Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 9, с. 545 – 549 © 2017 г. 10 мая

Эффект Парселла в треугольных плазмонных патч-наноантеннах с трехслойными коллоидными квантовыми точками

С. П. Елисеев[a1)], *Н. С. Курочкин*[a,b], *С. С. Вергелес*[a,c], *В. В. Сычев*[a,b], *Д. А. Чубич*[a], *П. Аргиракис*[d2)], *Д. А. Колымагин*[a], *А. Г. Витухновский*[a,b,e]

[a]*Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700, Долгопрудный, Россия*

[b]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[c]*Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[d]*Университет им. Аристотеля, Салоники, Греция*

[e]*Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 февраля 2017 г.
После переработки 29 марта 2017 г.

Создана модель плазмонной патч-наноантенны на основе серебряных треугольных нанопризм и многослойных коллоидных квантовых точек халькогенидов кадмия. На основе метода конечных элементов (finite element method, FEM) численной электродинамики впервые проведены расчеты распределения электромагнитных полей в патч-наноантеннах с различной ориентацией диполей квантовых точек. Проведены вычисления потоков энергии через поверхность излучающей квантовой точки в трех конфигурациях: в свободном пространстве, на алюминиевой подложке и в патч-наноантенне. Показано достижение радиационной части фактора Парселла значения $1.7 \cdot 10^2$. Сопоставление результатов расчета и экспериментальных данных времени затухания фотолюминесценции коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в плазмонной патч-наноантенне на основе серебряных нанопризм показало хорошее соответствие результатов.

DOI: 10.7868/S0370274X17090053

При взаимодействии света с металлическими наноструктурами вблизи поверхности металла могут возбуждаться колебания облака свободных электронов (локализованный плазмонный резонанс). Электромагнитные резонансы, связанные с этими возбуждениями, зависят от топологии наноструктур и условий их возбуждения, что предоставляет широкие возможности для эффективного управления оптическими процессами на нано- и пикосекундных масштабах времени [1–3].

Одним из примеров большой значимости исследований в области лазерной наноплазмоники может служить необходимость постоянного развития быстродействия наноустройств. Максимальное быстродействие и минимальный размер устройств в различных технологиях определяются свойствами используемых материалов, таких как полупроводники (в электронике), изоляторы (в фотонике) и металлы (в плазмонике). В настоящее время одним из основных направлений дальнейшего прогресса в развитии малогабаритных (~ 10 нм) и одновременно быстродействующих (~ 10 ТГц) устройств является подход на основе использования наноплазмоники.

Возможности применения наноплазмоники как для ближнепольных, так и для дальнепольных световых полей весьма широки: плазмонные сенсоры [4, 5], многофотонная литография [6], источники одиночных фотонов [7], плазмонные линзы [8], "суперпоглотители" [9], плазмонные лазеры [10], фотовольтаические элементы – солнечные батареи [11], светоизлучающие диоды [12, 13]. Одним из основных устройств, которые могут быть использованы для нужд наноплазмоники, являются наноантенны.

Работы по созданию наноантенн начались с 1985 года, когда Джоном Весселем была показана возможность применения металлических наночастиц в качестве антенн [14]. Среди наноантенн можно выделить монопольные, димерные наноантенны [15], и в частности, наноантенны по типу галстук-бабочка (bowtie) [16]. В последнее время большой интерес привлекли плазмонные патч-наноантенны (plasmonic nanopatch antennas, PNAs), состоящие из металлических наночастиц и металлических пленок, покрытых

1) e-mail: elst@lebedev.ru
2) P. Argyrakis.

тонким слоем диэлектрического материала (диэлектрической прослойки) [17]. Патч-наноантенны обладают узкой направленностью излучения [18], а также имеют значительное преимущество по сравнению с димерными наноантеннами – отсутствие необходимости прецизионной электролучевой литографии или литографии ионным пучком для точной настройки размера зазора между металлическими наночастицами.

