нм существенно не изменяются. Поэтому компонента с характерным временем 18 нс непосредственно связана с процессами релаксации возбуждения в самих нанокристаллах.

Процесс передачи электронного возбуждения в системе распределенных по размерам нанокристаллов является, вообще говоря, нелинейным. Он определяется как интегралом перекрытия спектров люминесценции донора и поглощения акцептора, так и распределением расстояний между донорами и акцепторами [106, 107]. Поэтому компонента релаксации возбуждения с характерным временем 7 нс, по-видимому, обусловлена не столько процессом релаксации возбуждения или его передачей, сколько нелинейностью последнего.

3.2. Центры окраски в НРНТ nanoалмазах

Центры окраски в nanoалмазах являются кандидатами для создания высокоскоростных источников одиночных фотонов, не подверженных выгоранию и эффектам мерцания. Поиск источников одиночных фотонов производился в НРНТ nanoалмазах с характерными размерами 50, 150 и 250 нм. Для записи сигнала фотолюминесценции и получения функции корреляции второго порядка был применен непрерывный источник лазерного излучения с длиной волны 532 нм, мощность возбуждения составлял порядка 1 мВт. Фотолюминесценция регистрировалась при помощи широкополосного фильтра, пропускающего в диапазоне длин волн 500-800 нм.

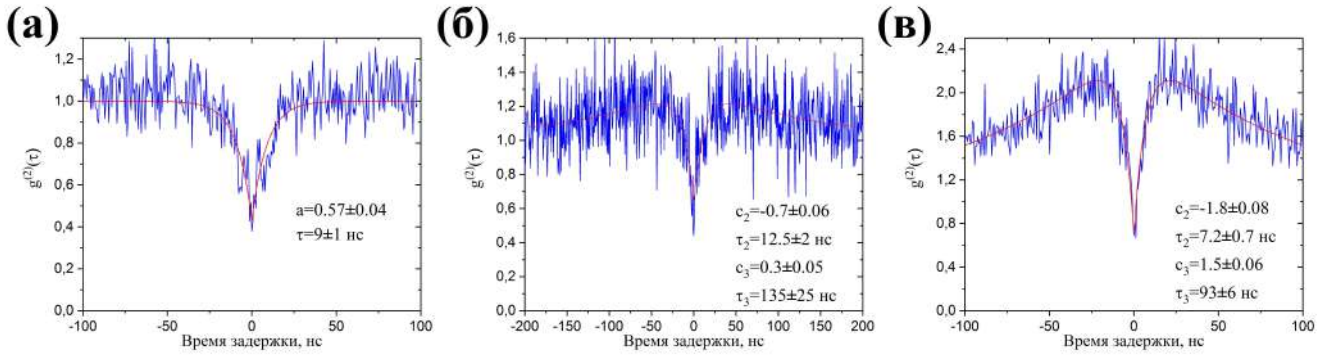


Рис. 3.13. Функции корреляции второго порядка $g^{(2)}$ для НРНТ nanoалмазов со средними размерами: 50 нм (а), 150 нм (б), 250 нм (в), расположенных на поверхности стекла.

На рис. 3.13 изображены полученные функции $g^{(2)}$ для трех nanoалмазов разного размера. Из графиков на рисунке видно, что излучение объектов имеет квантовую статистику. При этом для nanoалмазов с размером 150 и 250 нм на временах более ~ 10 нс наблюдается группировка (bunching) фотонов, что является характерным для NV центров в алмазе из-за наличия метастабильного уровня, термически связанного с возбужденным уровнем. В таком случае необходимо рассматривать трехуровневую модель системы, поэтому аппроксимация функций корреляции на рис. 3.13б,в производилась по формуле [108]:

$$g^{(2)}(t) = 1 + c_2 e^{-t/\tau_2} + c_3 e^{-t/\tau_3}, \quad (3.6)$$

Здесь τ_2 и τ_3 — характерные длинное и короткое времена затухания, c_2 и c_3 — коэффициенты экспоненциальных вкладов. Все четыре коэффициента зависят от мощности накачки NV центра.

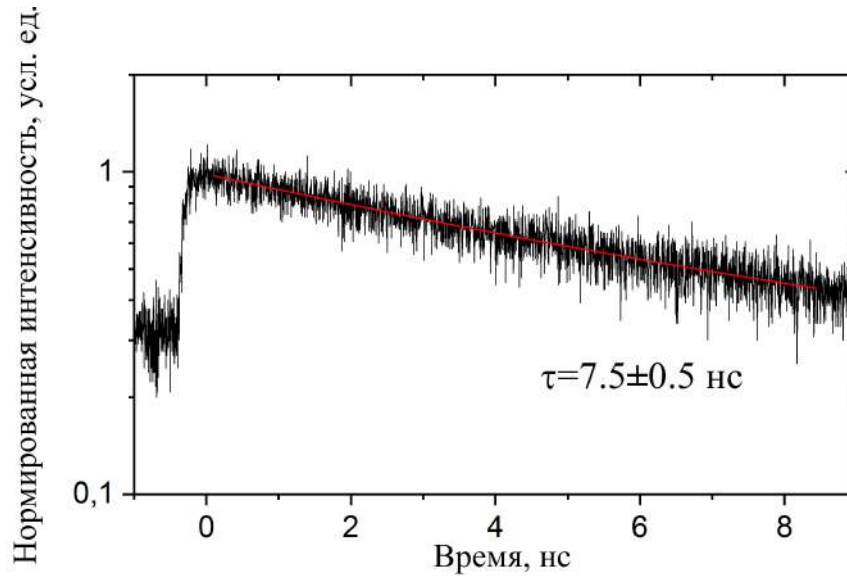


Рис. 3.14. Кривая затухания люминесценции НРНТ алмаза со временем.

Аппроксимация функции $g^{(2)}$ для наноалмаза размером 50 нм была произведена по формуле для двухуровневой системы (формула 3.1). Значение $g^{(2)}(0) < 0.5$ для данного наноалмаза однозначно свидетельствует о том, что он является источником одиночных фотонов. Для двух другие наноалмазов количество NV центров в них может быть больше одного, так как $g^{(2)}(0) \geq 0.5$. Во всех трех наноалмазах из анализа функций корреляции характерное короткое время затухания люминесценции составляет порядка 10 нс, что соотносится со временем люминесценции NV^- центров в объемных кристаллах алмазов и говорит об их преобладании в данных НРНТ алмазах. Измерение кинетической кривой затухания люминесценции 300 мкм кристалла НРНТ алмаза (рис. 3.14) также показало, что время затухания люминесценции центров окраски в объеме кристалла имеет порядок 10 нс.

3.3. Выводы к третьей главе

В главе экспериментально продемонстрировано наличие процесса передачи электронного возбуждения от органического полупроводникового материала TPD к нанокристаллам CdSe/CdS/ZnS, а также между самими нанокристаллами в ансамбле. Показано, что с увеличением среднего расстояния d между нанокристаллами скорость k передачи возбуждения от TPD к нанокристаллам уменьшается по закону $k \sim d^{-6.8 \pm 2.7}$, что свидетельствует о ферстеровском механизме. Характерное время передачи возбуждения между соседними нанокристаллами составляет порядка 3 нс; процессу люминесценции нанокристаллов соответствует время 18 нс. Также показано, что в ансамбле для нанокристаллов, излучающих в области 630 нм, наблюдается равновесие скоростей увеличения и уменьшения населенности возбужденных состояний за счет передачи возбуждения.

Также в главе были исследованы коллоидные квантовые точки (CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS и CdSe/CdS) и центры окраски в HPHT алмазах, которые являются перспективными объектами для использования в оптических однофотонных наноантеннах. Квантовая статистика объектов была продемонстрирована на основе измерения функций корреляции второго порядка.

Глава 4

Гибридные системы плазмонных нанопатч антенн и квантовых точек

В данной главе рассматриваются системы плазмонных нанопатч антенн с коллоидными квантовыми точками. Основной акцент сделан на нанопатч антеннах различной геометрии. В начале приводятся данные теоретических расчетов зависимости положения плазмонного резонанса НПА с треугольной нанопризмой от ее параметров. Затем теоретические и экспериментальные результаты по исследованию НПА треугольной и кубической геометрий с квантовыми точками халькогенидов кадмия. Конец главы посвящен расчету детектора ближнего и среднего ИК диапазона со встречно-штыревыми электродами на основе квантовых точек PbSe.

4.1. Нанопатч антенна треугольной формы

4.1.1. Зависимость резонанса нанопатч антенны от ее геометрических параметров

В нанопатч антенне имеется большое количество параметров, которые влияют на ее характеристики. Одной из основных характеристик НПА является длина волны плазмонного резонанса, которая должна согласовываться с длиной волны излучателя в НПА. Правильный подбор параметров наносборки, например, размер металлической наночастицы важен для получения нужной длины волны плазмонного резонанса наносборки, и эффективной работы НПА. Поэтому важно знать зависимость плазмонного резонанса в патч-антеннах от различных ее параметров. В данной секции приведены расчеты зависимостей плазмонного резонанса от различных параметров структуры на примере НПА с треугольной серебряной нанопризмой. Результаты

опубликованы в статье [109].

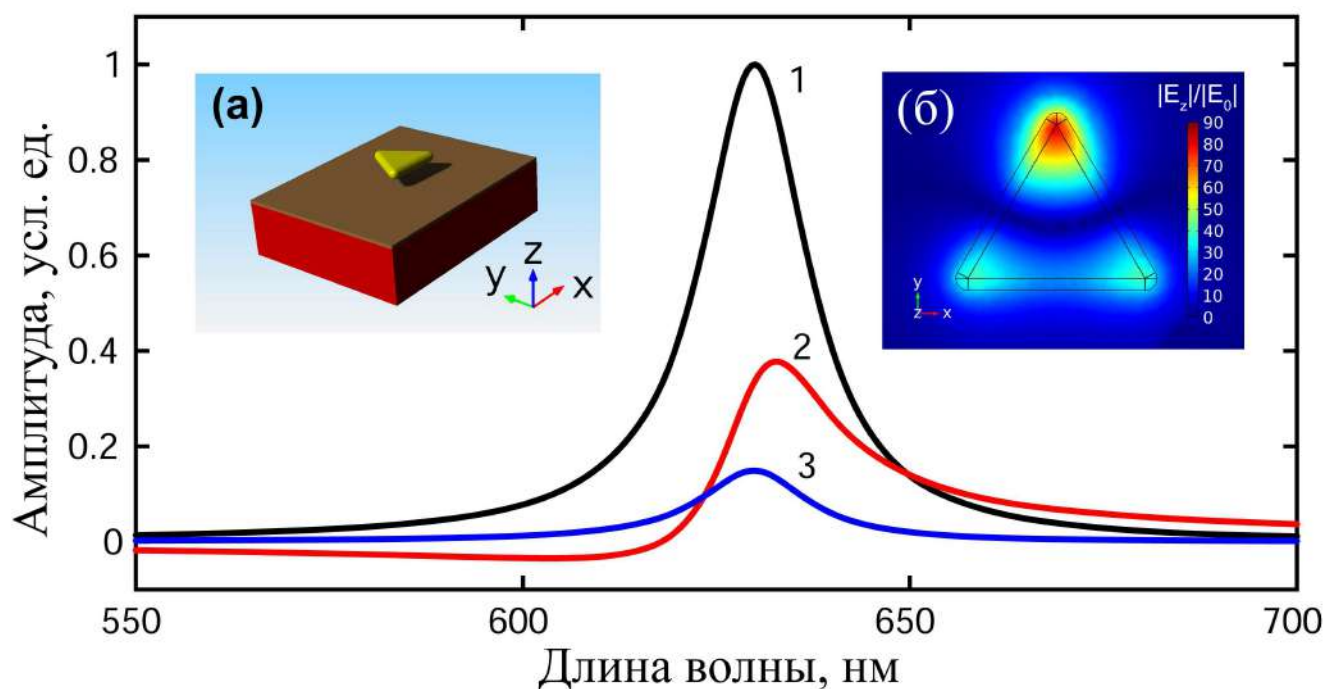


Рис. 4.1. Поглощение нанопризмы серебра (1), относительное поглощение в слое алюминия (разница в поглощении слоя алюминия в присутствии наночастицы и без нее) (2), рассеяние НПА (3). Поперечный размер нанопризмы составляет 73 нм, ее высота равна 10 нм, толщина слоя Al_2O_3 — 3 нм, расстояние между слоем Al_2O_3 и поверхностью нанопризмы — 10 нм. Падающая волна поляризована вдоль медианы основания нанопризмы. Вставка (а): схема нанопатч антенны; треугольная серебряная нанопризма размещена над слоем Al (нижний слой); они разделены 3 нм слоем Al_2O_3 и 10 нм воздушным зазором. Вставка (б): распределение амплитуды электрического поля в зазоре НПА на длине волны возбуждения 630 нм. Здесь E_z - вертикальная составляющая электрического поля, а E_0 - амплитуда электрического поля падающей волны [109].

На рис. 4.1(вставка (а)) изображена модель НПА, используемая в расчетах данной работы. Нижний слой – слой металла, толщина которого достаточно для затухания эванессентных электромагнитных волн. В качестве металла выбран алюминий, как достаточно технологичный и доступный материал. Слой алюминия покрыт слоем оксида алюминия (Al_2O_3) толщиной 3 нм. Оксид алюминия автоматически дает промежуточный диэлектрический слой, который способствует меньшему гашению фотолюминесценции излучателя, например, квантовой точки, помещенной внутрь патч-наноантенны.

Металлическая треугольная нанопризма расположена на расстоянии порядка 10 нм от поверхности слоя оксида алюминия. Выбор треугольной нанопризмы обусловлен тем, что данная форма нанопризмы позволяет добиваться большого усиления электромагнитных полей в углах и высокого фактора Парселла [10] в сравнении с другими видами металлических наночастиц, используемых в НПА, которые потенциально могут быть синтезированы. В реальном эксперименте излучатели, например полупроводниковые квантовые точки, расположены в зазоре НПА. Расчеты проводились при наличии и отсутствии квантовой точки в зазоре. Было получено, что положения резонансных длин волн в этих случаях отличаются менее чем на 5 нм, поэтому дальнейшие результаты приведены для модели НПА без квантовых точек в зазоре.

Возбуждающая волна распространялась нормально к поверхности с поляризацией вдоль медианы основания нанопризмы. При поляризации вдоль ее боковой поверхности длина волны плазмонного резонанса практически не изменялась. По этой причине результаты расчетов приведены только для поляризации вдоль медианы основания нанопризмы. На 4.1 (вставка (б)) показан пример распределения электрического поля для НПА на длине волны возбуждения 630 нм (данная длина волны соответствует характерной длине волны фотолюминесценции трехслойных КТ, исследованных в главе 3). Так как в НПА преобладает вертикальная z -составляющая электрического поля, то представлена только эта составляющая.

На рис. 4.1 показаны характерные спектры исследуемой НПА. Расчеты проводились для конфигурации НПА со следующими геометрическими параметрами: поперечный размер нанопризмы составлял 73 нм, ее высота — 10 нм, толщина слоя Al_2O_3 составляла 3 нм, расстояние между вершиной слоя Al_2O_3 и дном металлической наночастицы составляло 10 нм. Установлено, что в области плазмонного резонанса поглощение наночастиц серебра преобладает над относительным поглощением в слое алюминия и рассеяни-

ем НПА. В красной области спектра начинает преобладать относительное поглощение алюминия. Также из рис. 4.1 видно, что в синей области спектра разница в поглощении слоя алюминия в присутствии нанопризмы и без нее отрицательна. Этот факт можно объяснить уменьшением интенсивности волны, падающей на поверхность алюминия за счет ее поглощения в серебряной нанопризме. Резонансная длина волны поглощения алюминиевого слоя имеет красное смещение относительно положения резонанса поглощения нанопризмы и пика рассеяния НПА. При заданных геометрических параметрах поглощение НПА превышает ее рассеяние в области плазмонного резонанса. Так как сдвига между положениями резонансов поглощения и рассеяния не превышает 5 нм, в дальнейшем анализе будет рассмотрена только одна из этих характеристик, а именно рассеяние или экстинкция нанопатч антенны.

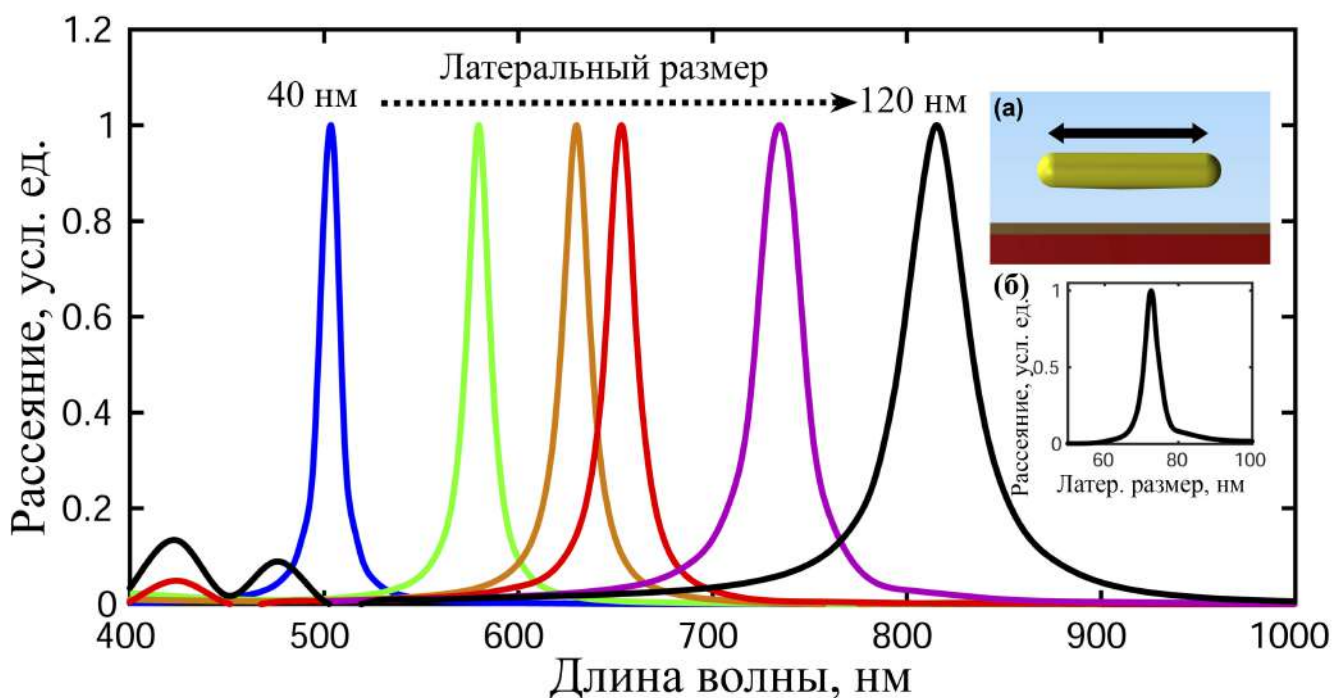


Рис. 4.2. Спектры рассеяния НПА в зависимости от латерального размера треугольной нанопризмы (слева направо): 40 нм, 60 нм, 73 нм, 80 нм, 100 нм, 120 нм. Вставка (а): картинка изменения латерального размера нанопризмы. Вставка (б): рассеяние НПА как функция латерального размера треугольной нанопризмы, полученного при возбуждении НПА на длине волны, равной 630 нм. Максимальное рассеяние соответствует латеральному размеру нанопризмы в 73 нм [109].

