

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 наномантеннах и диэлектрических  
средах**

Специальность 01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте имени П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

- Научный руководитель:** **Витухновский Алексей Григорьевич**  
доктор физико-математических наук, профессор
- Научный консультант:** **Елисеев Станислав Петрович**  
кандидат физико-математических наук
- Официальные оппоненты:** **Лощёнов Виктор Борисович**  
доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией лазерной биоспектроскопии ФГБУН «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН»  
**Кузьмин Владимир Александрович**  
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией процессов фотосенсибилизации ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН)»
- Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

Защита состоится 21 декабря 2020 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.023.03 при ФИАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института имени П.Н. Лебедева РАН и на сайте института [www.lebedev.ru](http://www.lebedev.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 002.023.03, доктор физико-математических наук

А.С. Золотько

## Общая характеристика работы

**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 от одного нанометра до десятков и сотен нанометров. После первого экспериментального подтверждения способности металлической наночастицы проявлять свойства наноантенны 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. 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 нанопатч 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, скорость 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 (КТ) [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 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 фотодетектора на квантовых точках HgTe в среднем ИК диапазоне (3-5 мкм) до 3 раз. В работе [24] для улучшения характеристик фотодетектора с квантовыми ямами GaAs/AlGaAs использовались синхронно-соединенные нанопатч 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 наноантенн и их свойства, однако систематических данных и алгоритмов получения заданных характеристик не описано.

Таким образом, исследование оптических наноантенн, 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 сканиру-

ющего 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 оптических характеристик нанопатч антенны в зависимости от геометрических параметров могут стать основой для систематизации данных о связи между параметрами нанопатч антенны и ее свойствами.

Результаты исследования резонансных свойств периодической структуры наноантенн, помещенной 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,  $\tau$ , передачи возбуждения 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, является 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) Всероссийская конференция «Импульсная сильноточная и полупроводниковая электроника», 2015 г.; 2) Международная конференция по метаматериалам и нанофотонике METANANO 2018, Сочи, 17-21 сентября 2018 г.; 3) 7-я международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий» МИФИ, Москва, 16-21

апреля 2018 г.; 4) Всероссийская 62-ая конференция МФТИ, Москва, 18-24 ноября 2019 г.; 5) Всероссийская 10-я конференция «Необратимые процессы в природе и технике», МГТУ им. Баумана, Москва, 29-31 января 2019 г.

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, 6 из которых индексируются в Web of Science и Scopus, и 5 статей в материалах, трудах и тезисах докладов конференций. Список публикаций приведен на странице 19.

**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, четырех 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.

## **Содержание работы**

**Во Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, пока-

зана теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения, обоснована достоверность результатов.

**В первой главе** «Обзор литературы» представлен анализ литературы по оптическим наноантеннам, источникам одиночных фотонов и детекторам инфракрасного излучения (ИК детекторам) на квантовых точках. Рассмотрена история развития антенн от радиочастотного до оптического диапазона, приведено описание основных характеристик наноантенн (сечение поглощения квантового детектора, диаграмма направленности, радиационная эффективность). Приведены последние исследования по нанопатч антеннам как с металлическими наночастицами разной геометрии, так и на основе различных квантовых источников излучения (квантовых точек, центров окраски в алмазах, органических люминофоров). Рассмотрены типы связи квантового эмиттера с резонатором (сильная, слабая). В случае слабой связи поведение эмиттера (ускорение спонтанной эмиссии в НПА) может быть описано с помощью эффекта Парселла. Рассмотрена теория данного эффекта.

Отдельная часть первой главы относится к источникам одиночных фотонов, применяемых в качестве эмиттеров в оптических наноантеннах. Основной акцент сделан на коллоидных квантовых точках и центрах окраски в наноалмазах.

В заключении первой главы рассмотрены типы детекторов ближнего и среднего инфракрасного (ИК) диапазонов. Основное внимание уделено детекторам на квантовых точках и детекторам с плазмонным усилением на основе наноантенн.

Обзор по наноантеннам, частично включенный в первую главу, опубликован в работе [7] из списка публикаций.

**Во второй главе** «Экспериментальные методы и численное моделирование» описаны экспериментальные методики, схемы экспериментов, а также метод теоретического расчета (компьютерное моделирование), используемые в работе.

