

Пикосекундное время спонтанного излучения в плазмонных патч-наноантеннах

С. П. Елисеев⁺¹⁾, А. Г. Витухновский^{+*}, Д. А. Чубич⁺, Н. С. Курочкин^{+*}, В. В. Сычев^{+*}, А. А. Марченко[×]

⁺Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия

^{*}Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

[×]Институт физики НАН Украины, 03028 Киев, Украина

Поступила в редакцию 16 ноября 2015 г.

После переработки 1 декабря 2015 г.

Экспериментально продемонстрировано значительное (до 12 пс) сокращение времени жизни возбужденных состояний квантовых излучателей – трехслойных коллоидных квантовых точек (CdSe/CdS/ZnS), помещенных в резонатор алюминий – треугольная серебряная нанопризма (патч-наноантенна). Сокращение времени спонтанного излучения квантовых точек объяснено с помощью эффекта Парселла. Коэффициент Парселла для эмиттера в резонаторе составил 625. Столь значительное увеличение скорости спонтанного излучения в патч-наноантенне обусловлено увеличением локальной плотности фотонных состояний в плазмонном резонаторе.

DOI: 10.7868/S0370274X16020028

Время жизни возбужденных состояний при спонтанном излучении в квантовых системах, таких, как молекулы, квантовые точки (коллоидные нанокристаллы) и полупроводниковые квантовые ямы составляет порядка 1–10 нс, что соответствует частотам повторения 100–1000 МГц. Такие относительно низкие частоты обусловлены двумя факторами: небольшими размерами излучателей фотонов и низкой плотностью фотонных состояний в свободном пространстве. Очевидно, что для фотонных устройств, например QD-LEDs [1], это является существенным ограничением для практических приложений. Коллоидные полупроводниковые квантовые точки (quantum dots, QDs) привлекательны для применений в наноэлектронике в связи с возможной перестройкой длины волны излучения в зависимости от размеров и формы частиц (например, нанотетрапеды [2, 3] или нанопластинки (nanoplatelets) [4]), прекрасной фотостабильностью, высокими квантовыми выходами люминесценции и относительной легкостью интегрирования в матрицы различных материалов [5]. Коллоидные квантовые точки представляют интерес для создания микро- и нанолазеров. Однако достижение низкого порога генерации осложняется оже-рекомбинацией, приводящей к медленным (~ 20 нс) временам внутренних излучательных процессов [6].

Скорость спонтанного излучения коллоидных квантовых точек можно увеличить благодаря эффекту Парселла [7]. Эффект Парселла, заключающийся в увеличении скорости спонтанного излучения квантового осциллятора в резонаторе, характеризуется коэффициентом $F_p = \gamma_{sp}/\gamma_{sp}^0$, где γ_{sp}^0 – скорость внутреннего спонтанного излучения системы, а γ_{sp} – скорость спонтанного излучения в резонаторе. Для демонстрации данного эффекта были впервые использованы диэлектрические резонаторы, объединенные с эпитаксиальными квантовыми точками [8]. Однако достижение большой величины коэффициента Парселла

$$F_p = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{Q}{V_{\text{mode}}} \right) \left(\frac{\lambda}{n} \right)^3, \quad (1)$$

где Q и V_{mode} – добротность и модовый объем резонатора, λ/n – длина волны в среде, требует высокой добротности резонатора и малой величины модового объема. Непростой задачей являются помещение коллоидной квантовой точки в максимум интенсивности поля в резонаторе и спектральная подстройка излучения коллоидной квантовой точки к моде резонатора [9]. К настоящему времени предпринято несколько попыток использования эффекта Парселла: в микрокапиллярных резонаторах [10], микротороидных резонаторах и в полостях фотонных кристаллов [11]. Максимальное значение коэффициента Парселла составило около 75 [12]. Сле-

¹⁾e-mail: elst@lebedev.ru

дует отметить плазмонные нанорезонаторы [13, 14], в последние годы привлекавшие внимание благодаря значительному усилению электромагнитных полей, большой ширине резонансов (типичный $Q \sim 10-30$), возможности использования при комнатной температуре и относительной простоте изготовления. Имеют место и недостатки, типичные для плазмоники. Это безызлучательные потери в металлах и ограниченный контроль направленности излучения. С надеждой на увеличение интенсивности излучения полупроводниковых коллоидных квантовых точек были исследованы различные плазмонные структуры. Однако коэффициент Парселла для них не превышал величины 145 [15].

В последнее время особый интерес исследователей привлекли так называемые патч-антенны (patch-antennas) – наноструктуры, образованные металлической пленкой с диэлектрическим покрытием и металлическими наночастицами заданной формы [16, 17].