Как уже упоминалось выше, для эффективной работы нанотенны сопоставление длины волны плазмонного резонанса НПА с длиной волны излучения квантового излучателя. Это может быть достигнуто путем изменения размера серебряной наночастицы, а также зазора между наночастицей и поверхностью металлического слоя. На [рис. 4.2](#) показаны нормированные спектры рассеяния НПА с различными латеральными размерами (длинами сторон) нанопризмы. Высота нанопризмы, зазор между нанопризмой и слоем Al_2O_3 здесь фиксированы и равны 10 нм. Видно, что пик рассеяния смещается в красную область с увеличением размера нанопризмы. Для наименьшего рассматриваемого бокового размера (40 нм) пик рассеяния приходится на длину волны 500 нм, а для наибольшего (120 нм) соответствующий пик лежит на длине волны 815 нм. Анализ [рис. 4.2](#) показывает, что резонансная длина волны демонстрирует линейный рост с увеличением латерального размера нанопризмы. Такое поведение можно объяснить тем, что поперечный размер серебряной нанопризмы соответствует целому числу плазмонных полуволн. Аналогичную зависимость наблюдалась группой Миккельсен [[51](#)] для положения резонанса НПА с кубическими наночастицами различных размеров. Дополнительные пики в спектрах рассеяния на длинах волн 400-500 нм могут вызваны модами плазмонного резонанса более высших порядков [[110](#)].

Далее рассмотрим оптимизационную задачу для сборки НПА ([рис. 4.2](#), вставка (а)), принимая во внимание случай высокоэффективных 630-нм излучающих квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, ранее экспериментально исследованных. Для определения оптимальной геометрии нанопризм, обеспечивающей согласование резонанса НПА и длины волны излучения рассматриваемых излучателей, была рассчитана зависимость рассеяния НПА от латерального размера нанопризмы для длины волны 630 нм ([рис. 4.2](#), вставка (б)). Другие геометрические параметры системы совпадали с теми, которые использовались при расчетах характеристических спектров НПА ([рис. 4.1](#)). Вставка (б) на [рис. 4.2](#) показывает, что максимум рассеяния НПА соответ-

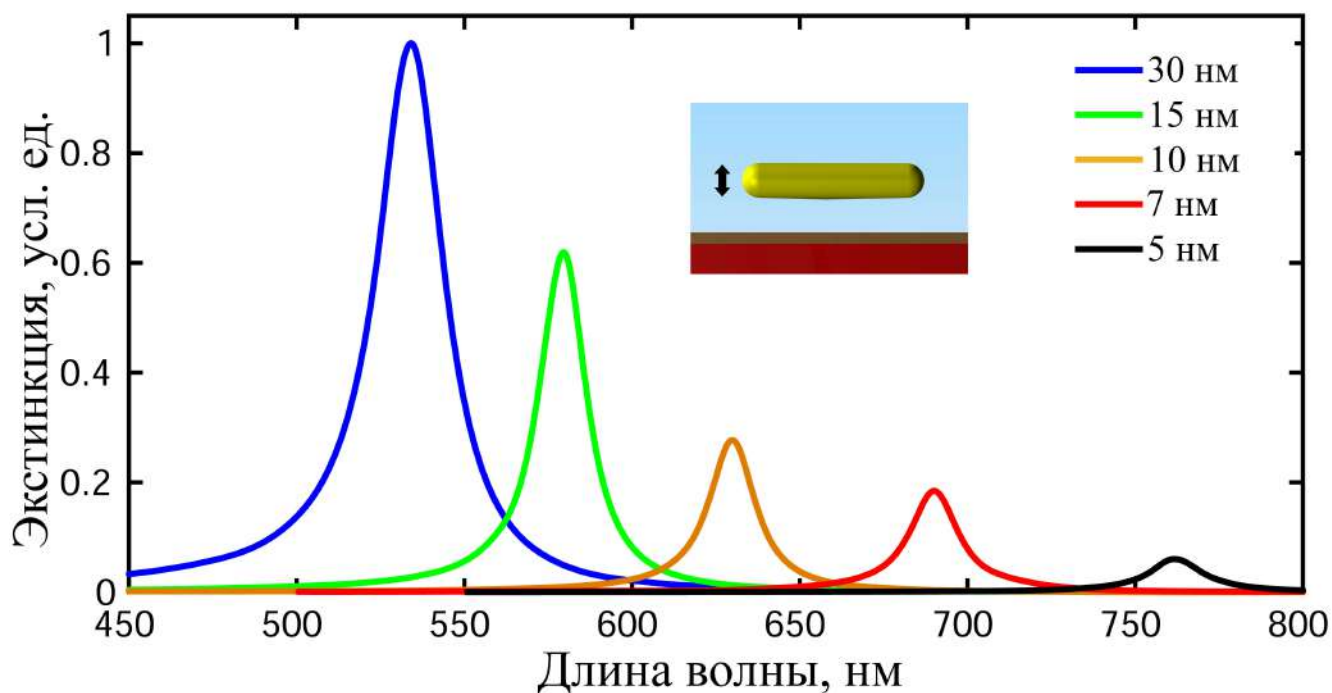


Рис. 4.3. Спектр экстинкция НПА в зависимости от высоты треугольной нанопризмы (слева направо: 30 нм, 15 нм, 10 нм, 7 нм, 5 нм). Латеральный размер нанопризмы составляет 73 нм. Зазор между наночастицей серебра и слоем Al_2O_3 равен 10 нм [109].

ствует латеральному размеру нанопризмы около 73 ± 1 нм. Полная ширина на полувысоте (FWHM) полученной зависимости составляет около 5 нм.

Высота нанопризмы — еще один характерный параметр, влияющий на плазмонный резонанс НПА. В связи с этим были проведены расчеты спектров экстинкции для НПА с различной высотой (5–30 нм) нанопризм серебра. Рис. 4.3 показывает, что спектр экстинкции смещается в синюю область с увеличением высоты нанопризмы. Значение коэффициента экстинкции также увеличивается. Таким образом, для наименьшей высоты нанопризмы (5 нм) максимум спектра экстинкции соответствует длине волны 760 нм, а для наибольшей высоты (30 нм) — 535 нм. Этот результат согласуется с выводами авторов статьи [111], которые продемонстрировали, что плазмонный резонанс сферической наночастицы смещен в синюю область относительно плазмонного резонанса наночастиц других форм. Поэтому увеличение высоты нанопризмы можно рассматривать как приближение ее формы к сфере, приводящее к смещению плазмонного резонанса в синюю область (рис. 4.3).

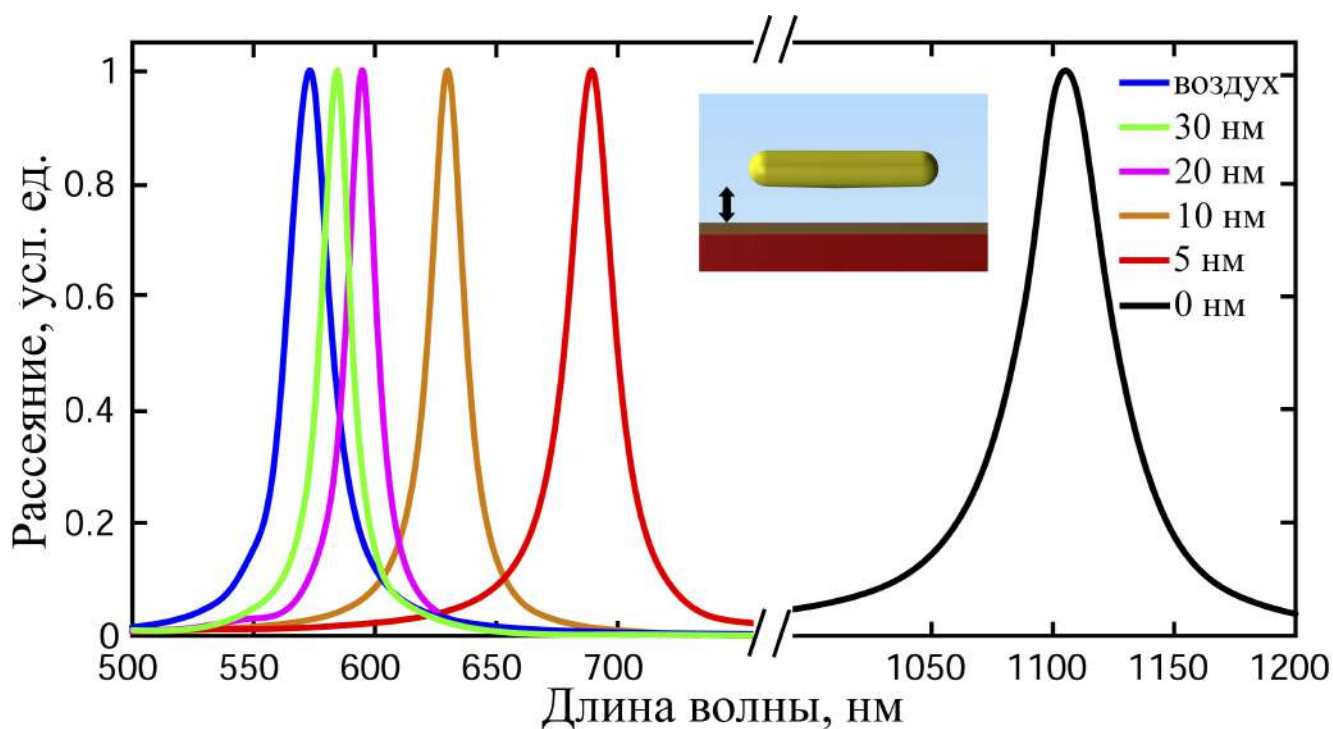


Рис. 4.4. Спектры рассеяния НПА с различными зазорами между поверхностью металлической нанопризмы и слоем Al_2O_3 (слева направо: в воздухе (на бесконечном удалении от поверхности алюминия), для зазоров в 30 нм, 20 нм, 10 нм, 5 нм и 0 нм). Боковой размер нанопризмы составляет 73 нм, ее высота — 10 нм [109].

Спектры рассеяния НПА были рассчитаны также при различных значениях зазора между нанопризмой и слоем Al_2O_3 (рис. 4.4). Спектр рассеяния НПА смещается в красную область при приближении наночастицы к поверхности металла. Таким образом, если зазора нет (наночастица лежит на поверхности Al_2O_3), то максимум спектра рассеяния соответствует длине волны 1100 нм. С другой стороны, если нанопризму поместить на бесконечное расстояние от металлической поверхности (то есть в воздух), то спектр рассеяния достигает максимума при 575 нм. Если металлическая наночастица расположена на большом (большем нескольких длин волн в вакууме) расстоянии от поверхности металла, то анализ сводится к случаю свободной наночастицы, на которую не влияет металлическая поверхность. В этом контексте плазмонные колебания в наночастице можно рассматривать в дипольном приближении (размер наночастицы равен $a \ll \lambda$). Для

наночастицы, приближающейся к поверхности металла, появляется изображение диполя наночастицы противоположной полярности. Дипольное поле изображения взаимодействует с полем наночастицы. Это приводит к красному смещению плазмонного резонанса (с соответствующим уменьшением энергии системы).

4.1.2. Влияние среды на резонанс наночастицы

После синтеза металлические наночастицы диспергируются в полярных растворителях, например в воде [112]. Соответствующие спектры плазмонных резонансов, как правило, приписываются наночастицам в определенном растворе. В ходе лабораторных экспериментов среда металлических наночастиц часто изменяется. Это приводит к изменению длины волны плазмонного резонанса. В связи с этим были рассчитаны спектры рассеяния серебряной нанопризмы в зависимости от ее окружения: в воздухе, в нанопатч антенне, в воде и на стекле (рис. 4.5). В моделировании параметры наночастицы и НПА были приняты такими же, как и при расчетах характеристических спектров НПА (рис. 4.1). Спектры рассеяния наночастицы серебра в водном растворе ($\lambda_{max} = 730$ нм) и на стекле ($\lambda_{max} = 660$ нм) смещены в красную область относительно спектра рассеяния наночастицы на воздухе ($\lambda_{max} = 575$ нм). Эти сдвиги обусловлены увеличением эффективного показателя преломления среды наночастиц. Сферические наночастицы в однородной среде демонстрируют подобное поведение [113]. Условие плазмонного резонанса определяется соотношением $Re(\varepsilon(\omega)) + 2\varepsilon_{env} = 0$, где $\varepsilon(\omega)$ и ε_{env} — диэлектрические проницаемости металла наночастицы и однородной диэлектрической среды соответственно. При этом длина волны плазмонного резонанса равна [113]:

$$\lambda_p = \lambda_{pl} (2\varepsilon_{env} + 1)^{1/2}, \quad (4.1)$$

где λ_{pl} - длина волны объемного плазмона. Из анализа рис. 4.5 можно заключить, что аналогичная пропорциональность существует и для нанопризм.

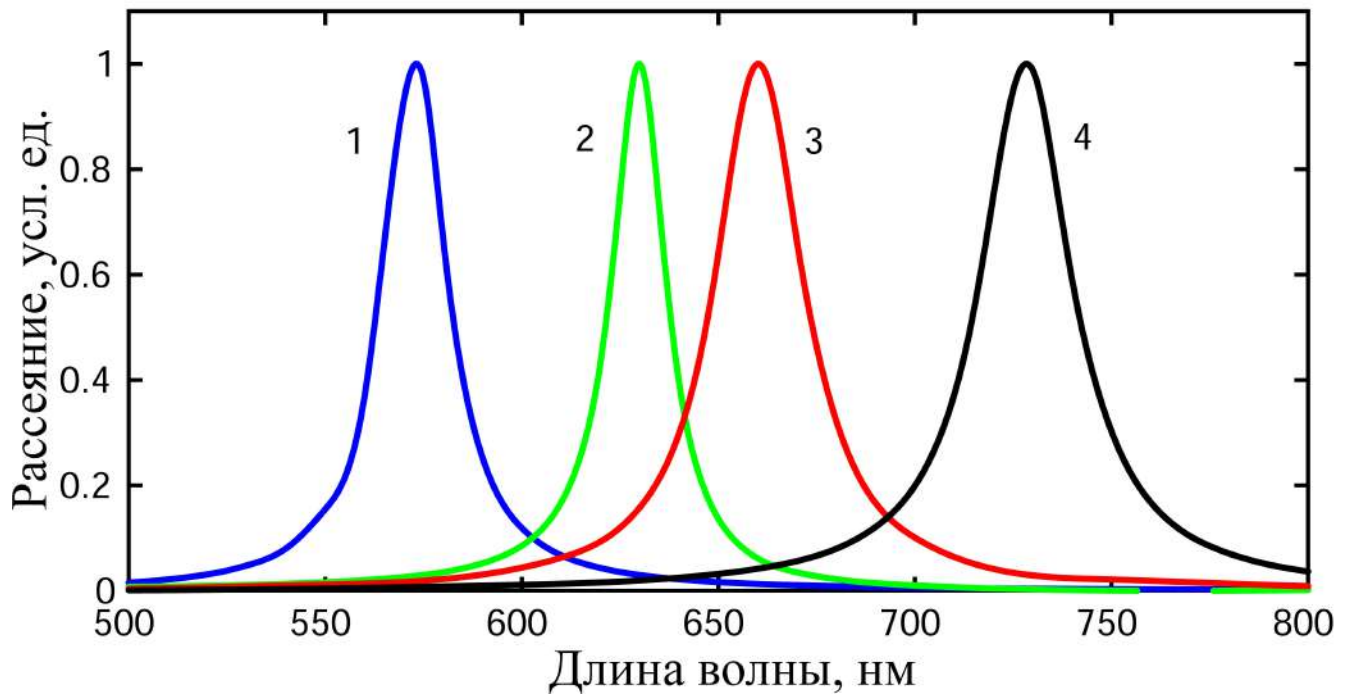


Рис. 4.5. Спектры рассеяние треугольной нанопризмы в воздухе (1, $\lambda_{max} = 575$ нм), НПА (2, $\lambda_{max} = 630$ нм), нанопризмы на стекле (3, $\lambda_{max} = 660$ нм) и нанопризмы в воде (4, $\lambda_{max} = 730$ нм) (слева направо) [109].

Для заданных геометрических параметров НПА положение пика резонанса нанопризмы (рис. 4.5, кривая 2) существенно отличается от резонанса нанопризмы в воздухе, на стекле или в воде (рис. 4.5). Однако варьирование величины зазора НПА позволяет компенсировать изменение показателя преломления среды нанопризмы с сохранением ее желаемых плазмонных характеристик. В нашем случае положения резонансных пиков рассеяния нанопризмы в воде и НПА совпадают при зазоре НПА порядка 3 – 4 нм. Для совпадения резонанса НПА с резонансом нанопризмы на стекле величина зазора должна быть подобрана чуть менее 10 нм. Таким образом подбором геометрических размеров НПА возможно создание НПА с той же длиной волны плазмонного резонанса, что и для наночастиц в растворе или на стекле.

4.1.3. Экспериментальное исследование нанопатч антенны с треугольной нанопризмой

В данной части экспериментально исследовались нанопатч антенны с треугольными серебряными нанопризмами и коллоидными квантовыми точками. Результаты опубликованы в статье [104]. Структура НПА показана на рис. 4.6а. Квантовые точки диаметром около 9 нм помещены в резонатор, образованный алюминиевой поверхностью толщиной 100 нм, покрытой изолирующим слоем оксида алюминия (Al_2O_3) толщиной 3 нм и серебряными треугольными нанопризмами. Треугольные плазмонные нанопризмы серебра (рис. 4.6б) являются монокристаллическими, что подтверждено экспериментальными данными по дифракции электронов на отдельных наночастицах. Монокристалличность обусловлена замедленной диффузией атомов серебра к центрам зародышеобразования, их латеральной диффузией по поверхности растущей грани и присоединением в энергетически выгодных позициях. Монокристалличность нанопризм важна для повышения добротности плазмонного резонатора.

В качестве излучателей в исследуемых структурах использовались трехслойные коллоидные квантовые точки CdSe/CdS/ZnS, которые были исследованы в предыдущей главе (раздел 3.1.2). Роль лигандов-стабилизаторов, обеспечивающих диспергируемость квантовых точек в растворе, играли молекулы олеиламина.

На рис. 4.7 представлены спектры поглощения коллоидных КТ в толуоле (рис. 4.7, кривая 1) и экстинкции серебряных нанопризм в воде (рис. 4.7, кривая 3). Оптические свойства металлических наночастиц (положение плазмонного пика в спектре экстинкции) определяются их формой и размерами [113, 114]. Плазмонный пик в спектре экстинкции серебряных нанопризм в воде достаточно широкий (кривая 3), что вызвано следующими факторами: 1) наличием потерь энергии колебаний в металле, описываемых мнимой

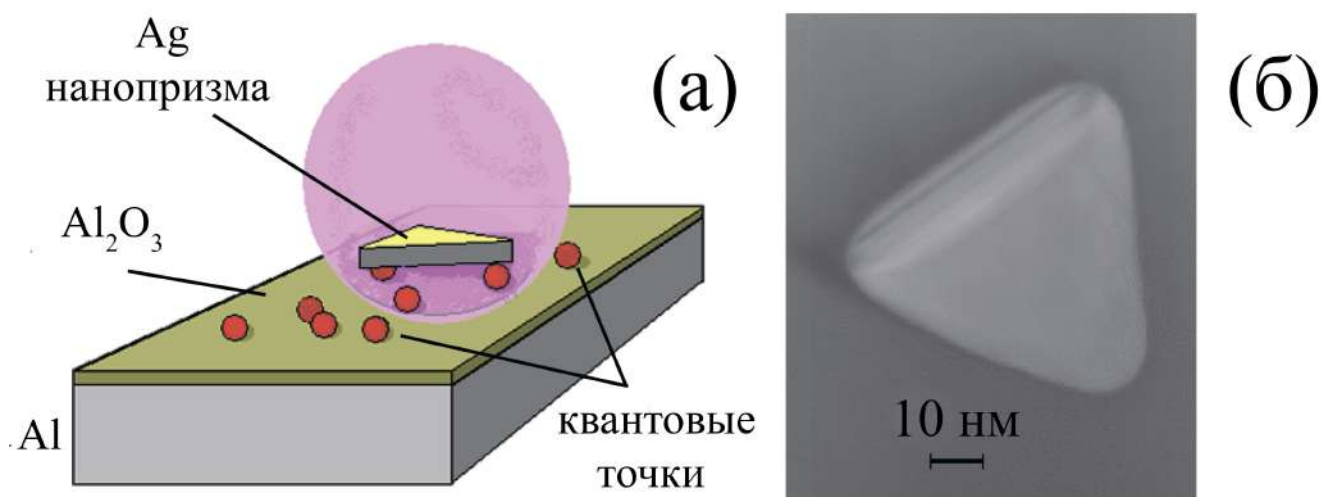


Рис. 4.6. (а) Трехмерная модель нанопатч антенны. Нижний слой алюминия покрыт слоем оксида алюминия, на котором располагается слой квантовых точек. Выше слоя квантовых точек располагаются отдельные серебряные нанопризмы треугольной формы. Розовым отмечено излучение квантовых точек под металлическими наночастицами. (б) Изображение серебряной треугольной нанопризмы в просвечивающем электронном микроскопе [104].