Приведено описание методик исследования наноструктур на лазерном конфокальном сканирующем флуоресцентном микроскопе Picoquant MicroTime 200. На рис. 1 показана оптическая схема микроскопа (второй лавинный фотодетектор в схеме опущен). На установке MicroTime 200 для исследования НПА были использованы два импульсных лазера: лазер

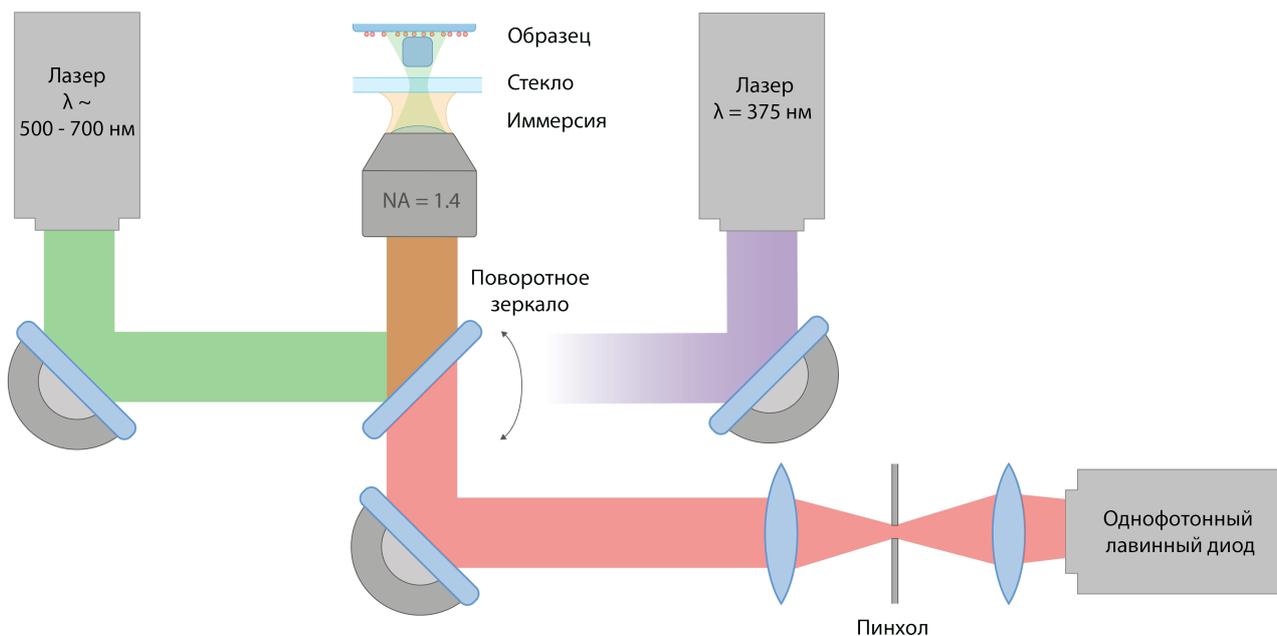


Рис. 1. Схематическое изображение оптической схемы конфокального микроскопа с двумя лазерными источниками излучения. Показано возбуждение образца с нанопатч антеннами с использованием масляного объектива.

Picoquant на 375 нм и перестраиваемый источник суперконтинуума SuperK Versa.

Также в главе описан метод коррелированного счета одиночных фотонов, с помощью которого были получены кривые затухания люминесценции от времени для исследуемых в работе образцов. Для характеристики источников одиночных фотонов была применена оптическая система на основе двух лавинных фотодиодов, реализованная по схеме Хэнбери Брауна-Твисса.

Кроме того во второй главе представлены методы оптической спектроскопии, такие как спектроскопия поглощения, фотолюминесценции и возбуждения. В разделе «Микроскопические методы» приведены методы темнопольной и электронной микроскопии, применяемые для характеристики наночастиц. В пункте «Создание образцов» приведено описание методики создания нанопатч антенн и источников одиночных фотонов, уделено внимание методам нанесения тонкопленочных покрытий (термическое напыление и центрифугирование).

В разделе «Метод конечных элементов в численном моделировании» представлено описание теоретического метода, применяемого в компьютерной симуляции электромагнитных полей. Метод конечных элементов используется в программном пакете Comsol Multiphysics, в котором и произ-

водились расчеты. Описаны алгоритмы расчета таких характеристик плазмонной наночастицы или нанопатч антенны, как сечение рассеяния, поглощения и экстинкции. Расчет скорости затухания диполя квантовой точки в НПА был сделан отдельно, соответствующий алгоритм также приведен в данном разделе.