Одним из основных преимуществ плазмонной патч-антенны является значительное увеличение скорости спонтанного излучения. Данное явление характеризуется фактором Парселла [19]:

$$F_{\mathrm{P}} = \gamma_{\mathrm{sp}}/\gamma_{\mathrm{sp}}^{0}, \tag{1}$$

где γ_{sp}^{0} – скорость спонтанного излучения эмиттера в свободном пространстве, а γ_{sp} – скорость спонтанного излучения эмиттера при взаимодействии с окружением.

Фактор Парселла F_{P} может быть найден и через отношение полной мощности P_{tot}, излучаемой эмиттером, к мощности, излучаемой им в свободном пространстве P_0:

$$F_{\mathrm{P}} = P_{\mathrm{tot}}/P_0, \tag{2}$$

так как это отношение связано с изменением числа актов возбуждения и спонтанного излучения эмиттера в единицу времени.

При работе плазмонной патч-наноантенны присутствуют диссипативные потери, связанные с поглощением части излучения эмиттера в металлическом окружении. Уровень потерь характеризуется эффективностью излучения $\varepsilon_{\mathrm{rad}}$ (radiation efficiency), которая определяется как отношение мощности, излученной системой в дальнюю зону P_{rad}, к полной мощности P_{tot}, излучаемой квантовым эмиттером [20]:

$$\varepsilon_{\mathrm{rad}} = \frac{P_{\mathrm{rad}}}{P_{\mathrm{tot}}}, \tag{3}$$

где полная мощность складывается из излучаемой мощности и мощности потерь $P_{\mathrm{tot}} = P_{\mathrm{rad}} + P_{\mathrm{loss}}$. Из-за наличия данных потерь наряду с фактором Парселла часто рассматривают его радиационную часть [19]:

$$F_{\mathrm{P}}^{\mathrm{rad}} = \frac{P_{\mathrm{rad}}}{P_0}. \tag{4}$$

В работе [21] были рассмотрены патч-наноантенны с различной формой плазмонных наночастиц. С использованием численных методов было показано наибольшее значение фактора Парселла в случае использования плазмонных наночастиц треугольной формы. По этой причине авторами работы [22] в качестве объекта исследования была выбрана патч-наноантенна данной конфигурации и экспериментально продемонстрировано увеличение в 600 раз скорости спонтанного излучения γ_{sp} коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS.

Оптические свойства патч-наноантенн сильно зависят от плазмонных волновых мод (plasmonic waveguide modes, PWMs) [23]. Одним из наиболее важных факторов, необходимых для наблюдения эффекта Парселла, является усиление взаимодействия экситона с элетромагнитным полем. Данное усиление вызвано увеличением поля вблизи квантовой точки вследствие возбуждения плазмонной моды на частоте дипольного резонанса. Из-за дипольной природы этого возбуждения эффект усиленного поля довольно медленно спадает с расстоянием (напряженность уменьшается в два раза на расстоянии около 10 нм), что продемонстрировано в работах [24, 25]. Дипольный плазмонный пик сильно зависит от геометрии серебряной наночастицы. В частности, для треугольной призмы сильно влияние размера сторон и качества выполнения углов [26].

В данной работе на основе метода конечных элементов FEM было проведено моделирование распределения электромагнитных полей в патч-наноантеннах, созданных с использованием серебряных нанопризм и сферических коллоидных квантовых точек халькогенидов кадмия. Особое внимание было направлено на вычисление потоков энергии через поверхность квантовой точки в различном окружении, вычислению мощностей диссипации в серебряной наночастице и слое алюминия.

