

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П. Н. ЛЕБЕДЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ФИАН)

На правах рукописи

Грициенко Александр Владимирович

**Фотодинамика люминесценции гибридных наноструктур
с твердотельными источниками света**

Специальность 1.3.6 — Оптика

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Витухновский Алексей Григорьевич

Москва — 2024

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1 Твердотельные источники одиночных фотонов	13
1.1.1 Органические молекулы	14
1.1.2 Полупроводниковые нанокристаллы	16
1.1.3 Люминесцентные центры в алмазах	17
1.1.4 Люминесцентные центры в слоистых материалах	18
1.2 Фотонная корреляционная спектроскопия	20
1.2.1 Модель двухуровневой системы	20
1.2.2 Модель многоуровневой системы	22
1.2.3 Критерий однофотонности излучения	22
1.3 Оптические наноантенны	25
1.3.1 Основные оптические характеристики наноантенн	27
1.3.2 Направленность наноантенн	28
1.3.3 Оптический резонанс в металлических наноантеннах	28
1.3.4 Эффективность излучения	30
1.4 Взаимодействие наноантенны с излучателем	31
1.4.1 Модель слабой связи. Эффект Парселла	33
1.4.2 Модель сильной связи. Интерференция Фано, расщепление Раби	34
1.4.3 Усиление люминесценции излучателя вблизи наноантенны	36
1.5 Выводы к Главе 1	37
Глава 2. Экспериментальные методы и численное моделирование	39
2.1 Методы регистрации излучения одиночных источников света	39
2.1.1 Метод коррелированного счета одиночных фотонов	39
2.1.2 Измерение корреляционной функции $g^{(2)}(\tau)$	40
2.1.3 Спектроскопия нанообъектов	42

2.2	Численное моделирование распределения поля методом конечных элементов	42
2.2.1	Расчет оптических характеристик нанопантенны	43
Глава 3.	Твердотельные источники света	45
3.1	Полупроводниковые нанокристаллы	45
3.2	Люминесцентные центры в нанопалмазах	47
3.2.1	NV-центры в нанопалмазах	47
3.2.2	SiV-центры в нанопалмазах	49
3.3	Люминесцентные наночастицы нитрида бора	50
3.3.1	Изготовление образцов	50
3.3.2	Поиск источников одиночных фотонов	50
3.3.3	Оптически стимулированное переключение между «темными» и «светлыми» состояниями	55
3.3.4	Опустошение локализованных метастабильных состояний	59
3.3.5	Приложения для микроскопии	63
3.4	Излучающие центры в многослойном гексагональном нитриде бора	65
3.4.1	Изготовление образцов	65
3.4.2	Однофотонные излучатели	66
3.4.3	Оптически стимулированное переключение интенсивности	72
3.4.4	Природа излучателей в гексагональном нитриде бора	76
3.5	Выводы к Главе 3	77
Глава 4.	Излучающие нанопантенны с твердотельными излучателями	79
4.1	Нанопантенна «наночастица-на-металле»	79
4.1.1	Плазмонные резонансы в системе «наночастица-на-металле»	79
4.1.2	Создание нанопантенн «наночастица-на-металле»	81
4.1.3	Пятиугольные наностержни и шестиугольные призмы	82
4.2	Резонансы в системе «наночастица-внутри-углубления»	86
4.2.1	Кубическая наночастица на металле	86
4.2.2	Моделирование оптических резонансов для наночастицы во внешнем резонаторе	88
4.3	Экспериментальное исследование нанокубиков в углублениях	91

4.3.1	Создание наноантенн с наноуглублениями	92
4.3.2	Усиление интенсивности излучения нанокристаллов внутри наноантенн	94
4.3.3	Моделирование взаимодействия между нанокубиком и углублением	98
4.4	Экспериментальное исследование излучения наноантенн на основе наноалмазов в углублениях	101
4.4.1	Моделирование наноантенны	101
4.4.2	Изготовление экспериментальных образцов с наноалмазами	101
4.4.3	Изготовление углублений	103
4.4.4	Фотолюминесценция наноалмазов внутри углублений . . .	103
4.4.5	Механизмы увеличения интенсивности люминесценции . .	106
4.5	Моделирование кремниевой сферической наночастицы в металлическом углублении	108
4.5.1	Моделирование наноантенны на основе кремниевой наночастицы вблизи плоской поверхности золота	109
4.5.2	Моделирование наноантенны на основе кремниевой наночастицы в углублении	110
4.5.3	Моделирование наноантенны на основе наночастицы с оболочкой	114
4.5.4	Моделирование процессов релаксации люминесценции излучателя	115
4.6	Выводы к Главе 4	120
Заключение		122
Список сокращений и условных обозначений		125
Список публикаций автора по теме диссертации		126
Список литературы		128

Введение

Диссертация посвящена изучению люминесцентных свойств современных однофотонных источников света на основе полупроводниковых нанокристаллов, излучающих центров в наноалмазах и гексагональном нитриде бора, а также гибридных наноантенн на их основе, таких как наночастица на металле и в наноглублениях.

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Основа квантовой криптографии, коммуникаций и линейно-оптических вычислений строится на генерации, передаче и регистрации отдельных фотонов [1, 2]. Фотоны распространяют информацию со скоростью света и слабо взаимодействуют с веществом, поэтому они являются основными кандидатами для безопасной передачи данных [3–6]. В 1984 году был предложен протокол BB84 для помехозащищенной передачи данных [7]. Ключевым элементом данного алгоритма является передача информации с помощью состояния поляризации отдельных фотонов. Перехват сигнала третьей стороной может быть легко обнаружен принимающей стороной. Для реализации данного протокола необходимы источники одиночных фотонов, которые могут их генерировать по запросу [8–11]. Эти источники могут быть созданы на основе эффектов спонтанного параметрического рассеяния (СПР) или четырехволнового смешивания (ЧВС) в оптически нелинейных средах [12, 13]. Однако эти подходы имеют недостатки, связанные с вероятностными процессами генерации фотонов и ненулевой вероятностью многофотонных событий [14]. Альтернативный подход связан с использованием спонтанного излучения отдельных атомов или атомоподобных твердотельных систем, ведущих себя как двухуровневые системы, в которых перечисленные недостатки отсутствуют [15].

На сегодня одним из наиболее перспективных типов источников одиночных фотонов (ИОФ) являются твердотельные излучатели, такие как полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки, КТ) [15, 16], люминесцентные центры в алмазах [17, 18] и слоистых наноматериалах [19, 20]. С одной стороны, такие системы могут сочетать в себе оптические свойства атомов и масштабируемость твердотельных систем. С другой стороны, у них есть несколько проблем, например, они могут иметь однородное уширение спектральной линии, что приводит к испусканию фотонов с разными свойствами от одного и того же источника, а также существует низкая вероятность испускания двух совершен-

но одинаковых фотонов от разных источников. Кроме того, подобные твердотельные системы хорошо работают при криогенных температурах, однако при комнатных температурах их свойства, как правило, далеки от необходимых для практического использования. Так, их рабочие скорости работы определяются временем релаксации спонтанного излучения, которое обычно составляет более одной наносекунды, а спектральная ширина излучения – не менее 1 ГГц.

Проблему низкой скорости испускания фотонов излучателями можно решить за счет усиления взаимодействия света и вещества. Этого можно добиться с помощью оптических резонаторов. [21]. Усиление взаимодействия света с веществом в этом случае пропорционально отношению добротности Q резонатора к модовому объему V резонатора, в котором заключен свет. В традиционных диэлектрических оптических резонаторах добротность может быть порядка 10^4 , но степень, до которой объем V может быть уменьшен, ограничена дифракцией [22, 23]. Более того, дополнительные усилия по увеличению добротности Q в конечном итоге препятствуют увеличению быстродействия излучающих устройств [24].

Ситуация с металлическими резонаторами отличается от диэлектрических. У таких резонаторов обычно малая добротность Q , но благодаря сильно локализованным электромагнитным модам (плазмонам), возникающим в металле, вблизи них может достигаться значительное усиление взаимодействия между светом и веществом [25]. Таким образом, можно добиться модовых объемов V , которые на много порядков меньше, чем у диэлектрических резонаторов, за счёт локализации поля в наноразмерном масштабе. Высокие потери излучения в этих малодобротных металлических резонаторах обеспечивают широкополосную работу на гораздо более высоких частотах испускания фотонов [26]. С помощью таких систем также можно реализовать источник неразличимых фотонов, работающий при комнатной температуре [27, 28]. Несмотря на относительно низкую добротность, возможность сильной локализации поля внутри плазмонных резонаторов позволяет реализовать режим сильной связи между резонатором и источниками фотонов [22, 29], что может быть использовано для создания оптических переключателей. Успехи в данной области являются одними из важнейших шагов к реализации сверхбыстрых логических операций [30–32].

Джоулевы потери энергии излучения в металлическом резонаторе все еще остаются одним из ограничивающих фактором в разработке элементов с источниками одиночных фотонов. Это ограничение может быть преодолено за счет изменения геометрии металлических резонаторов от планарной к такой, в которой передача энергии из ближней в дальнюю зону происходит быстрее, чем характерное время релаксации плазмонных колебаний. К такой геометрии можно отнести резонаторы на основе ультрамалых плазмонных полостей, совмещенных с наноплазменной антенной. Это позволяет одновременно локализовать световое поле и передавать энергию плазмонов в дальнюю зону [33, 34].

Одним из примеров такой геометрии являются системы наночастиц на металле (наночастицы на зеркале, нанопатч антенна, НПА), где наночастица выступает в качестве эффективной антенны для гораздо меньшего резонатора, образованного зазором между наночастицей и металлической пленкой [28, 35, 36]. Последние успехи в использовании таких наноплазменных антенн позволили создать однофотонные источники на основе излучающих полупроводниковых нанокристаллов [28] и NV-центров в алмазе [37], работающих при комнатной температуре.

Несмотря на полученные за последние годы достижения в исследовании различных однофотонных излучателей и нанорезонансных систем, все еще остается нерешенным целый класс пересекающихся задач. Среди этих задач можно выделить следующие:

- установление физических механизмов излучения источников одиночных фотонов, в частности, в новых материалах [38, 39];
- обеспечение стабильной работы ИОФ при комнатной температуре [15, 40];
- разработка детерминированной, воспроизводимой и масштабируемой технологии изготовления ИОФ [41, 42];
- обеспечение интеграции ИОФ с резонаторами и наноплазменными антеннами для получения необходимых излучающих свойств (скорости излучения, однофотонности, спектральной ширины и неразличимости фотонов) [43, 44];
- разработка подходов по интеграции с волноводами [45] для передачи фотонов к другим фотонным элементам.

Только одновременное решение обозначенных задач может позволить применять ИОФ в оптических приложениях, например, для квантовой связи [46, 47] или линейно-оптических симуляторов [48, 49]. В связи с этим настоящая работа

посвящена поиску и исследованию твердотельных ИОФ, стабильно работающих при комнатной температуре, а также подходов в области интеграции наноантенн с излучателями для повышения их скорости и интенсивности излучения.

Целью работы является исследование оптических свойств источников одиночных фотонов и гибридных наноантенн на основе наночастиц на металле и в наноглублениях при комнатной температуре.

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

1. Исследование оптическими методами люминесцентных свойств новых источников одиночных фотонов на основе органических молекул, коллоидных нанокристаллов, люминесцентных центров в наноалмазах и гексагональном нитриде бора, работающих при комнатной температуре.
2. Разработка техники поиска источников одиночных фотонов на подложке методами конфокальной микроскопии.
3. Разработка методов изготовления наноантенных устройств с помощью термического и магнетронного нанесения слоев металла, размещения излучателей и наночастиц на подложке и травления металлов сфокусированным ионным пучком.
4. Моделирование распределения электромагнитного поля в резонаторах, содержащих наноантенны.
5. Исследование люминесцентных свойств излучателей в изготовленных резонаторных структурах оптическими методами.

Научная новизна:

1. Впервые проведен анализ техники изготовления структур на основе наночастиц гексагонального нитрида бора, и выбраны режимы, при которых установлено возникновение источников одиночных фотонов. Впервые в таких структурах был обнаружен эффект переключения излучателей в светлое состояние путем возбуждения излучением дополнительного лазера.
2. Разработана техника изготовления резонаторных структур, состоящих из металлических углублений с помещенными в них одиночными металлическими наночастицами, с воспроизводимыми и контролируемыми характеристиками.

3. Впервые продемонстрирована возможность существенного увеличения фотолюминесценции центров окраски «кремний-вакансия» в наноалмазах внутри цилиндрических в золоте за счет оптически стимулированного изменения зарядового состояния этих центров.
4. Установлено, что помещение одиночной диэлектрической наночастицы внутри металлического наноразмерного углубления цилиндрической или конической формы приводит к повышению добротности образованного резонатора в несколько раз.

Научная и практическая значимость.

Научная значимость работы состоит в том, что у наночастиц гексагонального нитрида бора обнаружены долгоживущие безызлучательные метастабильные состояния, влияющие на режимы излучения источника одиночных фотонов, и которыми можно управлять с помощью дополнительного лазерного возбуждения. Предложена конструкция резонатора на основе металлической наночастицы внутри наноуглубления, в котором диссипация энергии на наночастице оказывается подавленной, что увеличивает вероятность вывода фотонов, испускаемых источником одиночных фотонов в резонаторе, за его пределы. Для одиночных диэлектрических наночастиц, помещенных в металлическое углубление, представлен эффект повышения добротности нанорезонатора, что позволяет увеличивать скорость излучения источников одиночных фотонов, помещенных в такой нанорезонатор.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные результаты могут служить основой для создания источников одиночных фотонов с частотой испускания фотонов более 10^6 с^{-1} и временем излучательной релаксации менее 1 нс. Это позволит реализовать на основе таких источников протокол безопасной передачи информации BB84 или аналогичный. Результаты исследования однофотонных излучателей на основе наночастиц нитрида бора демонстрируют возможность применения этих частиц в субдифракционной наноскопии и технике получения биоизображений. Результаты исследований упорядоченных металлических наноуглублений с помещенными в них металлическими и алмазными наночастицами могут стать основой для изготовления систем с высокой интенсивностью и скоростью излучения, что может быть использовано при производстве различных плазмонных датчиков и маркеров, источников

света на основе горячих электронов, полупроводниковых нанокристаллов и излучающих центров в наноалмазах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Источники одиночных фотонов на основе частиц гексагонального нитрида бора с размерами менее 15 нм, изготовленных методом «снизу-вверх», переключаются из выключенного в излучающее состояние при возбуждении дополнительным лазерным источником света 375 нм.
2. Обработка нанопластин многослойного hBN ионами аргона и последующий отжиг на воздухе при 750°C обеспечивает создание источников одиночных фотонов, работающих при комнатной температуре. Для таких источников достигается интенсивность зарегистрированного излучения более 10^6 отсчетов в секунду с временем жизни возбужденного состояния менее 1 нс, а вероятность одновременного испускания двух и более фотонов составляет величину порядка 15%.
3. Введение антенны в виде серебряных нанокубиков с размерами 85 нм в алюминиевые цилиндрические углубления диаметром 700 нм и глубиной 300 нм приводит к сокращению среднего времени жизни возбужденного состояния нанокристаллов CdSe/CdS диаметром 8 нм в 2.56 ± 0.15 раза и увеличению интенсивности их люминесценции в 2.6 ± 0.8 раза по сравнению с нанокристаллами в углублениях без нанокубиков.
4. Изменение структуры резонатора с планарной золотой пленки на цилиндрическое углубление диаметром 500 нм и глубиной 220 нм приводит к более чем 8-кратному увеличению интенсивности излучения бесфононной линии помещенных в резонатор наноалмазов с SiV-центрами.
5. Помещение сферической наночастицы кремния диаметром 180 нм с оксидной оболочкой толщиной 50 нм в углубление в золоте диаметром 620 нм и глубиной 300 нм увеличивает добротность системы в 5 раз, с 20 до 100, в сравнении с наночастицей на плоской поверхности золота.

Степень достоверности.

Достоверность результатов эксперимента определяется применением современного оборудования и подтвержденных методик, которые обеспечивали высокую точность и повторяемость экспериментальных данных. В частности, были использованы следующие экспериментальные техники: атомно-силовая,

электронная, оптическая и лазерная микроскопии; техника коррелированного счета одиночных фотонов; интерферометрия Хенбери Брауна и Твисса, микроспектроскопия. Для изготовления образцов были использованы высококачественные материалы и современное технологическое оборудование. Достоверность результатов обработки экспериментальных данных и компьютерного моделирования определяется использованием известных в литературе аналитических моделей и применением проверенных программных пакетов Origin, Comsol Multiphysics, Python, Matlab.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих научных конференциях и семинарах:

- International Conference on Metamaterials and Nanophotonics, METANANO, 15 - 19 July 2019, St. Petersburg, Russia.
- International Conference on Metamaterials and Nanophotonics, METANANO, 14–18 September 2020, Russia (online).
- International Conference on Metamaterials and Nanophotonics, METANANO, 13–17 September 2021, Tbilisi, Georgia (online).
- Raman Optronics Webinar Series (ROWS-2021): A Virtual International Conference. 7 November- 7 December 2021, Kerala, University of Kerala, Trivandrum-685581, India.
- 3-rd International Conference On Photonics Research, INTERPHOTONICS 2021, October 17-23, Oludeniz, Mugla, Turkey.
- XII международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2021) памяти профессора Виталия Владимировича САМАРЦЕВА. г. Казань, 25-30 октября 2021 г.
- 61-ая Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, 19-25 ноября 2018 г.
- 62-ая Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, 18-23 ноября 2019 г.
- Современные проблемы физики и технологий VIII Международная молодежная научная школа-конференция МИФИ, 15-20 апреля 2019 г., Москва.
- XI Международная конференция по фотонике и информационной оптике, МИФИ, 2022 г., Москва.

- IX Международная молодежная научная Школа-Конференция «Современные проблемы физики и технологий, 26-28 апреля 2022, Москва.
- Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели» в ЦЕНИ ИОФ РАН, ОСПЯ. – 18-20 октября 2022, Москва.
- Доклады на научных семинарах Отдела оптики низкотемпературной плазмы, Московских семинарах по люминесценции Физического института имени П. Н. Лебедева РАН, 2018 - 2022 г.

Личный вклад. Все результаты, представленные в диссертации, были получены лично автором или при его непосредственном участии в отделе люминесценции имени С. И. Вавилова Физического института имени П. Н. Лебедева РАН. Публикации, основанные на этих результатах, были подготовлены совместно с соавторами, и вклад диссертанта в эти работы был определяющим. Образцы с наночастицами гексагонального нитрида бора были предоставлены А.Т. Матвеевым (МИСиС), с нанопластинами гексагонального нитрида бора – М.В. Пугачевым и А.И. Дулебо (ФИАН), с наноалмазами с центрами кремний-вакансия – А.М. Ромшиным (ИОФ РАН), с металлическими наноуглублениями – П.В. Лега, А.П. Орловым, А.С. Ильиным (ИРЭ РАН). Полупроводниковые нанокристаллы были предоставлены Р.Б. Васильевым (МГУ), рутениевый краситель - И.В. Тайдаковым (ФИАН). Создание алюминиевых пленок проводилось совместно с Н.С. Курочкиным (ФИАН). Измерения на электронном сканирующем микроскопе были проведены П.В. Лега и А.П. Орловым (ИРЭ РАН), измерения с помощью атомно-силового микроскопа проведены автором совместно с Д.А. Щербаковым (МФТИ), спектры и кривые насыщения фотолюминесценции наноалмазов в наноуглублениях получены совместно с А.М. Ромшиным (ИОФ РАН).

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 11 публикациях, из которых 7 статей опубликованы в рецензируемых журналах [A1–A7], а 4 — в сборниках трудов конференций [A8–A11] в изданиях, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 150 страниц с 59 рисунками и 4 таблицами. Список литературы содержит 290 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Твердотельные источники одиночных фотонов

Источник одиночных фотонов (ИОФ) — это квантовая система, которая излучает один фотон за цикл возбуждения. ИОФ позволяют генерировать неклассическое излучение, статистика которого отличается от когерентного (лазерного) или теплового излучений [50, 51]. Критерием однофотонности является величина автокорреляционной функции для интенсивности сигнала в нулевой момент времени: для однофотонного источника вероятность одновременной регистрации двух и более фотонов стремится к нулю, и, соответственно, такая автокорреляционная функция также равна нулю [52, 53]. Источники света со стремящейся к нулю автокорреляционной функцией (здесь и далее подразумевается автокорреляционная функция интенсивности излучения в нулевой момент времени) могут применяться для реализации безопасных протоколов квантовой связи [54, 55], в частности, для реализации алгоритмов передачи данных на основе протокола BB84 [14, 56, 57], генерации истинно случайных чисел [58, 59], для создания источников неразличимых фотонов [60], которые составляют основу линейно-фотонных протоколов квантовой обработки информации [61, 62], а также квантовых повторителей [63].

Одним из наиболее перспективных на сегодня классов однофотонных источников являются твердотельные источники. У твердотельных источников имеется два механизма возникновения однофотонной люминесценции. Один механизм, связан с люминесценцией изолированного одиночного дефекта в кристаллической структуре твердого тела [17, 64]. Другой механизм излучения возникает в квантово-размерных системах, в частности, в полупроводниковых нанокристаллах [65, 66]. Развитые технологии изготовления твердотельных устройств имеет все возможности для массового изготовления таких источников света с контролируемыми характеристиками [41, 67]. Однако в твердотельных системах существует локальное окружение, которое приводит к возникновению неоднородных распределений характеристик источников. Это становится причиной различия между фотонами от разных излучателей, и однородного уширения линии, которое приводит к различимости фотонов от одного и того же излучателя. Кроме того, имеется проблема эффективного вывода фотонов за пределы источника, особенно для излучателей, помещенных в материалы с

высоким показателем преломления. Многие исследования за последнее десятилетие были сосредоточены на преодолении этих препятствий. Одним из таких направлений является уменьшение размеров материала матрицы (например, алмаза) до единиц нанометров с целью уменьшения влияния фононных колебаний на поведение излучателя и увеличения количества выводимых фотонов за счет уменьшения эффектов переотражения на границе воздух-алмаз [68, 69].

Другое важное направление связано с изменением плотности электронных состояний и характера электрон-фононного взаимодействия за счет введения кванторазмерного ограничения вдоль одного или нескольких пространственных направлений в материале. К таким системам можно отнести двумерные (слоистые) материалы, в которых существует ограничение вдоль одного направления. Среди таких материалов, в которых показана возможность создания источников одиночных фотонов, можно выделить слоистые дихалькогениды переходных металлов (transition metal dichalcogenides, TMDC), слои гексагонального нитрида бора (hexagonal boron nitride, hBN), и другие двумерные материалы [70–72]. Вывод излучения из атомарно тонких материалов оказывается лучше, чем для твердого тела без пространственных ограничений. Существуют и другие факторы, которые могут влиять на люминесцентные свойства излучателей, заключённых в атомарно тонком материале. К этим факторам можно отнести механическую деформацию, температуру, давление, а также внешние электрические и магнитные поля [73–75].

В последующих разделах более детально рассмотрено современное состояние исследований оптических свойств излучающих органических молекул, полупроводниковых нанокристаллов, центров окраски в алмазах и люминесцентных центров в слоистых материалах.

1.1.1 Органические молекулы

Однофотонный характер излучения был впервые обнаружен в 1974 году в атомарном натрии [76] и в 1987 в ионах магния [77], помещенных в ловушку. Тем не менее удержание атомов или ионов с помощью ловушек в вакуумных камерах представляет значительную технологическую сложность. Поэтому открытия в данном направлении стимулировали поиск квантовых систем другой природы, и, в частности, молекулярных систем. Молекулярные системы привлекательны большими, чем у атомов, сечениями оптического поглощения и, соответственно,

большими интенсивностями люминесценции [78]. Помещение молекул в произвольную матрицу может сопровождаться произвольным изменением структуры и геометрии молекулы и, как следствие, ее оптических свойств. Поэтому важным является изоляция молекулярных систем от влияния локального окружения. Для этих целей использовались специальные матрицы (кристаллы) на основе *p*-терфенила, антрацена, нафталина, и матрицы Шпольского. Тем не менее полностью подавить влияние матрицы не удается, и она оказывает влияние на время декогеренции и квантовый выход молекул [79].

В конденсированной фазе одиночные молекулы были первыми системами, у которых наблюдалась статистика, характерная для испускания одиночных фотонов. Однофотонное излучение наблюдалось для пентацена в *p*-терфениле (*p*-Terphenyl) при температурах жидкого гелия еще в 1992 году [80]. Позже эти свойства были подтверждены и для других молекул при комнатных температурах [81–83].