**В третьей главе** «Квантовые источники света» представлены экспе-

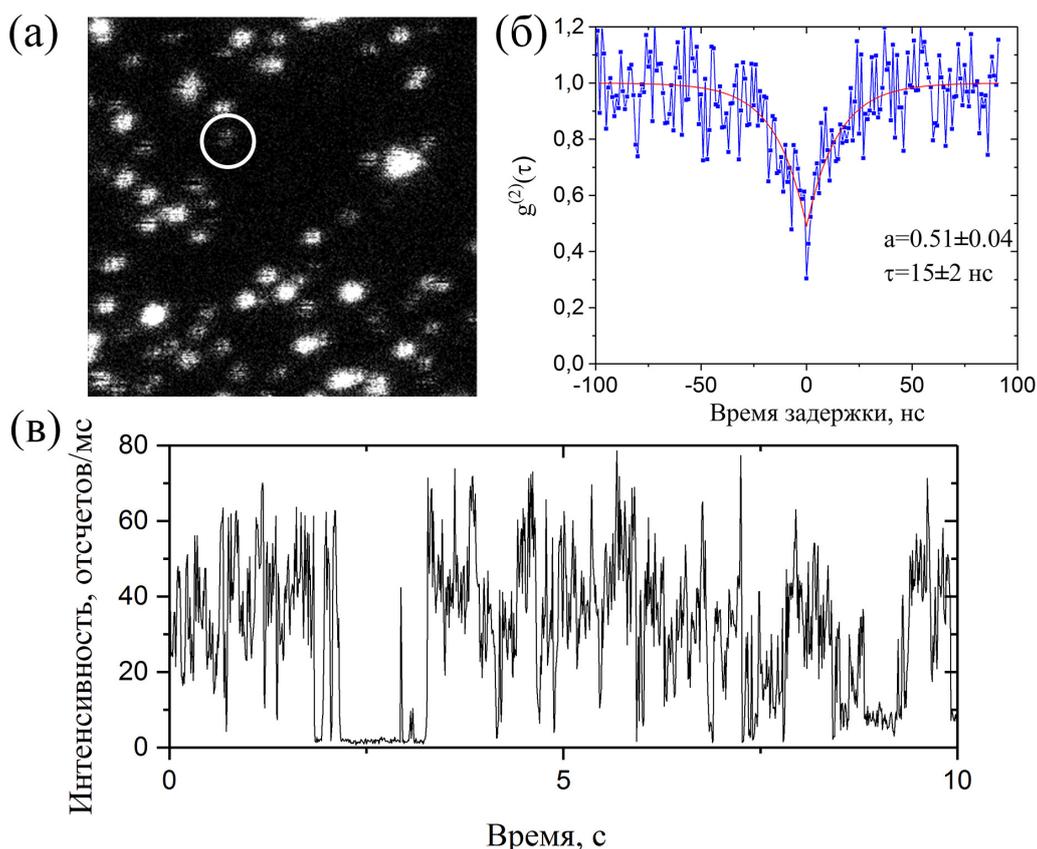


Рис. 2. (а) Изображение одиночных квантовых точек CdSe/ZnS на стекле в конфокальном микроскопе, на рисунке выделена исследованная КТ. Ширина области сканирования составляет 15 мкм. (б) Измеренная корреляционная функция  $g^{(2)}(\tau)$  и ее аппроксимация. (в) Интенсивность отсчетов люминесценции одиночной квантовой точки от времени на детекторе.

риментальные результаты исследования квантовых эмиттеров (квантовых точек и центров окраски в алмазах) в различном окружении. Раздел 3.1 посвящен квантовым точкам. В пункте 3.1.1 приведены результаты исследования одиночных коллоидных квантовых точек трех типов: CdSe/ZnS (рис. 2), CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS на стеклянной поверхности. Провал в функции корреляции 2-го порядка ( $g^{(2)}(0) < 0.5$ ) указывает на одиночный характер излучения фотонов (рис. 2б). Это подтверждается статистикой отсчетов люминесценции КТ со временем (рис. 2в), которая показывает

наличие эффекта мерцания, характерного для одиночной квантовой точки.

В пункте 3.1.2 изучен механизм передачи экситонного возбуждения между трехслойными коллоидными квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS (максимум фотолюминесценции на 630 нм) с лигандной оболочкой разной толщины и органическим комплексом TPD (N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine). На рис. 3а показаны кинетические кривые затухания люминесценции TPD без квантовых точек и TPD в смеси с квантовыми точками разного эффективного диаметра (кривая 2 на рисунке соответствует КТ с наименьшей лигандной оболочкой, 4 — с наибольшей). Было установлено, что скорость переноса  $k$  возбуждения между TPD и КТ 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. В пункте 3.1.3 рассмотре-