частью диэлектрической проницаемости; 2) снижением добротности плазмонного резонанса при смещении в длинноволновую область спектра; 3) дисперсией размеров и формы серебряных наночастиц; 4) существенным влиянием остроты углов треугольных нанопризм на спектр экстинкции за счёт различной локализации электромагнитного поля вблизи вершин призм. При скруглении углов треугольника максимум плазмонной полосы смещается в коротковолновую область спектра. Величина смещения может составлять вплоть до 70 нм [115].

На рис. 4.7 (кривая 2) представлен спектр фотолюминесценции коллоидных КТ. Для эффективного экситон-плазмонного взаимодействия излучателя с резонатором необходимо, чтобы спектр излучения трехслойных коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS (максимум 630 нм и ширина на полувысоте $\text{FWHM} = 30$ нм) соответствовал плазмонному резонансу в серебряных треугольных наночастицах (рис. 4.7 соответствие максимумов кривой 2 и 3). В трехслойных квантовых точках волновые функции электрона и дырки локализованы в ядре, что увеличивало вероятность их рекомбинации

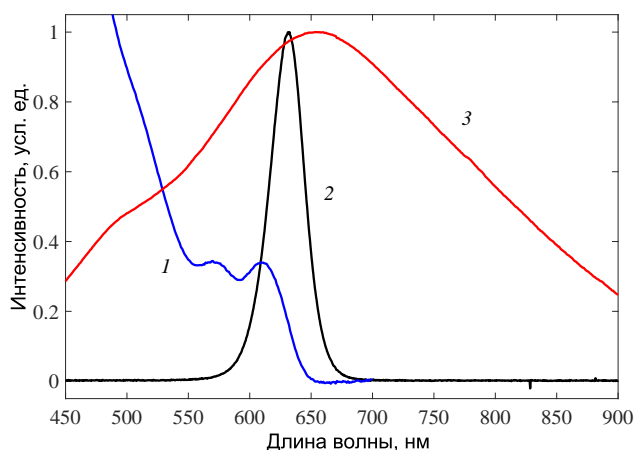


Рис. 4.7. Спектры поглощения КТ (кривая 1), фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек (кривая 2) и экстинкции треугольных серебряных нанопризм (кривая 3) [104].

в центральной области и уменьшало вероятность нерadiационных распадов поверхностных состояний. Все это позволило уменьшить эффект тушения люминесценции КТ.

Были проведены измерения оптических характеристик излучения полупроводниковых квантовых точек, как в нанопатч антенне, так и на поверхности стекла и алюминия. Результаты измерения кинетических кривых затухания люминесценции КТ в различном окружении представлены на рис. 4.8. Средние времена жизни люминесценции КТ на стеклянной подложке составили 7.5 ± 0.6 нс (рис. 4.8, КТ на стекле). Для образцов с КТ на алюминии средние времена люминесценции составили 1.1 ± 0.1 нс (рис. 4.8, КТ на Al). Уменьшение времени жизни возбужденного состояния КТ на алюминии можно объяснить тушением возбуждения вблизи металла.

Скорость спонтанного излучения квантовой точки в резонаторе наносборки значительно увеличивается. На рис. 4.8 представлена экспериментально измеренная кинетическая кривая затухания люминесценции квантовой точки в нанопатч антенне, пунктиром показана аппроксимация кинетической кривой двумя экспонентами (с коротким временем затухания $t_1=12$ пс и длинным $t_2=0.5$ нс) с учетом свертки с экспериментально измеренной ап-

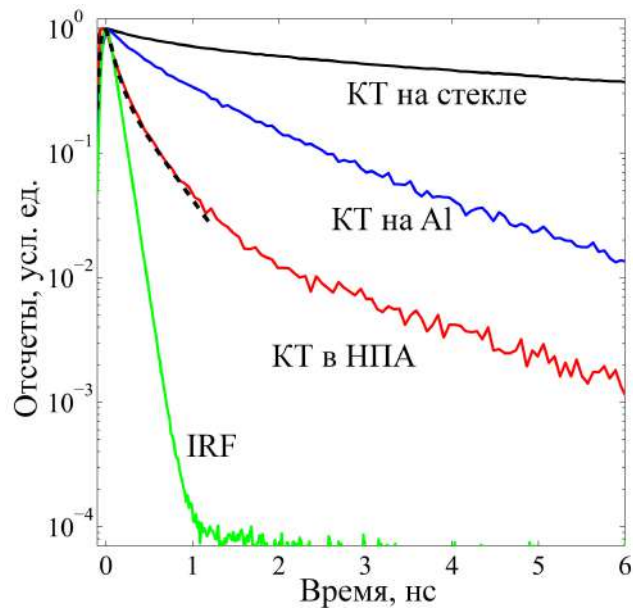


Рис. 4.8. Кинетика люминесценции квантовых точек на стекле (КТ на стекле), на алюминии (КТ на Al) и в резонаторе (КТ в НПА). Пунктиром обозначена свертка двухэкспоненциального приближения и аппаратной функции (IRF) [104].

паратной функцией. Использовалась модель аппроксимации согласно формуле 3.2.

Коэффициент Парселла, рассчитанный по укорочению времени жизни возбужденного состояния для КТ в нанопатч антенне, составил величину около 600 (сравнение с квантовыми точками, расположенными на стекле). Полученное экспериментально значение коэффициента Парселла для квантовых точек в резонаторе находится в хорошем соответствии с результатами расчета данного коэффициента для излучающего диполя в нанопатч антенне, представленными в работе [10].

4.1.4. Расчет и анализ нанопатч антенны с треугольной нанопризмой

В данной части, опубликованной в [116], на основе метода конечных элементов было проведено моделирование распределения электромагнитных полей в нанопатч антенне с треугольной серебряной нанопризмой и сделано сравнение с экспериментальным результатом. Особое внимание было направлено на вычисление потоков энергии через поверхность квантовой точ-

ки в различном окружении, вычислению мощностей диссипации в серебряной наночастице и слое алюминия. Изображение модели НПА показано на рис. 4.6а. Излучение квантовой точки моделировалось излучением точечного классического электрического диполя, помещенного в ее центре, с варьируемым модулем и направлением дипольного момента. Частота электромагнитного излучения равнялась $4.8 \cdot 10^{13}$ Гц, что соответствует длине волны в вакууме 630 нм. Серебряная нанопризма размещалась на расстоянии 10 нм над поверхностью оксида алюминия. Остальные параметры НПА взяты такими же, как на рис. 4.1.

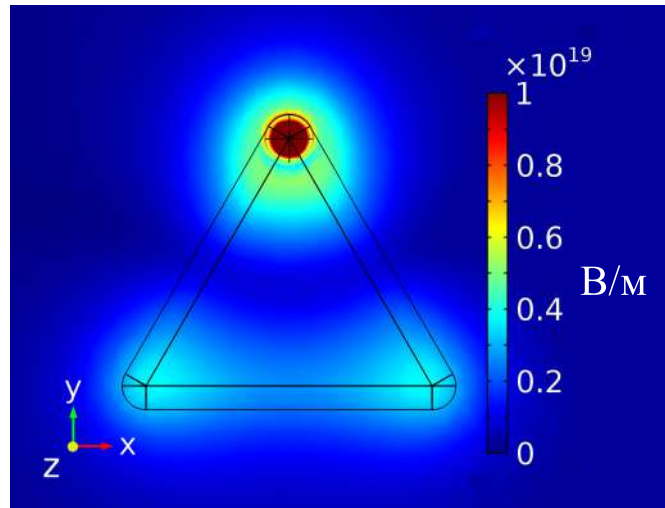


Рис. 4.9. Модель плазмонной нанопатч антенны с распределением амплитуды электрического поля в плоскости, проходящей через центр квантовой точки параллельно поверхности алюминия. Цветовая шкала отображает амплитуду напряженности электрического поля (красный цвет соответствует максимальному значению амплитуды) [116].

На рис. 4.9 показано распределение амплитуды электрического поля, созданного точечным электрическим диполем в зазоре НПА, в нанопатч антенне в плоскости, параллельной слою алюминия и проходящей через центр квантовой точки. Положение квантовой точки было зафиксировано вблизи угла нанопризмы. Дипольный момент квантовой точки направлен вдоль оси z . Из вычислений (рис. 4.9) видно, что максимальные напряженности электрического поля наблюдаются вблизи углов нанопризмы.

Для нахождения фактора Парселла F_p были вычислены интегральные

потоки электромагнитной энергии P_{tot} через поверхность квантовой точки для четырех различных конфигураций: квантовая точка в свободном пространстве (в воздухе), на двухслойной поверхности алюминий - оксид алюминия, в центре плазмонной нанопатч антенны и вблизи ее вершины. Квантовый излучатель моделировался точечным диполем, ориентированным вдоль оси z . Значения интегральных потоков, факторов Парселла, а также мощностей диссипации энергии и радиационных эффективностей приведены в Таблице 4.1.

	КТ в воздухе	КТ на Al	КТ (центр НПА)	КТ (угол НПА)
P_{tot} , усл.ед.	1.05	34	63	$1.74 \cdot 10^4$
P_{loss} , усл.ед.	0	31.9	56.6	$1.6 \cdot 10^4$
F_p	1	32	60	$1.66 \cdot 10^4$
F_p^{rad}	1	2	6.1	$1.34 \cdot 10^3$
ε_{rad}	1	0.06	0.1	0.08

Таблица 4.1. Интегральные потоки P_{tot} энергии через поверхность квантовой точки на стекле, на поверхности алюминий – оксид алюминия, в плазмонной НПА в центре и у вершины треугольной нанопризмы. Фактор Парселла F_p и радиационная часть фактора Парселла F_p^{rad} для различных конфигураций, потери энергии P_{loss} в нанопатче и радиационная эффективность ε_{rad} излучения. Дипольный момент квантовой точки направлен вдоль вертикальной оси (оси z).

Расчет фактора Парселла проведен согласно формуле $F_p = P_{tot}/P_0$, где в качестве мощности P_0 бралась полная мощность излучаемая квантовой точкой в свободном пространстве. Здесь $P_{tot} = P_{loss} + P_{rad}$ складывается из мощности, диссипирующей в нанопатче, и радиационной мощности. Радиационная часть фактора Парселла и радиационная эффективность определены по формулам:

$$F_p^{rad} = \frac{P_{rad}}{P_0}, \varepsilon_{rad} = \frac{P_{rad}}{P_{tot}}. \quad (4.2)$$

Величина фактора Парселла для конфигураций на алюминии, в центре и вершине НПА составила 32, 60 и $1.66 \cdot 10^4$, соответственно (табл. 4.1). Было получено, что наибольшее увеличение скорости фотолюминесценции наблюдается вблизи углов треугольных нанопризм. При этом величина радиационной части фактора Парселла достигает значения $1.34 \cdot 10^3$ вблизи углов нанопризмы. Радиационная эффективность в сравнении с КТ на алюминии возрастает, но незначительно (с 6% до 8-10%).

В экспериментальной части (раздел 4.1.3) значения измеренного фактора Парселла для квантовых излучателей, расположенных на алюминии и в плазмонной нанопатч антенне треугольной формы, составили 7 и 625, соответственно, что несколько ниже расчетных значений. При этом положения квантовых точек и ориентации их диполей имели случайный характер. При проведении расчетов эти параметры были выбраны фиксированным образом. Также стоит учесть, что положение резонанса НПА может не идеально совпадать с длиной волны излучения КТ (630 нм), в частности, в виду распределения металлических нанопризм по размерам.

В целом проделанные вычисления фактора Парселла для квантовой точки, расположенной на поверхности алюминия, а также квантовой точки в нанопатч антенне, достаточно хорошо описывают полученные экспериментальные результаты.

4.2. Кубическая наночастица на алюминиевом зеркале: ускорение спонтанного излучения квантовых точек

В настоящей части работы были исследованы НПА другой геометрии, а именно с серебряной наночастицей кубической формы. Продемонстрирована альтернативная методика наблюдения наночастиц на зеркале в конфокальном микроскопе при освещении перестраиваемым лазерным источником света, не требующая использования дополнительной системы темного поля.

Приведено подробное сравнение экспериментальных факторов Парселла и радиационных эффективностей с рассчитанными при помощи компьютерного моделирования с учетом неидеальности эмиттера (внутренняя радиационная эффективность менее 100 %). В качестве плоского металлического слоя был взят, как и в разделе 4.1, алюминий, самостоятельно покрывающийся слоем диэлектрика-оксида на воздухе, позволяющий легко получить необходимый для НПА спейсер для подавления металлического тушения эмиттеров в НПА. В отличие от НПА треугольной формы 4.1, где использовались квантовые точки типа CdSe/CdS/ZnS, в данной части с целью уменьшения эффективного зазора НПА были применены двухслойные КТ CdSe/CdS меньшего диаметра. Результаты опубликованы в статье [117].

4.2.1. Зависимость резонанса кубической наночастицы от радиуса скругления краев

На рис. 4.10(а, с) изображена исследуемая нанопатч антенна. Она состоит из слоя алюминия толщиной 100 нм, напыленного на покровное стекло, слоя оксида алюминия (3 нм), пленки коллоидных квантовых точек (КТ) CdSe/CdS (7 нм) и серебряной наночастицы кубической формы со стороной около 80 нм, покрытой слоем поливинилпироллидона (PVP), толщина которого полагалась равной 3 нм. На атмосфере алюминий покрывается слоем оксида алюминия толщиной около 3 нм [118]. В качестве излучателей для НПА использовались коллоидные квантовые точки халькогенидов кадмия CdSe/CdS, синтезированные по методикам, описанным в статье [119]. Характерный средний диаметр КТ вместе с лигандами равен 7 нм [120].

На рис. 4.10(b) продемонстрировано, что спектр люминесценции раствора квантовых точек пересекается со спектром экстинкции серебряных нанокубиков в этаноле. Спектр люминесценции КТ с шириной на полувысоте 30 нм имеет максимум на длине волны люминесценции 603 нм. При

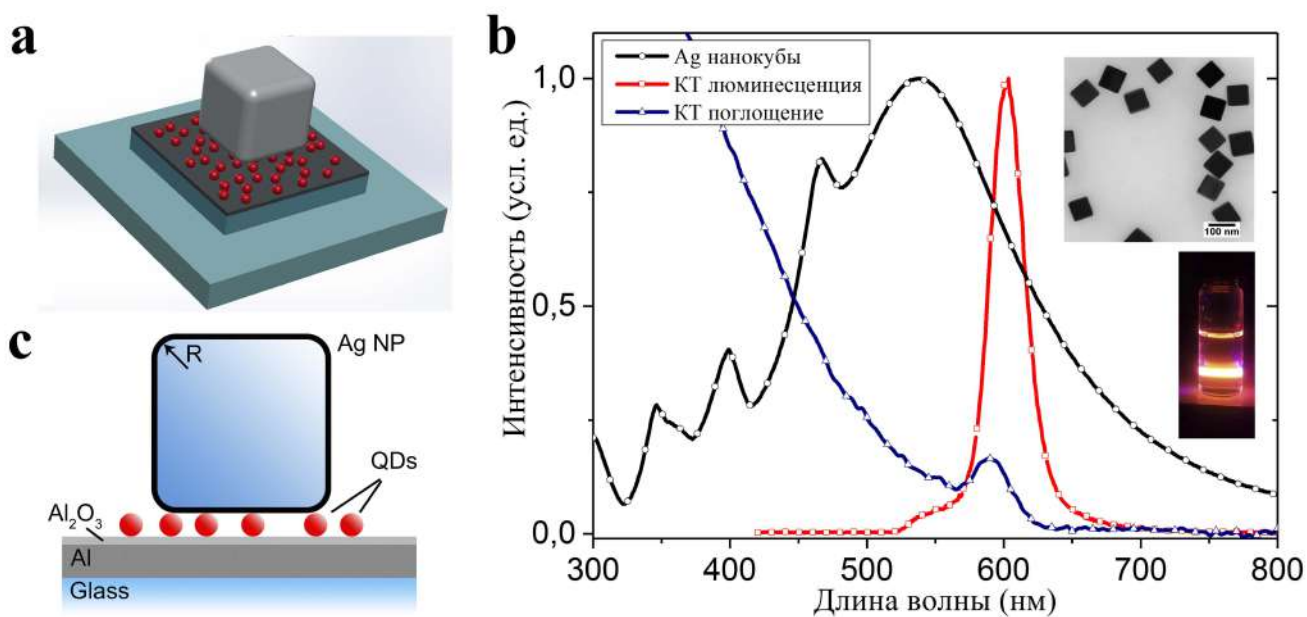


Рис. 4.10. (a) 3D Модель нанопатч антенны с серебряной наночастицей кубической формы. (b) Спектры экстинкции нанокубиков в этаноле, спектр поглощения и фотолюминесценции раствора квантовых точек в гексане; на вставке — ПЭМ изображение нанокубиков, фото люминесценции раствора квантовых точек. (c) 2D схема НПА. R — радиус скругления краев нанокубика [117].

этом спектр поглощения КТ, имеющий стоксов сдвиг на 10 нм относительно спектра люминесценции, также в широкой области пересекается со спектром нанокубиков (рис. 4.10(b)). Широкий спектр поглощения КТ позволяет их возбудить как в ультрафиолетовом диапазоне, так и в видимом. Максимум спектра плазмонных нанокубиков в растворе находится на длине волны 537 нм. Для эффективной работы нанопатч антенны необходимо согласование спектра излучения эмиттера с плазмонным резонансом нанопатч антенны. При этом важно учесть, что при создании нанопатч антенны с квантовыми точками и плазмонными наночастицами, как было показано в статье [109], при смене диэлектрической проницаемости окружения плазмонной наночастицы максимум основного дипольного резонанса структуры может претерпевать существенный сдвиг в сравнении с резонансом металлической наночастицы в исходном растворе. Плазмонный резонанс НПА определяется несколькими параметрами: формой металлической наночастицы, расстоянием

до плоской поверхности металла и показателем преломления материала в зазоре. В частности, значительное влияние на плазмонный резонанс оказывает радиус кривизны краев металлических наночастиц [121]. Радиус скругления углов подбирался при помощи компьютерного моделирования с целью совпадения расчетного спектра наночастицы с экспериментальным (рис. 4.11).