Известно, что среди таких молекул применяются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), в которых квантовый выход близок к единице [84]. Для этих молекул при температуре жидкого гелия были достигнуты низкие значения (< 0.01) автокорреляционной функции интенсивности [85]. В таких молекулах также наблюдается низкая вероятность синглет-триплетного перехода (intersystem crossing, ISC) по сравнению с другими типами молекул, что делает вклад процессов мерцания люминесценции излучателя незначительным. В случае молекул дибензотерилена (DBT) в антраcene вероятность ISC при низкой температуре составляет всего 10^{-7} [86]. Данный источник, излучающий на длине волны порядка 785 нм, стабилен как при комнатных [87, 88], так и при криогенных [89] температурах, находясь в выключенном (триплетном) состоянии не более одного процента от рабочего времени. Одна молекула террилена (трибенз[de,kl,rst]пентафен, CAS 188-72-7) в кристалле *p*-терфенила может испускать до $2 \cdot 10^6$ одиночных фотонов в секунду при комнатной температуре [90]. Несмотря на показанные достоинства молекулярных систем, на сегодня интеграция одиночных молекул из-за их крайне малых размеров (~ 1 нм) с резонаторами и фотонными элементами является технологически сложной процедурой [91, 92].

1.1.2 Полупроводниковые нанокристаллы

Впервые эффект кванто-размерного ограничения был обнаружен в спектрах поглощения нанокристаллов хлорида меди в 1981 году [93], а затем для нанокристаллов сульфата кадмия в 1983 году [94]. После открытия технологически простого коллоидного синтеза полупроводниковых наночастиц в растворах в 1993 году [95] полупроводниковые нанокристаллы (ПНК, или квантовые точки, КТ) из различных материалов получили широкое распространение как твердотельные излучающие системы, в том числе в современных дисплеях [96, 97].

Сегодня полупроводниковые нанокристаллы могут быть синтезированы методами коллоидной химии [95, 98] или выращены эпитаксиально [99, 100]. Преимуществами эпитаксиально выращенных ПНК для применения в качестве источников одиночных фотонов являются возможность контроля местоположения в процессе выращивания [101], а также возможность помещения их внутри оптических резонаторов или фотонных структур для усиления излучения [102, 103]. Кроме того, энергия излучения ПНК может быть изменена внешними электрическими или магнитными полями [104, 105]. Другим преимуществом ПНК является возможность их возбуждения электрическим образом, что позволяет изготавливать однофотонные излучающие диоды [106]. Более того, электронные состояния в ПНК могут когерентно управляться, что важно для создания кубитов [107–109]. Так, состояние спина электрона, в результате перехода которого испускается фотон, оказывается когерентно связан с состоянием поляризации испущенного фотона, что может являться элементом квантовой памяти при реализации квантовой сети [3, 110]. Генерация поляризационно-запутанных групп фотонов также может быть реализована с помощью излучающих полупроводниковых нанокристаллов за счет рекомбинации двух и более экситонов, находящихся в одном кристалле [111].

На сегодняшний день французская компания Quandela предоставляет первые коммерческие источники одиночных и неразличимых фотонов на основе эпитаксиальных ПНК в столбчатых брегговских резонаторах (eDelight-R) с длиной волны излучения 925 нм [112]. Тем не менее эти источники требуют дорогостоящего криогенного оборудования и не могут быть использованы для широкого потребления. Другой проблемой является отсутствие совмещения с

другими оптическими элементами, необходимыми для организации безопасной телекоммуникации.

1.1.3 Люминесцентные центры в алмазах

Алмаз обладает целым рядом преимуществ относительно других матриц. К ним можно отнести высокую теплопроводность, что позволяет точно контролировать температуру помещенного в него излучателя. Также алмаз является оптически прозрачным в диапазоне длин волн от 250 нм до 500 мкм [113, 114], что является крайне важным для создания интегральных фотонных схем на чипе. Известно, что алмаз может содержать различные оптически активные дефектные центры (центры окраски), и на текущий момент в алмазе обнаружено более 500 различных типов центров окраски, длины волн излучения которых охватывают диапазон от УФ до ближнего ИК [115]. Впервые источник одиночных фотонов был обнаружен в алмазе на основе азотного дефекта в 2000 году [116]. Впоследствии у целого ряда центров окраски было обнаружено стабильное во времени излучение одиночных фотонов [117]; а также в них может быть обеспечен когерентный контроль спинов электронов [118, 119]. На сегодня наибольший интерес представляют центры окраски в алмазе на основе азото-замещённых вакансий (NV), кремний- (SiV) и германий-вакансий (GeV) [120], поскольку данные центры обладают долговременной фотостабильностью и низкой плотностью фонных состояний. Это связано с малой эффективностью электрон-фононной связи, поскольку алмаз обладает самой высокой температурой Дебая ≈ 2000 К среди твердых тел [121]. Таким образом, вышперечисленные центры окраски в алмазе возможно использовать в качестве источников одиночных фотонов даже при комнатных температурах [54, 119, 120, 122].

Несмотря на явные преимущества алмаза как основы для источников одиночных фотонов, у него остается ряд недостатков. Один из недостатков — это высокий показатель преломления ($n = 2.4$ на длине волны 500 нм), что приводит к сложностям вывода фотонов из алмаза. Другим недостатком по сравнению с излучением органических молекул и ПНК является невысокий (< 0.2) квантовый выход у центров окраски, обладающих малой (< 4 нм) спектральной шириной при комнатной температуре [123, 124]. Также существуют сложности в создании стабильных излучателей в наночастицах синтетического алмаза с размерами менее 10 нм [17, 125–127]. Кроме этого, существуют сложности совме-

щения излучателей в наноалмазах с резонаторными структурами для создания источников одиночных и неразличимых фотонов при комнатной температуре, так как неразличимость фотонов от таких источников может быть достигнуто пока только при температурах менее 10 К [32, 128–130].

1.1.4 Люминесцентные центры в слоистых материалах

Явление испускания одиночных фотонов люминесцентными центрами наблюдается в ряде слоистых Ваан-дер-Ваальсовых (ВдВ) материалах: в полупроводниковых дихалькогенидах переходных металлов (TMDC) и гексагональном нитриде бора (hBN) [71, 131, 132]. Впервые однофотонное излучение от локализованных излучателей было обнаружено в кристаллах селенида вольфрама WSe_2 в 2015 году [133–135]. В этих исследованиях было показано, что локализованные излучатели света появляются по краям пластин или в складках. Вскоре после этого аналогичные локализованные излучатели света были обнаружены в других двумерных полупроводниках, таких как селенид молибдена $MoSe_2$ [136, 137], сульфид вольфрама WS_2 [138] и в монокалькогениде галлия [139]. Важную роль в создании или активации излучателей в TMDC играет механическая деформация, при этом саму люминесценцию связывают, как правило, с локализованными слабосвязанными экситонами. Этим свойством излучатели в TMDC выгодно отличаются от других твердотельных ИОФ, что открывает новые возможности для их контролируемого формирования с наперед заданными свойствами, а также интеграции в нанопотонные структуры. Однако, как и в случае эпитаксиальных полупроводниковых нанокристаллов, стабильное излучение одиночных фотонов у TMDC проявляется только при криогенных температурах [140], что является существенным препятствием для дальнейших реализаций практических устройств.

В монослоях hBN однофотонные излучатели были обнаружены в 2015 году [71], а позже в 2016 году и в объемных кристаллах hBN [141–143]. В самых ранних исследованиях наблюдали излучение с энергией около 2 эВ (620 нм) при оптическом возбуждении 2.3 эВ (532 нм). Поэтому люминесценцию излучателей в hBN, как правило, связывают с наличием уровней дефектов, которые лежат глубоко внутри запрещенной зоны с шириной около 6 эВ. Впоследствии сообщалось, что однофотонное излучение может наблюдаться в более широком спектральном диапазоне: в видимой области (1.6–2.5 эВ) [144, 145], ближнем ИК

диапазоне (1.2 эВ) [146], а также в синем и ультрафиолетовом диапазоне (4.1 эВ) [147, 148].

Спектры излучения ИОФ в hBN включают резкую бесфононную линию (БФЛ) и боковые полосы, отстоящие на 150-200 мэВ от БФЛ [144, 149], которые возникают в результате взаимодействия с оптическими фононами [150]. Также были обнаружены излучающие центры в hBN, спектральная ширина полосы излучения которых составляет менее 100 МГц и энергетически отделена от фононных «крыльев» даже при комнатной температуре [151]. Предполагается, что это связано с тем, что излучающий диполь дефекта лежит вне плоскости пластины hBN, вследствие чего излучатель слабо испытывает воздействие фононов со стороны кристаллической решетки.

Важнейшим преимуществом ИОФ в гексагональном нитриде бора по сравнению с TMDC является стабильность однофотонного излучения в диапазоне температур от криогенной до комнатной. Существует исследование, в котором показано, что однофотонное излучение в таких структурах может наблюдаться при температурах вплоть до 800 К [152]. Более того, излучение источников одиночных фотонов в hBN является одним из самых ярких среди аналогичных в других материалах без применения дополнительных усиливающих фотонных структур [71, 143], а также такие излучатели обладают высоким квантовым выходом, достигающей 87% [153].

Несмотря на выдающиеся оптические свойства излучателей в hBN, все еще остается множество недостатков и нерешенных проблем. Среди недостатков можно выделить наличие спектральной диффузии излучателей [154], что может ограничивать применения ИОФ как источников неразличимых фотонов. Также неясна атомная структура излучателей и взаимосвязь различных дефектов с энергией излучения ИОФ, т.к. длина волны БФЛ может варьироваться от образца к образцу. Наличие у обнаруженных излучателей метастабильных (темных) состояний может ограничивать частоту испускания одиночных фотонов и приводить к эффекту мерцания [155, 156]. Кроме того, одной из главных проблем на текущий момент остается отсутствие контролируемых методов создания в гексагональном нитриде бора ИОФ с воспроизводимыми свойствами.

1.2 Фотонная корреляционная спектроскопия

В данном разделе приведены спектроскопические методы регистрации однофотонного излучения и сформулированы критерии, по которым можно судить об однофотонном характере излучения. Впервые метод корреляционной спектроскопии интенсивности излучения, который использован в настоящей работе, был применен Хэнбери Брауном и Твиссом в 1956 году для измерения диаметра звезд [157]. основополагающая статья Глаубера 1963 года [158] заложила теоретическую основу для квантовых корреляционных функций высшего порядка. Наблюдение Кимблом и др. в 1977 году антигруппировки фотонов в излучении захваченных ионов подтвердило квантовомеханическую природу света [76, 159].

На сегодняшний день фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС, в англоязычной литературе photon emission correlation spectroscopy, PECS, или fluorescence correlation spectroscopy) включает анализ временных корреляций фотонов в излучении флуоресцентной системы [119, 160, 161]. Данный метод широко используется для подтверждения однофотонного характера излучения по наличию фотонной антигруппировки (antibunching). С помощью методов ФКС можно определить время жизни излучателя в возбужденном состоянии, пути излучательной и безызлучательной релаксаций, а также динамику спина и заряда [50]. Для того, чтобы понять, каким образом можно установить люминесцентные характеристики однофотонного излучателя, необходимо рассмотреть простейшую двухуровневую модель излучательной системы.

1.2.1 Модель двухуровневой системы

Внутренняя эволюция энергии электронного возбуждения излучателя определяется исключительно на основе начальных условий, распределения уровней по энергиям и скоростей переходов между этими уровнями. Простейшей моделью, описывающей корреляцию фотонов, является двухуровневая модель [162], состоящая из основного (g) и возбужденного (e) состояний (рисунок 1.1). Система под действием накачки переходит из основного состояния в возбужденное со скоростью Γ_{ge} , а затем релаксирует посредством излучательного перехода из возбужденного в основное состояние со скоростью Γ_{eg} , испуская одиночный фотон. Для того чтобы оценить скорость испускания фотонов,

необходимо произвести их детектирование. Для простоты будем считать, что эффективность регистрации каждого фотона равна 1, то есть каждый переход из возбужденного состояния в основное соответствует зарегистрированному фотону.

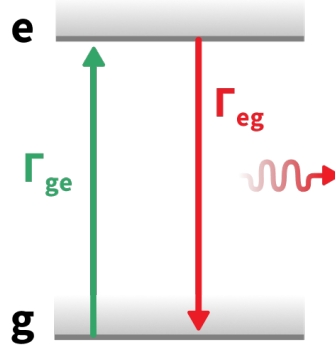


Рисунок 1.1 — Двухуровневая система излучателя.

Характер однофотонности излучения может быть установлен по автокорреляционной функции второго порядка $g^{(2)}(\tau)$. Для того, чтобы получить аналитическое выражение автокорреляционной функции для двухуровневой системы, необходимо рассмотреть вероятность регистрации фотона в момент времени t_2 , учитывая, что другой фотон был зарегистрирован в момент времени t_1 . Это эквивалентно вероятности $\rho_e(t_2|\rho_g(t_1) = 1)$ нахождения электрона в возбужденном состоянии в момент времени t_2 с учетом того, что в момент времени t_1 система находилась в основном состоянии. Нормируя эту вероятность на вероятность стационарной заселенности возбужденного состояния ρ_e^∞ , можно получить выражение [163]

$$g^{(2)}(\tau = t_2 - t_1) = \frac{\rho_e(t_2|\rho_g(t_1) = 1)}{\rho_e^\infty}, \quad (1.1)$$

полагая, что $g^{(2)}(\tau) = 1$ соответствует некоррелированному свету, а любые отклонения от единицы соответствуют положительным или отрицательным корреляциям.

Вероятность заполнения каждого состояния определяется скоростями перехода и зависит от времени. Следовательно, вероятность заполнения возбужденного состояния может быть найдена из решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), которая для двухуровневой модели имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{d\rho_g(t)}{dt} = -\Gamma_{ge} \rho_g(t) + \Gamma_{eg} \rho_e(t), \\ \frac{d\rho_e(t)}{dt} = \Gamma_{ge} \rho_g(t) - \Gamma_{eg} \rho_e(t). \end{cases} \quad (1.2)$$

Решение данной системы с начальным условием $\rho_g(t=0) = 1$, что соответствует тому, что в момент времени $t=0$ система находится в основном состоянии, позволяет получить выражение для автокорреляционной функции

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-(\Gamma_{ge} + \Gamma_{eg})|\tau|} = 1 - e^{-\frac{|\tau|}{\tau_0}}, \quad (1.3)$$

где $\tau_0 = \frac{1}{\Gamma_{ge} + \Gamma_{eg}}$. При устремлении $\Gamma_{ge} \rightarrow 0$ можно получить, что $\tau_0 = \frac{1}{\Gamma_{eg}} = \tau_{eg}$, где τ_{eg} - время жизни возбужденного состояния.

1.2.2 Модель многоуровневой системы

Для описания систем, в которых присутствуют дополнительные безызлучательные переходы электронов на промежуточные уровни (i), используется многоуровневая модель, в которой автокорреляционная функция имеет следующий вид [163]:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - C_0 e^{-\frac{|\tau|}{\tau_0}} + \sum_{i=1}^N C_i e^{-\frac{|\tau|}{\tau_i}}, \quad (1.4)$$

где τ_0, τ_i - времена затухания автокорреляционной функции, соответствующие возбужденным и неизлучающим промежуточным состояниям, C_0, C_i - коэффициенты, отвечающие антигруппировке и группировке фотонов. Данное выражение применено для описания поведения экспериментально полученных автокорреляционных функций для образцов, исследованных в настоящей работе.

1.2.3 Критерий однофотонности излучения

В классическом представлении свойства когерентности светового пучка связаны с флуктуациями его интенсивности [158, 164]. Для того, чтобы выявить однофотонный характер излучения, необходимо вычислить корреляционную функцию интенсивности второго порядка [50, 53, 165]:

$$g^{(2)}(\tau = t_2 - t_1) = \frac{\langle E^*(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau)E(t) \rangle}{E^*(t)E(t)} = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}, \quad (1.5)$$

где $E(t)$ и $I(t)$ - напряженность электрического поля и интенсивность в момент времени t , соответственно. Угловые скобки $\langle \cdot \rangle$ обозначают усреднение по времени: $\langle I(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_T I(t) dt$. Таким образом, в классической интерпретации автокорреляционная функция второго порядка является мерой когерентности и стабильности пучка, т.е. отсутствия в нем флуктуаций интенсивности. В представлении через фоковские состояния функция $g^{(2)}(\tau)$ в нулевой момент времени может быть представлена следующим образом [159, 166]:

$$g^{(2)}(\tau = 0) = 1 + \frac{\sigma^2 - \bar{n}}{\bar{n}^2}, \quad (1.6)$$

где \bar{n} и σ^2 - среднее число фотонов и дисперсия распределения числа фотонов. В зависимости от значений функции $g^{(2)}(\tau)$ в нулевой момент времени можно выделить три основных типа излучения: хаотическое (тепловое), когерентное (лазерное) и неклассическое (см. таблицу 1). На рисунке 1.2 показаны гистограммы распределения вероятности регистрации различного числа m фотонов при условии, что среднее число фотонов $\bar{n} = 1$ для различных типов источников. В зависимости от дисперсии количества фотонов в потоке излучения выделяют случай группировки, когда $g^{(2)}(0) > 1$, и антигруппировки фотонов, когда $g^{(2)}(0) < 1$.

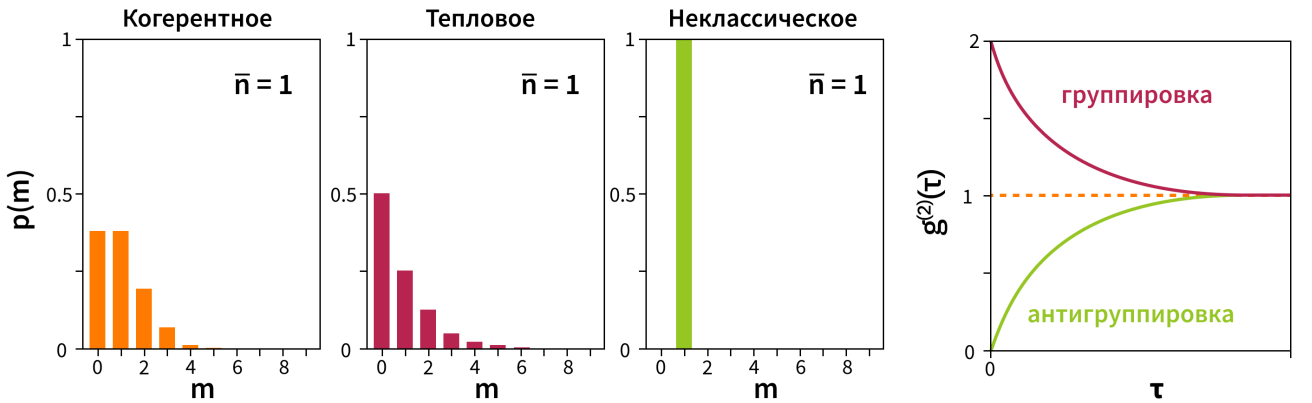


Рисунок 1.2 — Распределение вероятностей $p(m)$ регистрации фотонов в зависимости от числа m фотонов, испущенных источниками с разной статистикой и с одинаковым средним числом фотонов $\bar{n} = 1$. График справа — автокорреляционные функции $g^{(2)}(\tau)$ второго порядка для источников света с различной статистикой фотонов.

Группировка фотонов означает, что если был обнаружен фотон в момент времени $t = 0$, вероятность обнаружения другого фотона на малых промежутках времени после этого выше, чем на больших. При антигруппировке фотонов

вероятность регистрации последующих фотонов растет с интервалом задержки по отношению к предыдущему. В случае когерентного излучения интервалы времен между любыми двумя событиями обнаружения фотонов являются случайными величинами и подчиняется распределению Пуассона. Все эти случаи схематично показаны на рисунке 1.3.

Таблица 1 — Различные типы фотонной статистики

Излучение	Тепловое	Когерентное	Неклассическое
Статистика	Суперпуассоновская	Пуассоновская	Субпуассоновская
Вероятность $p(m)$	$\frac{\bar{n}^m}{(1+\bar{n})^{m+1}}$	$\frac{\bar{n}^m}{m!}e^{-\bar{n}}$	-
Дисперсия σ^2	$\bar{n} + \bar{n}^2$	\bar{n}	$< \bar{n}$
$g^{(2)}(0)$	2	1	< 1

Когда излучатель в двухуровневой модели является однофотонным, тогда $g^{(2)}(0) < 0.5$, т.е. вероятность одновременной регистрации двух и более фотонов оказывается меньше, чем одного. Однако в случае трехуровневой или более сложной системы, где коэффициенты C_i в выражении 1.4 при коротких задержках могут превышать единицу, этот критерий оказывается недостаточным, поскольку он не учитывает сложное поведение функции $g^{(2)}(\tau)$. В этом случае критерий для одиночного излучателя может быть расширен до половины максимальной амплитуды группирования при предельном переходе уравнения 1.4, когда $\tau_0 \rightarrow 0$ и $\tau \rightarrow 0$ [149]:

$$g^{(2)}(0) < \frac{1}{2} \left(1 + \sum_{i=1}^3 C_i \right).$$

В модели с тремя уровнями, как правило, применяется критерий $g^{(2)}(0) < \frac{1}{2}(1 + C_1)$. Однако необходимо принимать во внимание и другие факторы, которые не учитываются этим критерием [163]. Среди этих факторов можно выделить влияние скорости срабатывания и дисперсии времен отклика детекторов, а также вклад фонового излучения, не связанного с излучением исследуемого объекта.

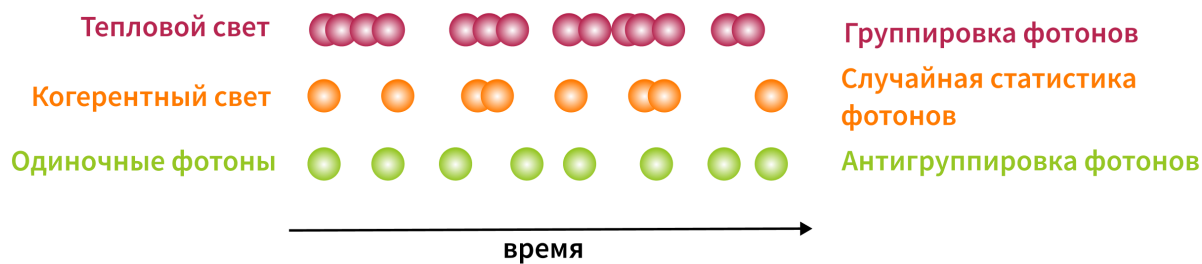


Рисунок 1.3 — Распределение фотонов во времени для источников с различной статистикой фотонов: верхний (красный цвет) – тепловое излучение (группировка), центральный (желтый цвет) – когерентное излучение (например, лазера), нижний (зеленый цвет) – одиночные фотоны (антигруппировка).

1.3 Оптические наноантенны

Несмотря на то, что рассмотренные ранее излучатели могут применяться для генерации одиночных фотонов, они не обладают достаточной для реальных приложений скоростью испускания фотонов. В связи с этим существует ряд направлений, исследующих возможность генерации последовательностей фотонов с временами между соседними не превышающими 1 нс. Этого можно добиться благодаря размещению источников одиночных фотонов в специальных резонаторах, а также при объединении излучателей с наночастицами-антеннами, которые сами могут выполнять роль резонатора. Такой резонатор может позволить увеличить скорость испускания фотонов за счет эффекта Парселла [167].

Первые наноантенны были созданы в 1985 году из отдельных металлических наночастиц, с помощью которых удалось достичь субдифракционного разрешения в оптической микроскопии [168]. Дальнейшее развитие этой области привело к появлению многочастичных наноантенн [50, 169, 170]. Среди простейших наноантенн выделяют двухчастичные, состоящие из пары близко расположенных сферических наночастиц [171], наностержней (цилиндров) [172] и треугольных наночастиц, также называемую как «галстук-бабочка» [173]. Основное назначение перечисленных наноантенн является локализация электрического поля между наночастицами.

На сегодня наноантенны могут изготавливаться из различных материалов с помощью электронной литографии, включающая создание электронным лучом резистивной маски с необходимой геометрией и последующего нанесения или травления материала наноантенны [174]. Также применяется метод безмаскового травления сфокусированным ионным пучком слоя материала для со-

здания наноантенны необходимой геометрии [175]. Недостатком таких способов является невысокое качество структур, что, в первую очередь, зависит от качества используемых материалов и подложек [176]. К недостаткам также можно отнести сложность контроля наноразмерной геометрии отдельной структуры, необходимой для достижения заданных оптических свойств. Альтернативным подходом изготовления антенн на основе наночастиц является синтез нанокристаллов в растворах с помощью методов коллоидной химии с последующим их нанесением на подложку [35, 177, 178]. Преимуществом такого подхода является высокое качество самих наночастиц, заключающееся в их монокристалличности. Создание наноантенных структур с применением наночастиц, синтезированных в растворах, также может упрощать процесс их сборки на подложке, что не требует дополнительной литографии. Однако у этого метода есть один существенный недостаток, связанный со сложностью контролируемого размещения таких наночастиц на подложках в заданных местах.