В настоящей работе экспериментально продемонстрировано значительное (до 12 пс, в 625 раз) сокращение времени жизни возбужденных состояний трехслойных коллоидных квантовых точек (CdSe/CdS/ZnS) с характерным размером 10 нм. Квантовые точки помещались в резонатор, образованный алюминиевой поверхностью толщиной 100 нм, покрытой изолирующим слоем оксида алюминия (Al_2O_3) толщиной 3 нм, и серебряными треугольными нанопризмами (рис. 1а). Характерный размер сторон в основании треугольных нанопризм согласно данным просвечивающей электронной микроскопии составлял 60 нм (рис. 1б).

Треугольные плазмонные нанопризмы серебра 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.

Были проведены измерения оптических характеристик излучения полупроводниковых квантовых точек как в патч-наноантенне, так и на поверхности стекла и алюминия. Времена жизни возбужденных состояний для различных наноструктур измерялись на установке PicoQuant MicroTime200 методом время-коррелированного счета одиночных фотонов. Измерения кинетических зависимостей проводились с использованием полупроводникового ла-

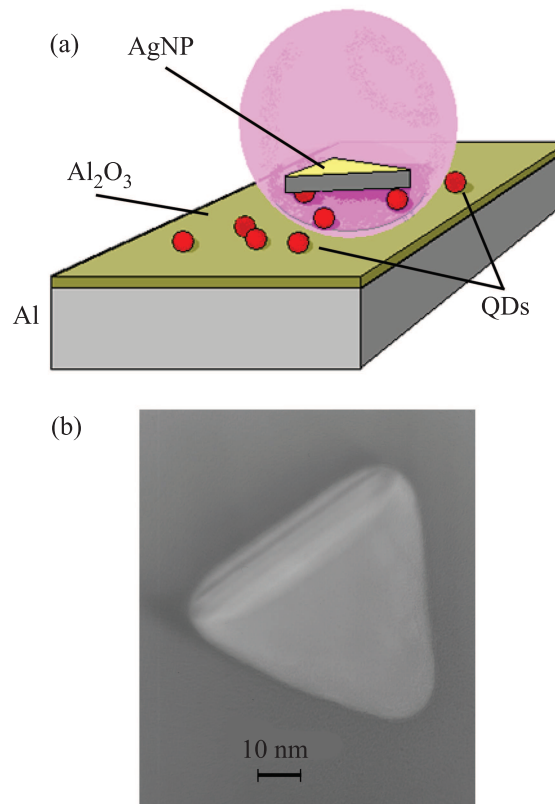


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Трехмерная модель патч-наноантенны. Нижний слой алюминия покрыт слоем оксида алюминия, на котором располагается слой квантовых точек. Выше слоя квантовых точек располагаются отдельные серебряные нанопризмы треугольной формы. Розовым отмечено излучение квантовых точек под металлическими наночастицами. (б) – Изображение серебряной треугольной нанопризмы в просвечивающем электронном микроскопе

зера 376 нм в импульсном режиме (длительность импульсов 50 пс, частота повторений от 100 кГц до 80 МГц). Измерения с пикосекундным временным разрешением осуществлялись с использованием лавинного фотодетектора τ -SPAD и модуля время-коррелированного счета одиночных фотонов PicoHarp 300.

В качестве излучателей в исследуемых структурах использовались трехслойные коллоидные квантовые точки CdSe/CdS/ZnS (структура ядро-оболочка-оболочка, рис. 2а), синтезированные по методикам, аналогичным описанным в работе [18]. Роль лигандов-стабилизаторов, обеспечивающих диспергируемость квантовых точек в растворе, играли молекулы олеиламина. На рис. 2а показаны схематическое строение трехслойной квантовой точки и положение границ запрещенных зон полу-