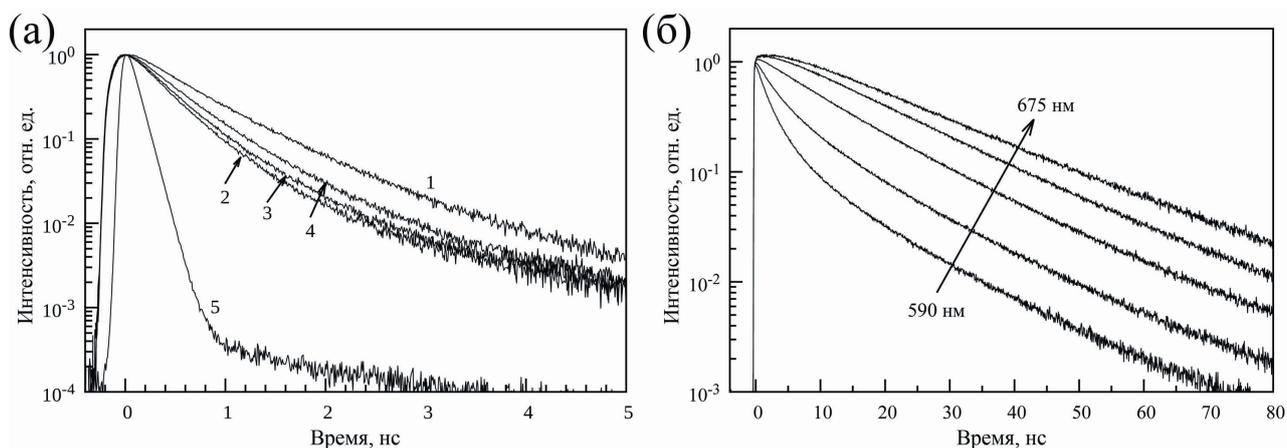


Рис. 3. (а) Кинетические зависимости фотолюминесценции пленки TPD (1) и пленок из смеси TPD и квантовых точек (2, 3, 4), измеренные в области длин волн 425 нм, соответствующей люминесценции TPD. Аппаратная функция прибора IRF представлена зависимостью 5. (б) Кинетические зависимости фотолюминесценции квантовых точек при регистрации на длинах волн от 590 до 675 нм

на передача возбуждения в слое КТ. На рис. 3б показаны кинетические зависимости фотолюминесценции КТ CdSe/CdS/ZnS в слое при регистрации на длинах волн от 590 до 675 нм. На длине волны 590 нм на начальном участке кинетической зависимости наблюдается резкий спад. С увеличением длины волны спад интенсивности кинетической зависимости становится менее резким, а на длинах волн больше 630 нм наблюдается усиление люминесценции на начальном участке кинетической кривой. Это свидетельствует о передаче электронного возбуждения от нанокристаллов

меньшего к нанокристаллам большего размера.

Поиск источников одиночных фотонов был произведен в наноалмазах, созданных методом высокого давления и температуры, со средними размерами от 50 до 250 нм (раздел 3.2). Характерное время затухания люминесценции составило 10 нс, что является типичным для  $NV^-$  центров окраски в алмазе. По измерению функции корреляции 2-го порядка  $g^{(2)}(\tau)$  удалось найти объекты, имеющие квантовую статистику.

Результаты третьей главы по переносу энергии возбуждения опубликованы в работах [2, 6] из списка публикаций.

**В четвертой главе** «Гибридные системы плазмонных нанопатч антенн и квантовых точек» рассматриваются нанопатч антенны с коллоидными квантовыми точками. Основной акцент сделан на нанопатч антеннах различной геометрии (кубической и треугольной) с алюминиевым основанием.

В разделе 4.1 «Нанопатч антенна треугольной формы» приведены результаты исследования нанопатч антенн соответствующей геометрии над алюминиевой поверхностью. В пункте 4.1.1 проводились теоретические расчеты плазмонных резонансов НПА с треугольной серебряной нанопризмой при изменении конфигурации ее параметров (рис. 4а,б,в). Было установлено, что для НПА с нанопризмами со стороной 40-120 нм поглощение преобладает над рассеянием, с увеличением стороны нанопризмы резонанс смещается в красную область спектра, а с увеличением высоты нанопризмы и расстояния от призмы до металлического слоя — в синюю. Также сделан расчет положения резонанса для серебряной наночастицы в различном окружении (пункт 4.1.2): в свободном пространстве, в воде, на стеклянной подложке и в НПА (рис. 4г). Установлено, что при увеличении эффективного показателя преломления окружения серебряной нанопризмы плазмонный резонанс смещается в красную область.