Наиболее значительные успехи были достигнуты в изучении металлических наноантенн типа «галстук-бабочка» [179], нанопатч антенн (НПА) [36, 177]. Возможность применения металлических наночастиц позволила добиться увеличения скорости излучательных переходов в отдельных излучателях, расположенных вблизи наноантенн, до 10^{11} с^{-1} . Основная проблема большинства таких антенн заключается в безызлучательных потерях, поскольку большая часть электромагнитной энергии, исходящей от излучателей, поглощается в металле.

Другим направлением повышения скорости излучения является применение диэлектрических или гибридных нанорезонаторов-антенн [180]. В наноструктурах из диэлектрических материалов на основе кремния, арсенида галлия, оксидов тантала, титана, обладающих высокими показателями преломления (> 1.5), может наблюдаться рассеяние Ми, и эти структуры могут функционировать как нанорезонаторы с резонансными частотами, лежащими в видимом спектральном диапазоне [181, 182]. В отличие от металлических наноструктур, диэлектрические обладают незначительными потерями световой энергии [182].

К достижениям, когда источники одиночных фотонов на основе нанопатч антенн работали при комнатных температурах с высокой скоростью испускания фотонов, можно отнести результаты, полученные в 2016 году с применением полупроводниковых нанокристаллов [28] и в 2018 году – с помощью наноалмазов [37]. Однако ввиду того, что в настоящее время не существует надежных и

воспроизводимых методов изготовления таких наноантенн из коллоидных растворов наночастиц, источники одиночных фотонов на их основе еще массово не изготавливаются. Нанообъекты, полученные литографическими методами нанесения или травления ионным пучком [174], оказываются не настолько совершенными по своим характеристикам, как наночастицы, получаемые методами коллоидной химии [178, 183], и поэтому источники одиночных фотонов на их основе могут обладать большими джоулевыми потерями [176].

В последующих разделах рассмотрены основные параметры, определяющие направленность, спектральное положение оптического резонанса, коэффициенты усиления поля излучателя у наноантенн.

1.3.1 Основные оптические характеристики наноантенн

Задача любой наноантенны заключается в том, чтобы эффективно передавать энергию излучателя из ближнего поля в дальнюю зону (передающая антенна), и наоборот, энергию внешнего излучения из дальней зоны в локализованное поле вблизи поглощающей или передающей системы (принимающая антенна), как показано на рисунке 1.4. Здесь и далее под оптической антенной будет пониматься устройство, которое выполняет роль одновременно принимающей и передающей антенны [184].

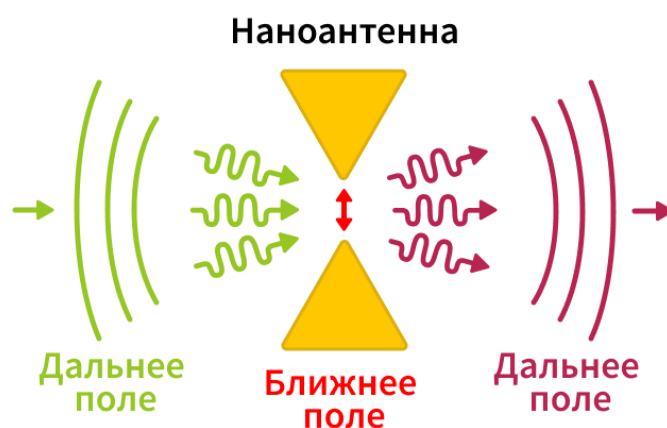


Рисунок 1.4 — Возможные варианты применения оптических антенн: преобразование энергии ЭМ излучения в ближнее поле и преобразование энергии ближнего поля в ЭМ излучение (дальнее поле).

1.3.2 Направленность наноантенн

Для обеспечения необходимого пространственного распределения фотонов, испускаемых источником одиночных фотонов, необходимо, чтобы антенна, усиливающая поле вблизи источника, обладала направленностью. Направленность наноантенны определяется распределением вектора Умова-Пойнтинга в дальней зоне излучения ($\lambda \ll r$), представленной в сферической системе координат (θ, ϕ) [185]:

$$D(\theta, \phi) = \frac{4\pi}{P_{rad}} p(\theta, \phi) \quad (1.7)$$

где P_{rad} - суммарная мощность, излучаемая системой в дальней зоне, $p(\theta, \phi)$ - угловое распределение излучаемой мощности. Интеграл $\int p(\theta, \phi) d\Omega$ по телесному углу $d\Omega$ определяет мощность, излучаемую в направлении данного телесного угла. Значение 1.7 показывает, насколько антенна эффективно излучает в заданном направлении [186].

1.3.3 Оптический резонанс в металлических наноантеннах

При падении электромагнитной волны на поверхность металла вблизи этой поверхности формируются волны электронной плотности, которые в литературе называют плазменными волнами или плазмонами (рисунок 1.5). Возбуждение плазмонов в наночастице приводит к локализации энергии в объеме с размерами порядка длины волны излучения [187], при этом говорят, что возникают локализованные плазмоны. Локализация энергии достигается за счет отрицательной действительной части диэлектрической проницаемости металла [24]. При совпадении частоты возбуждающего излучения с собственной частотой плазменных колебаний в наночастице приводит к значительному увеличению сечения экстинкции [188]. Это будет способствовать эффективной передаче энергии поля дальней зоны в энергию локализованного поля [189, 190].

Закон дисперсии плазменных колебаний в наночастицах зависит как от формы, так и от материала наночастицы. В простейшем случае сферических наночастиц частоту ω_{sp} колебаний плазмонов можно оценить как $\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{3}$, где ω_p - плазменная частота металла наночастицы. Здесь имеется в виду, что ω_p отвечает металлу макроскопических размеров.

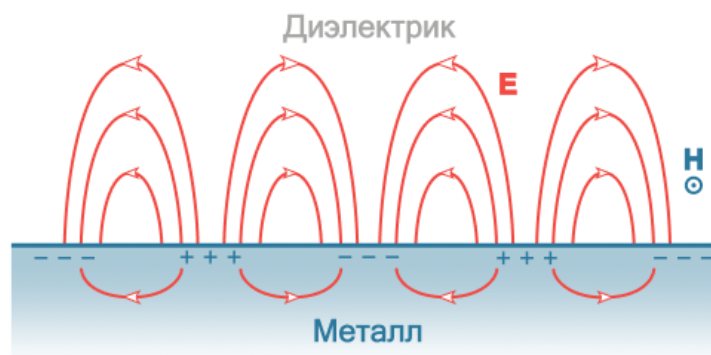


Рисунок 1.5 – Поле поверхностного плазмона на границе металла и диэлектрика.

Когда в наночастице возбуждается локализованный плазмон, эта наночастица будет излучать электромагнитную волну, соответствующую рассеянному излучению. В результате рассеяния часть энергии плазменных колебаний неизбежно преобразуется в тепло из-за джоулевых потерь. В качестве материала для плазмонных наночастиц обычно используют серебро или золото. Это связано с тем, что частоты плазменных колебаний в наночастицах из этих металлов оказываются в видимой и ближней инфракрасной областях спектров, а также потому, что серебро и золото являются одними из лучших проводящих материалов [169].

В видимой области спектра (около 500 нм) наночастицы серебра имеют большее, чем в золоте, сечение рассеяния из-за возникающих в них больших амплитуд колебаний плазмонов и меньших спектральных ширин резонансов. Это происходит благодаря слабому взаимодействию энергий резонансов поверхностных плазмонов и межзонных переходов в серебре, которые соответствуют длине волны около 320 нанометров. [169,191]. Для создания наночастиц с резонансами в ближней инфракрасной области спектра используют наночастицы из золота. Спектральное положение и амплитуду (добротность) возникающего резонанса в наночастицах также определяется их геометрией [169, 192, 193]. На рисунке 1.6 приведено сравнение расчетных значений сечений экстинкций наночастиц из золота или серебра различной формы.

Таким образом, вариация размеров и формы металлических наночастиц позволяет создавать антенные структуры с резонансами лежащими в видимом или ближнем инфракрасном диапазонах [194, 195].

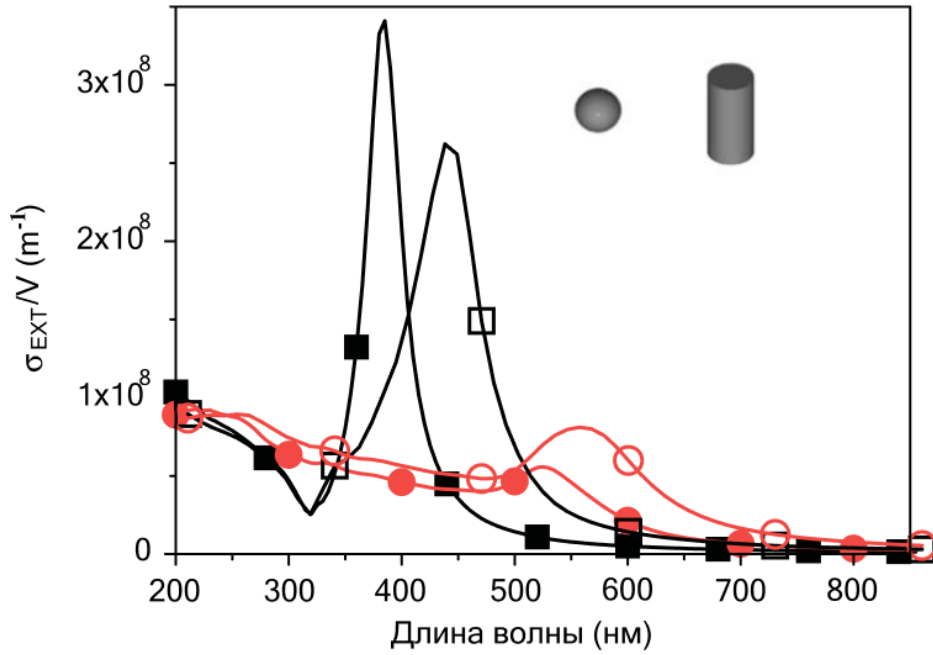


Рисунок 1.6 — Спектры сечений экстинкции наночастиц из золота и серебра, нормированные на объем наночастицы [169]. Спектры серебряных наночастиц изображены черными линиями и квадратами; золотые наночастицы показаны красными линиями и кругами. Закрашенные квадраты и круги отвечают сферическим наночастицам, а незакрашенные квадраты и круги отвечают цилиндрическим наночастицам.

1.3.4 Эффективность излучения

Для определения эффективности излучающей системы в литературе принято вводить квантовый выход QY , который определяется отношением излученной мощности P_{rad} к полной мощности P , поглощенной системой [50, 196–198]:

$$QY = \frac{P_{rad}}{P} = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{nrad}}, \quad (1.8)$$

где P_{nrad} — это «мощность» безызлучательной релаксации в системе.

Поскольку для двухуровневой системы интенсивность излучения, эквивалентная мощности P_{rad} , равна $I = n\gamma$, где γ — скорость излучательного перехода, а n — это число электронов в возбужденном состоянии в одной системе, или же количество одинаковых одноэлектронных двухуровневых систем в возбужденном состоянии, то внутренний квантовый выход можно выразить через скорости γ_{rad}^0 излучательной и γ_{nrad}^0 безызлучательной релаксации возбужденного состояния [198, 199]:

$$\mu_{rad}^0 = \frac{\gamma_{rad}^0}{\gamma_{rad}^0 + \gamma_{nrad}^0}; \quad (1.9)$$

индекс «0» означает, что рассматривается источник фотонов в отсутствие антенны.

Применение антенны изменяет квантовый выход всей системы с учетом внутреннего квантового выхода источника:

$$QY = \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad} + \gamma_{nrad} + (1 - \mu_{rad}^0)\gamma_{rad}^0/\mu_{rad}^0}, \quad (1.10)$$

Из этого соотношения следует, что если в излучателе нет потерь при излучении, то есть когда внутренний квантовый выход μ_{rad}^0 равняется единице, то оптическая антенна не только не улучшит эффективность излучения, но даже может ухудшить её [186]. Однако при этом скорость излучательной релаксации в люминесцирующей системе может увеличиться. Для излучателей с внутренним квантовым выходом меньше единицы антенна может значительно повысить квантовый выход всей системы.

1.4 Взаимодействие наноантенны с излучателем

Взаимодействие антенны с излучателем приводит к изменению структуры энергетических уровней последней. Алгоритм восстановления новой энергетической структуры в общем случае не существует, поэтому в дальнейшем рассматривается два приближения, называемые в литературе случаями слабой и сильной связи между излучателем и резонатором (антенной). В данной части рассмотрены эффекты, которые возникают в результате таких взаимодействий – эффект Парселла, интерференция Фано и расщепление Раби [53, 200–203].

Для того, чтобы понять характер взаимодействия между излучателем и резонатором, рассмотрим двухуровневую систему, помещённую в резонатор с эффективным модовым объёмом V_0 (рисунок 1.7). Предположим, что в резонаторе есть только одна мода, соответствующая частоте излучения двухуровневой системы. В этой модели не учитывается взаимодействие излучающей системы с другими возможными модами резонатора. Излучающая система затем может с некоторой вероятностью взаимодействовать с собственной модой резонатора, которая была возбуждена в результате излучения. Вероятность этого взаимодействия и определяет тип связи между излучателем и резонатором.

Взаимодействие системы «излучатель-резонатор» в резонансе определяется тремя параметрами:

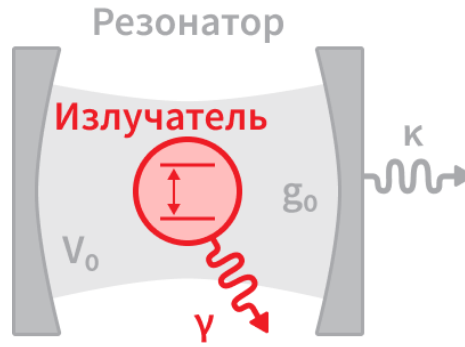


Рисунок 1.7 — Излучающая двухуровневая система, помещенная в резонатор с модовым объемом V_0 .

- γ – скорость релаксации возбуждённого состояния излучателя в отсутствие резонатора;
- $\kappa = \gamma_{cav} = \omega/Q$ – скорость изменения энергии резонатора за единицу времени;
- g_0 – параметр связи между излучателем и модой резонатора, который связан с дипольным моментом перехода излучателя μ_{12} , частотой перехода ω и модовым объёмом V_0 следующим образом:

$$g_0 = \sqrt{\frac{\mu_{12}^2 \omega}{2\epsilon_0 \hbar V_0}}, \quad (1.11)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, \hbar – приведенная постоянная Планка. В литературе проанализированы три основных случая:

- случай сильной связи, когда $g_0 \gg \gamma, \kappa$, что проявляется в таком эффекте, как вакуумное спектральное расщепление Раби;
- случай промежуточной связи $g_0 \sim \gamma, \kappa$, который является причиной возникновения эффекта Фано;
- случай слабой связи $g_0 \ll \gamma, \kappa$, который отвечает за эффект Парселла.

В случае слабой связи скорость передачи g_0 энергии между излучателем и модой резонатора оказывается меньше, чем скорость ухода κ энергии из резонатора. Таким образом, испущенный фотон не успевает перепоглотиться излучателем и покидает резонатор. В случае сильной связи фотон многократно поглощается излучающей системой и взаимодействует с резонатором, прежде чем его покинет.

1.4.1 Модель слабой связи. Эффект Парселла

Увеличение скорости спонтанной излучательной релаксации излучателя в резонаторе рассмотрено Э.М. Парселлом в 1946 году [167]. Увеличение скорости излучения системы называют эффектом Парселла. Величина F_p , показывающая во сколько раз увеличивается скорость излучательной релаксации излучателя при наличии резонатора, называется фактором Парселла [53, 167]:

$$F_p = \frac{\tau_0}{\tau_{cav}} = \frac{\gamma_{cav}}{\gamma_0}, \quad (1.12)$$

где $\tau_0 = 1/\gamma_0$, $\tau_{cav} = 1/\gamma_{cav}$ - времена излучательной релаксации излучателя в свободном пространстве и в полости резонатора, выраженные через соответствующие скорости этих процессов γ_0 и γ_{cav} .

В модельной системе, состоящей из двухуровневого излучателя с дипольным переходом \vec{p} и резонатора с модовым объемом V_0 , фактор Парселла может быть аналитически выражен через характеристики резонатора [102, 204]:

$$F_p(\lambda) = \frac{3Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V_0} \cdot \frac{\Delta\omega_{cav}^2}{4(\omega_0 - \omega_{cav})^2 + \Delta\omega_{cav}^2} \cdot \varepsilon^2, \quad (1.13)$$

где λ/n - длина волны излучения в объеме резонатора, n - показатель преломления среды в резонаторе, ω_0 - собственная частота излучателя, ω_{cav} - резонансная частота полости резонатора, $\Delta\omega_{cav}$ - ширина на полувысоте плотности модовых состояний резонатора $g(\omega)$, $Q = \omega/\Delta\omega_{cav}$ - добротность резонатора, ε - нормированный коэффициент, определяющийся ориентацией момента \vec{p} дипольного перехода излучателя.

В формуле 1.13 множитель $\frac{\Delta\omega_{cav}^2}{4(\omega_0 - \omega_{cav})^2 + \Delta\omega_{cav}^2}$ отвечает отстройке частот излучателя и резонанса резонатора, которая определяется плотностью состояний $g(\omega)$ резонатора. В случае плотность состояний $g(\omega)$ резонатора представлена в виде Лоренцовского контура. Множитель ε^2 учитывает взаимную ориентацию дипольного момента \vec{p} излучателя и напряженности \vec{E} электрического поля внутри резонатора [166]:

$$\varepsilon = \frac{|\vec{p}\vec{E}|}{|\vec{p}||\vec{E}|}, \quad (1.14)$$

При отсутствии отстройки частот излучателя и резонатора ($\omega_0 = \omega_{cav}$) и коллинеарности их полей ($\varepsilon = 1$) выражение 1.13 упрощается до следующего

вида [205]:

$$F_p = \frac{\tau_{free}}{\tau_{cav}} = \frac{3Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V_0} = \frac{6\pi c^3 Q}{\omega^3 V_0} \quad (1.15)$$

Формула 1.15 показывает, что для увеличения фактора Парселла необходимо повышать добротность резонатора Q , уменьшать его модовый объем V_0 , обеспечивать минимальную отстройку частот ω_0 излучателя и ω_{cav} резонатора, и также коллинеарность полей излучателя в резонаторе.

Модовый объем V_0 в выражении 1.15 может быть оценен следующим образом:

$$V_0 = \frac{\int_V \varepsilon(\vec{r}) E_0^2(\vec{r}) dV}{\max\{|\varepsilon(\vec{r}) E_0(\vec{r})|^2\}}, \quad (1.16)$$

где $\varepsilon(\vec{r})$ – диэлектрическая проницаемость, $E_0(\vec{r})$ – комплексная напряженность поля в точке \vec{r} расположения излучателя. Следует отметить, что модовый объем V_0 отличается от геометрического объема. Геометрический объем резонатора – это фактический размер резонатора, ограниченный отражающими элементами. Модовый объем можно представить как объем, занимаемый полем, если поле равномерно распределено с максимальной плотностью энергии внутри резонатора. Эту величину можно определить по распределению напряженности \vec{E} электромагнитного поля.

1.4.2 Модель сильной связи. Интерференция Фано, расщепление Раби

Для возникновения промежуточной и сильной связей между излучателем и резонатором необходимо, чтобы g_0 была равна или превышала скорость κ уменьшения энергии резонатора и собственную скорость γ излучательной релаксации излучателя [206], как показано на рисунке 1.8(а).

Уравнения движения для модели двух связанных осцилляторов могут быть записаны при помощи матричного представления:

$$\begin{pmatrix} \omega_1 - \omega - i\gamma_1 & g \\ g & \omega_2 - \omega - i\gamma_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix}, \quad (1.17)$$

где x_1 и x_2 – амплитуды колебаний осцилляторов, ω_1 и ω_2 – резонансные частоты, γ_1 и γ_2 – коэффициенты затухания, а f_1 и f_2 – внешние силы с частотой возбуждения ω . Константа связи g описывает взаимодействие между данными

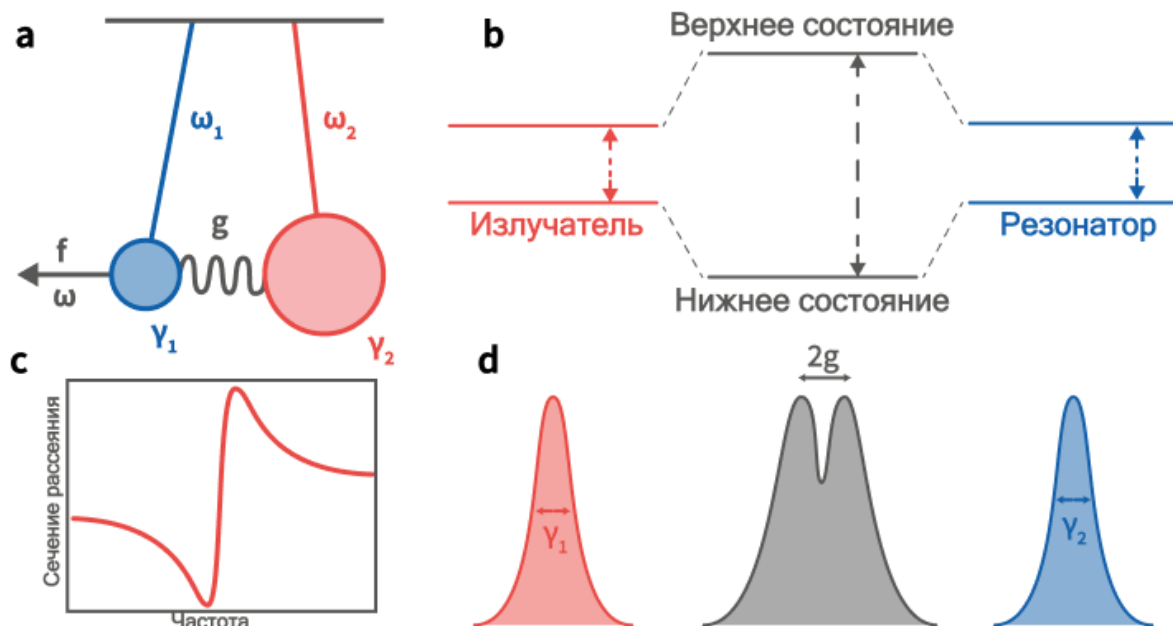


Рисунок 1.8 — **a** - Схема с двумя связанными затухающими осцилляторами (маятниками) с внешней силой f , приложенной к одному из них. **b** - Схема резонансного взаимодействия излучателя с двумя энергетическими уровнями с резонатором, в результате которого образуются два новых гибридных состояния ($\hbar\Omega_R = 2g$). **c** - Пример спектрального профиля для резонанса Фано с двумя осцилляторами. **d** - Пример проявления сильной связи между эмиттером и полостью в экспериментально наблюдаемом спектре в виде расщепления суммарного спектра.

осцилляторами. Промежуточный режим связи можно описать условием $f_1 \neq 0$ и $f_2 = 0$, что соответствует случаю резонанса Фано. Как правило, этот резонанс возникает в результате соединения двух осцилляторов с сильно различающимися скоростями затухания, имеющих узкие и широкие собственные спектральные полосы, при этом константа связи g меньше максимального коэффициента затухания γ . В результате такого взаимодействия возникают асимметричные полосы (рисунок 1.8c), характерные для расщепления Фано [207, 208].

В модели сильной связи выполняется условие $g \gg \gamma_1, \gamma_2$. Это означает, что осцилляторы обмениваются своей энергией гораздо быстрее, чем эта энергия теряется или уходит из системы. Образуются две связанные собственные моды, и их частоты отличаются от частот невзаимодействующих осцилляторов, как показано на рисунках 1.8(b, d) [209].

Экспериментально сильную связь наблюдали между полупроводниковыми нанокристаллами и диэлектрическими полостями [22, 23]. Существенный недостаток этих работ заключался в необходимости охлаждения системы до температуры жидкого гелия. Обеспечение сильной связи между излучателем и

полостью при комнатной температуре и с наноразмерными источниками света принципиально важно в разработке оптических переключателей. В ряде работ эффект сильной связи наблюдался при комнатных температурах [203, 210]. Некоторые исследователи ошибочно принимают эффект Фано за расщепление Раби, хотя таковым он не является [211]. Например, в работе [211] экспериментально показано, что и слабую, и промежуточную, и сильную связи можно наблюдать в системе на основе золотой наночастицы на металле и полупроводниковым нанокристаллом. Авторы работы [211] получили, что при промежуточной связи происходит расщепление спектра рассеяния наночастицы. При этом спектр фотолюминесценции люминесцентного нанокристалла практически не изменился. В тоже время, расщепление Раби наблюдалось, когда спектры фотолюминесценции и спектры рассеяния имели явное спектральное расщепление.