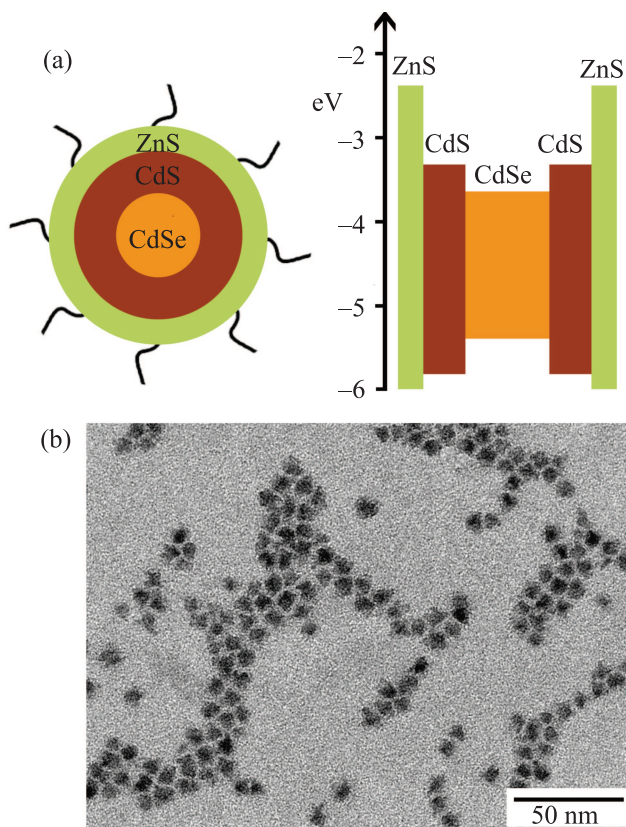


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Схематическое изображение коллоидной квантовой точки CdSe/CdS/ZnS, покрытой лигандами, и положение границ запрещенных зон полупроводников, ее составляющих. (б) – ТЕМ-изображение слоя квантовых точек

проводников, из которых состоит ее слои. Уровни энергии относительно вакуума приведены на рис. 2а из [19]. Потолок валентной зоны ядра расположен выше, чем у оболочек, а дно зоны проводимости – ниже. Это дает рассматриваемой структуре ряд преимуществ в сравнении с однослойной. Так, при подобной структуре квантовой точки значительно увеличен квантовый выход фотолюминесценции [20], равный для используемых QDs 60 %.

На рис. 2б представлено изображение слоя квантовых точек, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JSM-7001F (ЦКП МФТИ). Самоорганизация нанокристаллов в островковую структуру объясняется действием между ними сил Ван-дер-Ваальса. Промежутки между ближайшими квантовыми точками образованы за счет слоя лигандов, покрывающих наночастицы. Оценка толщины слоя лигандов дает величину в 1–2 нм.

На рис. 3 представлены спектры поглощения коллоидных QDs в толуоле (кривая 1) и экстинкции серебряных нанопризм в воде (кривая 3), изме-

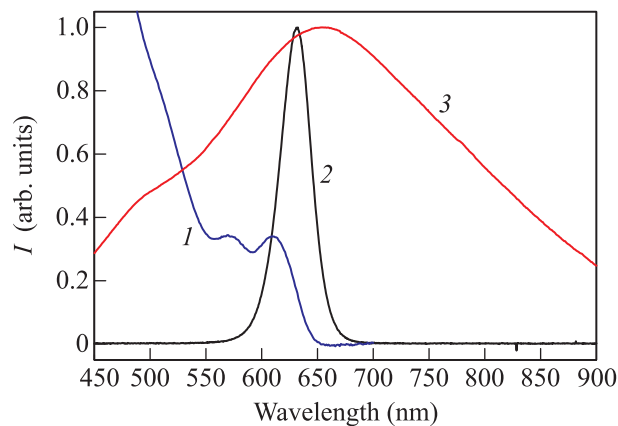


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры поглощения QDs (кривая 1), фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек (кривая 2) и экстинкции треугольных серебряных нанопризм (кривая 3)

ренные с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 45. Оптические свойства металлических наночастиц (положение плазмонного пика в спектре экстинкции) определяются их формой и размерами [21, 22]. Плазмонный пик в спектре экстинкции серебряных нанопризм в воде достаточно широк (кривая 3 на рис. 3), что вызвано следующими факторами: 1) наличием потерь энергии колебаний в металле, описываемых мнимой 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 достигать 70 нм [23].

На рис. 3 (кривая 2) представлен спектр фотолюминесценции коллоидных QDs, измеренный с помощью спектрофлуориметра Perkin Elmer LS 45. Для эффективного экситон-плазмонного взаимодействия излучателя с резонатором необходимо, чтобы спектр излучения трехслойных коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS (максимум 630 нм, ширина на полувысоте FWHM = 30 нм) соответствовал плазмонному резонансу в серебряных треугольных наночастицах (рис. 3, соответствие максимумов кривых 2 и 3).

В трехслойных квантовых точках волновые функции электрона и дырки локализованы в ядре, что увеличивает вероятность их рекомбинации в центральной области и уменьшает вероятность

нерадиационных распадов поверхностных состояний. Все это позволило уменьшить эффект тушения люминесценции QDs.