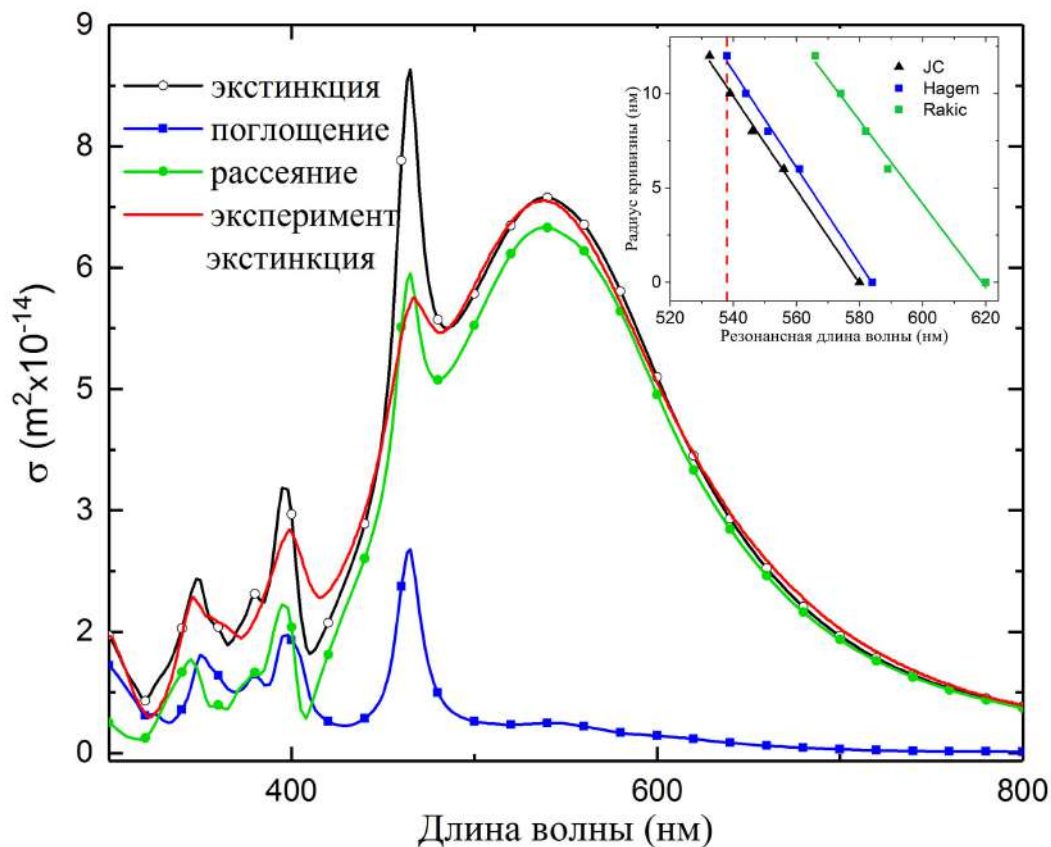


Рис. 4.11. Расчетные спектры сечений экстинкции, поглощения и рассеяния, а также экспериментальный спектр экстинкции нанокубика в этаноле. Параметры модели: сторона 80 нм, радиус скругления краев 10 нм, диэлектрическая функция Ag по Джонсону и Кристи. На вставке: зависимость длины волны основного дипольного резонанса нанокубика в этаноле от радиуса скругления краев при различных диэлектрических параметрах серебра (по Johnson and Christy (JC) [99], Hagemann (Hagem) [122] и Rakic [123]); пунктирной линией показана экспериментальная длина волны [117].

Расчетная модель (размер наночастицы 80 нм, показатель преломления Ag по Джонсону и Кристи [99], радиус скругления 10 нм) хорошо описывает экспериментальные данные. Если брать показатели преломления Ag из

других источников (например, [122, 123]), то при том же радиусе скругления краев наблюдается сдвиг резонансов в теоретической модели в красную область и для согласования с экспериментом требуется большее значение радиуса скругления, что не соотносится с данными ПЭМ изображения наночастиц. Данное отличие обусловлено в первую очередь тем, что комплексная часть диэлектрической проницаемости по Джонсону и Кристи имеет меньшее значение в сравнении с [122, 123]. На вставке рис. 4.11 показана зависимость длины волны основного дипольного резонанса нанокубика в этаноле от радиуса скругления краев при использовании диэлектрических функций серебра из разных источников. Оптимальный радиус скругления, при котором происходит сопоставление расчетного и экспериментального спектров, составил 10 нм. Хорошее соответствие симулированного спектра одного нанокубика и экспериментально полученного для ансамбля нанокубиков говорит о монодисперсности распределения наночастиц по размерам, что также подтверждается данными электронной микроскопии. Из рис. 4.11 видно, что спектр рассеяния превалирует над поглощением, что характерно для серебряных наночастиц с эффективным радиусом более 30 нм [124]. Это говорит о значительной перекачке энергии плазмонных колебаний в энергию электромагнитного поля, что и требуется для эффективной работы плазмонных наномантенн.

4.2.2. Обнаружение кубической наночастицы на стекле и алюминии

Была исследована возможность обнаружения серебряных наночастиц на подложке из очищенного стекла и на подложке с напыленным слоем алюминия в системе конфокального микроскопа с объективом светлого поля.

На первом этапе проводилось сравнение изображений отдельных серебряных нанокубиков, расположенных на стеклянной подложке, полученных при помощи темнопольного микроскопа (рис. 4.12(a)) и конфокального мик-

роскопа с перестраиваемым лазером, настроенным на длину волны 530 нм, с использованием слегка расфокусированного пучка (рис. 4.12(b)). Размер изображений наночастиц на рисунках определяется дифракционным пределом. Расфокусированное лазерное излучение позволяло уменьшить фоновую засветку, обусловленную отраженным лазерным излучением. За счет этого достигалось увеличение контраста наблюдаемой в конфокальном микроскопе картины, достаточного для наблюдения одиночных наночастиц. На полученных изображениях зеленый цвет нанокубиков в темном поле (рис. 4.12(a)) соответствует спектральному диапазону максимума их рассеяния на стекле на длинах волн около 500 нм. Две красные точки являются результатом рассеяния на агломерированных структурах, например димерах нанокубиков. Поэтому в конфокальном микроскопе на длине волны 530 нм (рис. 4.12(b)) данные точки имеют меньший контраст в сравнении с остальными точками. В подтверждение того, что точки являются скорее всего димерами, дополнительно было произведено наблюдение данной области при взаимно-перпендикулярных поляризациях падающего лазерного излучения и регистрируемого (рис. 4.13а). На рис. 4.13а более яркие точки соответствуют объектам, имеющим геометрию с выделенным направлением, т.е. по-видимому, являются димерными структурами наночастиц.

На рис. 4.12(e) схематически показан ход лучей лазерного излучения (зеленые лучи — падающие, синие — отраженные от поверхности образца) и рассеянного от плазмонной наночастицы (красные лучи). Данная схема использовалась для получения изображения, показанного на рис. 4.12(b). Лучи лазерного излучения падают на объектив слегка сходящимся пучком и фокусируются перед поверхностью образца (перед задней фокальной плоскостью объектива). Отраженные от поверхности лучи лазерной подсветки после прохождения через объектив частично задерживаются пинхолом. Лучи же, рассеянные от наночастицы, будут проходить через пинхол.

Выше мы обсудили схему освещения с использованием расфокусиро-

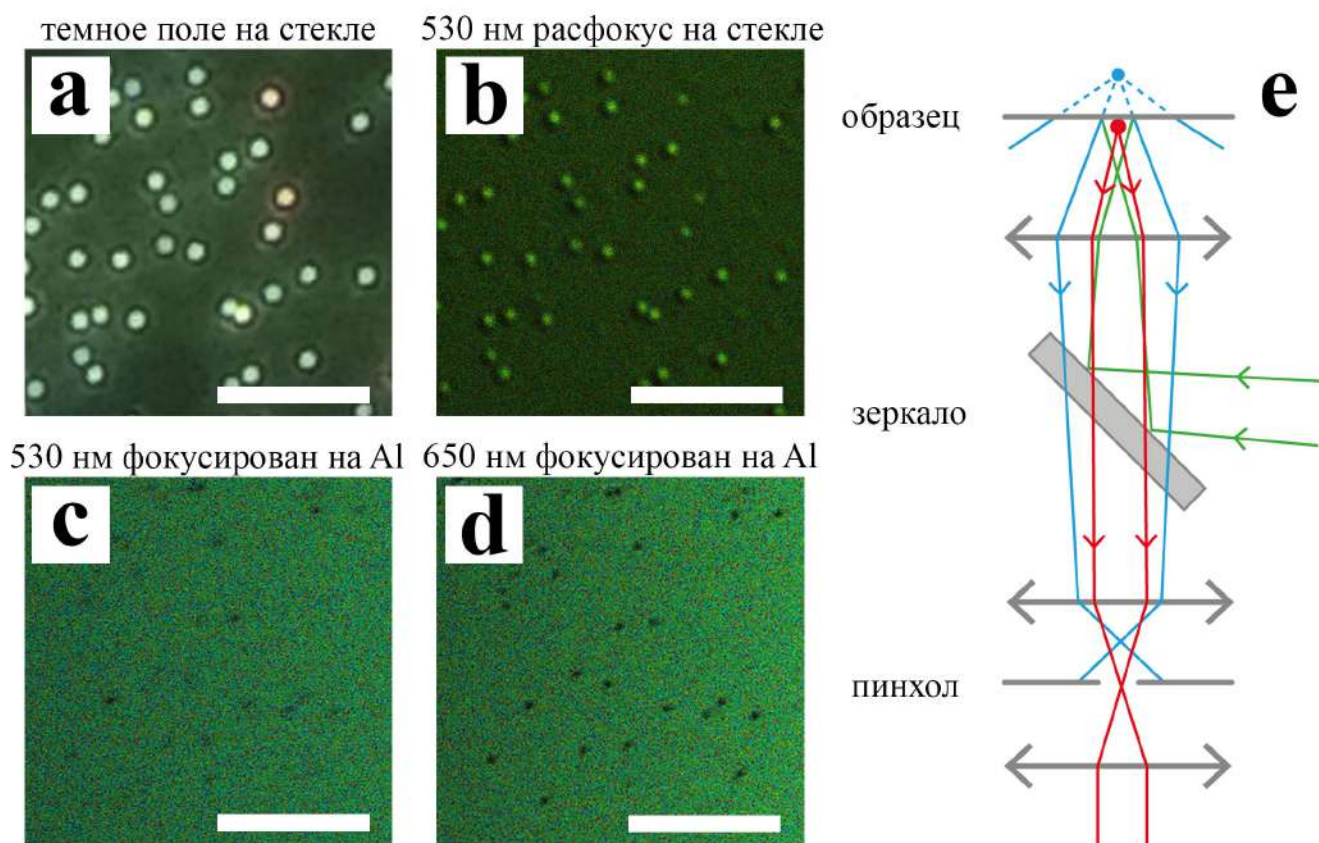


Рис. 4.12. (a, b) Изображение одинаковой области нанокубиков на стекле в оптическом микроскопе с системой темнопольного конденсора (a) и в конфокальном микроскопе при освещении слегка расфокусированным лазерным излучением на длине волны 530 нм (b). (c, d) Изображение одной области нанокубиков на Al пленке, когда освещают сфокусированным 530 нм (c) и 650 нм (d) лазерным излучением. Масштаб линейки в (a, b, c, d) равен 10 мкм. (e) Схематическое изображение части конфокальной системы с подсветкой образца расфокусированным лазерным пучком [117].

ванной лазерной подсветки. В отличие от нее, в стандартной схеме конфокального микроскопа лазерное излучение падает на объектив параллельным пучком и собирается в плоскости образца. После отражения от поверхности излучение собирается этим же объективом и пропускается через систему, содержащую пинхол. При этом если на поверхности образца лежит плазмонная наночастица, то за счет поглощения и рассеяния на ней интенсивность излучения, проходящего через пинхол в конечном счете будет уменьшена. Поэтому наночастица будет выглядеть в виде темного дифракционного пятна. Такая схема применялась для наблюдения наночастицы на зеркале и

нанопатч антенн в эксперименте, который будет описан в следующей секции.

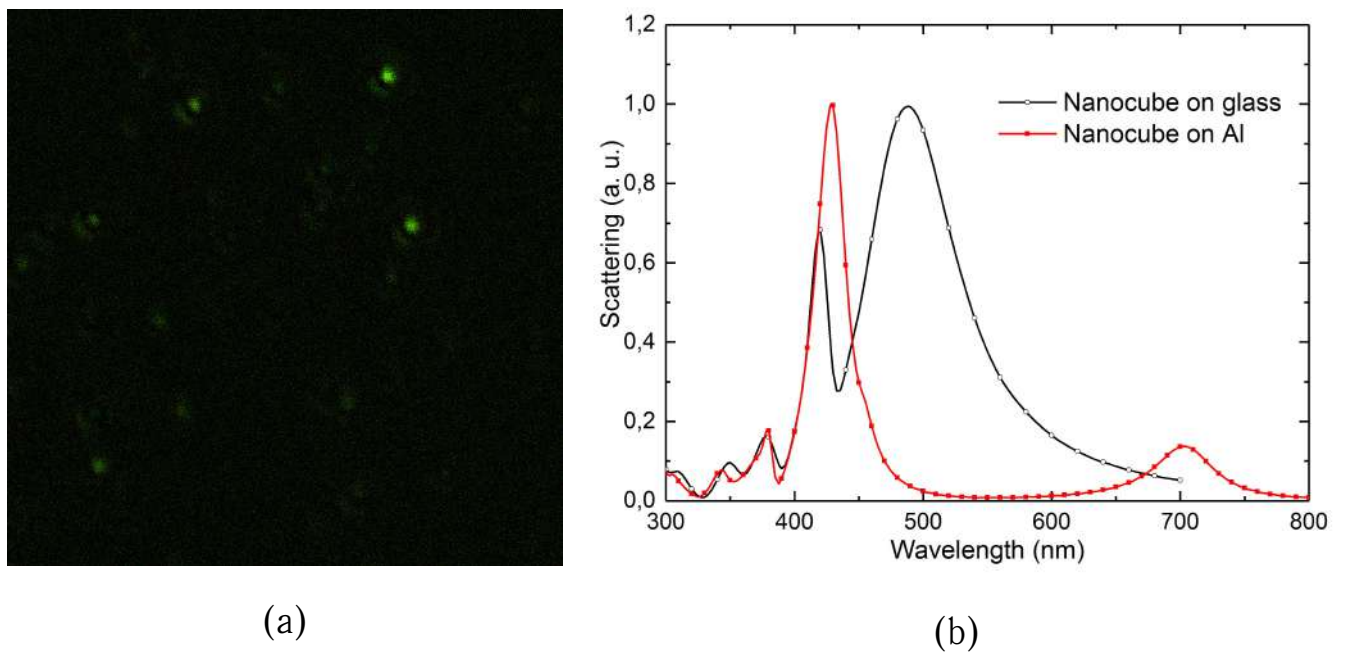


Рис. 4.13. (a) Изображение нанокубиков в конфокальном микроскопе на стекле при освещении расфокусированным лазерным пучком на 530 нм. Поляризация падающего излучения и регистрируемого рассеянного скрещены перпендикулярно друг другу при помощи системы поляризаторов. (b) Симулированные спектры рассеяния нанокубика на стекле и на поверхности алюминия.

На рис. 4.12(с, d) изображены нанокубики на поверхности алюминия при освещении сфокусированным пучком перестраиваемого лазера на длинах волн 530 нм и 650 нм. На длине волны 650 нм наблюдается лучший контраст, чем на 530 нм, что говорит о сдвиге резонанса наночастицы на металле по сравнению с резонансом наночастицы на стекле в красную область. В то же время расчетное положение пика резонанса нанокубика на поверхности алюминия лежит в области 700 нм (рис. 4.13b). Таким образом, с помощью конфокальной микроскопии возможно обнаружение плазмонной наночастицы на стекле или зеркале (без объектива темного поля) и оценки длины волны плазмонного резонанса с помощью перестройки длины волны лазерного излучения. Также было показано, что нанокубики на поверхности образца практически не агломерируют. Основная их часть распределена на поверхности в виде одиночных наночастиц, изредка образуя более сложные

структуры (димеры и т.д.).

4.2.3. Экспериментальное исследование нанопатч антенны с нанокубиком

Были проведены исследования скорости люминесценции для следующих структур: квантовые точки CdSe/CdS на стекле, КТ на алюминии и КТ в НПА. На рис. 4.14(a) приведены кинетические кривые для данных структур при регистрации в полосе люминесценции КТ на 610 нм (на вставке показана схема возбуждения). Среднее время затухания люминесценции квантовых точек на стекле τ_{glass} составило величину 12 нс, что почти в 2 раза меньше аналогичного времени для раствора квантовых точек ($\tau_{sol} = 20$ нс, рис. 4.15). Среднее время затухания люминесценции квантовых точек на алюминии равняется $\tau_{Al} = 2,5$ нс. Среднее время затухания люминесценции определялось как интеграл под нормированной кинетической кривой:

$$\tau_{av} = \int_0^{\infty} I(t) dt, \quad (4.3)$$

где $I(t)$ — нормированная интенсивность сигнала.

Для определения времени затухания люминесценции КТ в НПА были получены карты фотолюминесценции на двух длинах волн возбуждения 375 нм и 570 нм. (рис. 4.14(b, c)). Здесь длина волны 375 нм взята как далекая, а 570 нм как близкая к ожидаемому плазмонному резонансу НПА. Использование двух разнесенных длин волн позволяет лучше идентифицировать НПА, так как эффективность возбуждения КТ в НПА зависит от длины волны. При возбуждении на 375 нм из FLIM (fluorescence lifetime image) карт фотолюминесценции (рис. 4.14(b)) видно, что присутствуют яркие точки, имеющие более короткую кинетику (синий оттенок, обведены в круг), и более длинную кинетику (зеленый оттенок). Точки с более короткой кинетикой рассматривались в качестве кандидатов на НПА. При возбуждении на

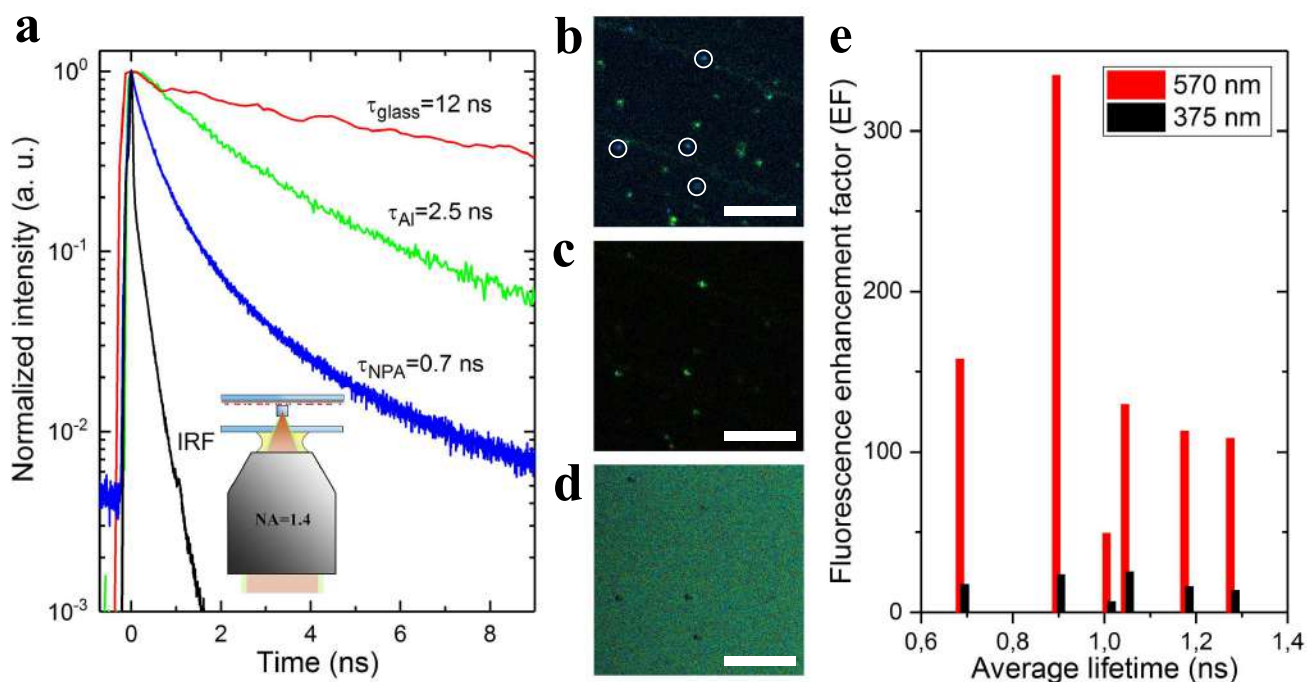


Рис. 4.14. (a) Кинетические кривые затухания люминесценции для квантовых точек CdSe/CdS на стекле, алюминии и в НПА. Аппаратная функция экспериментальной установки (IRF) при возбуждении импульсным лазером на длине волны 570 нм. На вставке: схема возбуждения НПА при использовании объектива с масляной иммерсией. (b) FLIM для образца НПА при возбуждении на 375 нм и (c) на 570 нм, (d) рассеяние НПА на длине волны 570 нм. На рис. (b) положения точек, имеющие более короткую кинетику, обведены в окружности. Изображение (b, c, d) соответствуют одной пространственной области. Масштаб линейки равен 10 мкм. (e) Факторы усиления люминесценции для шести НПА при возбуждении на длинах волн 375 нм (черный) и 570 нм (красный) и соответствующие их средние времена люминесценции, измеренные при возбуждении на 570 нм [117].