1.4.3 Усиление люминесценции излучателя вблизи наноантенны

Увеличение напряженности E поля в локальном объеме при наличии наночастицы по отношению к полю E_0 в отсутствие наночастицы можно описать коэффициентом усиления $\delta = |E|/|E_0|$. Появление в окружении наночастицы приводит к увеличению эффективного сечения σ экстинкции дипольного излучателя в δ раз по сравнению к исходному сечению σ_0 [184]:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{|\vec{n}_d \cdot \vec{E}|^2}{|\vec{n}_d \cdot \vec{E}_0|^2}, \quad (1.18)$$

где \vec{n}_d – единичный вектор, направленный вдоль поглощающего излучение диполя \vec{d} .

Таким образом, возможность локализации энергии электромагнитного поля вблизи излучателя при помощи наночастицы может приводить к увеличению скорости поглощения излучателем, а также к увеличению скорости излучения этим излучателем благодаря эффекту Парселла. Наряду с тем, что наноантенна может изменять направленность излучения точечного излучателя и повышать у этого излучателя скорость излучательной релаксации для оценки влияния этих эффектов на общую интенсивность люминесценции системы «излучатель + наноантенна» в литературе используется коэффициент усиления люминесценции [36, 212]:

$$EF = \frac{I}{I_0}, \quad (1.19)$$

где I и I_0 - интенсивности излучения точечного излучателя в антенне и в ее отсутствии. В литературе, экспериментально полученное значение интенсивности 1.19 люминесценции излучателя в наноантенне часто нормируют на геометрический фактор S_a/S_{spot} , который зависит от эффективной площади S_a антенны и размера пятна S_{spot} возбуждения [35].

Аналитически коэффициент усиления люминесценции EF может быть выражен через относительные вклады эффективности сбора CE излучения системой регистрации, квантовой эффективности QE и скорости возбуждения γ_{exc} в случае излучателя, находящегося в наноантенне [213]:

$$EF(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{CE(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{CE^0(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \cdot \frac{QE(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{QE^0(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \cdot \frac{\gamma_{exc}(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\gamma_{exc}^0(\mathbf{r}, \mathbf{p})},$$

где \mathbf{r} и \mathbf{p} - положение и направление излучающего диполя внутри наноантенны. Индекс «0» относится к случаю излучателя вне антенны.

1.5 Выводы к Главе 1

В главе были рассмотрены современные твердотельные источники одиночных фотонов на основе молекулярных, полупроводниковых и диэлектрических систем. Среди этих систем можно выделить центры окраски в алмазах, а также излучатели в гексагональном нитриде бора, которые могут излучать одиночные фотоны при комнатной температуре. Однако на сегодня все еще остается проблема, связанная с недостаточной скоростью испускания фотонов источниками для их практического применения, например, для генерации фотонов в квантовых коммуникациях.

Для увеличения эффективности вывода излучения, а также увеличения скорости спонтанной релаксации источников одиночных фотонов предлагается использовать наноантенны на основе металлических или диэлектрических наночастиц. В частности, одними из эффективных систем является наночастицы на металле, которые позволяют многократно повысить излучение источников одиночных фотонов за счет их возможности локализации электрического поля в нанометровом объеме между наночастицей и поверхностью металла. Разме-

щения излучателей в зазоре данных наноантенн позволило достичь скоростей релаксации люминисценции отдельных излучателей до 10^{11} с^{-1} благодаря эффекту Парселла. Тем не менее такие наноантенны требуют достаточно малых размеров самих излучателей, а создание таких в наноантенн в больших масштабах с интегрированными излучателями является до конца нерешенной задачей, что требует дальнейших поисков.

Глава 2. Экспериментальные методы и численное моделирование

2.1 Методы регистрации излучения одиночных источников света

Исследования спектральных характеристик и статистики фотонов люминесценции объектов проводились с помощью системы Picoquant MicroTime 200, включающей в себя инвертированный микроскоп Olympus IX71 (см. рисунок 2.1), систему оптического возбуждения и регистрации люминесценции в конфокальной схеме, а также коррелятор. Оптическое возбуждение образцов проводили с помощью непрерывного DPSS-лазера с длиной волны излучения 532 нм, диодного лазера Picoquant LDH-D-C-375 с длиной волны излучения 375 нм, работающего в режиме непрерывной (CW) или импульсной генерации с частотой следования импульсов от 500 кГц до 80 МГц и их длительностью 50 пс, а также импульсный лазерный источник NKT Photonics SuperK Versa, генерирующий спектральный суперконтинуум в диапазоне от 450 нм до 2000 нм с фиксированной частотой следования импульсов 80 МГц и обладающий возможностью спектрального выделения полос шириной 5 нм в диапазоне 500-700 нм. При оптических измерениях был использован безиммерсионный объектив Olympus UMPlanFl 100x с числовой апертурой 0.95. Одиночные фотоны регистрировали с помощью двух однофотонных лавинных фотодиодов PDM производства MicroPhoton Devices, имеющих временное разрешение 35 пс. Измерения корреляционных функций фотонов проводились с использованием коррелятора PicoHarp300 производства PicoQuant, имеющего минимальный шаг дискретизации 4 пс. Попадание возбуждающего излучения в тракт регистрации подавлялось с помощью интерференционных фильтров производства Chroma или Thorlabs (США).

2.1.1 Метод коррелированного счета одиночных фотонов

Для того чтобы установить скорость релаксации возбужденных состояний излучателей и выявить влияние наноантенн на эту скорость, необходимо измерить времена жизни возбужденных состояний. Регистрация релаксации фотолюминесценции была проведена с использованием метода коррелированного счета одиночных фотонов (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC). Данный метод основан на точном измерении разницы во времени между момен-

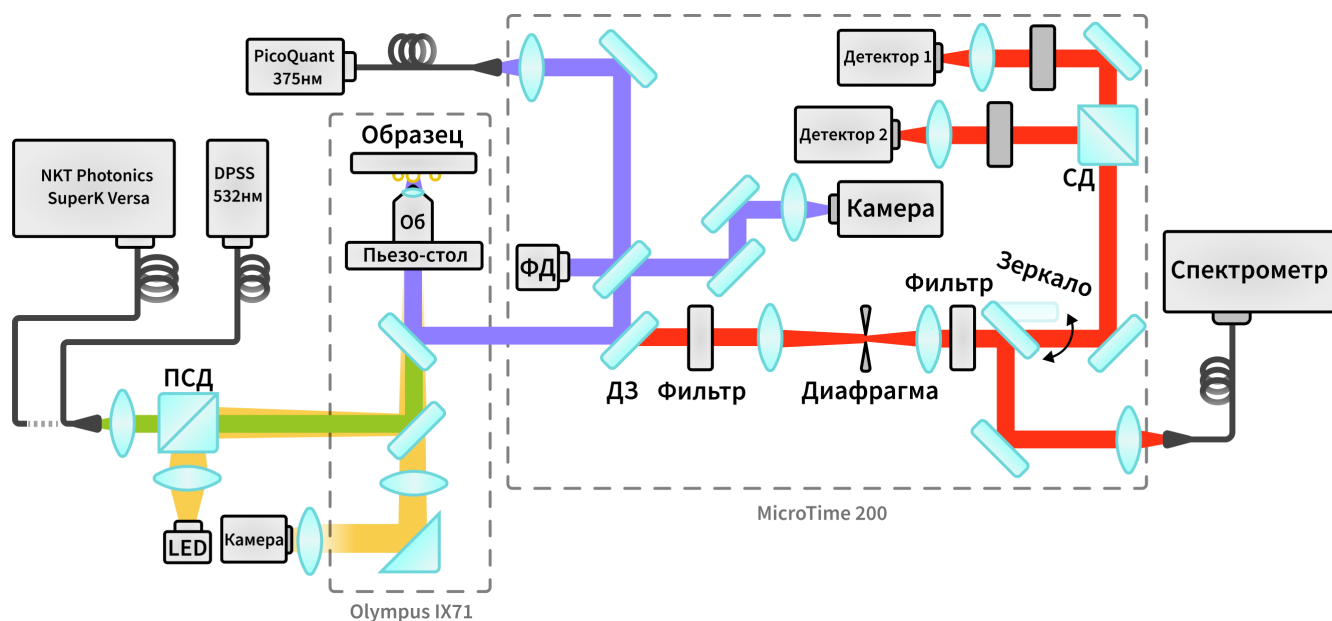


Рисунок 2.1 — Оптическая схема для исследования спектральных характеристик и статистики фотонов люминесценции. Обозначения: ПСД – поляризационный светоделитель, СД – светоделитель, ДЗ – дихроичное зеркало, Об – объектив, LED – светоизлучающий диод, ФД – фотодиод.

том возбуждения и регистрации детектором первого фотона люминесценции. Измерение разницы во времени многократно повторяется и позволяет учесть статистический характер люминесценции. Результатом измерения является гистограмма, по вертикали которой отложено количество событий регистрации фотонов люминесценции через время dt после возбуждения, отложенное по горизонтали. Анализ гистограммы может позволить установить времена жизни возбужденных состояний с использованием модели релаксации. В случае двухуровневой системы релаксация интенсивности имеет экспоненциальный вид. Время накопления сигнала для различных объектов может быть выбрано в диапазоне от 1 секунды до 10 минут.

2.1.2 Измерение корреляционной функции $g^{(2)}(\tau)$

Для выявления характера люминесценции одиночных излучателей проводилось измерение автокорреляционных функций с помощью интерферометра Хэнбери Брауна и Твисса, собранного на основе системы Picoquant MicroTime 200 со светоделителем, двумя идентичными детекторами и коррелятором. Автокорреляционная функция $g^{(2)}(\tau)$ вычислялась на основе данных, полученных при регистрации времен детектирования фотонов в режиме TTTR (Time Tagged Time-Resolved Fluorescence Data Collection) коррелятора [214], как показано на

рисунке 2.2. При этом полученные данные были нормализованы таким образом, чтобы $g^{(2)}(\tau \rightarrow \infty) = 1$.

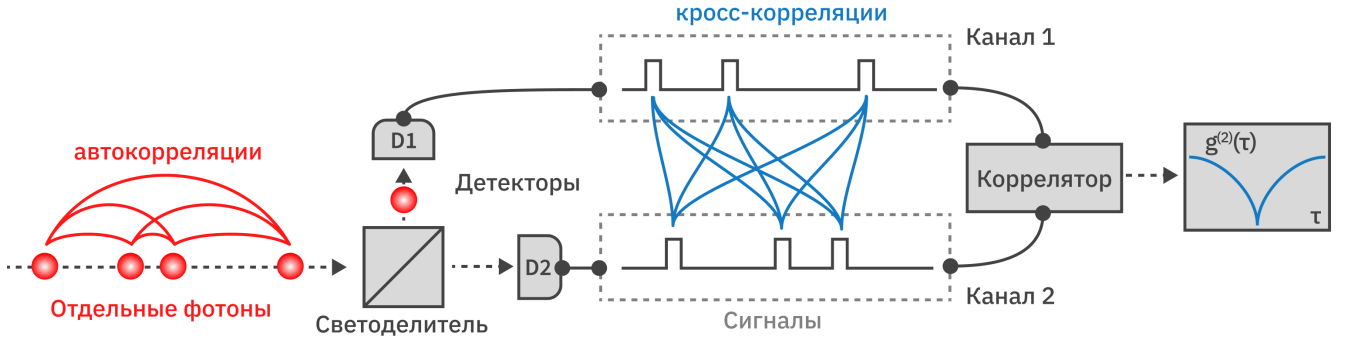


Рисунок 2.2 — Схема эксперимента для измерения автокорреляционной функции в режиме полного счета зарегистрированных фотонов. Через $D1$ и $D2$ обозначены два идентичных детектора фотонов.

Поскольку результат измерения представляет собой массив данных, содержащий абсолютные времена регистрации отдельных фотонов, измеренные с точностью до 4 пс, построение автокорреляционных функций из такого формата данных требует применения специального алгоритма. В этом алгоритме определяется интенсивность, которая высчитывается как среднее количество фотонов, зарегистрированных за некоторый фиксированный интервал времени Δt . В этом случае можно применить аналитическое выражение для вычисления $g^{(2)}(\tau)$, которое получается в результате интегрирования уравнения 1.5 в дискретном представлении. Из-за двоичной природы данных интегрирование превращается в сумму произведений количества фотонов в каждом интервале времени. Окончательное выражение 1.5 для дискретного сигнала принимает вид

$$g^{(2)}(\tau = n\Delta t) = \frac{\frac{\Delta t^{-1}}{T-\tau} \sum_{i=0}^{\tilde{N}-n} F_i F_{i+n}}{\left(\frac{\sum_{i=0}^{\tilde{N}-n} F_i}{T}\right)^2} = \frac{T^2}{\Delta t(T-\tau)} \frac{\sum_{i=0}^{\tilde{N}-n} F_i F_{i+n}}{N^2}. \quad (2.1)$$

Здесь N обозначает количество детектированных фотонов, \tilde{N} — количество каналов регистрации данных (time bin), T — время измерения, n — время корреляции (задержки) в единицах Δt , а F_i — количество фотонов, зарегистрированных i каналом регистрации. Соотношение $F_i = 1$ означает, что в данном канале регистрации зарегистрирован один фотон, тогда как $F_i = 0$ означает, что в данном канале регистрации фотонов зарегистрировано не было. Для того чтобы

получить стандартную автокорреляционную функцию, выраженную в количествах совпадений, значения функции в 2.1 надо разделить на нормировочный коэффициент $\frac{T^2}{\Delta t(T-\tau)N^2}$.

2.1.3 Спектроскопия нанообъектов

Для измерения спектров люминесценции источников одиночных фотонов был использован спектрометр Ocean Optics Maya 2000 Pro, подключенный к системе Microtime 200 с помощью многомодового кварцевого волокна с диаметром сердцевины 100 мкм, как показано на рисунке 2.1. Характерный размер сфокусированного объективом микроскопа лазерного пятна на образце составлял менее 400 нм на длине волны возбуждения 532 нм. Пространственная фильтрация излучения нанообъектов проводилась с помощью конфокальной схемы, состоящей из линзы с фокусным расстоянием 10 см и круглой диафрагмы диаметром 150 мкм, помещенной в перетяжку линзы. Спектральная фильтрация проводилась с помощью оптических интерференционных фильтров. Время интегрирования сигнала при измерении спектров составляло от 20 до 60 секунд.

2.2 Численное моделирование распределения поля методом конечных элементов

Вычисление статического распределения электромагнитных полей для систем, состоящих из излучателя и наноантенн, проводилось методом конечных элементов с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics с модулем волновой оптики. Основные принципы работы данного пакета представлены в литературе [215]. В этом пакете решаются уравнения Максвелла, представленные в следующем виде:

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times \vec{E}) - \frac{\omega^2}{c_0^2} (\epsilon_r - \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_0}) \vec{E} = 0, \quad (2.2)$$

где μ_r – магнитная проницаемость, ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость, σ – электропроводность материала, c_0 – скорость света в вакууме.

Решение уравнения проводится для вектора \vec{E} электрического поля. Другие неизвестные величины (магнитные поля, токи и поток энергии) определя-

ются из распределения вектора \vec{E} . Последовательность моделирования распределения поля проводится в четыре этапа:

- **задание характеристик модели:** определение решаемых уравнений, создание геометрии модели, задание свойств материалов, выбор проводящих и излучающих волны границ и др.;
- **построение сетки:** дискретизация пространства модели с использованием конечных элементов, построение узлов сетки;
- **решение:** решение набора линейных уравнений, описывающих электрические поля;
- **анализ решения:** получение необходимой информации из рассчитанного распределения электрических полей.

2.2.1 Расчет оптических характеристик наноантенны

Для определения сечения поглощения, рассеяния и экстинкции, а также мощности потока энергии из распределения поля, полученной в результате моделирования были использованы следующие соотношения.

Поперечное сечение рассеяния σ_{sc} света наночастицей определялось следующим образом:

$$\sigma_{sc} = \frac{1}{I_0} \int_S (\vec{n} \cdot \vec{P}_{sc}) dS. \quad (2.3)$$

Здесь \vec{n} - вектор нормали направленный наружу от точки поверхности S , \vec{P}_{sc} - вектор плотности потока энергии электромагнитного поля (вектор Пойнтинга), а I_0 - интенсивность падающего излучения. Интеграл рассчитывался по замкнутой поверхности S вокруг наночастицы или в верхней части расчетной области моделирования.

Поперечное сечение поглощения определялось с помощью выражения

$$\sigma_{abs} = \frac{1}{I_0} \int_V Q dV, \quad (2.4)$$

где Q – плотность мощности Джоулевых потерь в наночастице, интеграл рассчитывался по ее объему V .

Поперечное сечение экстинкции равно сумме поперечных сечений поглощения и рассеяния:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sc} + \sigma_{abs}. \quad (2.5)$$

Моделирование процессов поглощения и рассеяния света наночастицей проводилось в несколько этапов. Вначале вычислялось фоновое поле плоской волны, падающей на плоскую металлическую подложку. На втором этапе определялось рассеянное поле от введенной в модель наночастицы с учетом фонового поля.

Для оценки влияния наноантенны на характеристики излучателя в качестве излучателя был выбран точечный монохроматический электрический диполь, который помещался внутри наноантенны. Затем вычислялось распределение электромагнитного поля, создаваемого этим диполем в неоднородном окружении, включающем наноантенну. Суммарная мощность излучения от точечного диполя была оценена как интеграл вектора Пойнтинга по поверхности, окружающей диполь, а мощность излучения наноантенны – как интеграл вектора Пойнтинга по поверхности вокруг наноантенны.

Глава 3. Твердотельные источники света

В данной главе приведены основные результаты исследований люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек, NV- и SiV-центров в наноалмазах, а также люминесцирующих центров в наночастицах и микрочешуйках hBN.

3.1 Полупроводниковые нанокристаллы

Одной из задач диссертации являлась проверка возможности создания источников одиночных фотонов на основе одиночных коллоидных нанокристаллов. Для этого были выбраны наночастицы CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS поскольку они обладают эффективной люминесценцией в видимом спектральном диапазоне. Характерные размеры нанокристаллов составили 8-10 нм (см. вставку на рисунке 3.1d). Для нанесения массива отдельных наночастиц со средним расстоянием между ними больше 1 мкм было применено центрифугирование из раствора в гексане с концентрацией 10^{12} шт/мл. Расстояние 1 мкм определялось пространственным разрешением конфокальной схемы микроскопа.

На рисунке 3.1a представлено пространственное распределение интенсивности фотолюминесценции отдельных нанокристаллов CdSe/CdS/ZnS, нанесенных на покровное стекло, при возбуждении непрерывным лазерным излучением 532 нм. На рисунке отчетливо виден эффект мерцания для отдельных пятен. Спектр люминесценции для разряженного слоя нанокристаллов CdSe/CdS/ZnS представлен на рисунке 3.1c. Форма спектра люминесценции была близка к гауссовой; ширина полосы на полувысоте составляла около 25 нм, положение максимума приходилось на 636 нм.

На рисунке 3.1b показана экспериментально полученная автокорреляционная функция $g^{(2)}(\tau)$ второго порядка для отдельного нанокристалла, указанного кружком на рисунке 3.1a. Поскольку величина этой функции при нулевой временной задержке составила менее 0.5, был сделан вывод, что рассмотренный излучатель является источником одиночных фотонов. Также в излучении данного объекта наблюдался эффект мерцания, что проявлялось как в виде темных полос на изображении свечения этой наночастицы, так и в виде провалов на трекке интенсивности люминесценции (рисунок 3.2). Результаты измерения релаксации люминесценции одиночного нанокристалла при импульсном

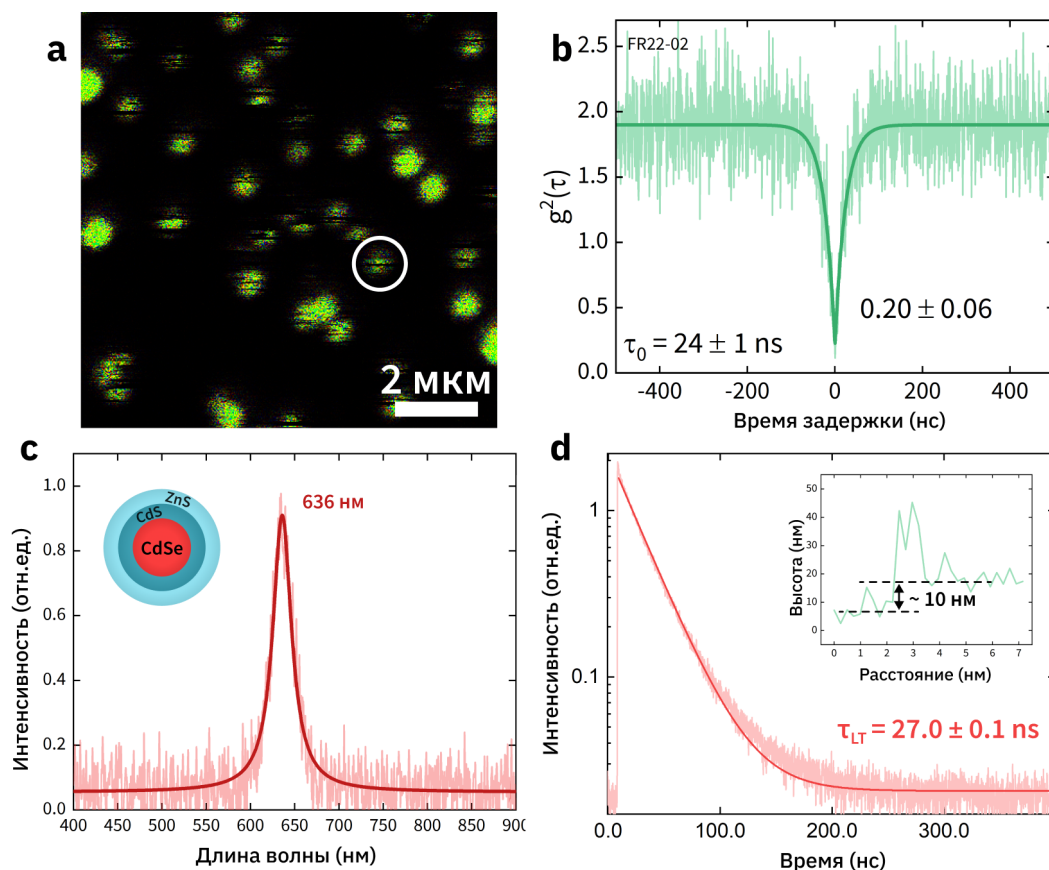


Рисунок 3.1 — Оптические свойства нанокристаллов $CdSe/CdS/ZnS$ на стеклянной подложке. **a** - Пространственное распределение интенсивности люминесценции наночастиц, полученное с помощью конфокального микроскопа в режиме сканирования. **b** - Автокорреляционная функция $g^{(2)}(\tau)$ второго порядка для одиночного нанокристалла. Длина волны возбуждения - 532 нм, мощность возбуждения - 20 мкВт. **c** - Спектр фотолюминесценции слоя нанокристаллов. Вставка: схематическое изображение исследованных наночастиц $CdSe/CdS/ZnS$. **d** - Релаксация фотолюминесценции при импульсной накачке. Длина волны накачки - 375 нм, частота следования импульсов - 2.5 МГц. Вставка: высота слоя наночастиц на полированной кремниевой подложке, полученная с помощью атомно-силового микроскопа.

лазерном возбуждении с длиной волны 375 нм и частотой следования импульсов 2.5 МГц показали, что наблюдается одно время релаксации порядка 27 нс. Таким образом, экспериментально показано, что указанный тип наночастиц может являться источником одиночных фотонов.

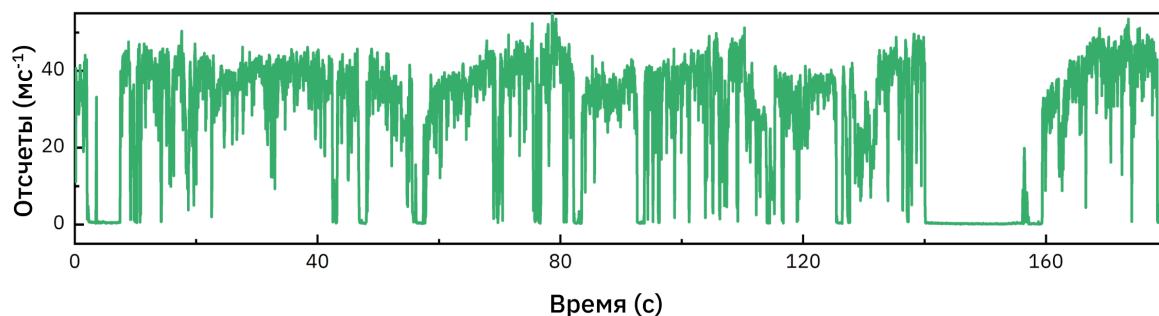


Рисунок 3.2 — Трек интенсивности излучения одиночного нанокристалла $CdSe/CdS/ZnS$ при непрерывном оптическом возбуждении 532 нм.