Излучение квантовой точки можно рассматривать как излучение элементарного диполя. Скорость спонтанного распада возбужденного состояния QD задается выражением [24]

$$\gamma_{sp}(\mathbf{r}) = \frac{\pi\omega}{3\hbar\epsilon_0} |\mathbf{p}|^2 \rho(\mathbf{r}, \omega) + \gamma_{int}^0, \quad (2)$$

где \mathbf{r} – пространственная координата излучателя в резонаторе, ω – частота излучения, \mathbf{p} – дипольный момент квантовых точек, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, γ_{int}^0 – скорость внутреннего нерадиационного распада излучателя, $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ – локальная плотность состояний. В результате резонансного взаимодействия излучателя и плазмонной моды патч-наноантенны (резонанс Фабри-Перо) происходит значительное усиление электромагнитного поля в резонаторе, что, в свою очередь, увеличивает локальную плотность фотонных состояний. Согласно золотому правилу Ферми это вызывает увеличение скорости спонтанного испускания оптического излучателя. Как следует из формулы (2), последнее приводит к возрастанию скорости спонтанного испускания квантовой точки. Эффект усиленного поля возрастает от центра металлических структур к углам [25]. В результате эффект Парселла будет максимален для QDs, расположенных в этих областях. Для серебряных треугольных нанопризм наблюдается максимальное усиление поля.

Интенсивность излучения отдельной QD в резонаторе можно представить в следующем виде [26]:

$$I(\mathbf{r}, \theta, t) \propto |E_{ex}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{n}}|^2 \gamma_r(\mathbf{r}) e^{-\gamma_{sp}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{n}})t}, \quad (3)$$

где $E_{ex}(\mathbf{r})$ – распределение напряженности электрического поля в резонаторе на длине волны возбуждающего излучения, θ – угол между направлением излучающего диполя и нормалью к плоскости основания серебряной нанопризмы, $\hat{\mathbf{n}}$ – единичный вектор вдоль направления излучающего диполя, $\gamma_r(\mathbf{r})$ – скорость радиационного испускания. Диполи, ориентированные вдоль нормали к плоскости основания металла, вносят максимальный вклад в интегральное излучение патч-наноантенны.

Результаты измерения кинетических кривых затухания люминесценции QDs в различном окружении представлены на рис. 4. Средние времена люминесценции QDs на стеклянной подложке составили 7.5 ± 0.6 нс (рис. 4, QDs on glass). Для образцов с QDs на алюминии средние времена люминесценции составили 1.1 ± 0.1 нс (рис. 4, QDs on Al). Уменьшение времени жизни возбужденного состояния QD на

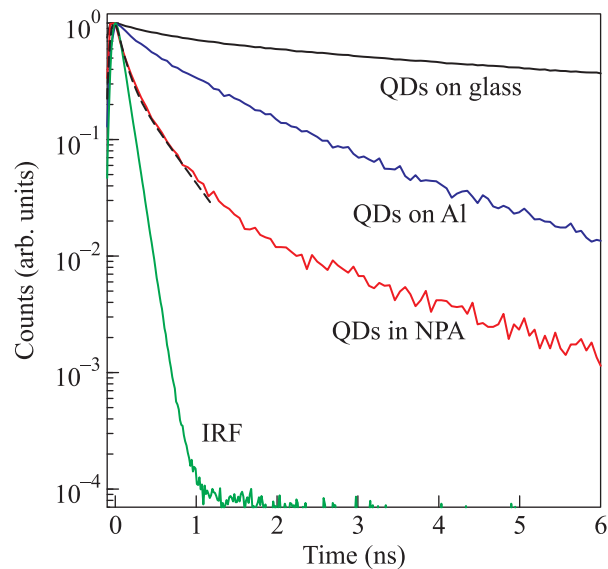


Рис. 4. (Цветной онлайн) Кинетика люминесценции квантовых точек на стекле (QDs on glass), на алюминии (QDs on Al) и в резонаторе (QDs in NPA). Пунктиром обозначена свертка двухэкспоненциального приближения и аппаратной функции (IRF)

алюминии можно объяснить тушением возбуждения вблизи металла.

Скорость спонтанного излучения квантовой точки в резонаторе наносборки значительно увеличивается. На рис. 4 представлена экспериментально измеренная кинетическая кривая затухания люминесценции квантовой точки в патч-наноантенне (QDs in NPA). Пунктиром показана аппроксимация кинетической кривой двумя экспонентами (с коротким временем затухания $t_1 = 12$ пс и длинным временем затухания $t_2 = 0.5$ нс) с учетом свертки с экспериментально измеренной аппаратной функцией.

Коэффициент Парселла, рассчитанный по укорочению времени жизни возбужденного состояния для QDs в патч-наноантенне, составляет 625 ± 12 (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 патч-антенне, представленными в работе [25].