длине волны 570 нм (рис. 4.14(c)) точки с более короткой кинетикой становятся еще более яркими в сравнении с фоном. Был сделан вывод, что именно эти области и являются нанопатч антеннами. Данный вывод был подтвержден по рассеянию лазерного излучения на длине волны 570 нм, которое должно иметь место только в области расположения плазмонных наночастиц (рис. 4.14(d)), в то время как зеленые точки на рис. 4.14(b), по-видимому, являются результатом скопления квантовых точек на дефектах пленки алюминия в процессе их нанесения методом спинкоутинга.

Обнаружено, что времена затухания люминесценции варьируются от

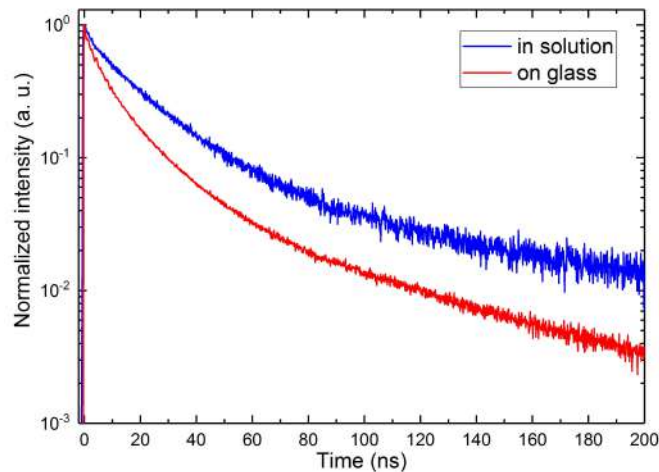


Рис. 4.15. (а) Экспериментальные кривые затухания люминесценции квантовых точек в растворе гексана и на поверхности стекла.

одной НПА к другой, а кинетика затухания люминесценции имеет неэкспоненциальный характер, который связан с различным положением квантовых точек и ориентацией их диполей в зазоре НПА. Поэтому в качестве характерного времени затухания люминесценции было взято среднее время (формула (4.3)).

Были получены кинетические кривые люминесценции и вычислены средние времена затухания люминесценции для шести НПА. На рис. 4.14(а) приведена кинетика люминесценции для НПА с наиболее коротким полученным средним временем (0.7 нс), а также аппаратная функция прибора при возбуждении перестраиваемым лазером на 570 нм с шириной на полувысоте $FWHM_{IRF} = 60$ ps. При этом минимальное время, найденное из наклона γ_{NPA}^1 кинетической кривой данной НПА при $t \rightarrow 0$, составляет $\tau_{NPA}^1 = 1/\gamma_{NPA}^1 = 0.2$ нс. Данное время характеризует КТ в НПА с наибольшим ускорением времени люминесценции.

На рис. 4.14(е) приведена гистограмма времен люминесценции и факторов усиления интенсивности люминесценции (EF , enhancement factor) для исследованных НПА при возбуждении на длинах волн 375 нм и 570 нм, которые рассчитывались относительно люминесценции КТ на стекле по мо-

дифицированной из статьи [8] формуле:

$$EF = \frac{I_{NPA}}{I_{Al}} \cdot \frac{A_{spot}}{A_{NPA}} \cdot \frac{\tau_{Al}}{\tau_{glass}} \cdot \left| \frac{E_{Al}}{E_0} \right|^2, \quad (4.4)$$

где I_{NPA} и I_{Al} — интенсивность люминесценции в дальней зоне, от КТ в НПА и от КТ на поверхности алюминия, соответственно; A_{spot} — площадь лазерного пятна возбуждения, A_{NPA} — площадь нанопатч антенны; τ_{Al} и τ_{glass} — средние времена люминесценции КТ на алюминии и стекле; $|E_{Al}/E_0|$ — отношение амплитуды напряженности электрического поля над алюминием в плоскости расположения центров КТ к напряженности поля возбуждающего лазерного излучения. Первые два множителя показывают во сколько раз средняя интенсивность люминесценции, приходящаяся на одну квантовую точку в НПА, больше аналогичной величины для квантовой точки на алюминии. Площадь НПА бралась равной площади квадрата со стороной 80 нм, покрываемой наночастицей, а площадь пятна лазерного возбуждения оценивалась как площадь круга с диаметром d_{spot} , равным полной ширине на полувысоте (FWHM) интенсивности диска эйри: $d_{spot} \approx 0.6\lambda/(N.A.)$. Здесь оценочное значение числовой апертуры $N.A.$ бралось равным 0.9, так как присутствовал воздушный промежуток между иммерсионным объективом и поверхностью образца. Третий и четвертый множитель соотносят интенсивности люминесценции КТ на Al и на стекле. При этом третий множитель равен отношению квантовых выходов люминесценции квантовой точки на алюминии и стекле и равен $\tau_{Al}/\tau_{glass} = 0.21$. Четвертый множитель показывает отношение сечений поглощения квантовой точки на алюминии и на стекле (так как $\sigma_{abs} \sim |E|^2$). Расчетные значения, полученные в симуляциях, составили около $|E_{Al}/E_0|^2 = 0.65$ при возбуждении на длине волны 375 нм и 0.3 при возбуждении на длине волны 570 нм.

Средние времена люминесценции для различных НПА находились в диапазоне от 0.7 до 1.3 нс (возбуждение 570 нм). Экспериментальное ускорение среднего времени люминесценции определялось из соотношения $\Gamma =$

τ_{glass}/τ_{NPA} . Максимальное ускорение среднего времени для НПА составило 17, а максимальное ускорение при учете короткого времени τ_{NPA}^1 равнялось $\Gamma_{max} = \tau_{glass}/\tau_{NPA}^1 = 60$. Данное ускорение люминесценции можно объяснить эффектом Парселла в резонаторе НПА.

Было достигнуто увеличение интенсивности люминесценции КТ в НПА по сравнению с излучением на стекле до 330 раз (рис. 4.14(е), возбуждение 570 нм). Возбуждение на длине волны 375 нм было менее эффективным (увеличение интенсивности люминесценции около 20), так как данная длина волны находится дальше от длины волны основного резонанса НПА. При этом отношение факторов усиления интенсивности люминесценции EF_{570}/EF_{375} отдельной НПА для двух длин волн возбуждения лежит в диапазоне от 5 до 14 раз.

4.2.4. Расчет и анализ нанопатч антенны с нанокубиком

Для анализа экспериментальных данных была построена теоретическая модель НПА с квантовыми точками в качестве излучающего слоя. Одним из важных параметров, влияющим на расчетную модель, является показатель преломления слоя квантовых точек в зазоре резонатора, который может зависеть от плотности упаковки КТ на поверхности. Экспериментально было оценено, что квантовые точки на металле образуют островковые структуры и занимают около 50 % площади поверхности (рис. 4.16). Для плотноупакованного слоя квантовых точек CdSe в статье [125] было измерено значение показателя преломления, которое составило величину примерно 1.8 в диапазоне длин волн 400–700 нм. В нашем случае серебряный нанокубик может лечь на область островковковой структуры квантовых точек полностью или частично. Соответствующий показатель преломления слоя квантовых точек может варьироваться, а также быть существенно неоднородным в зазоре НПА. Это обуславливает разброс по факторам ускорения и усиления люминесценции в

экспериментальных данных.

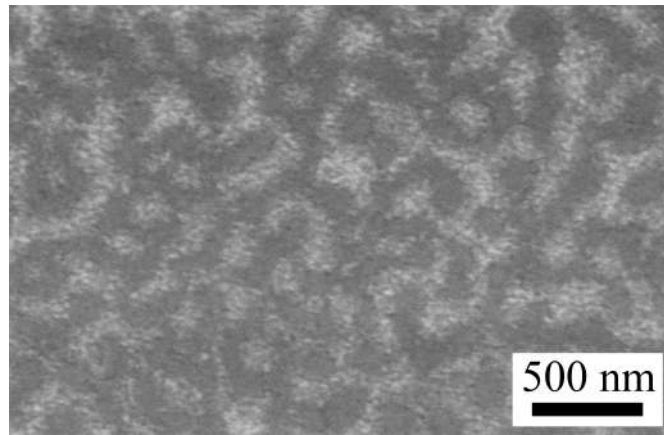


Рис. 4.16. Изображение квантовых точек на поверхности алюминия в сканирующем электронном микроскопе.

Для сравнения экспериментальных и теоретических факторов усиления люминесценции (EF), а также оценки эффективного показателя слоя КТ было рассчитано (при помощи компьютерного моделирования) отношение увеличений средних скоростей возбуждения на длинах волн 375 нм и 570 нм при разном эффективном показателе преломления слоя в зазоре НПА (рис. 4.17(d)). Данное отношение определялось через отношение усредненных по площади в зазоре НПА квадратов амплитуд электрического поля по формуле:

$$\langle \frac{\gamma_{exc, 570}}{\gamma_{exc, 570}^0} \rangle / \langle \frac{\gamma_{exc, 375}}{\gamma_{exc, 375}^0} \rangle = \langle \left| \frac{E_{570}}{E_0} \right|^2 \rangle / \langle \left| \frac{E_{375}}{E_0} \right|^2 \rangle, \quad (4.5)$$

где индекс '0' относится к скорости возбуждения квантовой точки на стекле, а E_0 — амплитуда падающего электрического поля, используемая в симуляциях.

Из рис. 4.17(d) видно, что данное отношение максимально при $n=1.4$ и резонансе наноантенны на длине волны 570 нм, равной длине волны лазерного возбуждения $\lambda_{ex}^{(2)}$, и спадает в обе стороны при уменьшении и увеличении показателя преломления. Скорость возбуждения γ_{exc} является определяющим фактором для значения фактора усиления люминесценции EF . Дополнительными факторами, влияющими на фактор усиления люминесцен-

ции являются квантовый выход (величина потерь на поглощение излучения) и эффективность сбора излучения, которые определяются характеристиками эмиттеров на длине волны их излучения [13]. В первом приближении отношение увеличений скоростей возбуждения должно совпадать с отношением увеличения интенсивностей люминесценции на разных длинах волн возбуждения EF_{570}/EF_{375} , найденным из эксперимента (значения от 5 до 14). На рис. 4.17(d) видно, что в области с показателем преломления 1.8 значение отношений скоростей возбуждения составляет 17. Этот результат хорошо согласуется с максимальным экспериментальным значением $EF_{570}/EF_{375} = 14$, которое, по-видимому, получено для нанокубика, полностью покрывшего островок КТ. При таком значении эффективного показателя преломления слоя квантовых точек плазмонный резонанс НПА имеет максимум на длине волны около 610 нм, т.е. лежит в полосе длин волн, на которой были произведены измерения. Поэтому, в дальнейших вычислениях эффективный показатель преломления слоя квантовых точек n_{QD} был взят равным 1.8. Остальные экспериментальные значения EF_{570}/EF_{375} меньше расчетных, по-видимому, из-за неоднородности показателя преломления в зазоре НПА при частичном покрытии кубиком островка КТ и неприменимости модели эффективного показателя преломления.

На рис. 4.17(a) показан расчетный спектр рассеяния нанопатч антенны в диапазоне от 300 до 700 нм. Видно наличие магнитодипольного [11] резонанса на длине волны около 610 нм, который использовался для усиления и ускорения люминесценции КТ. Также присутствуют резонансы более высокого порядка на длинах волн около 420 нм и менее. Пунктирными линиями обозначены длины волн возбуждающего излучения 375 нм (синяя линия) и 570 нм (зеленая), оранжевым обозначена область люминесценции квантовых точек. Квантовые точки находятся в резонансе с НПА. На рис. 4.17(b,c) представлены распределения квадратов напряженностей z-компоненты электрического поля при возбуждении на нерезонансной длине волны 375 нм и

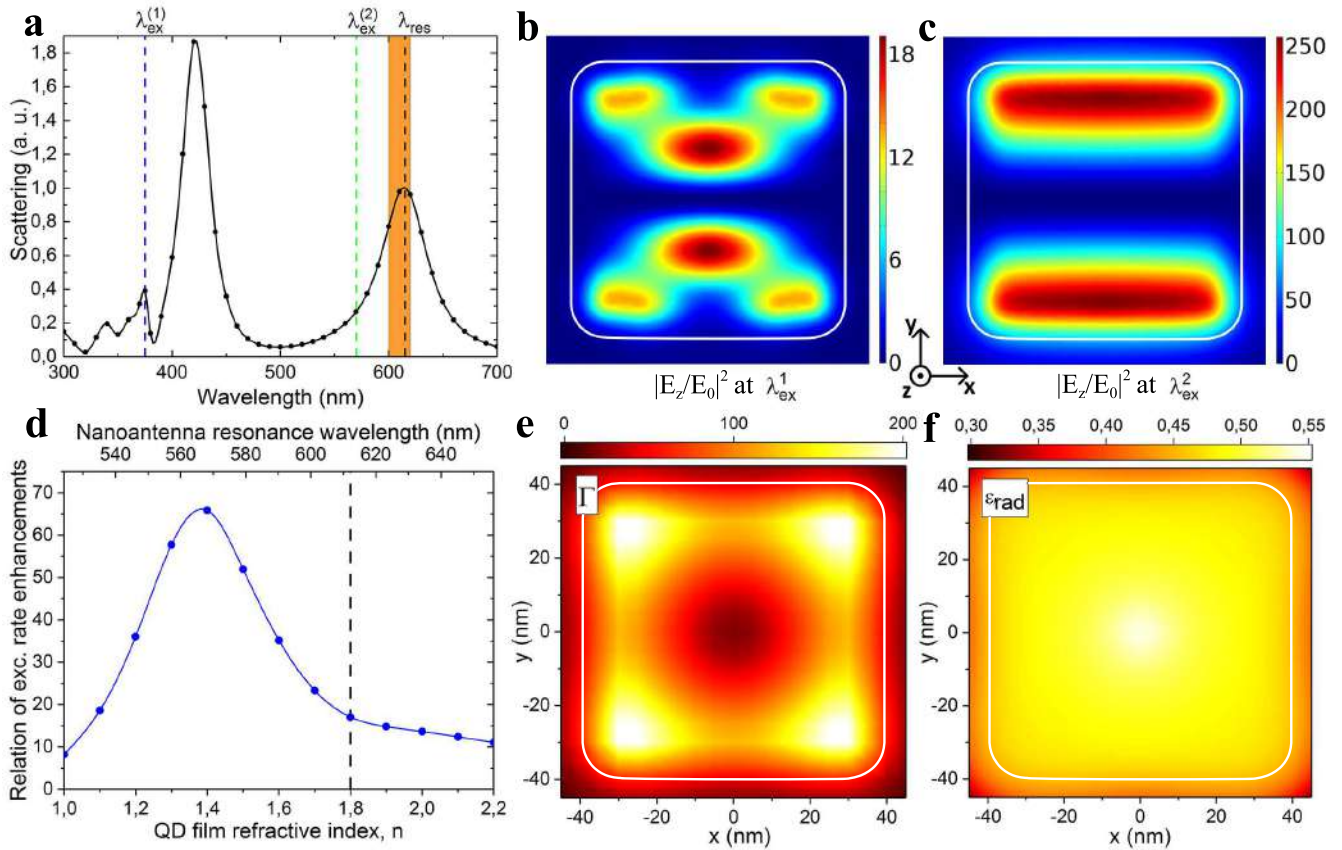


Рис. 4.17. (а) Симулированный спектр рассеяния НПА, показатель преломления слоя квантовых точек равняется 1.8. Пунктирными вертикальными линиями показаны положения длин волн лазерного возбуждения ($\lambda_{ex}^{(1)}$, $\lambda_{ex}^{(2)}$) и магнито-дипольного пика плазмонного резонанса НПА (λ_{res}), оранжевая область — диапазон регистрируемого излучения люминесценции. (b, c) Распределение квадрата z-компоненты поля в зазоре НПА для на длине волны 375 нм (b) и 570 нм (c). E_0 — амплитуда падающей волны, поляризованной вдоль стороны куба (оси y). (d) Отношение увеличения скорости возбуждения эмиттеров в НПА при возбуждении на длине волны 570 нм к соответствующей величине при возбуждении на 375 нм в зависимости от показателя преломления слоя КТ. Верхняя шкала соответствует положению основного резонанса НПА для данного показателя преломления слоя КТ. Пунктирной линией отмечен случай $n=1.8$. (e, f) Распределение фактора ускорения люминесценции (e) и радиационной эффективности (f) при вертикальной ориентации (вдоль z) диполя эмиттера в зазоре НПА. Белой линией на рис (b, c, e, f) показана граница nanoantennы [117].

на близкой к основному резонансу линии 570 нм, соответственно. Видно, что максимальное увеличение интенсивности поля в первом случае значительно меньше, чем во втором.

Далее был произведен расчет фактора ускорения люминесценции и ра-

диационной эффективности для квантовой точки в резонаторе НПА. Так как радиационная эффективность КТ на стекле меньше 100 %, то необходимо сделать поправку, учитывающую данный факт. Получим выражение, связывающее фактор ускорения люминесценции идеального эмиттера, находящегося в наноантенне, и реального, имеющего радиационную эффективность $\varepsilon_{rad}^{(0)} < 1$. Для вычислений факторов ускорения люминесценции и радиационных эффективностей излучатель (квантовая точка) может быть смоделирован точечным классическим диполем. То есть задается величина дипольного момента в выбранной точке, направление диполя и частота колебаний дипольного момента. При этом внешнее возбуждающее излучение отсутствует. Таким образом рассматривается классическая модель происходящего явления, когда диполь колеблется самостоятельно без воздействия внешнего поля. Соотношение между мощностью P , излучаемой классическим диполем с дипольным моментом \mathbf{p} , и скоростью спонтанного перехода γ_{sp} между возбужденным уровнем $|e\rangle$ и основным $\langle g|$ определяется формулой [28]:

$$\frac{P}{\gamma_{sp}} = \frac{|\mathbf{p}|^2}{|\langle g|\hat{\mathbf{p}}|e\rangle|^2} \frac{\hbar\omega}{4}, \quad (4.6)$$

где $\langle g|\hat{\mathbf{p}}|e\rangle$ — дипольный момент перехода, $\hbar\omega$ — энергия фотона. Отсюда видно, что скорость спонтанного испускания эмиттера при вычислениях можно выражать через мощность, испускаемую классическим диполем.

Для фактора ускорения затухания люминесценции идеального эмиттера, находящегося в произвольном окружении, например, резонаторе наноантенны, можно записать выражение:

$$\Gamma^{(0)} = \frac{\gamma_{sp}}{\gamma_{sp}^{(0)}} = \frac{P}{P^{(0)}}, \quad (4.7)$$

где γ_{sp} — скорость спонтанного перехода в среде резонатора, P — мощность, излучаемая диполем в резонаторе. Индекс '0' соответствует аналогичным величинам для диполя в свободном пространстве.