3.2 Люминесцентные центры в наноалмазах

3.2.1 NV-центры в наноалмазах

В работе были исследованы промышленно выпускаемые наноалмазы, полученные методом НРНТ. На рисунке 3.3 приведены изображения наноалмазов на поверхности кремния, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, а также характерный размер одной наночастицы, определенный с помощью атомно-силового микроскопа. Размеры алмазных наночастиц, использованных в настоящей работе, лежали в пределах 10 - 100 нм. При создании алмазов в них, как правило, попадают атомы азота, и поэтому в таких наноалмазах может возникать фотолюминесценция, например, связанная с наличием нейтральных (NV^0) и отрицательно заряженных (NV^-) вакансий, в которых азот замещает атомы углерода. Положения бесфононных линий люминесценции этих центров находятся вблизи 575 нм для NV^0 и 637 нм для NV^- .

На рисунке 3.3с приведен спектр фотолюминесценции наноалмаза с одиночным NV^- -центром, измеренный при мощности лазерного возбуждения 1 мВт. Спектр имеет широкую фонную полосу люминесценции в диапазоне от 560 нм до 800 нм. В спектре наноалмаза бесфононная линия на 637 нм выражена слабо на фоне фонной полосы. На рисунке 3.3d представлен результат измерения автокорреляционной функции для одиночного наноалмаза. Значение $g^2(0) < 1$ ясно демонстрирует неклассический характер излучения и эффект антигруппировки фотонов. На некоторых временах τ значение $g^2(0)$ становится больше 1. Это связано с наличием дополнительного безызлучательного канала релаксации. Поэтому для описания одиночного NV-центра была использована модель трехуровневой системы, и аппроксимация экспериментальных данных

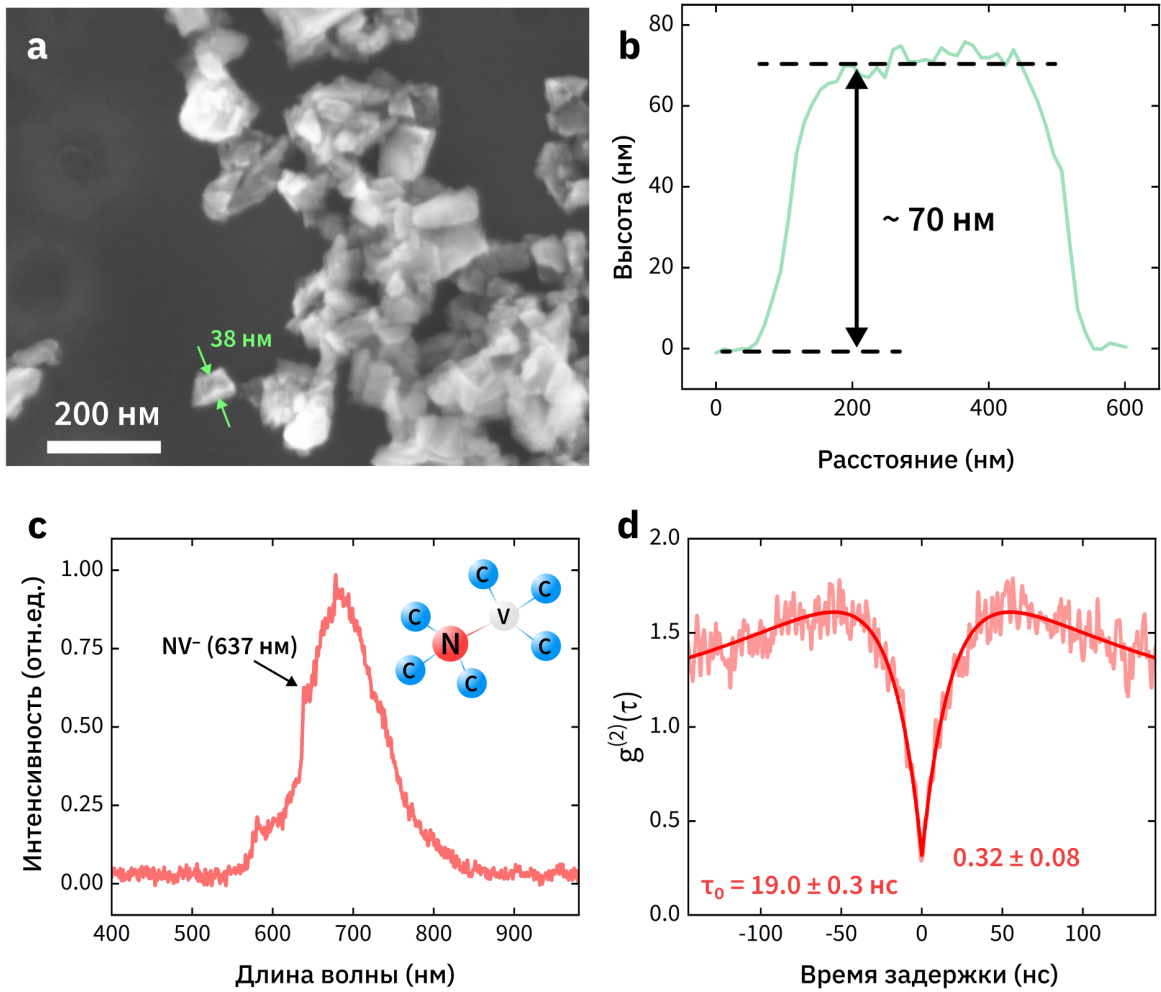


Рисунок 3.3 — **a** - Изображение наноалмазов, изготовленных методом НРНТ, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. **b** - Высотный профиль наноалмаза с АСМ. Спектр фотолюминесценции (**c**) и автокорреляционная функция (**d**) второго порядка для одиночного NV-центра в наноалмазе. На вставке приведена упрощённая структура NV-центра.

автокорреляционной функции проводилась с помощью следующего выражения:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - C_0 e^{-\frac{|\tau|}{\tau_0}} + C_1 e^{-\frac{|\tau|}{\tau_1}}. \quad (3.1)$$

Второй член в этом выражении описывает динамику провала функции, где τ_0 определяет характерное время затухания спонтанной люминесценции излучателя при малых мощностях накачки. Третий член в 3.1 описывает затухание крыльев функции корреляции (τ_1) и учитывает наличие дополнительного метастабильного уровня. Таким образом было экспериментально подтверждено, что исследованные центры в наноалмазах могут являться источниками одиночных фотонов со статистикой испускания фотонов, отличающейся от статисти-

ки излучения нанокристаллов CdSe/CdS/ZnS. При этом для nanoалмазов не наблюдается мерцание и провалы в интенсивности излучения.

3.2.2 SiV-центры в nanoалмазах

Другим типом структурных дефектов в алмазе, которые могут являться источниками одиночных фотонов, являются центры кремний-вакансия (SiV). Такие центры состоят из атома кремния, размещенного между двумя незаполненными участками углеродной решетки в алмазе. Данный дефект обладает симметрией D_{3d} , что включает в себя инверсионную симметрию, и приводит к исчезновению линейного штарковского сдвига для таких центров. Отсутствие линейных штарковских сдвигов защищает переход бесфононной линии (БФЛ) для SiV-центров от спектральной нестабильности из-за близлежащих зарядов в алмазе [216]. В отличие от азотно-вакансионных NV-центров, фотолюминесценция SiV-центров сконцентрирована в узкой линии БФЛ с шириной порядка 5 нм даже при комнатной температуре, как показано на рисунке 3.4.

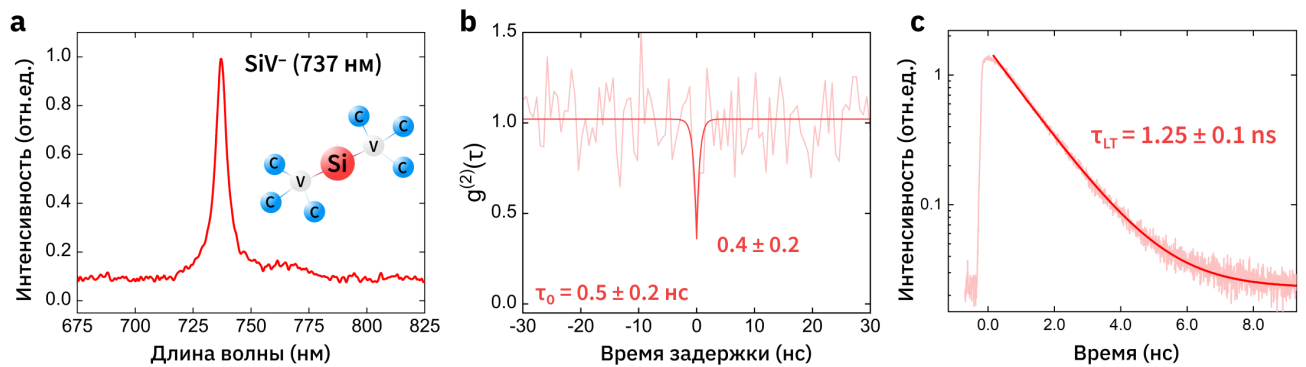


Рисунок 3.4 — **a** - Спектр фотолюминесценции nanoалмаза с одиночным SiV-центром. На вставке приведена упрощённая структура SiV-центра. **b** - Автокорреляционная функция второго порядка для того же nanoалмаза при накачке 532 нм и мощности 4 мВт. **c** - Релаксация интенсивности фотолюминесценции для SiV-центра при импульсной накачке 635 нм.

Автокорреляционная функция второго порядка $g^2(\tau)$ при нулевой временной задержке оказывается менее 0.5, что свидетельствует об однофотонном характере люминесценции таких центров (см. рисунке 3.4b). Для люминесценции SiV-центров в nanoалмазах наблюдается одноэкспоненциальное затухание интенсивности ($\propto e^{-|\tau|/\tau_{LT}}$) при импульсном возбуждении. Характерное время жизни τ_{LT} возбужденного состояния составляет около 1.2 нс. Тем не менее,

данные центры обладают низкой квантовой эффективностью, не превышающей 5% [124], что объясняет столь малые времена релаксации по сравнению с другими типами центров.

3.3 Люминесцентные наночастицы нитрида бора

В этой части работы были исследованы люминесцентные свойства наночастиц гексагонального нитрида бора (НЧНБ), полученные методом «снизу-вверх» и нанесенные на кремниевые подложки.

3.3.1 Изготовление образцов

Наночастицы гексагонального нитрида бора с характерным размером 10 нм были синтезированы одностадийным методом («снизу-вверх») низкотемпературного аммонолиза борной кислоты (аммонотермическая дегидратация) коллегами из научно-исследовательского центра (НИЦ) «Неорганические наноматериалы» (МИСиС) под руководством д.ф.-м.н., профессора Д.В. Штанского. Синтез детально описан в работе [217]. Основным элементом разработанного метода является обработка борной кислоты в газообразном аммиаке для получения фазы гидрата бората аммония. Дальнейшее нагревание этой фазы в аммиаке приводит к последовательной дегидратации, и, таким образом, наночастицы hBN образуются при температуре до 550°C. Полученный порошок НЧНБ несколько раз обрабатывали ультразвуком в дистиллированной воде для удаления непрореагировавших веществ. После этого была получена суспензия наночастиц в этаноле. Суспензия была нанесена отдельными каплями (дроп-кастинг) на заранее очищенную подложку SiO₂/Si и высушена на воздухе. Подложки, содержащие НЧНБ, отжигали при температуре 1100°C в потоке аммиака в течение 1 ч для стабилизации кристаллической структуры наночастиц (см. рисунок 3.5).

3.3.2 Поиск источников одиночных фотонов

Для характеристики образца использовали сканирующий конфокальный микроскоп, в составе которого были непрерывные лазерные источники возбуждения с длинами волн 532 нм и 375 нм (см. раздел 2.1). По результатам лю-

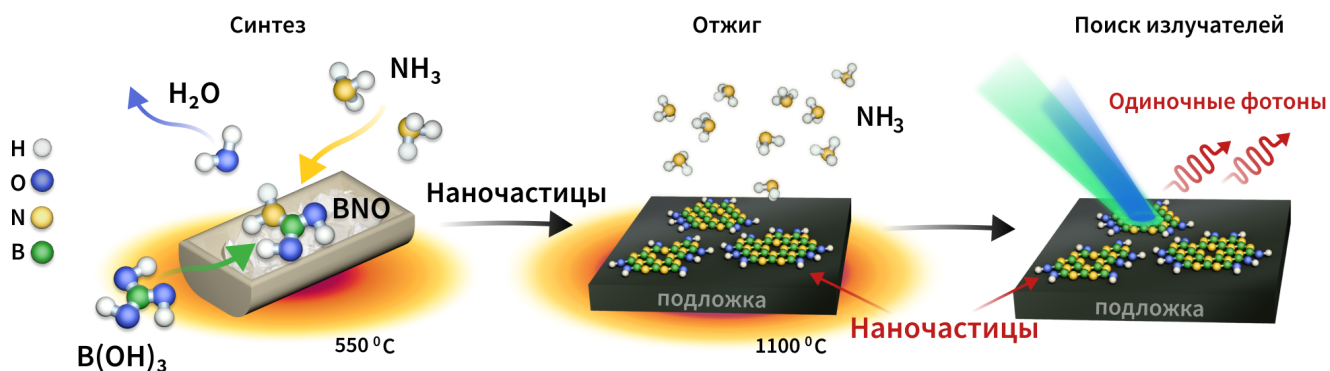


Рисунок 3.5 — Схемы техники синтеза «снизу-вверх» (аммонотермической дегидратации), последующего отжига НЧНБ, а также идентификации однофотонных излучателей.

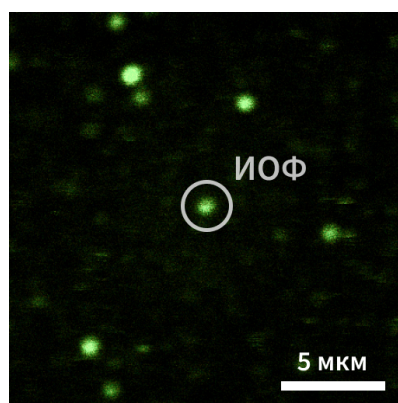


Рисунок 3.6 — Изображение поверхности кремниевой подложки с нанесенными на нее частицами гексагонального нитрида бора, полученное в результате сканирования конфокальным люминесцентным микроскопом при возбуждении длиной волны 532 нм.

минесцентной микроскопии на поверхности образца было обнаружено большое количество ярких пятен (рисунок 3.6). Основываясь на сканировании четырех различных областей размером 30×30 мкм², было установлено, что поверхностная плотность излучателей составляет около $5 \cdot 10^4$ шт. на мм² с частотой испускания фотонов более 10 отсчетов/мс при мощности возбуждения 300 мВт. Здесь учитывались только пятна диаметром менее 1 мкм. Примерно в одном из десяти светящихся областей с размерами, ограниченными дифракцией, наблюдалось испускание одиночных фотонов. На рисунке 3.6 представлено типичное изображение, полученное с помощью сканирования интенсивности люминесценции в области 20×20 мкм².

На рисунке 3.7а показаны спектры фотолюминесценции, полученные из двух разных областей, одна из которых содержала один излучатель, а вторая – ансамбль из таких излучателей. Предположения о наличии ансамбля излучате-

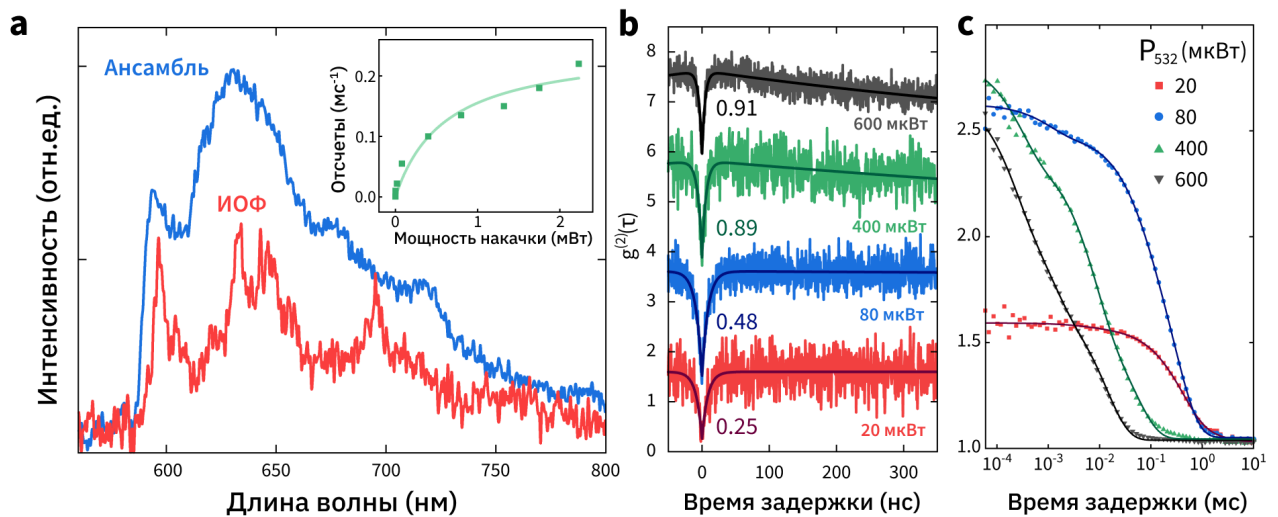


Рисунок 3.7 — **a** - Спектры ФЛ излучателей в гексагональном нитриде бора. Синяя линия соответствует спектру ансамбля излучателей, красная – одиночному излучателю. Вставка: насыщение люминесценции ИОФ при увеличении мощности возбуждения 532 нм. Сплошная линия соответствует аппроксимации модельной зависимостью для одиночного излучателя. **b** - Зависимости автокорреляционной функции $g^{(2)}(\tau)$ при различных мощностях лазерного возбуждения 532 нм. Цифры указывают абсолютные значения $g^{(2)}(0)$. Функции $g^{(2)}(\tau)$ были сдвинуты для наглядности; функция для наименьшей мощности возбуждения не сдвинута. **c** - Результаты измерения автокорреляционной функции интенсивности излучения для (**b**) на больших временных масштабах. Экспериментальные данные, представленные точками, аппроксимированы зависимостями, полученными с использованием пятиуровневой модели с тремя метастабильными уровнями, и показаны сплошными линиями.

лей во второй области были сделаны на основе измерений автокорреляционной функции интенсивности излучения. В большинстве наблюдаемых ярких областей наблюдаются резкие спектральные максимумы в области 590 нм и множество дополнительных полос в диапазоне 630-700 нм. Полосы в диапазоне около 590 нм были идентифицированы как бесфононные линии излучателей, рядом с которыми наблюдались однофононные и двухфононные дублеты, смещенные в красную область на 160 мэВ и 320 мэВ [218]. В случае наличия нескольких излучателей эти смещенные полосы сливаются в один широкий пик, как показано на рисунке 3.7а синей линией.

В результате исследования множества одиночных излучателей на поверхности одного образца была обнаружена корреляция между провалом автокорреляционной функции с нулевой задержкой и мощностью накачки. На рисунке 3.7b показана зависимость автокорреляционной функции $g^{(2)}(\tau)$ от мощности

лазерной накачки 532 нм для области, представленной на рисунке 3.6. Для описания поведения такого излучателя и для аппроксимации кривых $g^{(2)}(\tau)$ была применена пятиуровневая модель (раздел 3.1). В диапазоне до 500 нс аппроксимация зависимостей $g^{(2)}(\tau)$ была проведена с помощью выражения, включающего только первые две временные составляющие:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - C_0 e^{-|\tau|/\tau_0} + C_1 e^{-|\tau|/\tau_1},$$

где τ_0, τ_1 - времена затухания, соответствующие возбужденным и неизлучающим промежуточным состояниям, C_0, C_1 - амплитуды (коэффициенты) антигруппировки и группировки. Значение $g^{(2)}(0) < 0.5$ указывает на антигруппировку фотонов; в этом случае наблюдаемый излучатель является источником одиночных фотонов. В эксперименте наименьшие значения $g^{(2)}(0)$ получены при возбуждении менее 100 мкВт. Это хорошо согласуется с ранними исследованиями люминесценции дефектов в многослойных чешуйках hBN [73]. Однако при мощности возбуждения менее 100 мкВт (см. вставку на рисунке 3.7а) частота испускания фотонов люминесценции часто составляет менее 5-10 отсчетов/мкс⁻¹.

Существует несколько причин такого поведения провала функции $g^{(2)}(0)$ при различных мощностях возбуждения. Первой причиной является зависимость скорости оптического перехода в излучающем центре нитрида бора от мощности накачки, которая характерна для большинства одиночных излучателей в кристаллах [116, 149, 219–221]. С увеличением мощности возбуждения скорость излучения люминесценции увеличивается, и скорость релаксации становится больше максимально возможной, которую можно зарегистрировать имеющейся экспериментальной установкой из-за наличия распределения времен срабатывания детекторов [163]. Вторая причина заключается в том, что на провал функции $g^{(2)}(\tau)$ при нулевой задержке влияет фоновое излучение, которое однако можно учесть [163]. Основная причина увеличения значения $g^{(2)}(0)$ с мощностью накачки заключается в том, что при больших мощностях возникают процессы группировки фотонов ($g^{(2)}(\tau) > 1$). На рисунке 3.7с показано поведение $g^{(2)}(\tau)$ при различных мощностях накачки. Экспериментальные данные были аппроксимированы модельными зависимостями, учитывающими до трех метастабильных состояний (см. формулу 3.1). В наших экспериментах выявлено существенное увеличение вклада группировки в автокорреляционную функцию при мощностях накачки от 80 до 600 мкВт. Такое поведение $g^{(2)}(\tau)$ объяснено

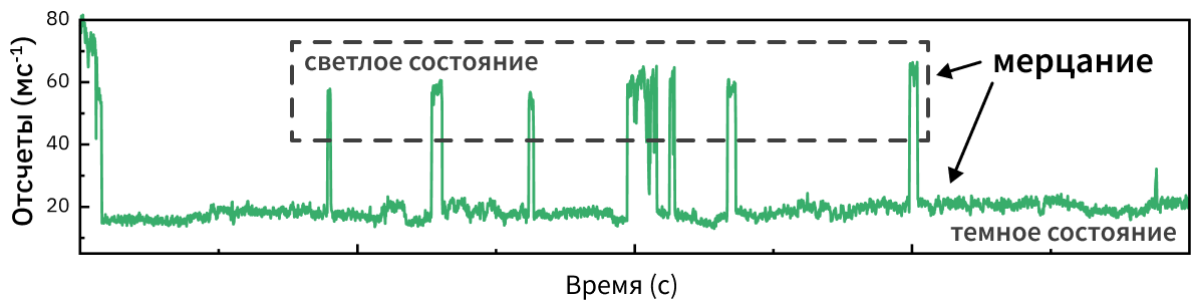


Рисунок 3.8 — Трек интенсивности излучения наночастицы нитрида бора.

наличием долгоживущих (метастабильных) промежуточных безызлучательных состояний в дефектах нитрида бора [141, 143]. Времена релаксации безызлучательных метастабильных состояний были получены из экспериментальных данных при лазерном возбуждении 532 нм мощностью 80 мкВт с использованием модели многоуровневой системы и составили $\tau_1 = 1.6 \pm 0.2$ мкс, $\tau_2 = 90 \pm 1$ мкс, $\tau_3 = 360 \pm 2$ мс. Наличие этих метастабильных состояний может приводить к ограничению применения данных наночастиц нитрида бора в качестве источников одиночных фотонов.

В большинстве люминесцентных центров в исследуемых наночастицах нитрида бора наблюдаются эффекты мерцания (см. рисунок 3.8). Мерцание может быть объяснено несколькими возможными типами электронных процессов в излучающем центре, находящегося в наночастице нитрида бора [222]. Во-первых, электрон излучающего центра может быть захвачен локализованными состояниями наночастицы [223–228]. Дальнейшее возбуждение такой системы будет сопровождаться безызлучательными процессами Оже-рекомбинации до тех пор, пока электрон не выйдет из локализованного состояния. Кроме того, такие заряженные состояния могут влиять на дипольные переходы в излучающем центре, что может приводить к спонтанному штарковскому сдвигу [229]. Таким образом, наличие различных каналов релаксации энергии возбужденных электронов может приводить к мерцанию интенсивности люминесценции и спектральной диффузии [230]. В литературе долговременное нахождение излучающего центра в состоянии с низкой интенсивностью люминесценции называют «темным» состоянием (рисунок 3.9b). Для того чтобы установить, какие процессы приводят к появлению группировки фотонов, были проведены дополнительные эксперименты с ультрафиолетовым возбуждением 375 нм.