Модель была реализована в математическом пакете Comsol Multiphysics. На рис. 1 показано изображение модели плазмонной патч-наноантенны. Модель состояла из слоя алюминия толщиной 100 нм, покрытого сверху слоем оксида алюминия толщиной 3 нм, одной или нескольких полупроводниковых квантовых точек (диаметром 10 нм) и треугольной серебряной нанопризмы. Значение диэлектрической проницаемости для материала квантовых точек взято равным $\varepsilon_{QD} = 5.7$, что является характерным значением диэлектрической проницаемости для полупроводниковых структур CdSe, CdS и ZnS. Значения диэлектрических постоянных для алюминия и оксида алюминия взяты из работ [27, 28]. 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. Сереб-

Таблица 1.

Параметры	QD на стекле	QD на Al	QD в центре NPA	QD на вершине NPA
P_{tot} (отн.ед.)	3.25	$4.68 \cdot 10^1$	$2.33 \cdot 10^2$	$6.26 \cdot 10^3$
P_{loss} (отн.ед.)	0	$4.13 \cdot 10^1$	$2.13 \cdot 10^2$	$5.72 \cdot 10^3$
F_{P}	1	$1.44 \cdot 10^1$	$7.17 \cdot 10^1$	$1.93 \cdot 10^3$
$F_{\mathrm{P}}^{\mathrm{rad}}$	1	1.69	6.15	$1.66 \cdot 10^2$
$\varepsilon_{\mathrm{rad}}$	1	0.12	0.09	0.09

Интегральные потоки P_{tot} энергии через поверхность квантовой точки на стекле, на поверхности алюминий – оксид алюминия, в плазмонной патч-наноантенне в центре и у вершины треугольной нанопризмы. Фактор Парселла F_{P} и радиационная часть фактора Парселла $F_{\mathrm{P}}^{\mathrm{rad}}$ для различных конфигураций, потери энергии P_{loss} и радиационная эффективность $\varepsilon_{\mathrm{rad}}$. Дипольный момент квантовой точки направлен вдоль вертикальной оси z

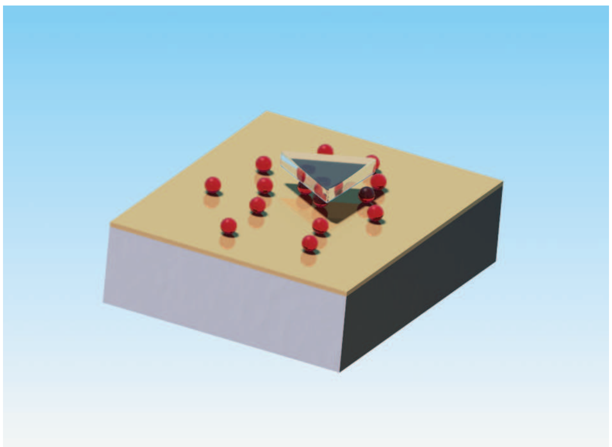

Рис. 1. (Цветной онлайн) Трехмерная модель наноантенны. Слой алюминия (нижний) покрыт слоем оксида алюминия (над ним), на котором расположены полупроводниковые излучатели (квантовые точки). Выше слоя квантовых точек находится серебряная плазмонная наночастица треугольной формы

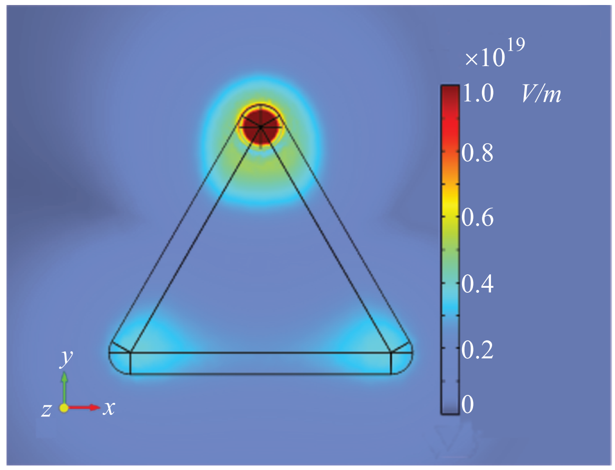

Рис. 2. (Цветной онлайн) Модель плазмонной патч-наноантенны с распределением амплитуды электрического поля в плоскости, проходящей через центр квантовой точки параллельно поверхности алюминия. Цветовая шкала отображает амплитуду напряженности электрического поля (красный цвет соответствует максимальному значению амплитуды)

ряная нанопризма размещалась на расстоянии 10 нм над поверхностью оксида алюминия. Высота нанопризмы составляла 10 нм, размер стороны – 60 нм.