Если излучатель является неидеальным (присутствуют нерадиационные

потери), то можно записать для скорости затухания колебаний в свободном пространстве и резонаторе:

$$\gamma^{(0)} = \gamma_{sp}^{(0)} + \gamma_{nr}^{(0)}, \gamma = \gamma_{sp} + \gamma_{nr}. \quad (4.8)$$

Здесь $\gamma_{nr}^{(0)}$ — скорость, связанная с внутренними нерадиационными потерями эмиттера, которая может быть выражена через внутреннюю радиационную эффективность $\varepsilon_{rad}^{(0)} = \gamma_{sp}^{(0)}/\gamma^{(0)}$ как $\gamma_{nr}^{(0)} = \gamma^{(0)}(1 - \varepsilon_{rad}^{(0)})$. Тогда фактор ускорения люминесценции для реального эмиттера выражается через фактор ускорения идеального эмиттера формулой:

$$\Gamma = \gamma/\gamma^{(0)} = (\Gamma^{(0)} - 1) \cdot \varepsilon_{rad}^{(0)} + 1. \quad (4.9)$$

В качестве внутренней радиационной эффективности $\varepsilon_{rad}^{(0)}$ была взята соответствующая величина для КТ на стекле, равная $\varepsilon_{rad}^{(0)} = 20\%$. Данная величина была оценена на основе измеренного квантового выхода КТ в растворе ($QY^{(sol)} = 60\%$) и времен люминесценции КТ на стекле и в растворе: $\varepsilon_{rad}^{(0)} = QY^{(sol)} \cdot \tau_{glass}/\tau_{sol} \cdot \langle \gamma_{rad}^{(glass)} \rangle / \gamma_{rad}^{(sol)}$. Здесь также учтено отличие в радиационных скоростях затухания диполя в растворе гексана ($\gamma_{rad}^{(sol)}$) и в интерфейсе слоя квантовых точек на стекле (усредненная по ориентациям диполей $\langle \gamma_{rad}^{(glass)} \rangle$). Соответствующие расчетные величины показаны в Таблице 4.2. Величина $\langle \gamma_{rad}^{(glass)} \rangle / \gamma_{rad}^{(sol)} = 0.53$ связана с отличием в плотностях фотонных состояний. Экспериментально влияние диэлектрического интерфейса на радиационную скорость квантовой точки было рассмотрено в статье [126]. Отметим также, что в растворе квантовый выход ($QY^{(sol)}$) может быть меньше радиационной эффективности $\varepsilon^{(sol)}$ из-за наличия квантовых точек, находящихся на темных уровнях, люминесценция которых не наблюдается экспериментально. Тем не менее оцененное на основании квантового выхода значение радиационного времени для КТ в растворе $\tau_{rad}^{(sol)} = \tau_{sol}/QY^{(sol)} = 33$ нс согласуется с величиной 32 нс, полученной ранее для квантовых точек CdSe/CdS в гексане с 97 % квантовым выходом люминесценции [127].

$\gamma_{rad}^{(sol)}$	$\gamma_{rad}^{(glass)}(z - dipole)$	$\gamma_{rad}^{(glass)}(y - dipole)$	$\langle \gamma_{rad}^{(glass)} \rangle$
1.95	0.24	1.43	1.03
$\gamma^{(Al)}(z - dipole)$	$\gamma^{(Al)}(y - dipole)$	$\langle \gamma^{(Al)} \rangle$	$\langle \Gamma^{(Al)} \rangle$
12.4	13.3	13	3.3

Таблица 4.2. Расчетные величины скоростей затухания γ точечного диполя в разных окружениях и при разных ориентациях диполя: в растворе гексана ($\gamma_{rad}^{(sol)}$), в слое квантовых точек толщиной 7 нм с показателем преломления $n_{QD} = 1.8$ на поверхности стекла ($\gamma_{rad}^{(glass)}$) и на поверхности Al/Al₂O₃ ($\gamma^{(Al)}$). Также для случаев на стекле и Al приведены усредненные по ориентациям значения скоростей затухания диполя. Скорости здесь нормированы на скорость затухания диполя в свободном пространстве (вакууме). Для случая квантовых точек на Al также приведен средний фактор ускорения затухания люминесценции ($\langle \Gamma^{(Al)} \rangle$) в сравнении со скоростью на стекле, рассчитанный по формуле 4.9.

Рассчитанные значения фактора ускорения люминесценции Γ в НПА (по сравнению с КТ на стекле) с учетом формулы 4.9 в зависимости от положения излучающего диполя с вертикальной ориентацией (вдоль оси z) показаны на рис. 4.17(е). Диполь в расчетах взят ориентированным вертикально, так как соответствующая компонента электрического поля в зазоре НПА магнито-дипольной моды значительно превосходит компоненты поля в горизонтальной плоскости [128] (рис. 4.18а). Также при вертикальной ориентации диполя фактор ускорения люминесценции значительно выше, чем при его ориентации в горизонтальной плоскости (рис. 4.18б). Максимальные значения фактора Γ (рис. 4.17(е)) имеют место в углах НПА и достигают значений около 200. Расхождение максимального экспериментального ($\Gamma_{max} = 60$) и теоретического факторов ускорения люминесценции можно объяснить рядом причин. Во-первых, влиянием диполей в квантовых точках, ориентированных под промежуточными (между 0 и 90 градусов) углами по отношению к оси z . Во-вторых, возможным неидеальным согласованием резонанса НПА с длиной волны излучения эмиттера [129]. В-третьих, плазмонными потерями на дефектах поверхности напыленного термически алюминиевого слоя, при-

водящие в конечном итоге к уменьшению добротности Q резонатора НПА и как следует из формулы:

$$F_p = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda}{n} \right)^3 \frac{Q}{V} \quad (4.10)$$

к уменьшению фактора Парселла F_p , а соответственно и фактору ускорения люминесценции Γ . Здесь λ — длина волны в вакууме, n — показатель преломления среды в зазоре резонатора, V — модовый объем.

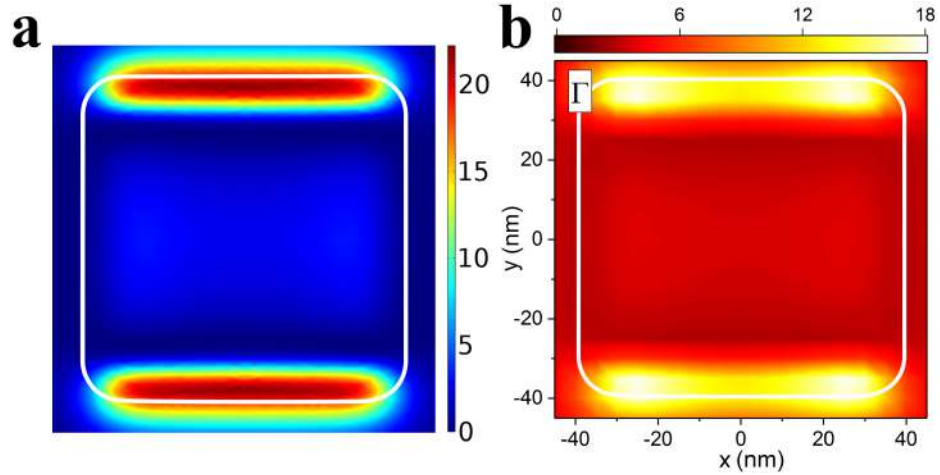


Рис. 4.18. (a) Распределение усиления поля E_y^2 в зазоре НПА при внешнем возбуждении на 570 нм с y поляризацией. (b) Распределение фактора ускорения люминесценции для диполя с ориентацией параллельно оси y на 610 нм. Показатель преломления слоя квантовых точек в зазоре НПА равен $n_{QD} = 1.8$.

Расчет радиационной эффективности ε_{rad} квантовой точки в НПА был произведен по общей формуле [28]:

$$\varepsilon_{rad} = \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad} + \gamma_{loss} + \langle \gamma_{rad}^{(glass)} \rangle \cdot (1 - \varepsilon_{rad}^{(0)}) / \varepsilon_{rad}^{(0)}}, \quad (4.11)$$

где γ_{rad} , γ_{loss} — скорости радиационных процессов и нерадиационных потерь в наноплазменной антенне, $\langle \gamma_{rad}^{(glass)} \rangle$ — усредненная по ориентациям диполей радиационная скорость КТ на стекле, $\varepsilon_{rad}^{(0)} = 20\%$ — внутренняя квантовая эффективность КТ на стекле. Здесь все скорости нормированы на скорость затухания диполя в свободном пространстве (вакууме).

На рис. 4.17(f) показано распределение ε_{rad} в НПА зависимости от положения диполя КТ под металлической наночастицей. Максимальная радиаци-

онная эффективность наблюдается для диполя, расположенного под центром нанокубика и составляет около 55 %, средняя по площади НПА – 50 %. Среднее увеличение радиационной эффективности квантовых точек в НПА по сравнению с внутренней радиационной эффективностью на стекле $\varepsilon_{rad}^{(0)}$ составило 2.5 раза. Стоит отметить, что как было показано в работе [130], γ_{rad} состоит из двух компонентов: скорости затухания в свободнораспространяющиеся фотоны ($\gamma_{rad}^{(ph)}$) и скорости затухания в поверхностные плазмоны-поляритоны ($\gamma_{rad}^{(SP)}$), распространяющиеся вдоль плоского металлического интерфейса вокруг нанокубика. Данные скорости между собой примерно равны по величине [130]. В таком случае радиационная эффективность ($\varepsilon_{rad}^{(ph)}$), связанная с излучением НПА в свободнораспространяющееся излучение, наблюдаемое в дальней зоне, будет равна около 20-25 %.

В свою очередь высокий фактор Парселла и связанное с ним высокое ускорение затухания люминесценции КТ в НПА сопровождается значительным фактором усиления интенсивности люминесценции (EF). Вычислить значение данного фактора на основе компьютерного моделирования можно по формуле [131]:

$$EF = \frac{\gamma_{exc}}{\gamma_{exc}^{(0)}} \cdot \frac{\varepsilon_{rad}^{(ph)}}{\varepsilon_{rad}^{(0)}} \cdot \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (4.12)$$

Здесь γ_{exc} — скорость возбуждения, η — эффективность сбора фотонов. Индекс '0' соответствует КТ на стекле. При возбуждении НПА на длине волны 570 нм среднее расчетное увеличение скорости возбуждения составило 120. Отношение $\varepsilon_{rad}^{(ph)}/\varepsilon_{rad}^{(0)} \approx 1$ как было обговорено выше. При сборе излучения объективом с числовой апертурой $N.A. = 0.9$ эффективность сбора фотонов от НПА возрастает с 20 % до 84 % по сравнению с величиной на стекле [131], поэтому можно положить $\eta/\eta_0 \approx 4$. Таким образом среднее расчетное значение фактора EF получается равным 480, что находится в согласии с экспериментальным значением 330.

4.3. Детектор ближнего и среднего ИК диапазонов с плазмонным усилением

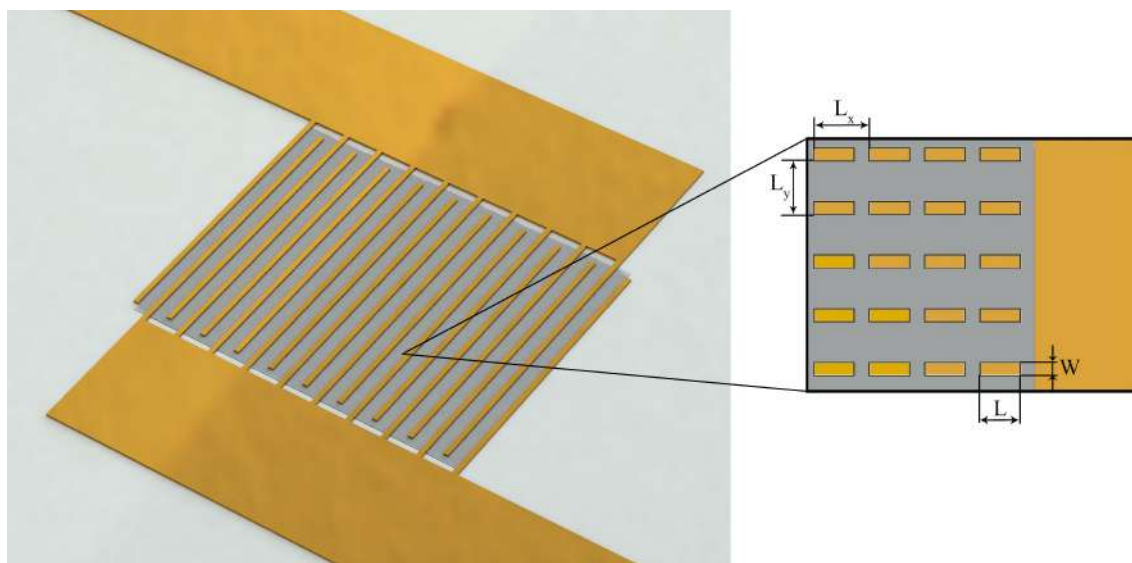
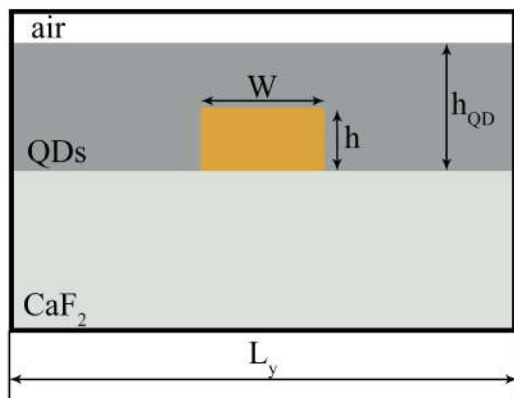


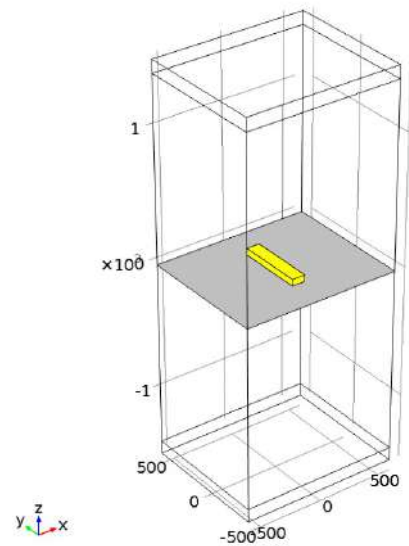
Рис. 4.19. ИК фотодетектор со встречно-штыревой конструкцией золотых электродов, расположенный на подложке из CaF_2 . Ширина одного штыревого электрода равна 4 мкм, зазор между электродами 10 мкм. Затемненная область соответствует области расположения фоточувствительного слоя квантовых точек PbSe и массивов золотых наночастиц прямоугольной формы. Справа – увеличенной изображением массива наночастиц с указанием пространственных периодов (L_x , L_y) и размеров наночастиц (W , L).

Как было сказано во введении и в части 1 работы, в последние десятилетия повышение эффективности фотодетекторов ИК диапазонов, в частности, на основе коллоидных квантовых точек является актуальной задачей. В данной, заключительной части работы проведено моделирование фотодетектора ближнего и среднего ИК излучения с квантовыми точками со встречно-штыревой конструкцией электродов (рис. 4.19). В качестве материала электродов было выбрано золото по причине высокой стабильности к окислительным процессам и хорошей проводимости. Фоторегистрирующим материалом в средней и ближней ИК области являлись коллоидные однослойные квантовые точки PbSe. Материалом подложки служило стекло из фторида кальция (CaF_2), которое прозрачно в широкой области спектрального диапазона. Для

улучшения характеристик фотодетектора (рис. 4.19) в конструкцию были добавлены периодические массивы золотых наночастиц прямоугольной формы. При совпадении длины волны плазмонного резонанса массива наночастиц с длиной волны поглощения квантовых точек увеличивается сечение поглощения квантовых точек.



(a)



(б)

Рис. 4.20. (а) Изображение счетной ячейки, содержащей одну золотую наночастицу (вид сбоку). W – ширина наночастицы, h – ее высота, h_{QD} – высота слоя квантовых точек, L_x – пространственный период вдоль короткой стороны наночастицы. (б) Счетная ячейка в программе Comsol Multiphysics.

Был проведен расчет плазмонного резонанса массива металлических наночастиц. Моделирование осуществлялось методом конечных элементов в программном комплексе COMSOL Multiphysics. Диэлектрические постоянные CaF_2 , золота и слоя квантовых точек PbSe были взяты, соответственно, из работ [132–134]. В диапазоне длин волн, большем 2.4 мкм, для диэлектрических проницаемостей золота и квантовых точек применена линейная экстраполяция. Для симуляции массива (который считался бесконечнопериодическим) применялись периодические граничные условия с пространственными периодами L_x , L_y (рис. 4.19, рис. 4.20). Варьирование данных периодов,

а также размеров наночастиц (W , L , h) позволяло менять длину волны плазмонного резонанса структуры.

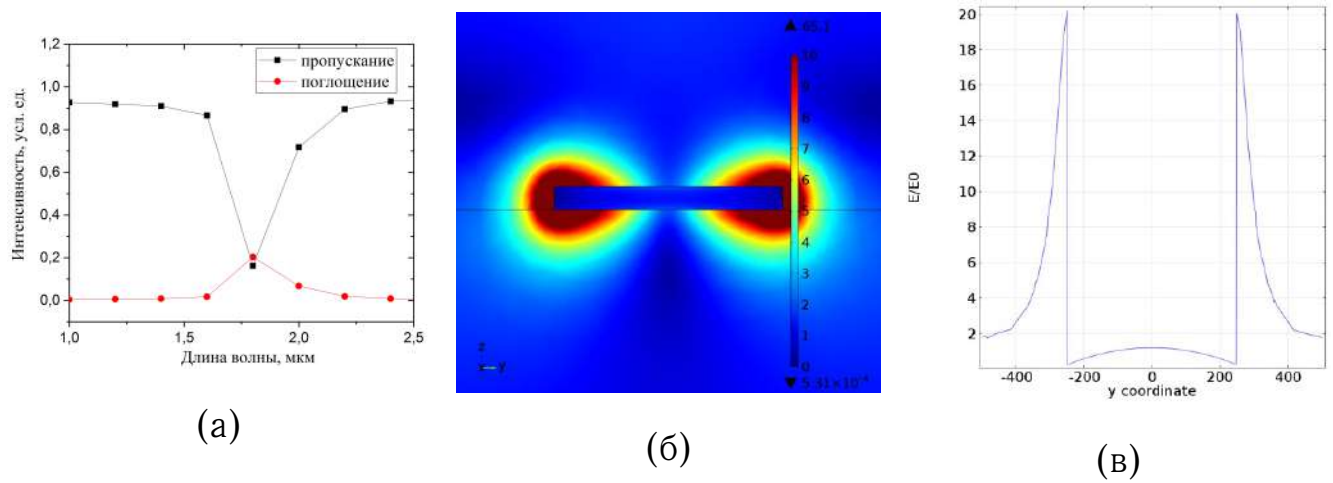
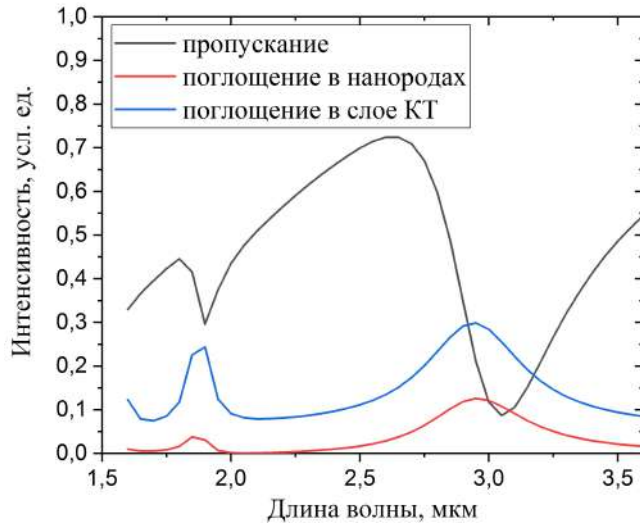


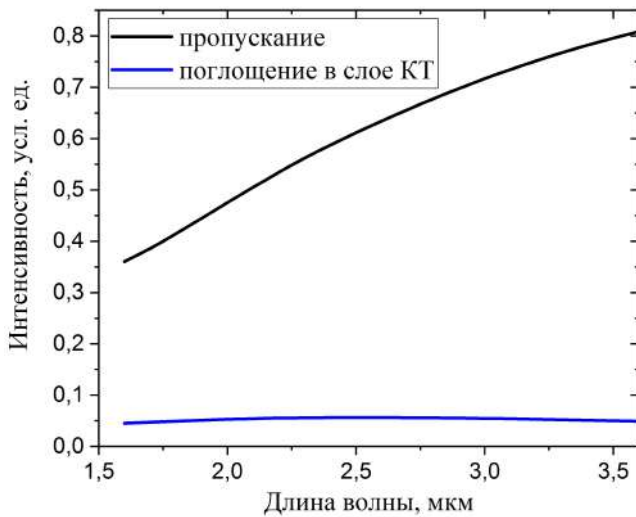
Рис. 4.21. (а) Спектр пропускания и поглощения массива золотых наночастиц на подложке из CaF_2 . Ширина наночастицы $W=100$ нм, длина $L=500$ нм, высота $h=50$ нм. Пространственные периоды наноструктуры равны $L_x=1.2$ мкм, $L_y=1$ мкм. Минимум пропускания соответствует длине волны 1.8 мкм. Возбуждающее излучение поляризовано вдоль длинной стороны наночастицы (вдоль оси y) и падает перпендикулярно поверхности подложки. (б) Распределение электрического поля E/E_0 вблизи наночастицы на длине волны 1.8 мкм (вид сбоку). Здесь E_0 – напряженность электрического поля падающего излучения. (в) Распределение электрического поля E/E_0 на длине волны 1.8 мкм вдоль прямой, проходящей через ось симметрии нанорода.