3.3.3 Оптически стимулированное переключение между «темными» и «светлыми» состояниями

Экспериментально было обнаружено влияние дополнительного лазерного возбуждения 375 нм (см. рисунок 3.9а) на интенсивность люминесценции и поведение автокорреляционной функции $g^{(2)}(\tau)$ даже в случае, когда интенсивность этого возбуждения была на несколько порядков меньше интенсивности излучения основного возбуждающего лазера 532 нм. В результате дополнительного возбуждения 375 нм одиночной наночастицы наблюдалось переключение из «темного» состояния с малой интенсивностью люминесценции (когда число фотонов составляло менее 20 отсчетов/мс) в «светлое» с большей интенсивностью люминесценции (когда число фотонов составляло более 40 отсчетов/мс). Такое поведение показано на рисунке 3.9b. Аналогичный эффект наблюдался и для других исследованных областей на образце. Следует отметить, что наночастицы имели незначительную интенсивность излучения (~ 2.5 отсчетов/мс) при возбуждении только лазером 375 нм (см. вставку на рисунке 3.9b). При возбуждении наночастицы двумя лазерами соотношение между интенсивностями полос с максимумами 570 нм и 620 нм изменяются по отношению к интенсивности излучения при возбуждении только лазером 532 нм (рисунок 3.10).

При возбуждении 532 нм функция $g^{(2)}(\tau)$ для излучателя в «светлом» и «темном» состояниях (рисунки 3.9c-e) имеет различный вид. В «светлом» состоянии (рисунки 3.9b, c) наблюдается уменьшение максимума «крыльев» функции $g^{(2)}(\tau)$ до значения порядка 1.5 в отличие от уровня в «темном» состоянии (порядка 2.2), как следует из рисунка 3.9e. При включении совместного возбуждения ширина провала $g^{(2)}(\tau)$ уменьшается по сравнению со «светлым» состоянием, что свидетельствует об уменьшении как уровня группировки, так и времени релаксации возбужденного состояния. Данное состояние было обозначено как «активация». В результате аппроксимации данных было установлено, что время затухания функции $g^{(2)}(\tau)$ при этом изменяется с 11 нс до 2 нс (рисунки 3.9d). Наблюдаемые эффекты можно объяснить различными физическими механизмами (см. рисунок 3.9f), которые рассмотрены далее.

Эффект нелинейного увеличения интенсивности излучения, связанного с дефектами, ранее уже наблюдался для многослойных чешуек hBN при основном возбуждении красным лазером и дополнительном возбуждении зеленым

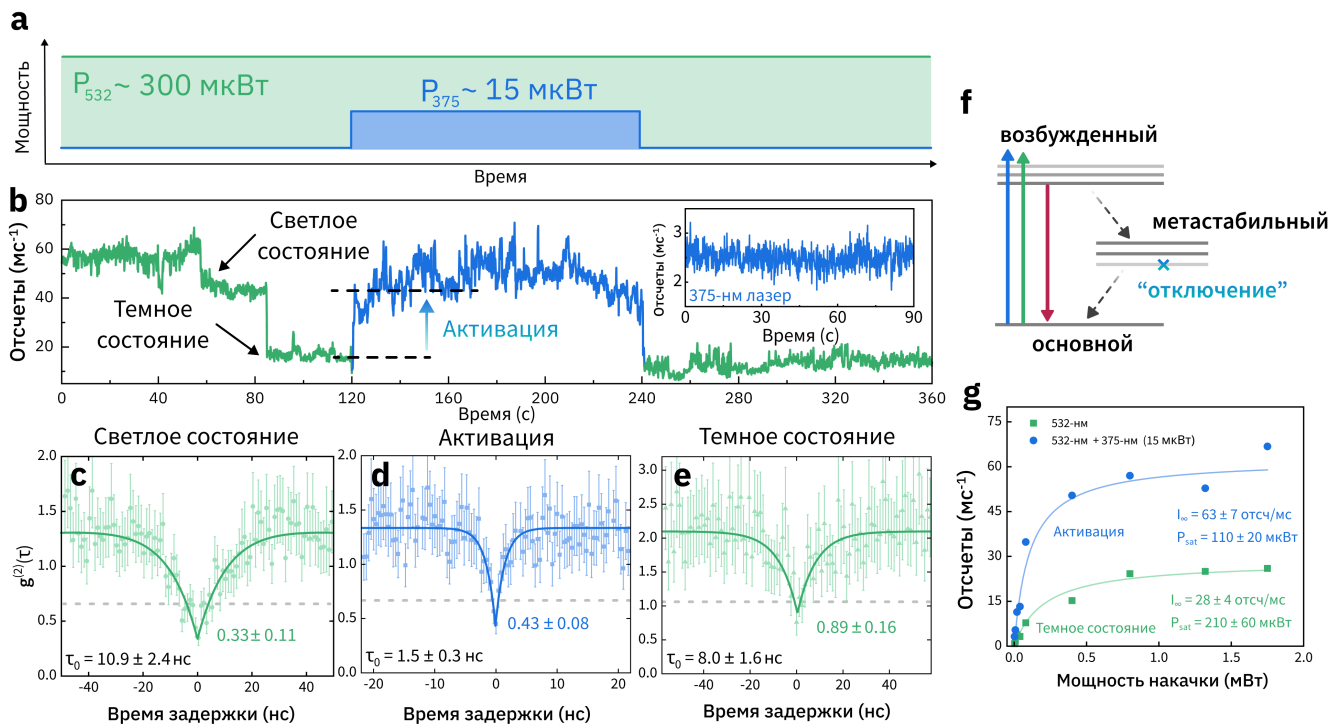


Рисунок 3.9 — Оптически стимулированное изменение интенсивности излучения в наночастице нитрида бора. **а** - Зависимость интенсивности возбуждения лазерами 532 нм (зеленая область) и 375 нм (синяя область) во времени в процессе эксперимента. **б** - Зависимость интенсивности люминесценции наночастицы от времени. Шаг интегрирования по времени составляет 100 мс. Вставка: зависимость интенсивности люминесценции для того же излучателя от времени при возбуждении только лазером 375 нм. **с, d, e** - Автокорреляционные функции интенсивности люминесценции (точки) для трех разных временных интервалов из (**б**). Ошибки по вертикали отражают неопределенность распределения Пуассона для количества зарегистрированных фотонов, а сплошными линиями показаны аппроксимации с использованием первых двух компонентов из уравнения 1.4. Пунктирными линиями указаны уровни $g^{(2)}(0)$ для источника одиночных фотонов. **ф** - Структура энергетических уровней излучающего центра в нитриде бора, описывающая поведение излучателя. Излучательные переходы обозначены прямыми сплошными стрелками, а безызлучательные – пунктирными стрелками. **г** - Насыщения интенсивности при возбуждении 532 нм и при дополнительном возбуждении 375 нм мощностью 15 мВт. Данные измерений для излучателя, находящемся в «темном» состоянии, представлены зелеными точками, а для «светлого» состояния – синими точками.

лазером [20, 231]. Авторы объяснили наблюдаемый эффект выбросом электрона, находящегося на долгоживущем метастабильном уровне, выше основного возбужденного состояния за счет накачки дополнительным лазером, как показано на рисунке 3.12а. Для описания этого эффекта авторы использовали

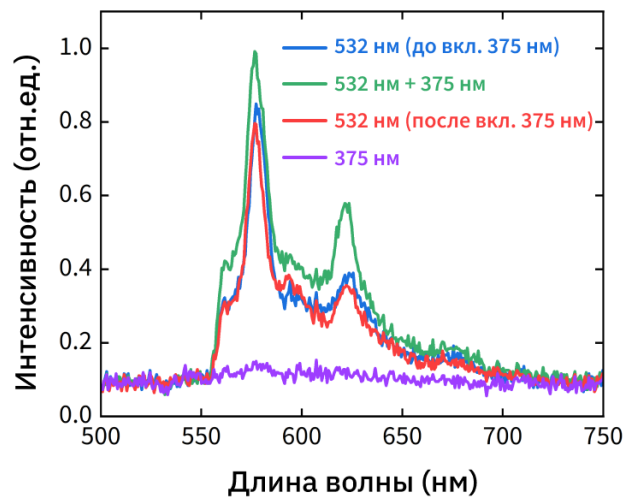


Рисунок 3.10 — Спектры фотолюминесценции для отдельного излучающего центра в наночастице нитрида бора при возбуждении основным 532 нм лазером и дополнительным 375 нм.

терминологию «оптическая перекачка» (gerumping). В рамках этой модели вероятность длительного нахождения электрона в метастабильном состоянии может значительно снизиться. Это может быть причиной подавления процессов группирования фотонов в режиме «активации» для излучателя, как показано на рисунке 3.9d. Однако из автокорреляционной функции, представленной на рисунке 3.9d, было получено пятикратное уменьшение времени затухания возбужденного состояния, что не может быть объяснено в рамках модели оптической «перекачки» и будет показано ниже.

Изменение времени релаксации возбужденного состояния излучающего центра в наночастице нитрида бора может быть объяснено с помощью модели, в которой электроны, находящиеся в метастабильном состоянии, могут быть захвачены другой электронной ловушкой-акцептором. В случае, когда излучающий центр находился в «светлом» состоянии, близлежащие к нему ловушки были заполнены электронами. В этом случае вероятность перехода электрона из возбужденного в метастабильное состояние уменьшается. Как только происходит эмиссия электронов из ловушек при возбуждении 532 нм, излучающий центр переходит в «темное» состояние. Другими словами, этот центр переходит в другое зарядовое состояние по сравнению с излучающим состоянием [156, 232]. Дополнительное оптическое возбуждение 375 нм может напротив приводить к заполнению ловушек электронами (эффект заполнения). Таким образом, излучающий центр может вернуться в «светлое» состояние, изменяя свое зарядовое состояние обратно. Комбинация механизмов «перекачки» и повторного заполне-

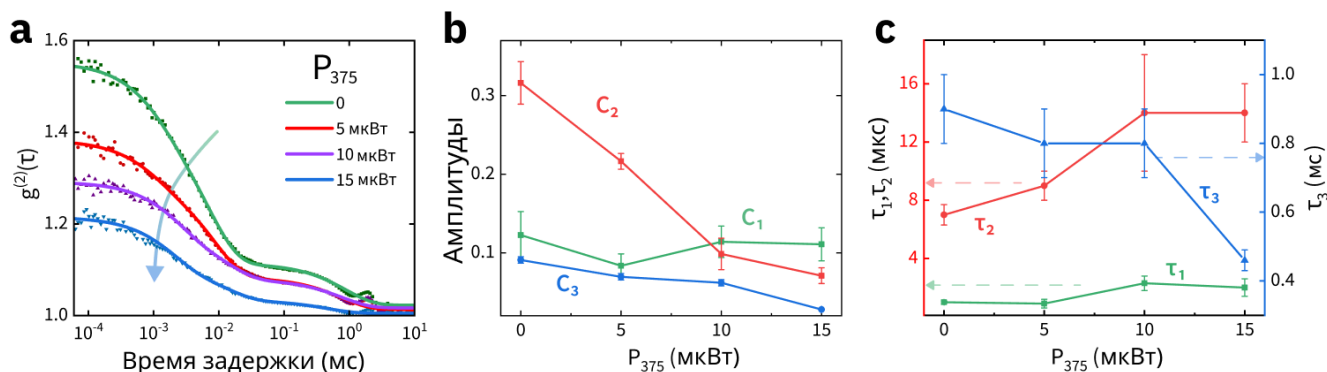


Рисунок 3.11 — **a** - Зависимость автокорреляционной функции второго порядка на больших временах задержки для различных мощностей накачки при дополнительном возбуждении 375 нм. **b**, **c** - Зависимости амплитуд группирования (C_1 , C_2 , C_3) (**b**) и времен затухания (τ_1 , τ_2 , τ_3) (**c**) от мощности накачки 375 нм, полученные из аппроксимации экспериментальных данных в рамках модели, учитывающей наличие пяти электронных уровней. Точки соединены сплошными линиями для удобства отображения.

ния ловушек может объяснять наблюдаемое поведение излучающего центра в ультрамалых наночастицах нитрида бора, в том числе включение люминесценции других центров, имеющих другое время жизни возбужденного состояния.

На рисунке 3.9g показаны кривые насыщения интенсивности излучателя, возбуждаемого одновременно лазерами 532 нм и 375 нм. Данные были аппроксимированы с помощью соотношения $I = I_{\infty} \times P / (P + P_{sat})$, где I_{∞} – максимальная интенсивность излучения при $P \rightarrow \infty$, а P_{sat} – это мощность насыщения при $I = I_{\infty} / 2$. Отличие интенсивностей 30 отсчетов/мс при возбуждении 532 нм и 60 отсчетов/мс при дополнительном возбуждении 375 нм обусловлено переходом излучателя из «темного» состояния в режим «активации». Также наблюдается двукратное снижение мощности P_{sat} насыщения для излучателя при одновременном возбуждении двумя лазерами. Это подтверждает наличие механизма перекачки, в котором дополнительное возбуждение опустошает долгоживущие метастабильные состояния и заселяет возбужденное состояние. Таким образом, снижается мощность возбуждения, необходимая для насыщения излучателя [20].

На рисунке 3.11a показано изменение «крыльев» автокорреляционной функции при увеличении мощности дополнительного возбуждения 375 нм. В то же время видно изменение амплитуд группировки и времен затухания метастабильных состояний из-за эффектов опустошения локализованных метастабиль-

ных состояний (см. рисунки 3.11b и c). По мере того, как времена затухания (τ_3 , синие точки) сокращаются с 0.9 мс до 0.5 мс, другие времена затухания увеличиваются, и вероятность нахождения электронов на метастабильном уровне уменьшается.

3.3.4 Опустошение локализованных метастабильных состояний

Для количественного описания процессов релаксации энергии электронного возбуждения в излучающем центре (см. рисунок 3.9b) необходимо рассмотреть кинетическую модель релаксации, включающую пять уровней, три из которых отвечают локализованным электронным состояниям (см. рисунок 3.12a). Система уравнений, отвечающих рассмотренной структуре уровней, имеет следующий вид:

$$\dot{\rho} = \mathbf{R}\rho, \quad (3.2)$$

где ρ - вектор состояний, а \mathbf{R} - матрица скоростей перехода, заданная выражением

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} -\gamma_{ge} & \gamma_{eg} & \kappa_{m1g} & \kappa_{m2g} & \kappa_{m3g} \\ \gamma_{ge} & -\gamma_{eg} - \kappa_{em1} - \kappa_{em2} - \kappa_{em3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{em1} & -\kappa_{m1g} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{em2} & 0 & -\kappa_{m2g} & 0 \\ 0 & \kappa_{em3} & 0 & 0 & -\kappa_{m3g} \end{pmatrix},$$

где γ_{ij} и κ_{ij} - скорости излучательных и безызлучательных переходов из состояния (i) в состояние (j). Например, γ_{ge} - это скорость возбуждения, а γ_{eg} - скорость затухания излучения.

Функция $g^{(2)}(\tau)$ может быть вычислена следующим образом:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\rho_e(t_2|\rho(t_1))}{\rho_e(t \rightarrow \infty)},$$

где $\tau = t_1 - t_2$. Решение дифференциального уравнения 3.2 было проведено в программном пакете MATLAB с помощью функции ode15s. На рисунке 3.12c показаны четыре рассчитанные функции $g^{(2)}(\tau)$, близкие к экспериментальным данным, приведенным на рисунке 3.12b. Выбор начальных условий в системе

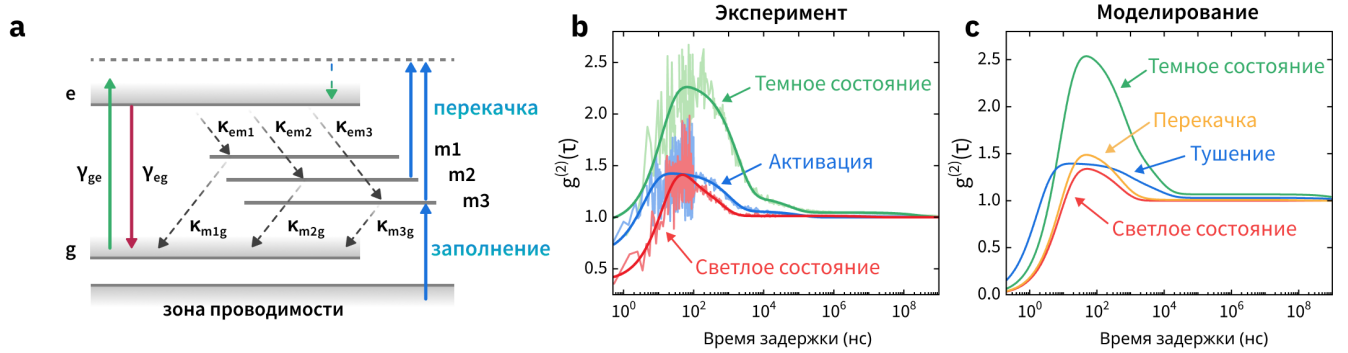


Рисунок 3.12 — **a** - Структура энергетических уровней излучающего центра в наночастице нитрида бора с 3 метастабильными состояниями. Синими стрелками указаны электронные переходы за счет заполнения локализованных метастабильных состояний и перекачки. Буквами (g) и (e) обозначены основное и возбужденное уровни, ($m1$), ($m2$) и ($m3$) – метастабильные уровни, ВЗ – валентная зона. **b** - Полученные из эксперимента функции $g^{(2)}(\tau)$ для излучателя, приведенного на рисунке 3.9, и находящегося в различных режимах. **c** - Функции $g^{(2)}(\tau)$, полученные в результате моделирования со следующими начальными условиями: скорости переходов $\gamma_{ge} = 17 \text{ мкс}^{-1}$, $\gamma_{eg} = 0.1 \text{ нс}^{-1}$, $\kappa_{em1} = 4 \text{ мкс}^{-1}$, $\kappa_{m1g} = 1 \text{ мкс}^{-1}$, $\kappa_{em2} = 0.7 \text{ мкс}^{-1}$, $\kappa_{m2g} = 0.11 \text{ мкс}^{-1}$, $\kappa_{em3} = 0.6 \text{ с}^{-1}$, $\kappa_{m3g} = 0.5 \text{ с}^{-1}$ для зависимости, полученной для излучателя в «темном» состоянии; в «светлом» состоянии $\kappa_{em2} = \kappa_{m2g} = \kappa_{em3} = \kappa_{m3g} = 0$; в случае «перекачки» $\gamma_{m1e}^{rp} = \gamma_{m2e}^{rp} = 0.5 \text{ мкс}^{-1}$, $\gamma_{m3g}^{rp} = 5 \text{ с}^{-1}$; в случае увеличенной скорости перехода $\gamma_{eg} = 1 \text{ нс}^{-1}$ (случай «тушения»).

уравнений 3.2 не является единственным, поэтому полученные решения представлены для одного из наборов скоростей переходов [222].

Из результатов моделирования функций $g^{(2)}(\tau)$ в «светлом» и «темном» состояниях следует, что в «темном» состоянии самое долгоживущее метастабильное состояние ($m3$) вносит основной вклад в процесс релаксации центра из возбужденного (e) состояния в основное (g). В «светлом» состоянии вероятность нахождения электронов в состояниях ($m2$) и ($m3$) уменьшается, и вклады (значения коэффициентов) в группировку в $g^{(2)}(\tau)$ также уменьшаются с 2.2 до 1.5.

Влияние процесса «перекачки» на поведение функции $g^{(2)}(\tau)$ может быть учтено с помощью введения дополнительного члена в уравнение 3.2:

$$\dot{\rho} = R\rho + P\rho,$$

где $\mathbf{P} = (0, 0, -\gamma_{m1e}^{rp}, -\gamma_{m2e}^{rp}, -\gamma_{m1e}^{rp})$, γ_{ij}^{rp} – это скорость «перекачки» из состояния (i) в состояние (j) .

На рисунке 3.12с показана модельная функция $g^{(2)}(\tau)$, отвечающая процессу перекачки (зависимость показана желтым цветом). Как видно, модельная зависимость становится близкой к экспериментальным данным (показанным синим цветом) с уменьшением вклада группировки фотонов в функцию $g^{(2)}(\tau)$. Тем не менее, для выбранных параметров моделирования ширина провала $g^{(2)}(\tau)$ и, следовательно, τ_0 не изменяется. В связи с этим оказывается невозможным объяснить переход из «темного» состояния в режим «активации» для наблюдаемого излучателя только «перекачкой» электронов из метастабильного состояния в возбужденное и введением дополнительного члена γ_{ij}^{rp} . Для того, чтобы приблизить модельную зависимость к результатам эксперимента, оказалось необходимым увеличить скорость основного перехода γ_{eg} для излучателя, находящегося в «темном» режиме. Только в этом случае наблюдается совпадение модели с экспериментом. Имеется несколько причин, в результате которых может увеличиться скорость перехода. При совместном возбуждении изменение локального электрического поля вблизи излучающего центра может влиять на его электронную структуру и скорости релаксации, что в свою очередь, может приводить к изменению времени релаксации возбужденного состояния. Также не исключены другие причины, связанные с возможным существованием оптически стимулированных центров в наночастицах нитрида бора, которые становятся оптически активными при изменении своего зарядового состояния [156], что было упомянуто выше. Таким образом, уменьшение времени релаксации функции $g^{(2)}(\tau)$ (см. рисунок 3.9d) может быть связано с активацией другого излучающего центра.

В ансамбле излучателей иногда можно наблюдать такие источники одиночных фотонов, у которых мерцающий характер люминесценции не проявляется и не наблюдаются переходы в «темные» состояния. В спектре фотолюминесценции (см. рисунок 3.13а) одного из таких излучателей наблюдается резкий максимум в области 570 нм, отвечающий бесфононной линии, и боковая фононная полоса с максимумом на длине волны 615 нм. Для такого центра автокорреляционная функция интенсивности имеет минимум $g^{(2)}(0) = 0.56$ и уровень группировки 1.5, который однако отличается от 1, несмотря на отсутствие скачков интенсивности во времени. Автокорреляционная функция для такого излу-

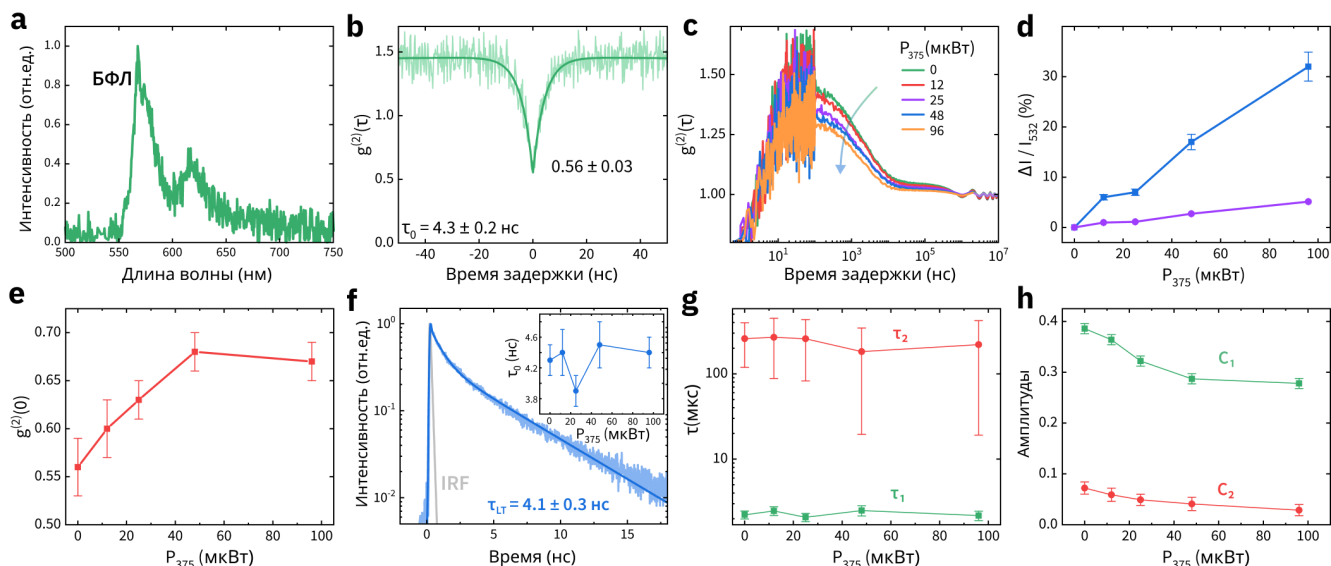


Рисунок 3.13 — **a** - Спектр фотолюминесценции одиночного излучателя в наночастице нитрида бора. **b** - Автокорреляционная функция излучателя при оптическом возбуждении 532 нм (300 мкВт). Влияния мощности P_{375} дополнительного возбуждения 375 нм на функции $g^{(2)}(\tau)$ (**c**) на большом временном масштабе, на относительное увеличение интенсивности $\Delta I / I_{532}$ (**d**), на значения провала $g^{(2)}(0)$ (**e**), на времена релаксации τ_0 (вставка из **f**), τ_1 , τ_2 (**g**), а также на амплитуды группировки (коэффициенты) C_1 и C_2 , определенные на основе данных (**c**). **f** - Релаксация фотолюминесценции излучателя при импульсном возбуждении с длиной волны 375 нм и частотой следования импульсов 20 МГц. Наблюдается двухэкспоненциальное поведение релаксации с временами $\tau_1 = 1.1 \pm 0.5$ нс, $\tau_2 = 5.1 \pm 0.1$ нс, что может указывать на дополнительный вклад как фонового излучения, так и дополнительного излучателя. Указанное время жизни τ_{ife} усреднено по двум временам релаксации. Функция отклика прибора (IRF) показана серым цветом. Вклад фотолюминесценции только при лазерном возбуждении 375 нм показан фиолетовым цветом в (**d**).