В программе было проведено моделирование распределения электромагнитных полей на основе классических уравнений Максвелла. Кроме этого, были рассчитаны мощности диссипации в серебряной нанопризме и слое алюминия. Для примера на рис. 2 показано распределение амплитуды электрического поля в патч-наноантенне в плоскости, параллельной слою алюминия и проходящей через центр квантовой точки. Положение квантовой точки было зафиксировано вблизи угла нанопризмы, а дипольный момент направлен вдоль оси z. Из вычислений (см. рис. 2) следует, что максимальные напряженности электромагнитного поля наблюдаются вблизи углов нанопризмы. Аналогичные расчеты электромагнитных полей были проведены для двух других моделей: квантовая точка на стеклянной подложке и на поверхности алюминий – оксид алюминия.

Для нахождения фактора Парселла F_{P} были вычислены интегральные потоки электромагнитной энергии P_{tot} через поверхность квантовой точки для четырех различных конфигураций: квантовая точка на стеклянной подложке, на двухслойной поверхности алюминий – оксид алюминия, в центре плазмонной патч-наноантенны и в ее вершине. Квантовый излучатель моделировался точечным диполем, ориентированным вдоль оси z. Значения интегральных потоков, факторов Парселла, а также мощностей диссипации энергии и радиационных эффективностей приведены в табл. 1.

Расчет фактора Парселла проведен согласно формуле (2), где в качестве мощности P_0, излучаемой квантовой точкой в свободном пространстве, использовано значение потока энергии через поверхность квантовой точки, расположенной на стеклянной подложке. Значения фактора Парселла для конфигураций на алюминии, в центре и вершине патч-наноантенны составили 14, 72 и 1930 соответственно (см. табл. 1). Было получено, что наибольшее увеличение скорости фотолюминесценции наблюдается вблизи углов треугольных нанопризм. При этом величина радиационной части фактора Парселла достигает значения $1.7 \cdot 10^2$ вблизи углов нанопризмы.

В экспериментальной работе авторов [22] значения измеренного фактора Парселла для квантовых излучателей, расположенных на алюминии и в плазмонной патч-наноантенне треугольной формы, составили 7 и 625 соответственно. В [22] положения квантовых точек и ориентации их диполей имели случайный характер. При проведении расчетов эти параметры были выбраны фиксированным образом. Проделанные вычисления фактора Парселла для квантовой точки, расположенной на поверхности алюминия, а также квантовой точки в патч-наноантенне, достаточно хорошо согласуются с полученными экспериментальными результатами.

На рис. 3 представлен расчет распределения амплитуды электрического поля для модели патч-наноантенны с тремя квантовыми точками, расположенными в углах нанопризмы и имеющими различное направление поляризации диполя. Максимальная напряженность поля наблюдается для вертикально поляризованной квантовой точки, поэтому можно ожидать, что наибольший вклад в коэффициент Парселла патч-наноантенны вносят квантовые точки с преимущественно вертикальной поляризацией. Кроме этого, на примере квантовых излучателей, соответствующих точкам 2 и 3, видно (см. рис. 3a, b), что при переходе от плоскости оксид–воздух к плоскости воздух–серебро происходит смена максимума напряженности поля, так называемая "переполюсовка" диаграммы направленности электрического поля.