Предварительно был проведен расчет плазмонного резонанса массива золотых наночастиц в отсутствии слоя квантовых точек. Длина волны резонанса составила 1.8 мкм, которая определялась из условия минимума коэффициента пропускания периодической структуры (рис. 4.21а). Полученное распределение электрического поля на длине волны резонанса показано на рис. 4.21б. Данное распределение соответствует дипольному резонансу. Максимумы поля находятся вблизи концов металлических прямоугольных нанородов. Характерное расстояние, на котором усиленное поле спадает в 2 раза (рис. 4.21в), составляет 50 нм, что сопоставимо с размером боковой части нанорода, в частности с его толщиной.

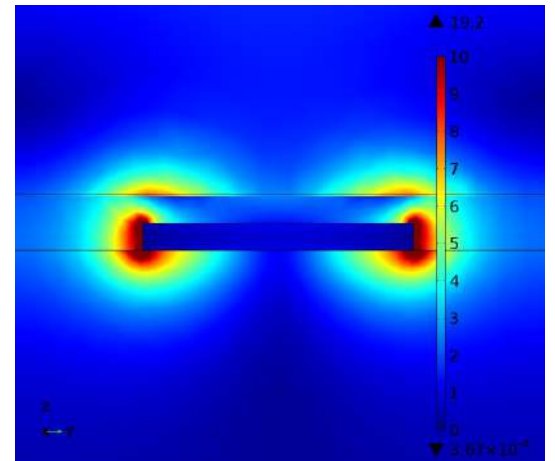
С добавлением слоя квантовых точек PbSe толщиной 100 нм поверх мас-



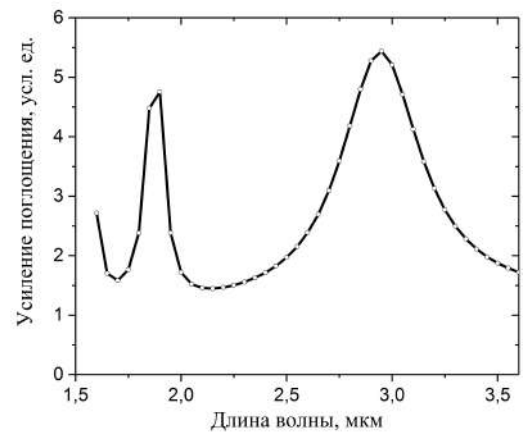
(а)



(в)



(б)



(г)

Рис. 4.22. (а) Спектр пропускания и поглощения массива золотых наночастиц со слоем квантовых точек PbSe толщиной $h_{\text{QD}} = 100$ нм на подложке из CaF_2 . (б) Распределение электрического поля E/E_0 вблизи наночастицы на длине волны 3 мкм (вид сбоку). (в) Спектр пропускания и поглощения слоя квантовых точек PbSe толщиной $h_{\text{QD}} = 100$ нм на подложке из CaF_2 без плазмонных наночастиц. (г) Увеличение поглощения излучения слоем квантовых точек с внедренным в них массивом золотых наночастиц по сравнению с образцом без наночастиц.

сыва наночастиц основной резонанс структуры сместился в красную область (рис. 4.22а). Минимум спектра пропускания лежит в области 3 мкм, смещение длины волны плазмонного резонанса по сравнению с конфигурацией без слоя квантовых точек составило 1.2 мкм. При этом присутствует другая

плазмонная мода, имеющая узкий пик на длине волны 1.8-1.9 мкм. Распределение поля на длине волны 3 мкм, изображенное на рис. 4.22б, аналогично случаю без слоя квантовых точек (рис. 4.21б) и показывает, что основное усиление электрического поля также происходит вблизи концов нанородов, величина же усиления поля примерно в 2 раза меньше, чем в случае без слоя квантовых точек. Отметим, что данные на рисунке 4.22 получены исходя из допущения, что слой квантовых точек имеет дополнительную комплексную составляющую $k_{QD} = 0.1$. Максимальное поглощение в слое квантовых точек составляет 29% от интенсивности падающего излучения на длине волны 2.95 мкм. В отсутствие золотых наночастиц поглощение 100-нанометровой пленки квантовых точек равно около 5% (рис. 4.22в).

На рис. 4.22г показан график увеличения поглощения излучения слоем квантовых точек при наличии в нем массива металлических наночастиц по сравнению с образцом без них. Увеличение поглощения составляет до 5 раз на длинах волн вблизи 3 мкм, что в свою очередь означает увеличение фототока детектора с дополнительной плазмонной структурой.

Таким образом, подбором размеров массива золотых наночастиц прямоугольной формы можно добиться того, чтобы длина волны плазмонного резонанса структуры (3 мкм) соответствовала длине волны поглощения коллоидных квантовых точек PbSe. Поэтому фотодетекторы ближнего ИК излучения с применением периодических массивов плазмонных наночастиц потенциально могут демонстрировать лучшие характеристики в сравнении с ИК детекторами без плазмонных наночастиц.

4.4. Выводы к четвертой главе

Результаты главы показывают, что спектры плазмонного резонанса наночастичных антенн с треугольными серебряными нанопризмами сильно зависят от их геометрических параметров, а также от окружающей среды.

Показано, что плазмонный резонанс смещается в красную область с увеличением латерального размера нанопризм, а также с уменьшением высоты нанопризмы. Расчет спектров плазмонного резонанса одиночной наночастицы в воде и воздухе показал, что в воде она смещена в красную область относительно спектра НПА, в то время как в воздухе происходит синее смещение. Характерные смещения спектров составляют около 50-100 нм.

В главе экспериментально была продемонстрирована нанопатч антенна с алюминиевым основанием на основе коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS и треугольной серебряной нанопризмы. Полученное значение укорочения кинетического времени люминесценции КТ в НПА по сравнению с КТ на стекле достигло величины в 600 раз.

Также в четвертой главе были исследованы нанопатч антенны кубической геометрии с коллоидными квантовыми точками CdSe/CdS и алюминиевым зеркалом. Продемонстрирован метод наблюдения нанопатч антенны по отраженному лазерному излучению в системе конфокального микроскопа без использования темнопольного объектива. Экспериментально измерены люминесцентные характеристики квантовых точек на стекле, металле и в НПА на двух длинах волн лазерного возбуждения. Получено укорочение времени люминесценции КТ с 12 нс на стекле до 0.2 нс в нанопатч антенне, а также усиление интенсивности люминесценции до 330 раз. Проведено сравнение факторов усиления люминесценции КТ в НПА при нерезонансном возбуждении (375 нм) и на длине волны близкой к резонансу (570 нм), показано существенное отличие в факторах усиления люминесценции (около 10 раз). Были проведены расчеты факторов ускорений спонтанной люминесценции и радиационной эффективности КТ в зависимости от положения диполя КТ в зазоре НПА. Максимально полученное расчетное значение ускорения спонтанной люминесценции составило 200, показано увеличение радиационной эффективности КТ в НПА до 50 % в сравнении с 20 % на стекле. В будущем возможно применение нанопатч антенн для создания сверхбыстрых

источников одиночных фотонов в фотонных интегральных схемах, высокочувствительных плазмонных сенсоров и других элементов нанофотоники.

Заключение

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. Разработана методика наблюдения наночастиц на зеркале с помощью конфокального микроскопа и перестраиваемого лазерного источника света, не требующая использования дополнительных элементов системы темного поля. На ее основе впервые экспериментально исследованы нанопатч антенны на алюминиевой подложке с серебряными наночастицами кубической и треугольной формы с коллоидными двухслойными и трёхслойными квантовыми точками, соответственно.

2. Для нанопатч антенны с серебряной нанопризмой на алюминиевом основании экспериментально зарегистрировано резкое увеличение скорости затухания люминесценции, достигающее 600 раз. Для кубической нанопатч антенны достигнут фактор увеличения интенсивности люминесценции в 330 раз и фактор увеличения скорости затухания люминесценции в 60 раз. Расчёты фактора Парселла, проведенные для треугольных и кубических антенн с алюминиевым основанием с учетом неидеальности эмиттера, продемонстрировали хорошее совпадение с полученными в диссертации экспериментальными данными.

3. Проведены теоретические расчеты спектральных положений пиков плазмонных резонансов нанопатч антенны с треугольной серебряной нанопризмой и алюминиевым основанием при различных значениях геометрических параметров наноантенны.

4. Выполнены расчеты и проведен анализ зависимости длины волны пика плазмонного резонанса для серебряной наночастицы, находящейся в различном окружении (в свободном пространстве, в воде, на стеклянной подложке и в нанопатч антенне с алюминиевым основанием) от геометрических параметров и диэлектрических свойств окружающей частицу среды. Установлено, что в случае наноантенны имеющей форму треугольной приз-

мы, положение пика плазмонного резонанса смещается в красную область спектра при увеличении длины ее ребра, а с увеличением высоты призмы и расстояния от нее до металлического слоя – в синюю область.

5. С использованием результатов по кинетике затухания люминесценции впервые экспериментально исследован процесс переноса энергии возбуждения между трехслойными коллоидными квантовыми точками, CdSe/CdS/ZnS, с тремя различными длинами лигандов и органическим комплексом TPD, а также внутри слоя трехслойных квантовых точек. Установлено, что скорость переноса возбуждения между TPD и квантовыми точками имеет ферстеровский характер, уменьшаясь с увеличением толщины лигандной оболочки квантовых точек по закону $k \sim d^{-6.8 \pm 2.7}$, где d - среднее расстояние между центрами квантовых точек.

6. Для поиска эффективных источников одиночных фотонов, которые потенциально могут быть использованы в качестве эмиттеров в нанопатч антеннах, были исследованы следующие два источника одиночных фотонов: (i) коллоидные квантовые точки и (ii) центры окраски в алмазах. Для данных источников фотонов получены корреляционные функции второго порядка. Центры окраски в алмазах были обнаружены и охарактеризованы в синтетических наноалмазах с размерами от 50 нм до 250 нм.

7. Проведено численное моделирование спектрального положения и амплитуды пика плазмонного резонанса в детекторах ближнего и среднего ИК диапазонов, созданных на основе коллоидных квантовых точек, PbSe, и массива прямоугольных плазмонных нанопатчей. Продемонстрировано пятикратное увеличение коэффициента фотопоглощения в слое квантовых точек на длине волны плазмонного резонанса ($\lambda = 3$ мкм) в сравнении со случаем детектора без нанопатчей.

Автор выражает благодарность своим коллегам, без которых было бы невозможно выполнение данной работы: научному руководителю, Витухнов-

скому Алексею Григорьевичу, и научному консультанту, Елисееву Станиславу Петровичу, за плодотворное руководство, поддержку и помощь в организации исследований, Сычеву Владимиру Васильевичу и Амброзовичу Сергею Александровичу за помощь в наладке оборудования и проведении экспериментов. Также автор благодарен Ващенко Андрею Александровичу за обучение технологии подготовки образцов и напыления металлических слоев, Селюкову Александру Сергеевичу и аспиранту Грициенко Александру Владимировичу за полезные обсуждения при написании статей.

Список литературы

1. *Merritt R.* Cadence, Imec Disclose 3-nm Effort. — 2018. — Feb. — Access mode: www.eetimes.com/cadence-imec-disclose-3-nm-effort/.
2. *Wessel J.* Surface-enhanced optical microscopy // *Journal of the Optical Society of America B.* — 1985. — Vol. 2, no. 9. — P. 1538–1541.
3. *Hatab N. A., Hsueh C.-H., Gaddis A. L. et al.* Free-standing optical gold bowtie nanoantenna with variable gap size for enhanced Raman spectroscopy // *Nano Letters.* — 2010. — Vol. 10, no. 12. — P. 4952–4955.
4. *Hao E., Schatz G. C.* Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers // *The Journal of Chemical Physics.* — 2004. — Vol. 120, no. 1. — P. 357–366.
5. *Nordlander P., Le F.* Plasmonic structure and electromagnetic field enhancements in the metallic nanoparticle-film system // *Applied Physics B.* — 2006. — Vol. 84, no. 1-2. — P. 35–41.
6. *Schmelzeisen M., Zhao Y., Klapper M. et al.* Fluorescence enhancement from individual plasmonic gap resonances // *ACS Nano.* — 2010. — Vol. 4, no. 6. — P. 3309–3317.
7. *Russell K. J., Liu T.-L., Cui S., Hu E. L.* Large spontaneous emission enhancement in plasmonic nanocavities // *Nature Photonics.* — 2012. — Vol. 6, no. 7. — P. 459–462.
8. *Akselrod G. M., Argyropoulos C., Hoang T. B. et al.* Probing the mechanisms of large purcell enhancement in plasmonic nanoantennas // *Nature Photonics.* — 2014. — Vol. 8, no. 11. — P. 835.
9. *Ciraci C., Hill R., Mock J. et al.* Probing the ultimate limits of plasmonic enhancement // *Science.* — 2012. — Vol. 337, no. 6098. — P. 1072–1074.
10. *Wu Z., Zheng Y.* Radiative enhancement of plasmonic nanopatch antennas // *Plasmonics.* — 2016. — Vol. 11, no. 1. — P. 213–222.

11. *Rose A., Hoang T. B., McGuire F. et al.* Control of radiative processes using tunable plasmonic nanopatch antennas // *Nano Letters*. — 2014. — Vol. 14, no. 8. — P. 4797–4802.
12. *Sugimoto H., Yashima S., Fujii M.* Hybridized plasmonic gap mode of gold nanorod on mirror nanoantenna for spectrally tailored fluorescence enhancement // *ACS Photonics*. — 2018. — Vol. 5, no. 8. — P. 3421–3427.
13. *Bogdanov S. I., Makarova O. A., Xu X. et al.* Ultrafast quantum photonics enabled by coupling plasmonic nanocavities to strongly radiative antennas // *Optica*. — 2020. — Vol. 7, no. 5. — P. 463–469.
14. *Sorger V. J., Pholchai N., Cubukcu E. et al.* Strongly enhanced molecular fluorescence inside a nanoscale waveguide gap // *Nano Letters*. — 2011. — Vol. 11, no. 11. — P. 4907–4911.
15. *Chikkaraddy R., Turek V., Kongsuwan N. et al.* Mapping nanoscale hotspots with single-molecule emitters assembled into plasmonic nanocavities using dna origami // *Nano Letters*. — 2018. — Vol. 18, no. 1. — P. 405–411.
16. *Huang J., Akselrod G. M., Ming T. et al.* Tailored emission spectrum of 2D semiconductors using plasmonic nanocavities // *ACS Photonics*. — 2018. — Vol. 5, no. 2. — P. 552–558.
17. *Hoang T. B., Akselrod G. M., Mikkelsen M. H.* Ultrafast room-temperature single photon emission from quantum dots coupled to plasmonic nanocavities // *Nano Letters*. — 2016. — Vol. 16, no. 1. — P. 270–275.
18. *Benz F., Chikkaraddy R., Salmon A. et al.* Sers of individual nanoparticles on a mirror: size does matter, but so does shape // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2016. — Vol. 7, no. 12. — P. 2264–2269.
19. *Yang M., Mattei M. S., Cherqui C. R. et al.* Tip-enhanced Raman excitation spectroscopy (TERES): Direct spectral characterization of the gap-mode plasmon // *Nano Letters*. — 2019. — Vol. 19, no. 10. — P. 7309–7316.
20. *Di Martino G., Tappertzhofen S., Hofmann S., Baumberg J.* Nanoscale plasmon-enhanced spectroscopy in memristive switches // *Small*. — 2016. —

- Vol. 12, no. 10. — P. 1334–1341.
21. *Powell A. W., Coles D. M., Taylor R. A. et al.* Plasmonic gas sensing using nanocube patch antennas // *Advanced Optical Materials*. — 2016. — Vol. 4, no. 4. — P. 634–642.
 22. *Akselrod G. M., Huang J., Hoang T. B. et al.* Large-area metasurface perfect absorbers from visible to near-infrared // *Advanced Materials*. — 2015. — Vol. 27, no. 48. — P. 8028–8034.
 23. *Peng J., Jeong H.-H., Lin Q. et al.* Scalable electrochromic nanopixels using plasmonics // *Science Advances*. — 2019. — Vol. 5, no. 5. — P. eaaw2205.
 24. *Miyazaki H. T., Mano T., Kasaya T. et al.* Synchronously wired infrared antennas for resonant single-quantum-well photodetection up to room temperature // *Nature Communications*. — 2020. — Vol. 11, no. 1. — P. 1–10.
 25. *Ding T., Mertens J., Lombardi A. et al.* Light-directed tuning of plasmon resonances via plasmon-induced polymerization using hot electrons // *ACS Photonics*. — 2017. — Vol. 4, no. 6. — P. 1453–1458.
 26. *Pelayo García de Arquer F., Beck F. J., Bernechea M., Konstantatos G.* Plasmonic light trapping leads to responsivity increase in colloidal quantum dot photodetectors // *Applied Physics Letters*. — 2012. — Vol. 100, no. 4. — P. 043101.
 27. *Yifat Y., Ackerman M., Guyot-Sionnest P.* Mid-ir colloidal quantum dot detectors enhanced by optical nano-antennas // *Applied Physics Letters*. — 2017. — Vol. 110, no. 4. — P. 041106.
 28. *Bharadwaj P., Deutsch B., Novotny L.* Optical antennas // *Advances in Optics and Photonics*. — 2009. — Vol. 1, no. 3. — P. 438–483.
 29. *Novotny L., Van Hulst N.* Antennas for light // *Nature photonics*. — 2011. — Vol. 5, no. 2. — P. 83–90.
 30. *Fischer U. C., Pohl D.* Observation of single-particle plasmons by near-field optical microscopy // *Physical review letters*. — 1989. — Vol. 62, no. 4. — P. 458.