В пунктах 4.1.3 и 4.1.4 представлены экспериментальные и теоретические исследования нанопатч антенны треугольной геометрии с коллоидными квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS и алюминиевым основанием (рис. 5а,б). На рис. 5в показаны измеренные спектры поглощения, фотолюминесценции коллоидных квантовых точек и спектр экстинкции раствора нанопризм. Видно наличие пересечения спектра фотолюминесценции КТ со спектром экстинкции нанопризм, что необходимо для эффективной работы НПА. Для данного типа нанопатч антенн экспериментально продемонстрировано укорочение времени спонтанного излучения эмиттеров (КТ) с вре-

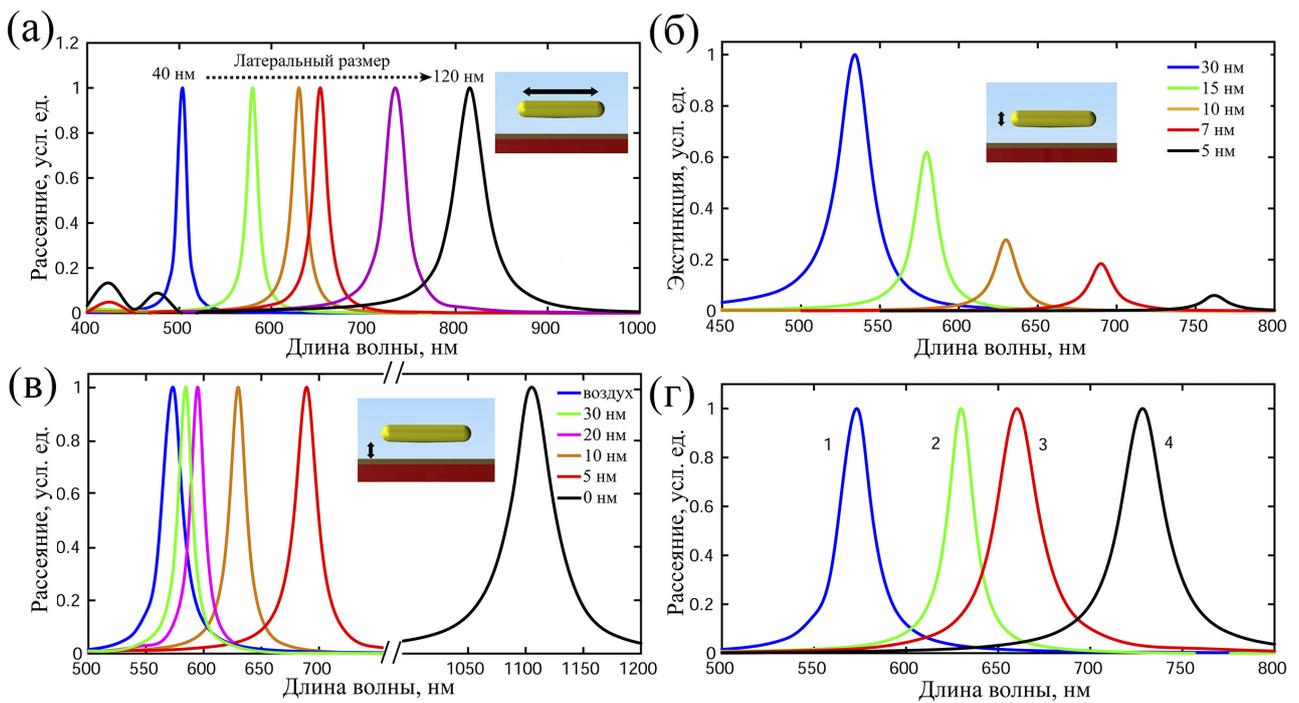


Рис. 4. Спектры сечения рассеяния/экстинкции для треугольной нанопатч антенны: (а) в зависимости от размера стороны нанопризмы, (б) в зависимости от высоты наночастицы, (в) в зависимости от величины зазора между наночастицей и металлической поверхностью. (г) Спектры рассеяния треугольной нанопризмы в воздухе (1), в НПА (2), на стекле (3) и в воде (4).