В нашей работе приведены результаты численных расчетов распределения электромагнитных полей в различных конфигурациях плазмонной патч-наноантенны. Был обнаружен эффект "переполюсовки" электрического поля квантовых точек в ближней зоне. Вычислены интегральные потоки излучения квантовых точек и потери энергии в материале наноантенны. Выполнен расчет фактора Парселла для трех конфигураций: излучатель на металлической пленке, в плазмонной патч-наноантенне, в ее центре и в вершине. Вычисленная радиационная часть фактора Парселла вблизи угла нанопризмы составила $1.7 \cdot 10^2$. Проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными результатами, полученными авторами [22].

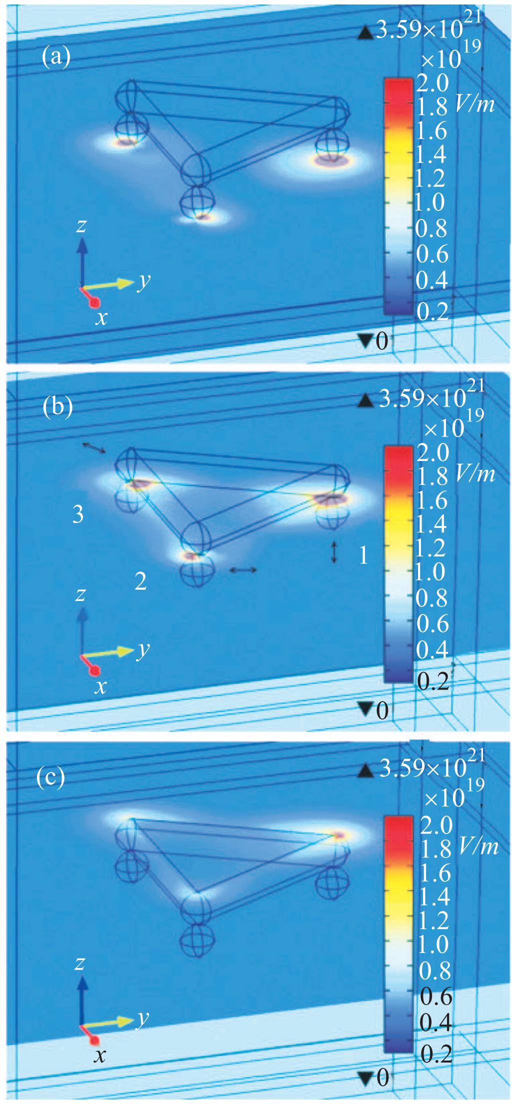

Рис. 3. (Цветной онлайн) Расчеты напряженности электрического поля в плоскостях, параллельных плоскости xy для случая размещения в вершинах нанопризмы квантовых точек с различным направлением поляризации диполей. Для квантовой точки 1 направление поляризации диполя вертикально (вдоль оси z), для точки 2 оно направлено вдоль оси y, и у 3 – вдоль биссектрисы угла xoy. Точечные диполи расположены в геометрических центрах квантовых точек. Для плоскостей z-координата равна 0.1 нм (a), 9.5 нм (b), 20.0 нм (c). Значение $z = 0$ соответствует границе раздела воздух – оксид алюминия

Исследования, посвященные более детальному пониманию процессов, происходящих в ближней волновой зоне патч-наноантенны, и сравнительному анализу влияния формы и материала патч-наноантенн на характеристики их излучения, необходимы для оптимального использования данных устройств в различных прикладных задачах. Наиболее существенным для практических применений представляется возможность управления в режиме реального времени спонтанным излучением квантовой точки в наноразмерной патч-антенне за счет эффекта динамической перестройки частоты плазмонного резонанса под действием внешнего электрического поля, аналогичного представленному в работе [29].

Исследование проведено при поддержке РНФ (проект # 15-19-00205). Также авторы благодарны РФФИ (проект # 16-29-11805) за возможность использования программного обеспечения.