31. *Hatab N. A., Hsueh C.-H., Gaddis A. L. et al.* Free-standing optical gold bowtie nanoantenna with variable gap size for enhanced raman spectroscopy // *Nano letters*. — 2010. — Vol. 10, no. 12. — P. 4952–4955.
32. *Wen J., Wang K., Feng H. et al.* Quantum dot based detections of propagating plasmonic modes excited by bowtie antennas // *Laser Physics*. — 2017. — Vol. 27, no. 3. — P. 036201.
33. *Гриценко А. В., Елисеев С. П., Курочкин Н. С., Витухновский А. Г.* Нанопатч-антенны как эволюция оптических антенн // *Вестник РФФИ*. — 2019. — Т. 103, № 3. — С. 78–92.
34. *Novotny L., Hecht B.* Principles of nano-optics. — Cambridge university press, 2012.
35. *Giannini V., Fernández-Domínguez A. I., Heck S. C., Maier S. A.* Plasmonic nanoantennas: fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters // *Chemical reviews*. — 2011. — Vol. 111, no. 6. — P. 3888–3912.
36. *Krasnok A. E., Maksymov I. S., Denisyuk A. I. et al.* Optical nanoantennas // *Physics-Uspekhi*. — 2013. — Vol. 56, no. 6. — P. 539.
37. *Miroshnichenko A. E., Maksymov I. S., Davoyan A. R. et al.* An arrayed nanoantenna for broadband light emission and detection // *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*. — 2011. — Vol. 5, no. 9. — P. 347–349.
38. *Fox M.* Quantum optics: an introduction. — OUP Oxford, 2006. — Vol. 15.
39. *Gérard J., Sermage B., Gayral B. et al.* Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity // *Physical review letters*. — 1998. — Vol. 81, no. 5. — P. 1110.
40. *Bozhevolnyi S. I., Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F.* Quantum plasmonics. — Springer, 2017.
41. *Lukishova S. G., Bissell L. J.* Nanophotonic advances for room-temperature single-photon sources // *Quantum Photonics: Pioneering Advances and Emerging Applications*. — Springer, 2019. — P. 103–178.

42. *Zambrana-Puyalto X., Bonod N.* Purcell factor of spherical mie resonators // *Physical Review B*. — 2015. — Vol. 91, no. 19. — P. 195422.
43. *Muljarov E. A., Langbein W.* Exact mode volume and purcell factor of open optical systems // *Physical Review B*. — 2016. — Vol. 94, no. 23. — P. 235438.
44. *Koenderink A. F.* Single-photon nanoantennas // *ACS photonics*. — 2017. — Vol. 4, no. 4. — P. 710–722.
45. *Baumberg J. J., Aizpurua J., Mikkelsen M. H., Smith D. R.* Extreme nanophotonics from ultrathin metallic gaps // *Nature materials*. — 2019. — Vol. 18, no. 7. — P. 668–678.
46. *Belacel C., Habert B., Bigourdan F. et al.* Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas // *Nano letters*. — 2013. — Vol. 13, no. 4. — P. 1516–1521.
47. *Esteban R., Teperik T., Greffet J.-J.* Optical patch antennas for single photon emission using surface plasmon resonances // *Physical review letters*. — 2010. — Vol. 104, no. 2. — P. 026802.
48. *Moreau A., Ciraci C., Mock J. J. et al.* Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas // *Nature*. — 2012. — Vol. 492, no. 7427. — P. 86–89.
49. *Hoang T. B., Akselrod G. M., Argyropoulos C. et al.* Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas // *Nature communications*. — 2015. — Vol. 6, no. 1. — P. 1–7.
50. *Bogdanov S. I., Shalaginov M. Y., Lagutchev A. S. et al.* Ultrabright room-temperature sub-nanosecond emission from single nitrogen-vacancy centers coupled to nanopatch antennas // *Nano letters*. — 2018. — Vol. 18, no. 8. — P. 4837–4844.
51. *Akselrod G. M., Weidman M. C., Li Y. et al.* Efficient nanosecond photoluminescence from infrared pbs quantum dots coupled to plasmonic nanoantennas // *Acs Photonics*. — 2016. — Vol. 3, no. 10. — P. 1741–1746.
52. *Aharonovich I., Englund D., Toth M.* Solid-state single-photon emitters //

- Nature Photonics*. — 2016. — Vol. 10, no. 10. — P. 631–641.
53. *Aspuru-Guzik A., Walther P.* Photonic quantum simulators // *Nature physics*. — 2012. — Vol. 8, no. 4. — P. 285–291.
54. *Kok P., Munro W. J., Nemoto K. et al.* Linear optical quantum computing with photonic qubits // *Reviews of Modern Physics*. — 2007. — Vol. 79, no. 1. — P. 135.
55. *Giovannetti V., Lloyd S., Maccone L.* Advances in quantum metrology // *Nature photonics*. — 2011. — Vol. 5, no. 4. — P. 222.
56. *Lo H.-K., Curty M., Tamaki K.* Secure quantum key distribution // *Nature Photonics*. — 2014. — Vol. 8, no. 8. — P. 595–604.
57. *Cheung J., Chunnillall C., Woolliams E. et al.* The quantum candela: a re-definition of the standard units for optical radiation // *Journal of Modern Optics*. — 2007. — Vol. 54, no. 2-3. — P. 373–396.
58. *Kimble H. J., Dagenais M., Mandel L.* Photon antibunching in resonance fluorescence // *Physical Review Letters*. — 1977. — Vol. 39, no. 11. — P. 691.
59. *Kuhn A., Hennrich M., Rempe G.* Deterministic single-photon source for distributed quantum networking // *Physical review letters*. — 2002. — Vol. 89, no. 6. — P. 067901.
60. *Somaschi N., Giesz V., De Santis L. et al.* Near-optimal single-photon sources in the solid state // *Nature Photonics*. — 2016. — Vol. 10, no. 5. — P. 340–345.
61. *Wang H., Duan Z.-C., Li Y.-H. et al.* Near-transform-limited single photons from an efficient solid-state quantum emitter // *Physical Review Letters*. — 2016. — Vol. 116, no. 21. — P. 213601.
62. *Aharonovich I., Castelletto S., Simpson D. et al.* Diamond-based single-photon emitters // *Reports on progress in Physics*. — 2011. — Vol. 74, no. 7. — P. 076501.
63. *Федоров А. В.* Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. — 2011.

64. Bera D., Qian L., Tseng T.-K., Holloway P. H. Quantum dots and their multimodal applications: a review // *Materials*. — 2010. — Vol. 3, no. 4. — P. 2260–2345.
65. Wang Y., Herron N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1991. — Vol. 95, no. 2. — P. 525–532.
66. Lim J., Bae W. K., Kwak J. et al. Perspective on synthesis, device structures, and printing processes for quantum dot displays // *Optical Materials Express*. — 2012. — Vol. 2, no. 5. — P. 594–628.
67. Васильев Р., Дурин Д. Квантовые точки: синтез, свойства, применение // М.: МГУ. — 2007. — С. 50.
68. Anikeeva P. O. Physical properties and design of light-emitting devices based on organic materials and nanoparticles : Ph.D. thesis / Polina Olegovna Anikeeva ; Massachusetts Institute of Technology. — 2009.
69. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/shell semiconductor nanocrystals // *small*. — 2009. — Vol. 5, no. 2. — P. 154–168.
70. Michler P., Imamoglu A., Mason M. et al. Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature // *Nature*. — 2000. — Vol. 406, no. 6799. — P. 968–970.
71. Smith W., Sorokin P., Gelles I., Lasher G. Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond // *Physical Review*. — 1959. — Vol. 115, no. 6. — P. 1546.
72. Wilson E. A., Manson N., Wei C. Perturbing an electromagnetic induced transparency within an inhomogeneously broadened transition // *Physical Review A*. — 2003. — Vol. 67, no. 2. — P. 023812.
73. Santori C., Tamarat P., Neumann P. et al. Coherent population trapping of single spins in diamond under optical excitation // *Physical review letters*. — 2006. — Vol. 97, no. 24. — P. 247401.
74. Alléaume R., Treussart F., Messin G. et al. Experimental open-air quantum

- key distribution with a single-photon source // *New Journal of physics*. — 2004. — Vol. 6, no. 1. — P. 92.
75. *Balasubramanian G., Lazariev A., Arumugam S. R., Duan D.-w.* Nitrogen-vacancy color center in diamond—emerging nanoscale applications in bioimaging and biosensing // *Current opinion in chemical biology*. — 2014. — Vol. 20. — P. 69–77.
76. *Rittweger E., Han K. Y., Irvine S. E. et al.* Sted microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution // *Nature Photonics*. — 2009. — Vol. 3, no. 3. — P. 144.
77. *Lhuillier E., Guyot-Sionnest P.* Recent progresses in mid infrared nanocrystal optoelectronics // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. — 2017. — Vol. 23, no. 5. — P. 1–8.
78. *Norton P.* Hgcdte infrared detectors // *Optoelectronics review*. — 2002. — no. 3. — P. 159–174.
79. *Martyniuk P., Rogalski A.* Quantum-dot infrared photodetectors: Status and outlook // *Progress in quantum Electronics*. — 2008. — Vol. 32, no. 3-4. — P. 89–120.
80. *Wei Y., Hood A., Yau H. et al.* Uncooled operation of type-ii inas/ gasb superlattice photodiodes in the midwavelength infrared range // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 86, no. 23. — P. 233106.
81. *Schneider H., Liu H. C.* Quantum well infrared photodetectors. — 2007.
82. *Rogalski A., Martyniuk P., Kopytko M.* Inas/gasb type-ii superlattice infrared detectors: Future prospect // *Applied Physics Reviews*. — 2017. — Vol. 4, no. 3. — P. 031304.
83. *Berryman K., Lyon S., Segev M.* Mid-infrared photoconductivity in inas quantum dots // *Applied Physics Letters*. — 1997. — Vol. 70, no. 14. — P. 1861–1863.
84. *Steckel J. S., Ho J., Hamilton C. et al.* Quantum dots: The ultimate down-conversion material for lcd displays // *Journal of the Society for Information*

- Display*. — 2015. — Vol. 23, no. 7. — P. 294–305.
85. Wang H., Li Z., Fu C. et al. Solution-processed pbse colloidal quantum dot-based near-infrared photodetector // *IEEE Photonics Technology Letters*. — 2015. — Vol. 27, no. 6. — P. 612–615.
86. Keuleyan S., Lhuillier E., Brajuskovic V., Guyot-Sionnest P. Mid-infrared hgte colloidal quantum dot photodetectors // *Nature Photonics*. — 2011. — Vol. 5, no. 8. — P. 489–493.
87. Yifat Y., Eitan M., Iluz Z. et al. Highly efficient and broadband wide-angle holography using patch-dipole nanoantenna reflectarrays // *Nano letters*. — 2014. — Vol. 14, no. 5. — P. 2485–2490.
88. Knight M. W., Sobhani H., Nordlander P., Halas N. J. Photodetection with active optical antennas // *Science*. — 2011. — Vol. 332, no. 6030. — P. 702–704.
89. Ko K. D., Kumar A., Fung K. H. et al. Nonlinear optical response from arrays of au bowtie nanoantennas // *Nano letters*. — 2011. — Vol. 11, no. 1. — P. 61–65.
90. Chen M., Shao L., Kershaw S. V. et al. Photocurrent enhancement of hgte quantum dot photodiodes by plasmonic gold nanorod structures // *ACS nano*. — 2014. — Vol. 8, no. 8. — P. 8208–8216.
91. Tang X., Tang X., Lai K. W. C. Scalable fabrication of infrared detectors with multispectral photoresponse based on patterned colloidal quantum dot films // *ACS Photonics*. — 2016. — Vol. 3, no. 12. — P. 2396–2404.
92. Баранов А. В., Виноградова Г. Н., Воронин Ю. М. и др. Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью // *СПб.: СПбГУ ИТМО*. — 2011. — С. 8–10.
93. Lakowicz J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. — Springer science & business media, 2013.
94. Becker. The bh TCSPC Handbook 7th ed. — 2017.
95. Segets D., Lucas J. M., Klupp Taylor R. N. et al. Determination of the

- quantum dot band gap dependence on particle size from optical absorbance and transmission electron microscopy measurements // *Acs Nano*. — 2012. — Vol. 6, no. 10. — P. 9021–9032.
96. *Jasieniak J., Smith L., van Embden J. et al.* Re-examination of the size-dependent absorption properties of CdSe quantum dots // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — nov. — Vol. 113, no. 45. — P. 19468–19474.
97. *McPeak K. M., Jayanti S. V., Kress S. J. et al.* Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes // *ACS Photonics*. — 2015. — Vol. 2, no. 3. — P. 326–333.
98. *Boidin R., Halenkovič T., Nazabal V. et al.* Pulsed laser deposited alumina thin films // *Ceramics International*. — 2016. — Vol. 42, no. 1. — P. 1177–1182.
99. *Johnson P. B., Christy R.-W.* Optical constants of the noble metals // *Physical Review B*. — 1972. — Vol. 6, no. 12. — P. 4370.
100. *König T. A., Ledin P. A., Kerszulis J. et al.* Electrically tunable plasmonic behavior of nanocube–polymer nanomaterials induced by a redox-active electrochromic polymer // *ACS Nano*. — 2014. — Vol. 8, no. 6. — P. 6182–6192.
101. *Kurochkin N., Katsaba A., Ambrozevich S. et al.* Energy transfer in hybrid systems composed of TPD and CdSe/CdS/ZnS colloidal nanocrystals // *Journal of Luminescence*. — 2018. — Feb. — Vol. 194. — P. 530–534.
102. *Курочкин Н. С., Кацаба А. В., Амброзевич С. А. и др.* Передача электронного возбуждения от TPD к нанокристаллам CdSe/CdS/ZnS // *Физика и техника полупроводников*. — 2017. — Т. 51, № 5. — С. 659–662.
103. *Niu J. Z., Shen H., Zhou C. et al.* Controlled synthesis of high quality type-II/type-I CdS/ZnSe/ZnS core/shell1/shell2 nanocrystals // *Dalton Transactions*. — 2010. — Vol. 39, no. 13. — P. 3308.
104. *Елисеев С. П., Витухновский А. Г., Чубич Д. А. и др.* Пикосекундное время спонтанного излучения в плазмонных патч-наноантеннах // *Письма в ЖЭТФ*. — 2016. — Т. 103, № 2. — С. 88–92.

105. *Agranovich V., Galanin M.* Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter (Modern problems in condensed matter sciences). — Amsterdam; New York; Oxford: North-Holland, 1982.
106. *Kagan C. R., Murray C. B., Bawendi M. G.* Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids // *Phys. Rev. B.* — 1996. — sep. — Vol. 54, no. 12. — P. 8633–8643.
107. *Kagan C. R., Murray C. B., Nirmal M., Bawendi M. G.* Electronic energy transfer in CdSe quantum dot solids // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — feb. — Vol. 76, no. 9. — P. 1517–1520.
108. *Kurtsiefer C., Mayer S., Zarda P., Weinfurter H.* Stable solid-state source of single photons // *Physical review letters.* — 2000. — Vol. 85, no. 2. — P. 290.
109. *Kurochkin N., Eliseev S., Vitukhnovsky A.* Plasmon resonance in nanopatch antennas with triangular nanoprisms // *Optik.* — 2019. — Vol. 185. — P. 716–720.
110. *Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L., Schatz G. C.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. — 2003.
111. *Noguez C.* Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2007. — Vol. 111, no. 10. — P. 3806–3819.
112. *Ren Y.-X., Kelly T. S., Zhang C. et al.* Soliton-mediated orientational ordering of gold nanorods and birefringence in plasmonic suspensions // *Optics letters.* — 2017. — Vol. 42, no. 3. — P. 627–630.
113. *Klimov V.* Nanoplasmonics. — Pan Stanford, 2014.
114. *Langille M. R., Personick M. L., Mirkin C. A.* Plasmon-mediated syntheses of metallic nanostructures // *Angewandte Chemie International Edition.* — 2013. — Vol. 52, no. 52. — P. 13910–13940.
115. *Mock J., Barbic M., Smith D. et al.* Shape effects in plasmon reso-

- nance of individual colloidal silver nanoparticles // *The Journal of Chemical Physics*. — 2002. — Vol. 116, no. 15. — P. 6755–6759.
116. Елисеев С. П., Курочкин Н. С., Вергелес С. С. и др. Эффект Парселла в треугольных плазмонных патч-наноантеннах с трехслойными коллоидными квантовыми точками // *Письма в ЖЭТФ*. — 2017. — Т. 105, № 9. — С. 545–549.
117. Kurochkin N. S., Eliseev S. P., Gritsienko A. V. et al. Silver nanoparticle on aluminum mirror: Active spectroscopy and decay rate enhancement // *Nanotechnology*. — 2020.
118. Evertsson J., Bertram F., Zhang F. et al. The thickness of native oxides on aluminum alloys and single crystals // *Applied Surface Science*. — 2015. — Vol. 349. — P. 826–832.
119. Vashchenko A., Lebedev V. S., Vitukhnovskii A. et al. Electroluminescence of CdSe/CdS quantum dots and the transfer of the exciton excitation energy in an organic light-emitting diode // *JETP Letters*. — 2012. — Vol. 96, no. 2. — P. 113–117.
120. Vitukhnovskii A., Vashchenko A., Lebedev V. et al. Mechanism of electronic-excitation transfer in organic light-emitting devices based on semiconductor quantum dots // *Semiconductors*. — 2013. — Vol. 47, no. 7. — P. 971–977.
121. Wang Y., Zilli A., Sztranyovszky Z. et al. Quantitative optical microspectroscopy, electron microscopy, and modelling of individual silver nanocubes reveal surface compositional changes at the nanoscale // *Nanoscale Advances*. — 2020.
122. Hagemann H.-J., Gudat W., Kunz C. Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al₂O₃ // *Journal of the Optical Society of America*. — 1975. — Vol. 65, no. 6. — P. 742–744.
123. Rakić A. D., Djurišić A. B., Elazar J. M., Majewski M. L. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices // *Applied*

- Optics*. — 1998. — Vol. 37, no. 22. — P. 5271–5283.
124. *Khlebtsov B., Melnikov A., Zharov V., Khlebtsov N.* Absorption and scattering of light by a dimer of metal nanospheres: comparison of dipole and multipole approaches // *Nanotechnology*. — 2006. — Vol. 17, no. 5. — P. 1437.
125. *Diroll B. T., Gaulding E. A., Kagan C. R., Murray C. B.* Spectrally-resolved dielectric functions of solution-cast quantum dot thin films // *Chemistry of Materials*. — 2015. — Vol. 27, no. 18. — P. 6463–6469.
126. *Brokmann X., Coolen L., Hermier J.-P., Dahan M.* Emission properties of single CdSe/ZnS quantum dots close to a dielectric interface // *Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 318, no. 1-2. — P. 91–98.
127. *Chen O., Zhao J., Chauhan V. P. et al.* Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking // *Nature Materials*. — 2013. — Vol. 12, no. 5. — P. 445–451.
128. *Gritsienko A. V., Kurochkin N. S., Vitukhnovsky A. G. et al.* Radiative characteristics of nanopatch antennas based on plasmonic nanoparticles of various geometry and tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) hexafluorophosphate // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2019. — Vol. 52, no. 32. — P. 325107.
129. *Sauvan C., Hugonin J.-P., Maksymov I., Lalanne P.* Theory of the spontaneous optical emission of nanosize photonic and plasmon resonators // *Physical Review Letters*. — 2013. — Vol. 110, no. 23. — P. 237401.
130. *Faggiani R., Yang J., Lalanne P.* Quenching, plasmonic, and radiative decays in nanogap emitting devices // *ACS Photonics*. — 2015. — Vol. 2, no. 12. — P. 1739–1744.
131. *Yang G., Shen Q., Niu Y. et al.* Unidirectional, ultrafast, and bright spontaneous emission source enabled by a hybrid plasmonic nanoantenna // *Laser & Photonics Reviews*. — 2020. — Vol. 14, no. 3. — P. 1900213.
132. *Malitson I. H.* A redetermination of some optical properties of calcium fluoride // *Applied Optics*. — 1963. — Vol. 2, no. 11. — P. 1103–1107.

133. *Yakubovsky D. I., Arsenin A. V., Stebunov Y. V. et al.* Optical constants and structural properties of thin gold films // *Optics express*. – 2017. – Vol. 25, no. 21. – P. 25574–25587.
134. *El-Menyawy E., Mahmoud G., Ibrahim R. et al.* Structural, optical and electrical properties of pbs and pbse quantum dot thin films // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – Vol. 27, no. 10. – P. 10070–10077.