чатателя может быть получена в рамках предыдущей пятиуровневой модели, из которой был убран метастабильный уровень с миллисекундным временем жизни. Результаты измерений, полученные при дополнительном возбуждении 375 нм, для интенсивности фотолюминесценции и значений функций $g^{(2)}(0)$, а также параметры новой четырехуровневой модели, определенные при аппроксимации функции $g^{(2)}(\tau)$ модельными зависимостями, представлены на рисунке 3.13. Дополнительно синим цветом на рисунке 3.13d представлена зависимость отношения $\Delta I / I_{532}$ разности интенсивностей ΔI фотолюминесценции при одновременном возбуждении лазерами 532 нм и 375 нм к интенсивности I_{532} только при лазерном возбуждении 532 нм, от мощности P_{375} дополнительного возбуж-

дения 375 нм. Фиолетовым цветом представлена зависимость интенсивности фотолюминесценции излучающего центра с учетом фона только при лазерном возбуждении 375 нм от мощности P_{375} возбуждения. В этом случае опустошение метастабильных локализованных состояний (см. рисунок 3.13h) происходит вместе с увеличением относительной интенсивности люминесценции. В то же время явного изменения $g^{(2)}(0)$ и времени затухания τ_1, τ_2 , соответствующих локализованным состояниям $m1$ и $m2$ (см. рисунок 3.12a), не наблюдается. Относительное изменение значения функции $g^{(2)}(0)$ до 20% связано с увеличением суммарной мощности накачки двумя лазерами. Таким образом, четырехуровневая модель с отсутствующим метастабильным уровнем позволила описать динамику релаксации возбуждения в таком центре с учетом эффекта оптической «перекачки».

3.3.5 Приложения для микроскопии

Увеличение интенсивности излучения наночастиц нитрида бора при одновременном возбуждении лазерами 532 нм и 375 нм позволяют существенным образом улучшить контраст люминесцентных изображений при сканировании. На рисунках 3.14a и 3.14b показано сравнение люминесцентных изображений, полученных при лазерном возбуждении 532 нм, а также при дополнительном возбуждении 375 нм мощностью ~ 10 мкВт. При включении дополнительного возбуждения общая интенсивность люминесценции увеличивается в 2.5 раза (рисунок 3.14c) и максимум функции распределения частоты детектирования точек с заданной интенсивностью смещается в сторону более высоких значений интенсивностей. На рисунке 3.14d приведен профиль интенсивности излучателя, обозначенного кружком на рисунках 3.14a и 3.14b. При одновременном возбуждении излучателя двумя лазерами отношение сигнал/шум (на рисунке обозначено как S/N) увеличивается в 2 раза, в то время как общий уровень шума увеличивается незначительно. Таким образом, показано, что интенсивность свечения наночастиц гексагонального нитрида бора может быть увеличена за счет описанного выше механизма. Полученный результат может быть полезен для применения в микроскопии с наноразмерным разрешением, в частности, в микроскопии с истощением основного состояния (ground state depletion, GSD) [20, 233, 234].

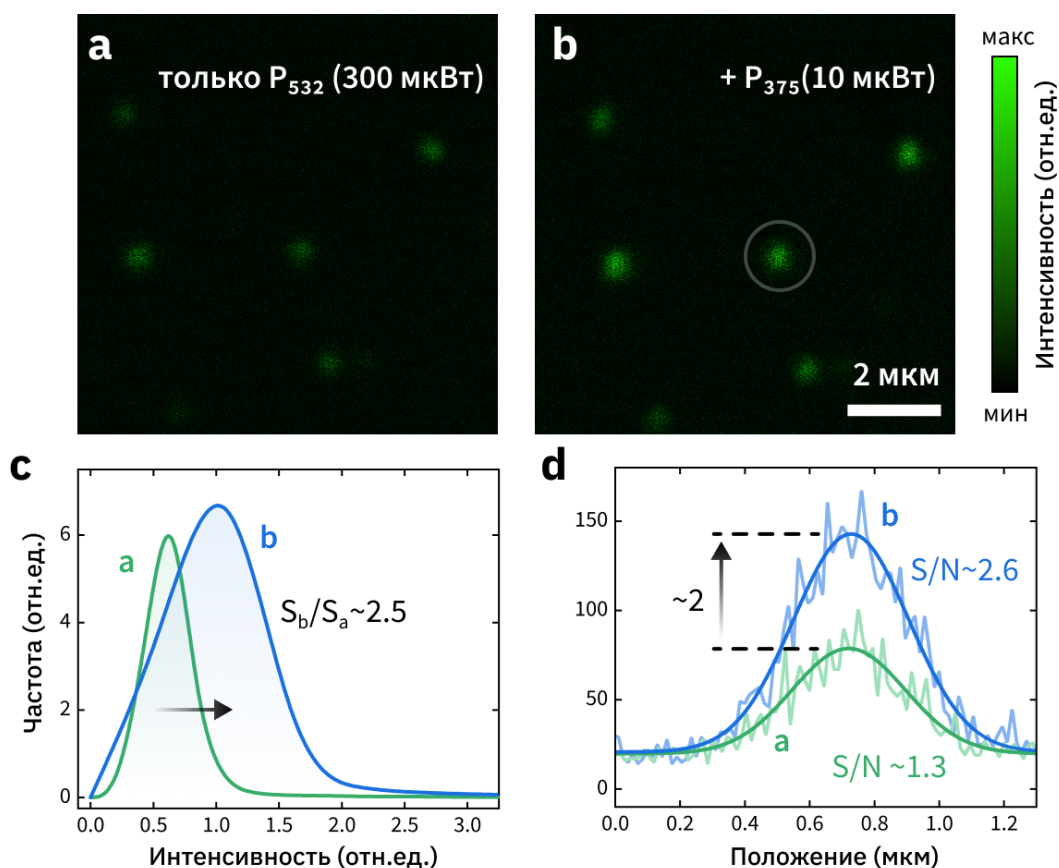


Рисунок 3.14 — **a**, **b** - Пространственные распределения интенсивности люминесценции наночастиц нитрида бора, полученные при возбуждении 532 нм, а также при дополнительном возбуждении 375 нм. Для наглядности максимальные интенсивности фотолюминесценции были нормированы.

Распределения частот детектирования заданной интенсивности люминесценции (**c**) на изображениях (**a** и **b**), профиль интенсивности (**d**) для выделенного пятна на (**b**) при возбуждении 532 нм (показана зеленым цветом) и при дополнительном возбуждении 375 нм (показана синим цветом). Величина S_b/S_a в (**c**) показывает отношение площадей под графиками. Значения в (**d**) соответствуют отношению сигнал/шум (S/N).

Исследованные наночастицы нитрида бора могут быть применены в микроскопии для определения пространственного положения одиночных молекул (single-molecule localization microscopy, SMLM) с субволновым разрешением, для реализации которой необходимы объекты, обладающие мерцающей флуоресценцией [235, 236]. Для задач, требующих стабильной во времени интенсивности люминесценции источников одиночных фотонов, полученные результаты также могут представлять интерес, поскольку процессы мерцания в наночастицах гексагонального нитрида бора могут быть подавлены при коротковолновом оптическом возбуждении. Предложенный в работе способ подавления мерцающей люминесценции успешно дополнит уже известные в литературе подходы, где

гексагональный нитрида бора для этого пассивировали [237], либо наносили на специальные подложки из Al_2O_3 или с напыленным ИТО [238, 239].

3.4 Излучающие центры в многослойном гексагональном нитриде бора

В данной части работы приведено исследование люминесцентных свойств источников одиночных фотонов, создаваемых в многослойных пластинах (чешуйках) гексагонального нитрида бора (hBN).

3.4.1 Изготовление образцов

Подложки с нанесенными отдельными чешуйками гексагонального нитрида бора были предоставлены группой под руководством д.ф.-м.н. А.Ю. Кунцевича из Центра высокотемпературной сверхпроводимости ФИАН. В качестве подложек были использованы предварительно очищенные кремниевые пластины, покрытые слоем SiO_2 толщиной 285 нм, на которые с помощью термического напыления через фоторезистивную маску были нанесены золотые маркеры (координатная сетка) [240, 241]. Отдельные чешуйки hBN толщиной 5-100 нм с помощью клейкой ленты отделяли от коммерчески доступного макроскопического слоистого кристалла hBN, синтезированного методом высокого давления и температуры (high-pressure and high temperature, HPHT), и переносили на подложки. После переноса пластину с чешуйками hBN очищали ацетоном, изопропанолом и деионизированной водой, а затем чешуйки hBN на поверхности подложки обрабатывали ионами аргона в установке Plassys 550s для создания структурных дефектов в решетке hBN. Обработка ионным пучком аргона проводилась в течение 30 с при ускоряющей разности потенциалов электронного пучка 500 В, ионизирующего атомы аргона, и ускоряющем напряжении ионов аргона 100 В, при этом ток пучка ионов составлял 31.2 мА. Далее, чтобы удалить остатки органических соединений после нанесения пластин гексагонального нитрида бора на подложку и активировать процессы однофотонного излучения в чешуйках hBN, образцы отжигали в течение часа на воздухе при температуре 750°C. Основные этапы изготовления показаны на рисунке 3.15.

Для исследования морфологии чешуек hBN, нанесенных на кремниевые подложки, использовали атомно-силовую микроскопию (АСМ) с помощью мик-

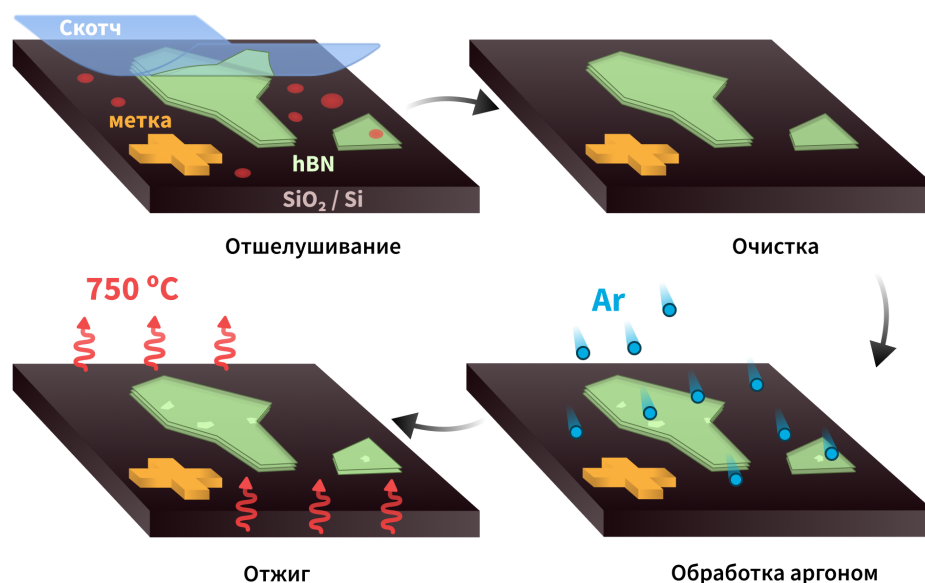


Рисунок 3.15 — Схема изготовления образцов: механическое отслаивание и перенос чешуек hBN на подложку с помощью скотча; химическая обработка для удаления органических соединений; создание структурных дефектов в чешуйках с помощью пучка ионов аргона; высокотемпературный отжиг на воздухе для активации излучателей.

роскопа Solver Pro M производства NT-MDT. Измерения проводили в режиме полуконтактного сканирования.

3.4.2 Однофотонные излучатели

Исследованы многослойные чешуйки hBN микрометрового размера в лазерном сканирующем конфокальном микроскопе при непрерывном (532 нм) или импульсном (545 нм) возбуждении, как описано в разделе 2.1. Обнаружено, что отдельные чешуйки содержали от нескольких до десятков источников одиночных фотонов, расположенных на расстоянии порядка 1-2 мкм от границ чешуек. По-видимому, эти источники возникают на поверхности образца в результате ее обработки пучком ионов аргона, что соответствует результатам предыдущих исследований [242].

На рисунке 3.16а представлен результат сканирующей люминесцентной микроскопии области одной из чешуек, содержащей большое количество расположенных отдельно друг от друга излучателей. Для дальнейших исследований из них были выделены два излучателя, обозначенных как S1 и S2 и обведенных кружками на рисунке 3.16а. Средняя толщина рассматриваемой чешуйки составляет около 50 нм.

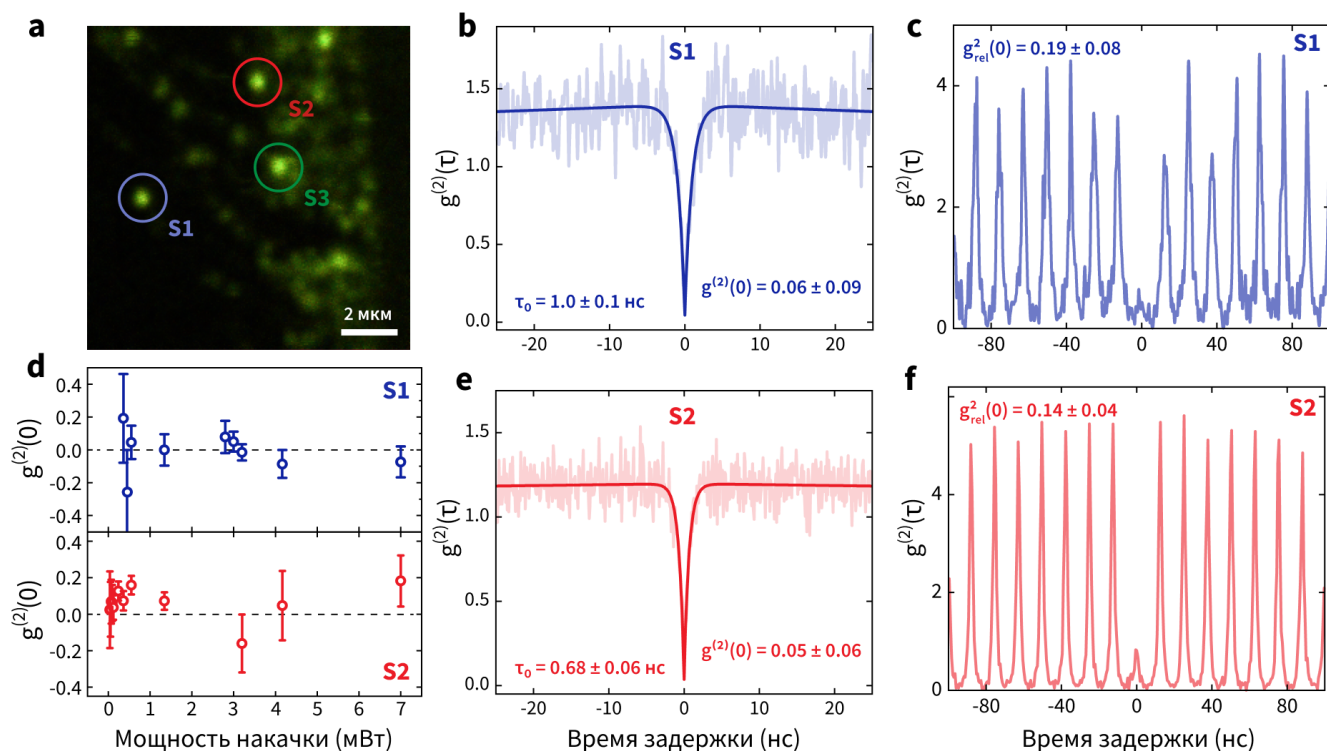


Рисунок 3.16 — **a** - Пространственное распределение интенсивности люминесценции поверхности чешуйки нитрида бора, полученное в результате сканирующей люминесцентной микроскопии при возбуждении непрерывным лазером 532 нм. Кружками обозначены излучатели *S1* и *S2*, для которых был проведен подробный анализ люминесцентных свойств.

Автокорреляционные функции $g^{(2)}(\tau)$ для интенсивности, зарегистрированной на длине волны бесфоновой линии, для излучателей *S1* (**b**, **c**) и *S2* (**e**, **f**) при непрерывном лазерном возбуждении 532 нм и импульсном лазерном возбуждении 545 нм с частотой следования импульсов 80 МГц. Абсолютные значения $g^{(2)}(0)$ приведены с поправкой на аппаратную функцию (IRF) регистрирующей системы. Сплошные линии соответствуют модели, как описано в тексте. **d** - Зависимость значений $g^{(2)}(0)$ для *S1* (вверху) и *S2* (внизу) от мощности накачки при возбуждении 532 нм.

Для получения информации о статистике фотонов обнаруженных излучателей (рисунки 3.16b, e), был использован интерферометр Хэнбери Брауна-Твисса (ХБТ), как описано в разделе 2.1. Для того, чтобы выделить бесфонные линии (БФЛ) излучателей и подавить вклад фонового излучения, при измерениях статистики фотонов применяли узкополосные фильтры с шириной полосы пропускания 20 нм. При этом в дальнейшем учет уровня фона не проводился. Дальнейшая оценка характеристик излучателей проводилась с помощью трехуровневой кинетической модели 1.4.

Для корректировки значений $g^{(2)}(0)$ была учтена аппаратная функция отклика (IRF) регистрирующей системы. Измеренная аппаратная функция была близка к функции Лоренца с полной шириной ~ 150 пс на полувысоте. Как следует из рисунка 3.16d, исследованные излучатели проявляют однофотонный характер излучения даже при высокой мощности возбуждения. При импульсном лазерном возбуждении величины $g^{(2)}(\tau = 0)$ также оказываются близкими к нулю, как и при непрерывном (рисунки 3.16с, f). Отсюда следует, что исследованные источники могут генерировать одиночные фотоны при импульсном лазерном возбуждении, и, таким образом, могут являться излучателями по требованию.

Полученные характерные времена релаксации находятся в пределах от 500 пс до 1 нс, что не является типичным для излучающих центров в hBN, поскольку в литературе указаны времена порядка 0.9 - 5 нс [141, 144, 149, 243]. Времена релаксации менее 0.9 нс наблюдались только группой Пинг Кой Лама (Ping Kou Lam) [242, 244] для излучателей в чешуйках hBN, обработанных кислородной плазмой. Однако большинство рассмотренных в этих публикациях излучателей были расположены на границах чешуек, и их индивидуальные люминесцентные свойства детально изучены не были.

В спектрах фотолюминесценции излучателей S1 и S2 (см. рисунок 3.17а, d) наблюдаются полосы с максимумами в области 570 нм (2.16 эВ), 605 нм (2.04 эВ) и 660 нм (1.85 эВ) для S1, и 577 нм (2.15 эВ) и 610 нм (2.03 эВ) для S2. Для того чтобы установить, соответствуют ли эти линии одному или нескольким излучателям, было проведено измерение кросскорреляционных функций для различных спектральных компонент, выделенных различными полосовыми фильтрами, для каждого их излучателей S1 и S2 [218]. Результаты таких измерений показаны на рисунках 3.17b, e. Функция $g_{l \rightarrow m}^{(2)}(\tau)$ кросскорреляции интенсивности двух спектральных компонент l и m позволяет установить одновременность испускания фотонов в каждой спектральной полосе. С помощью неравенства Коши-Шварца [218]

$$[g_{l \rightarrow m}^{(2)}(0)]^2 \leq g_l^{(2)}(0) \cdot g_m^{(2)}(0)$$

было установлено, что линии 660 нм и 570 нм соответствуют одному и тому же излучателю S1 (рисунки 3.17b и 3.18). Из литературы следует [230], что линия 570 нм является бесфонной линией S1, а линии около 605 и 625 нм являются

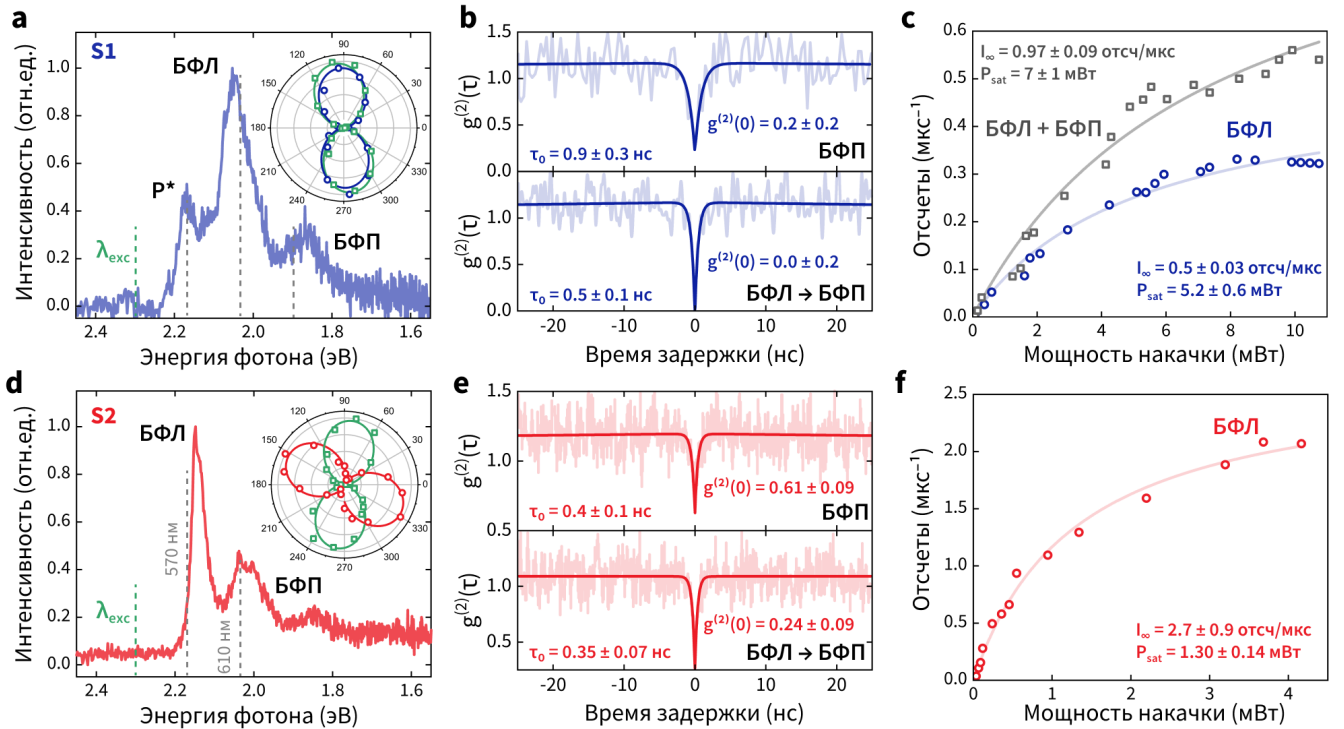


Рисунок 3.17 — Спектры фотолюминесценции излучателей S1 (a) и S2 (d) при возбуждении 532 нм. Вставка: зависимость интенсивности люминесценции от угла линейной поляризации возбуждения (зеленые полые квадраты) или от угла линейной поляризации в канале регистрации излучения. Зависимости для излучателей S1 и S2 обозначены полыми кругами синим и красным цветом, соответственно. Сплошные линии соответствуют модельным зависимостям. Автокорреляционные функции интенсивности излучения первой фоновой полосы (боковая фоновая полоса, БФП, сверху) и двухцветные кросскорреляционные функции между бесфоновой и первой фоновой полосами (внизу) для излучателей S1 (b) и S2 (e). Пунктирными линиями в (a, d) обозначены центры полос пропускания используемых оптических фильтров. Насыщение интенсивности люминесценции излучателей S1 (c) и S2 (f) от мощности накачки; сплошные линии соответствуют модельным зависимостям.

фононными повторениями, либо линии 570 нм и 605 нм являются бесфоновыми линиями, а 625 нм – полоса первого фононного повторения. Далее, для простоты изложения линии 570 нм, 605 нм и 625 нм для излучателя S1 были обозначены как P*, БФЛ (бесфоновая линия) и БФП (боковая фоновая полоса), соответственно. В случае S2 полоса фотолюминесценции вблизи 660 нм, обозначенная как БФП, состоит из компонент, соответствующих различным излучателям, поскольку, как следует из рисунка 3.17e (вверху), $g^{(2)}(\tau)$ не удовлетворяет стандартному пороговому значению $g^{(2)}(0) < 0.5$ для одного излучателя.