---

1. A. I. Dragan, E. S. Bishop, J. R. Casas-Finet, R. J. Strouse, J. McGivney, M. A. Schenerman, and C. D. Geddes, Plasmonics **7**, 739 (2012).
2. L. Lin and Y. Zheng, Opt. Lett. **40**, 2060 (2015).
3. B. Mali, A. I. Dragan, J. Karolin, and C. D. Geddes, J. Phys. Chem. C **117**, 16650 (2013).
4. C. Zhao, Y. Liu, J. Yang, and J. Zhang, Nanoscale **6**, 9103 (2014).
5. L. Shao, Q. Ruan, R. Jiang, and J. Wang, Small **10**, 802 (2014).
6. K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki, and H. Misawa, J. Am. Chem. Soc. **130**, 6928 (2008).
7. R. Filter, K. Slowik, J. Straubel, F. Lederer, and C. Rockstuhl, Opt. Lett. **39**, 1246 (2014).
8. C. Ma and Z. Liu, J. Nanophotonics **5**, 051604 (2011).
9. Y. Cui, K. H. Fung, J. Xu, H. Ma, Y. Jin, S. He, and N. X. Fang, Nano Lett. **12**, 1443 (2012).
10. R. M. Ma, S. Ota, Y. Li, S. Yang, and X. Zhang, Nat. Nanotech. **9**, 600 (2014).
11. Z. Hu, J. C. Yu, T. Ming, and J. Wang, Appl. Catal. B Environ. **168**, 483 (2015).
12. S. Schietinger, M. Barth, T. Aichele, and O. Benson, Nano Lett. **9**, 1694 (2009).
13. I. Gryczynski, J. Malicka, W. Jiang, H. Fischer, W. C. Chan, Z. Gryczynski, W. Grudzinski, and J. R. Lakowicz, J. Phys. Chem. B **109**, 1088 (2005).
14. J. J. Wessel, Opt. Soc. Am. B **2**, 1538 (1985).
15. O. Perez-Gonzalez, N. Zabala, and J. Aizpurua, Nanotechnology **25**, 035201 (2014).
16. J. Calderon, J. Alvarez, J. Martinez-Pastor, and D. Hill, Plasmonics **10**, 703 (2015).
17. C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J. P. Hugonin, S. M. 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).
18. G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, T. B. Hoang, C. Ciraci, C. Fang, J. Huang, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, Nat. Photonics **8**, 835 (2014).
19. A. E. Krasnok, I. S. Maksymov, A. I. Denisyuk, P. A. Belov, A. E. Miroshnichenko, C. R. Simovskii, and Yu. S. Kivshar, Phys. Usp. **56**, 539 (2013).
20. V. Giannini, A. I. Fernandez-Dominguez, S. C. Heck, and S. A. Maier, Chem. Rev. **111**, 3888 (2011).
21. Z. Wu and Y. Zheng, Plasmonics **11**, 213 (2016).
22. S. P. Eliseev, A. G. Vitukhnovsky, D. A. Chubich, N. S. Kurochkin, V. V. Sychev, and A. A. Marchenko, JETP Lett. **103**, 82 (2016).
23. R. Alaee, C. Menzel, U. Huebner, E. Pshenay-Severin, S. Bin Hasan, T. Pertsch, C. Rockstuhl, and F. Lederer, Nano Lett. **13**, 3482 (2013).
24. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, М. (2010), 480 с.
25. J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Metraux, J. I. Cutler, and C. A. Mirkin, Small **5**, 646 (2009).
26. V. Klimov, G. Y. Guo, and M. Pikhota, J. Phys. Chem. C **118**, 13052 (2014).
27. K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, and D. J. Norris, ACS Photonics **2**, 326 (2015).
28. R. Boidin, T. Halenkovic, V. Nazabal, L. Benes, and P. Nemec, Ceramics International **42**, 1177 (2016).
29. T. B. Hoang and M. H. Mikkelsen, Appl. Phys. Lett. **108**, 183107 (2016).