Таким образом, использование патч-наноантенны позволяет значительно увеличить локальную плотность фотонных состояний и получить пикосекундные времена спонтанного излучения QDs с любой длиной волны в пределах видимой области спектра. Управление длиной волны излучения осуществля-

ется посредством выбора формы и размера квантовых точек и плазмонных нанопризм. При этом для эффективной работы пикосекундного излучателя должно быть выполнено условие соответствия излучения квантовых точек плазмонному резонансу патч-наноантенны. Рассматриваемая система важна для повышения эффективности быстродействующих светоизлучающих диодов на квантовых точках и создания быстрых источников однофотонного излучения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 15-19-00205). Нанопризмы серебра были созданы в рамках гранта РФФИ # 14-02-90452_Укр_а. Авторы выражают благодарность Андрею Ващенко (ФИАН/МФТИ) за ценные консультации и помощь в создании исследуемых образцов.

1. А. Г. Витухновский, А. А. Ващенко, В. С. Лебедев, А. С. Селоков, Р. Б. Васильев, М. С. Соколикowa, Письма в ЖЭТФ **100**, 94 (2014).
2. R. Zhao, M. Gong, H. Zhu, Y. Chen, Y. Tang, and T. Lu, *Nanoscale* **6**, 9273 (2014).
3. A. G. Vitukhnovsky, A. S. Shul'ga, S. A. Ambrozevich, E. M. Khokhlov, R. B. Vasiliev, D. N. Dirin, and V. I. Yudson, *Phys. Lett. A* **373**, 2287 (2009).
4. A. G. Vitukhnovsky, V. S. Lebedev, A. S. Selyukov, A. A. Vashchenko, R. B. Vasiliev, and M. S. Sokolikova, *Chem. Phys. Lett.* **619**, 185 (2015).
5. J. Y. Kim, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, and E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **25**, 4986 (2013).
6. S. Gupta and E. Waks, *Opt. Express* **22**, 3013 (2014).
7. E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **69**, 37 (1946).
8. V. S. C. M. Rao and S. Hughes, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 193901 (2007).
9. K. Hennessy, A. Badolato, M. Winger, D. Gerace, M. Atature, S. Gulde, S. Falt, E. L. Hu, and A. Imamoglu, *Nature* **445**, 896 (2007).
10. O. Gazzano, S. Michaelis de Vasconcellos, C. Arnold, A. Nowak, E. Galopin, I. Sagnes, L. Lanco, A. Lemaitre, and P. Senellart, *Nat. Commun.* **4**, 1425 (2013).
11. M. D. Birowosuto, A. Yokoo, G. Zhang, K. Tateno, E. Kuramochi, H. Taniyama, M. Takiguchi, and M. Notomi, *Nat. Mater.* **13**, 279 (2014).
12. A. David, H. Benisty, and C. Weisbuch, *Photonic. Rep. Prog. Phys.* **75**, 126501 (2012).
13. C. T. Yuan, Y. C. Wang, H. W. Cheng, H. S. Wang, M. Y. Kuo, M. H. Shih, and J. Tang, *J. Phys. Chem. C* **117**, 12762 (2013).
14. C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J.-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J.-J. Greffet, P. Senellart, and A. Maitre, *Nano Lett.* **13**, 1516 (2013).
15. D. Ratchford, F. Shafiei, S. Kim, S. K. Gray, and X. Li, *Nano Lett.* **1**, 1049 (2011).
16. V. J. Sorger, N. Pholchai, E. Cubukcu, R. F. Oulton, P. Kolchin, C. Borschel, M. Gnauck, C. Ronning, and X. Zhang, *Nano Lett.* **11**, 4907 (2011).
17. R. Esteban, T. V. Teperik, and J. J. Greffet, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 026802 (2010).
18. J. Z. Niu, H. Shen, C. Zhou, W. Xu, X. Li, H. Wang, S. Lou, Z. Du, and L. S. Li, *Dalton Trans.* **39**, 3308 (2010).
19. S. Wei and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2011 (1998).
20. S. Coe, W. Woo, M. Bawendi, and V. Bulovic, *Nature* **420**, 800 (2002).
21. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, М. (2010), с. 480.
22. M. R. Langille, M. L. Personick, and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13910 (2013).
23. J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, *J. Chem. Phys.* **116**, 6755 (2002).
24. P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 113002 (2006).
25. Z. Wu and Y. Zheng, *Plasmonics*, Springer Science–Business Media, N.Y. (2015).
26. G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, T. B. Hoang, C. Ciraci, C. Fang, J. Huang, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, *Nat. Phot.* **8**, 835 (2014).