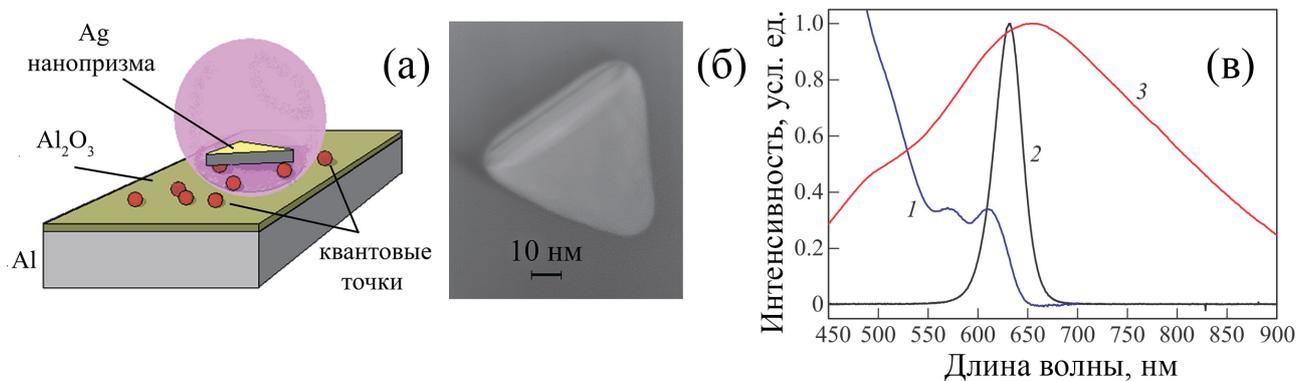


Рис. 5. (а) Схематическая структура нанопатч антенны с серебряной нанопризмой и квантовыми точками. (б) Изображение нанопризмы в электронном микроскопе. (в) Спектры поглощения (1), фотолюминесценции коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS (2) и экстинкции раствора нанопризм (3).

мен порядка 10 нс до 12 пс. Фактор ускорения люминесценции составил значение около 600. Данное укорочение времени объяснено с помощью эффекта Парселла. При этом расчетное значение фактора Парселла составило порядка  $10^4$  для диполя КТ, расположенного под вершиной нанопризмы, и

около 100 — для диполя КТ в центре НПА.

В разделе 4.2 «Кубическая наночастица на алюминиевом зеркале: ускорение спонтанного излучения квантовых точек» приведены результаты исследования нанопатч антенн кубической геометрией с двухслойными коллоидными квантовыми точками CdSe/CdS (рис. 6а).

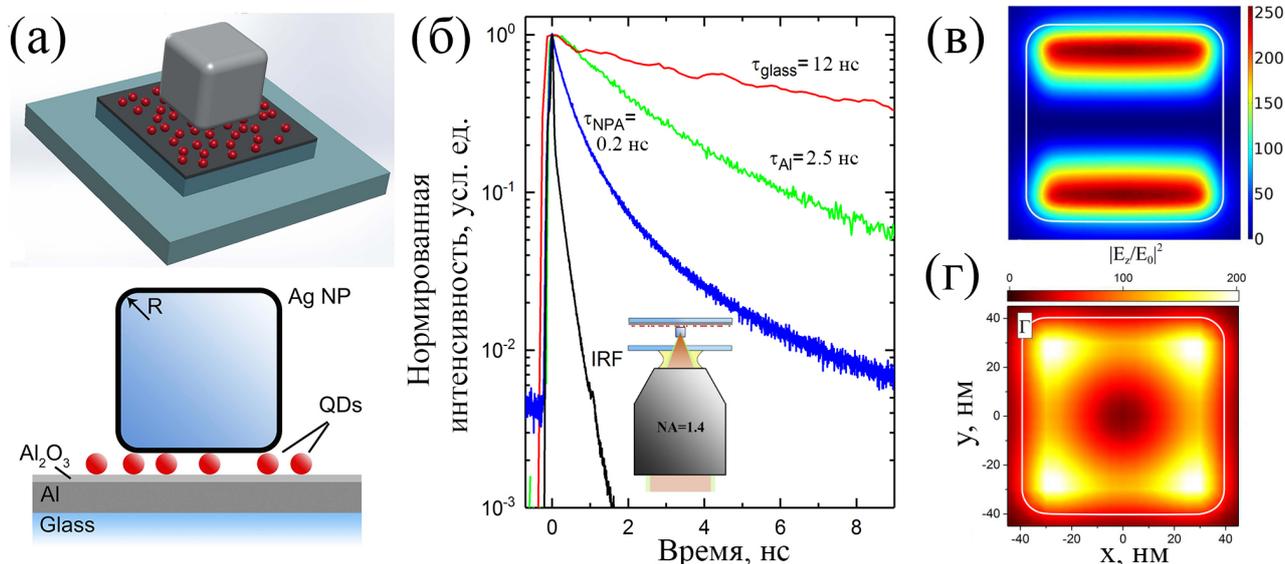


Рис. 6. (а) Модель нанопатч антенны с серебряной наночастицей кубической формы. (б) Кинетические кривые люминесценции квантовых точек CdSe/CdS на стекле, алюминии и в НПА. (в) Распределение квадрата z-компоненты электрического поля в зазоре НПА на длине волны 570 нм,  $E_0$  — амплитуда падающей волны, поляризованной вдоль стороны куба (оси  $y$ ). (г) Распределение фактора ускорения люминесценции  $\Gamma$  при вертикальной ориентации (вдоль оси  $z$ ) диполя эмиттера в зазоре НПА.

Были экспериментально измерены люминесцентные характеристики квантовых точек на стекле, металле и в НПА (рис. 6б). Возбуждение люминесценции производилось на двух разных длинах волн (375 нм и 570 нм), а регистрация в области длины волны 610 нм, соответствующей люминесценции КТ. 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).

Также была построена и рассчитана модель данной НПА (рис. 6а). Параметры наночастицы, используемые в расчетах, подобраны в соответствии с экспериментом. Распределение электромагнитного поля в НПА было по-

лучено на разных длинах волн лазерного возбуждения (от 300 до 800 нм). На рис. 6в показано распределение напряженности электрического поля в зазоре НПА на длине волны возбуждающего излучения, равного 570 нм. На данной длине волны возбуждается основная плазмонная мода НПА, для которой максимумы напряженности электрического поля локализованы вблизи краев нанокуба. Были проведены расчеты фактора ускорения спонтанной люминесценции и радиационной эффективности КТ в зависимости от положения диполя КТ в зазоре НПА. Максимальное значение ускорения спонтанной люминесценции составило 200 (рис. 6г), получено увеличение радиационной эффективности КТ в НПА до 50 % в сравнении с 20 % на стекле.

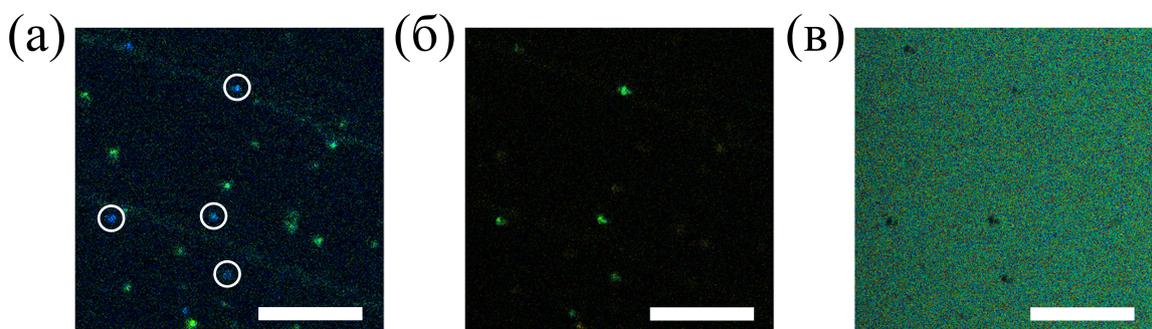


Рис. 7. (а) Карты фотолюминесценции для образца НПА при возбуждении на 375 нм и (б) на 570 нм, (в) отражение на длине волны 570 нм. На рис. (а) положения точек, имеющие более короткую кинетику, обведены окружностями. Изображение (а, б, в) соответствуют одной пространственной области. Масштаб линейки равен 10 мкм.

Также был продемонстрирован метод наблюдения серебряной наночастицы на стекле и в нанопатч антенне по отраженному лазерному излучению в системе конфокального микроскопа без использования темнопольного объектива. На рис. 7 показаны карты фотолюминесценции для одной и той же области образца с НПА при возбуждении на разных длинах волн (и регистрации на 610 нм), а также карта отражения лазерного излучения на 570 нм. Фактор усиления интенсивности люминесценции (enhancement factor, EF) НПА на длине волны 570 нм (рис. 7б) близкой к резонансу на порядок больше фактора усиления люминесценции при возбуждении на длине волны 375 нм (рис. 7а). На рис. 7в представлены изображения НПА в отраженном лазерном излучении.

В разделе 4.3 «Детектор ближнего и среднего ИК диапазонов с плазмонным усилением» проведено моделирование электромагнитных полей для

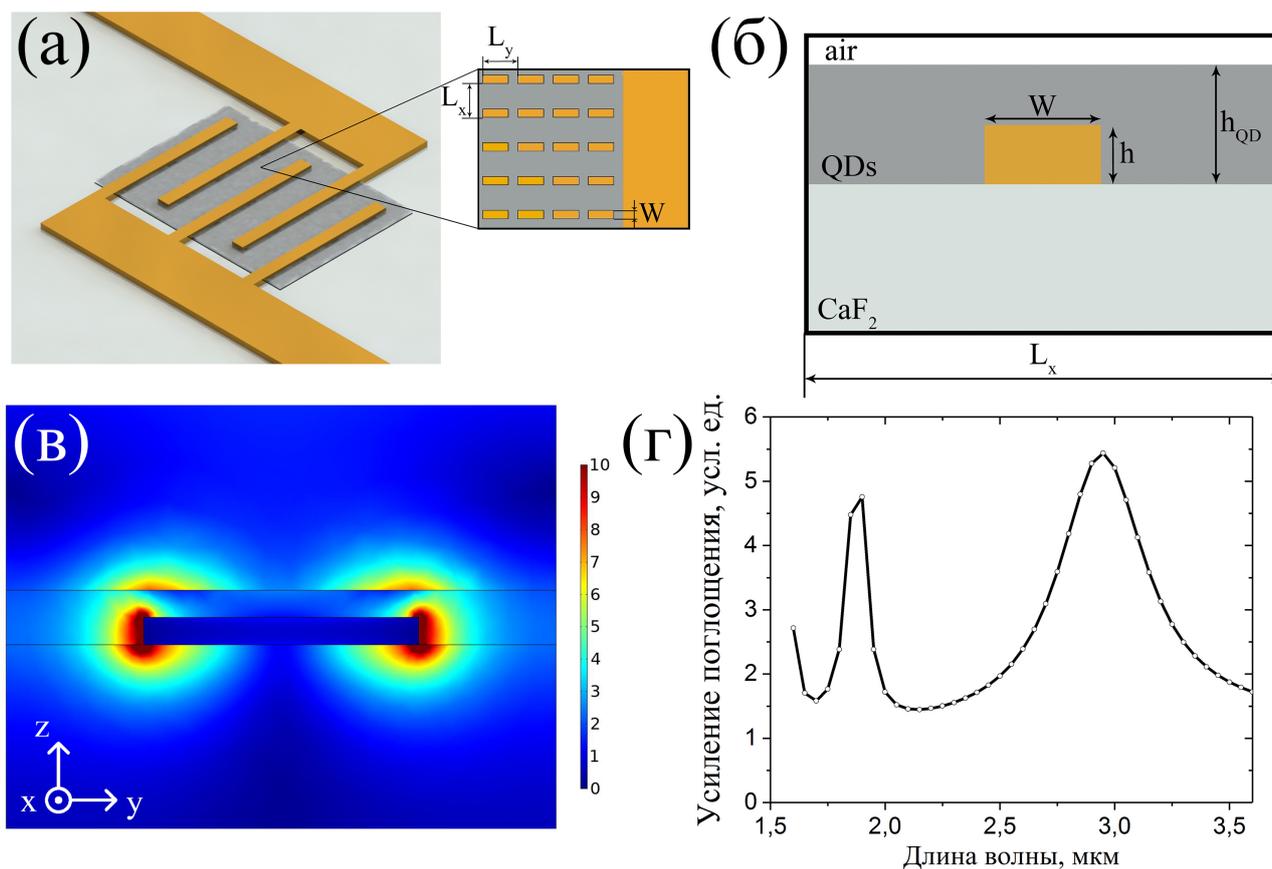


Рис. 8. а) ИК фотодетектор со встречно-штыревой конструкцией золотых электродов (общий вид). б) ИК фотодетектор со встречно-штыревой конструкцией золотых электродов (вид сбоку элементарной ячейки). в) Распределение напряженности электрического поля вблизи наночастицы на длине волны 3 мкм (вид сбоку). г) Увеличение поглощения излучения слоем квантовых точек с внедренным в них массивом золотых наночастиц по сравнению с образцом без наночастиц.

детектора ближнего и среднего ИК диапазонов со встречно-штыревыми электродами на основе квантовых точек с массивом плазмонных наночастиц (рис. 8). Вычислены спектры плазмонного резонанса для детектора с массивом металлических наночастиц. Проведено сравнение эффективности детектора с плазмонным усилением за счет внедренного массива наночастиц и без них. В качестве материала электродов было взято золото. Фоторегистрирующим материалом в средней ИК области (около 3 мкм) являлись коллоидные однослойные квантовые точки PbSe. Материалом подложки служило стекло из фторида кальция ( $\text{CaF}_2$ ), которое прозрачно в широкой области спектрального диапазона. Было получено увеличение поглощения в слое квантовых точек на длине волны резонанса ( $\lambda = 3$  мкм) до 5 раз, что в свою очередь означает увеличение фототока детектора с дополнительной плазмонной структурой (рис. 8г).

Результаты четвертой главы опубликованы в работах [1, 3–5] из списка публикаций.

**В Заключение** диссертационной работы приведены основные научные результаты работы, состоящие 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 нанопатч антенны.

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 нанопатч антенны имеющей форму треугольной призмы 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.

## **Список публикаций по теме диссертации**

### **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.— Vol. 31, no. 50.
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 ТРД 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 ТРД 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 конференция 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.

## **Список цитированной литературы**

1. Merritt R. Cadence, Imec Disclose 3-nm Effort. — 2018. — Feb. — <http://eetimes.com/cadence-imec-disclose-3-nm-effort/>.
2. Wessel J. Surface-enhanced optical microscopy // JOSA 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.