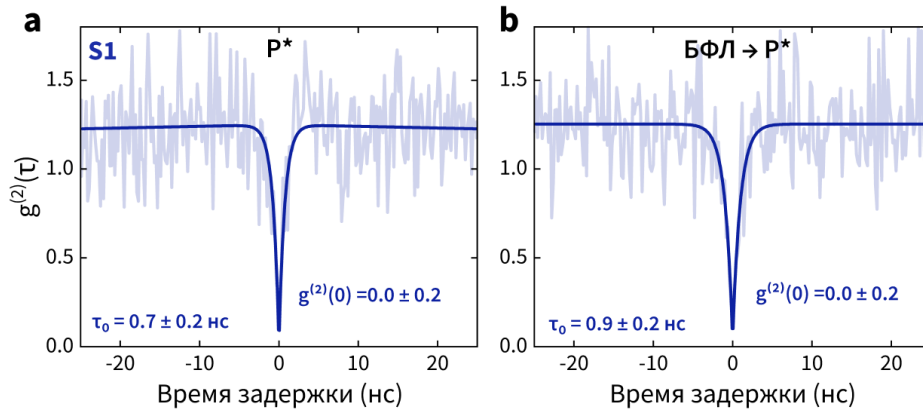


Рисунок 3.18 — **a** - Автокорреляционная функция $g^{(2)}(\tau)$ для полосы 570 нм (P^* - линия) излучателя S1. **b** - Кросскорреляционная функция интенсивности спектральных компонент 570 нм (P^*) и 605 нм (БФЛ) излучателя S1.

Дополнительной информацией, подтверждающей, что в предыдущих экспериментах наблюдалось излучение одиночных нанообъектов, являются результаты измерений поляризационных свойств возбуждения и люминесценции излучателей S1 и S2. Зависимости интенсивности люминесценции БФЛ от поляризации возбуждения, а также от угла поворота поляризатора в канале регистрации представлены на вставках к каждому спектру фотолюминесценции (рисунки 3.17а, d). Зависимости были аппроксимированы с использованием функции $I(\theta) = A \cos^2(\theta - \theta_0) + B$, где θ соответствует углу поворота поляризатора, θ_0 - угловой сдвиг, A - амплитуда, а B - смещение. Для S2 зависимость интенсивности люминесценции от угла поляризации возбуждения отличается от угловой зависимости поляризации люминесценции. Этот факт указывает на косвенное возбуждение излучающего центра [245], когда разница между энергией возбуждения и люминесценции превышает 160 мэВ.

Зависимость максимального количества фотонов, которое можно получить в единицу времени для исследованных центров S1 и S2, представленная на рисунках 3.17с, f, показывает, что характерное количество фотонов составляет $\geq 0.5 - 2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Эти величины насыщения были получены в результате аппроксимации экспериментальных данных зависимостью $I = I_\infty \times P / (P + P_{sat})$, где I_∞ - максимальная скорость подсчета для бесконечной мощности P накачки, а P_{sat} - это мощность насыщения при $I = I_\infty / 2$. Значения интенсивностей насыщения были получены для люминесценции в полосе БФЛ.

Время релаксации возбужденного состояния в излучателях S1 и S2 было определено методом время-коррелированного счета одиночных фотонов при

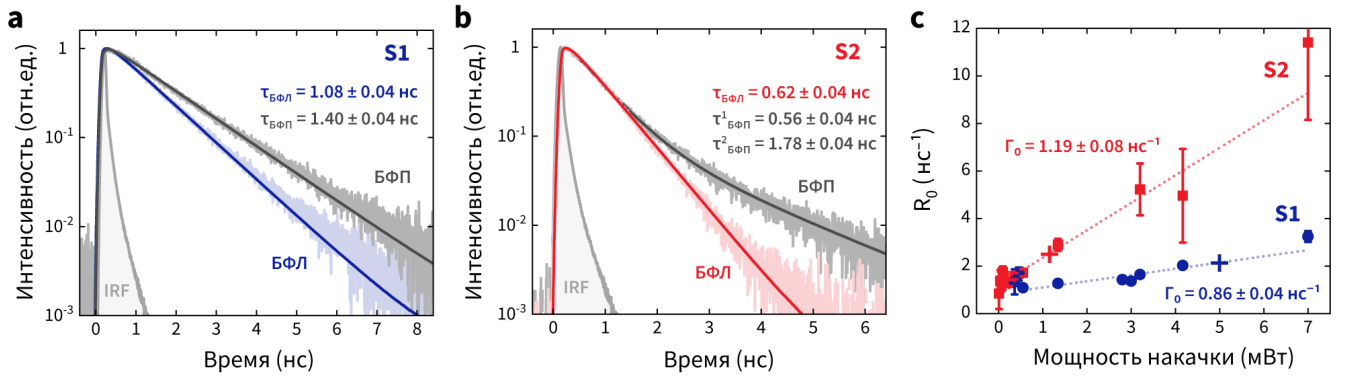


Рисунок 3.19 — Спектрально разрешенные релаксации интенсивности люминесценции излучателей S1 (а) и S2 (б) при импульсном возбуждении 530 нм и частотой следования импульсов 80 МГц. Аппаратная функция (IRF) отклика регистрирующей системы указана серым цветом. с - Зависимости скоростей переходов R_0 из основного в возбужденное состояние и обратно от мощности возбуждения для излучателей S1 и S2. Столбиками ошибок показано одно стандартное отклонение. Крестами указана мощность насыщения для каждого излучателя.

импульсном возбуждении. Зависимость времени τ_0 релаксации автокорреляционной функции $g^{(2)}(\tau)$ интенсивности люминесценции от мощности возбуждения была построена на основе анализа $g^{(2)}(\tau)$ в рамках трехуровневой модели. Экспериментально полученная релаксация люминесценции в полосе БФЛ имеет одноэкспоненциальный вид (см. рисунки 3.19а, б). Для S2 релаксация люминесценции в полосе БФП имеет двухэкспоненциальный вид, что подтверждает наличие двух различных центров, излучающих в данной полосе. Для излучателя S1 время жизни составило 1.08 ± 0.01 нс, а для излучателя S2 – 0.63 ± 0.01 нс.

Зависимость скоростей переходов ($R_0 = 1/\tau_0$) в полосе БФЛ от мощности возбуждения для излучателей S1 и S2 оказалась линейной, как следует из рисунка 3.19с. Эти данные были получены в результате аппроксимации функции $g^{(2)}(\tau)$ зависимостью, отвечающей модели с тремя уровнями 1.4. Зависимость R_0 от мощности возбуждения была установлена с помощью соотношения $R_0(P) = \Gamma_0 + \sigma P$, где Γ_0 - скорость перехода БФЛ при нулевой мощности возбуждения, P - мощность возбуждения, а σ - некоторый коэффициент. Значение σ отражает поперечное сечение поглощения излучателя для заданной длины волны и поляризации возбуждения. Времена релаксации, соответствующие безызлучательным переходам через метастабильные состояния, оказываются на 2-3 порядка больше, чем времена затухания возбужденного состояния, и поэтому они не были учтены в схеме релаксации. Из рисунка 3.19с следует, что при

устремлении мощности P к нулю, скорость Γ_0 испускания фотонов излучателем S2 превышает 10^9 с^{-1} , и соответствующее время возбуждения и релаксации составляет ~ 840 пс.

3.4.3 Оптически стимулированное переключение интенсивности

У наблюдаемых в гексагональном нитриде бора излучателей наблюдается эффект мерцания интенсивности и фотообесцвечивание, что указывает на наличие в излучательных центрах безызлучательных каналов релаксации возбуждения. Эти эффекты ограничивают возможности для достижения высокой скорости и интенсивности излучения, важных для реальных применений. Например, излучатель S1 был экспериментально деактивирован на время порядка месяца при возбуждении мощностью более 7 мВт, как показано на рисунке 3.20b. При повторном воздействии большой мощностью возбуждения излучатель перешел обратно в активное состояние. Однако после нескольких таких циклов переключения у излучателя S1 начал проявляться эффект мерцания люминесценции (рисунок 3.20b). Интенсивность люминесценции в процессе переключения из «темного» состояния в «светлое» для излучателя S1 показано на рисунке 3.21b. Кроме возникновения мерцания было обнаружено значительное увеличение амплитуды «крыльев» измеренной функции $g^{(2)}(\tau)$, превышающей 4 для излучателя S1, находящегося в «темном» состоянии (рисунок 3.20c).

При мощности лазерного возбуждения более 4 мВт у излучателя S2 также наблюдался случайный переход в «темное» состояние, при котором интенсивность излучения была в 1.5 раза меньше, чем в «светлом» состоянии. Как и случае излучателя S1, «светлое» состояние S2 было возможным обратно переключить с помощью мощного лазерного возбуждения. Различия функции $g^{(2)}(\tau)$ в «светлом» и «темном» состояниях представлены на рисунке 3.20d. Переход из «светлого» состояния в «темное» для излучателей S1 и S2 был обнаружен только при возбуждении мощностью более 7 мВт и происходил случайным образом. В то же время при меньших мощностях возбуждения излучатели не переходили из одного состояния в другое в течение длительного времени (>1 суток).

Поскольку скорости излучательных и безызлучательных переходов для излучающего центра не могут быть определены из результатов эксперимента, было проведено моделирование процессов релаксации с учетом безызлучательных процессов и проведено сопоставление результатов моделирования с экспери-

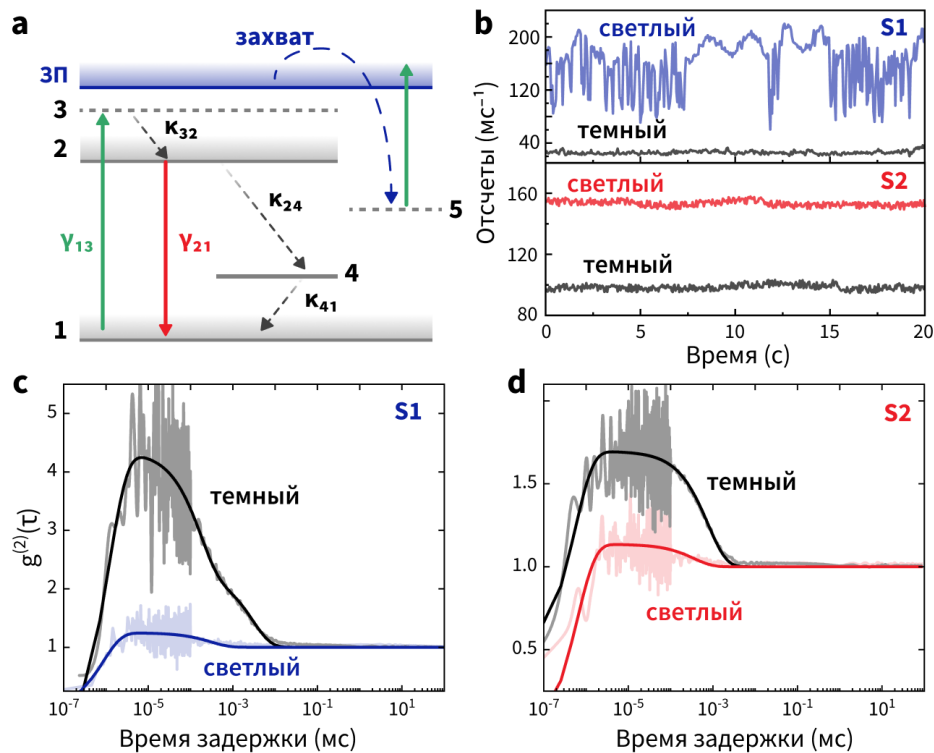


Рисунок 3.20 — **a** - Структура энергетических уровней излучающего центра в hBN с промежуточным метастабильным состоянием, обозначенным цифрой 4. **b** - Зависимость интенсивности фотолуминесценции от времени для излучателей $S1$ (вверху) и $S2$ (внизу) в «темном» и «светлом» состояниях при возбуждении лазером 532 нм. **c**, **d** - Автокорреляционные функции $g^{(2)}(\tau)$ интенсивности люминесценции в полосе БФЛ для излучателей $S1$ и $S2$, находящихся в «темном» и «светлом» состояниях. Сплошными линиями показаны модельные зависимости функции $g^{(2)}(\tau)$.

ментальными данными. В качестве модели излучателя была применена схема, адаптированная из [245, 246], и показанная на рисунке 3.20а. Для того чтобы обеспечить соответствие результатов моделирования экспериментальным данным, был использован алгоритм поиска наилучшего соответствия для функции $g^{(2)}(\tau)$.

Люминесценция излучателя в «темном» и «светлом» состояниях может быть описана с помощью четырехуровневой модели (рисунок 3.20d), в которой уровень (1) соответствует основному состоянию, уровень (2) – нижнее возбужденное состояние, (3) – промежуточное возбужденное состояние, (4) - метастабильное состояние. Согласно исследованию зависимости скоростей переходов R_0 (рисунок 3.19), скорость перехода κ_{32} из промежуточного в нижнее возбужденное состояние превышает скорость перехода γ_{21} из нижнего возбужденного в основное состояние: $\kappa_{32} \gg \gamma_{21} \sim \Gamma_0$. Следовательно, в расчете для оценки

$g^{(2)}(\tau)$ скоростью перехода κ_{32} можно пренебречь. Далее для получения оценки скоростей переходов, необходимо рассмотреть следующее уравнение:

$$\dot{\rho} = \mathbf{R}\rho, \quad (3.3)$$

где ρ является вектором популяций состояний, а \mathbf{R} - матрица скоростей перехода, заданная

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} -\gamma_{12} & \gamma_{21} & \kappa_{41} \\ \gamma_{12} & -\gamma_{21} - \kappa_{24} & 0 \\ 0 & \kappa_{24} & -\kappa_{41} \end{pmatrix},$$

где γ_{ij} и κ_{ij} - скорости излучательных и безызлучательных переходов из состояния i в состояние j . Для определения функции $g^{(2)}(\tau)$ необходимо вычислить населенность ρ_2 возбужденного уровня от времени. Для этого было получено решение дифференциального уравнения выше с помощью программного пакета MATLAB с использованием ode15s функции. При этом полученные решения итерационным образом подбирались наиболее близкими к экспериментальным кривым $g^{(2)}(\tau)$ с помощью функционального дескриптора (Function Handle). В таблице 2 представлены полученные в результате моделирования скорости переходов для излучателей S1 и S2 в «темных» и «светлых» состояниях. Модельные зависимости $g^{(2)}(\tau)$ приведены на рисунках 3.20с, d. Было установлено, что для описания люминесценции излучателя S1, находящегося в «темном» состоянии, необходимо вводить в модель дополнительное метастабильное состояние (5), скорости переходов в которые определяются аналогично как для состояния (4).

Увеличение амплитуды «крыльев» функции $g^{(2)}(\tau)$, измеренной для «тёмного» состояния, является результатом значительного повышения скорости κ_{24} перехода в метастабильное состояние по сравнению со скоростью κ_{41} перехода из метастабильного состояния в более низкое, как следует из таблицы 2. Поскольку уровень «крыльев» функции $g^{(2)}(\tau)$ увеличивается, общая интенсивность излучения уменьшается. В ранних исследования [73, 247] утверждается, что такое поведение излучателя напрямую зависит от его структуры и локального окружения.

Переход излучателя в «темное» состояние может быть связан с оптически стимулированной ионизацией или модификацией структуры самого излучателя или его локального окружения [156, 230]. Рассмотрим пример энергетиче-

Таблица 2 — Результаты моделирования скоростей переходов для излучателей S1 и S2 в «темных» и «светлых» состояниях. Эти состояния указаны как «on» («светлое») и «off» («темное»).

	$\gamma_{12}(\text{нс}^{-1})$	$\gamma_{21}(\text{нс}^{-1})$	$\kappa_{24}(\text{мкс}^{-1})$	$\kappa_{41}(\text{мкс}^{-1})$	$\kappa_{25}(\text{мкс}^{-1})$	$\kappa_{51}(\text{мкс}^{-1})$
S1 (on)	0.27	0.88	2.7	2.6	-	-
S1 (off)	0.13	0.7	16.5	3.2	2.3	1.4
S2 (on)	0.11	1.5	4.9	2.5	-	-
S2 (off)	0.93	1.7	10	0.7	-	-

ской структуры с непрямым возбуждением излучающего центра в нитриде бора. Когда электрон поглощает фотон, он переходит из основного состояния (1) в возбуждённое состояние (3). Если энергия уровня (3) близка к энергии зоны проводимости (ЗП), то существует вероятность, что электрон перейдёт в зону проводимости. Это может произойти при возбуждении большой мощностью, например, из-за увеличения локального нагрева кристаллической решётки или взаимного смещения энергетических уровней. Когда электрон попадает в зону проводимости, он может быть захвачен соседним локализованным состоянием, таким как электронная ловушка (5). В результате излучающий центр меняет своё зарядовое состояние и больше не может повторно излучать свет. Такой сценарий наиболее вероятен для излучателя S1.

Для излучателя S2 лишь частично наблюдается изменение интенсивности излучения. Описанный выше механизм может объяснять поведение излучателя S2, когда рядом с ним находятся дополнительные локализованные состояния, способные захватывать электроны при их опустошении под воздействием мощного лазерного излучения. Таким образом, это может привести к изменению электрического поля вблизи S2 и, вследствие чего, это может одновременно уменьшить вероятность прямого электронного перехода из низшего возбуждённого в основное состояние и увеличить вероятность перехода в метастабильное состояние. Для того чтобы процессы люминесценции в излучающем центре активировались (т.е. он перешел в «светлое» состояние), необходимо, чтобы электронная ловушка (5) могла быть обратно заполнена электронами, не участвующим в процессе излучения исследуемого центра S2. Как следует из приведенных измерений, вероятности эмиссии и захвата электрона, по-видимому, зави-

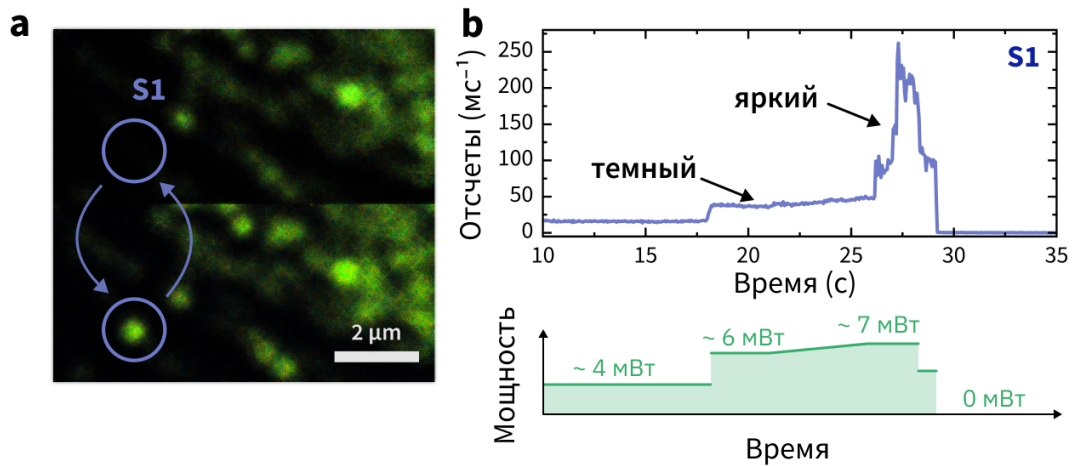


Рисунок 3.21 — **a** - Пространственные распределения интенсивности фотолюминесценции, полученной методом сканирующей люминесцентной микроскопии, для излучателя *S1* в «темном» (вверху) и «светлом» (внизу) состояниях. **b** - Интенсивность люминесценции излучателя *S1* при оптически стимулированном переключении из «темного» состояния в «светлое». Внизу указана зависимость мощности оптического возбуждения от времени.

сят от мощности накачки. Эти вероятности определяются расстояниями между излучающим центром и соседними электронными ловушками, их количеством и зарядовым состоянием [226]. Возможны и другие механизмы активации излучателей, которые обсуждались в работах [20, 156] и в разделе 3.3.4 для наночастиц нитрида бора.

Переход с уровня (3) на уровень (2) также может ограничивать общую интенсивность люминесценции излучателей. Однако в эксперименте не было обнаружено нелинейного поведения скорости $R_0(P)$ (т.е. перехода к насыщению) с мощностью возбуждения для исследованных излучателей, поскольку значение κ_{32} превышало значение скорости Γ_0 , что качественно отличается от результатов, полученных в работе [246]. В нашем случае насыщение не возникает при использованных мощностях возбуждения, что может свидетельствовать о другой природе излучателей.

3.4.4 Природа излучателей в гексагональном нитриде бора

Основная причина появления источников одиночных фотонов в гексагональном нитриде бора — это образование локализованных состояний, связанных с дефектами, и с уровнями энергии внутри запрещённой зоны. Локальное окружение такого состояния может сильно влиять как на скорость его излу-

чения, так и на его способность к оптически стимулированной деградации в различных режимах накачки. В качестве одного из примеров локализованных состояний можно рассмотреть центры с оборванными связями бора [248, 249]. В таком локализованном состоянии энергия и скорость основного электронного перехода определяются локальным механическим напряжением и смещением атома бора относительно плоскости hBN. Согласно теоретическому исследованию [250], такое смещение атома бора может привести к уменьшению времени релаксации возбужденного состояния, что подтверждается результатами настоящей работы. Кроме того, было показано, что приложение электрического поля, перпендикулярного поверхности hBN, также может изменять время релаксации возбужденного состояния [251]. Однако нельзя исключать, что люминесценция в видимом диапазоне может быть вызвана другими типами дефектов, например, углеродными примесями или донорно-акцепторными димерами углерода [39, 252–255]. Поскольку большинство излучателей расположено вблизи поверхности, на их скорость излучательной релаксации может влиять не только локальное поле в слое нитрида бора, но и внешнее окружение за пределами чешуйки [242].

3.5 Выводы к Главе 3

В настоящей главе на основе исследования методами фотонной корреляционной спектроскопии и конфокальной микроскопии были изучены коллоидные нанокристаллы CdSe/CdS/ZnS и CdSe/CdS, центры окраски NV^- и SiV^- в нанодиамазах, а также люминесцентные центры в гексагональном нитриде бора. Результаты измерений автокорреляционных функций интенсивности второго порядка показали, что такие излучатели могут являться источниками одиночных фотонов, работающих при комнатных температурах. Было экспериментально установлено, что в отличие от центров окраски в нанодиамазах и люминесцентных центров в многослойном гексагональном нитриде бора полупроводниковые нанокристаллы и наночастицы нитрида бора обладают эффектом мерцания люминесценции, который затрудняет их использование в качестве стабильных источников одиночных фотонов.

Причиной возникновения мерцания в наночастицах нитрида бора является наличие долгоживущих безызлучательных метастабильных состояний, захватывающих электроны и, таким образом, блокирующих на длительное время

процессы люминесценции излучательных центров. Впервые экспериментально показано, что дополнительной оптической накачкой можно вывести электрон из этих долгоживущих локализованных состояний, уменьшив таким образом процессы мерцания люминесценции и форсировав переход излучающего центра в наночастице в «светлое» состояние. Этот эффект позволил дополнительно повысить контраст люминесцентных изображений, содержащих наночастицы, при одновременном возбуждении двумя лазерами. Роль второго лазера заключалась в оптической «перекачке» электронов, локализованных в долгоживущих состояниях, а также в перезаполнении этих состояний электронами.

Обработка многослойных микропластин гексагонального нитрида бора ионами аргона позволила создать на поверхности пластин люминесцентные источники, испускающие одиночные фотоны со скоростями следования, превышающими $2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ и работающими при комнатной температуре без применения дополнительных усиливающих сред. При этом вероятность одновременной регистрации двух и более фотонов составляла менее 15%. Характеристики полученных в работе излучателей оказались одними из лучших по сравнению с представленными в литературе.

Глава 4. Излучающие наноантенны с твердотельными излучателями

Рассмотрено увеличение эффективности люминесценции систем на основе ансамблей излучателей, связанных с металлическими наноантеннами различных конфигураций. В качестве конфигураций антенн выбраны кубические, призмные и сферические наночастицы на металле и в цилиндрических углублениях.

4.1 Наноантенна «наночастица-на-металле»

4.1.1 Плазмонные резонансы в системе «наночастица-на-металле»

Ключевой характеристикой источников одиночных фотонов является скорость испускания одиночных фотонов. На сегодняшний день в литературе не представлены источники фотонов, излучающих со скоростями более 10^7 с^{-1} , что крайне важно для практических приложений. Одним из путей достижения таких скоростей является использование специальных усиливающих систем, к которым можно отнести наночастицы на металле (нанопатч антенна).

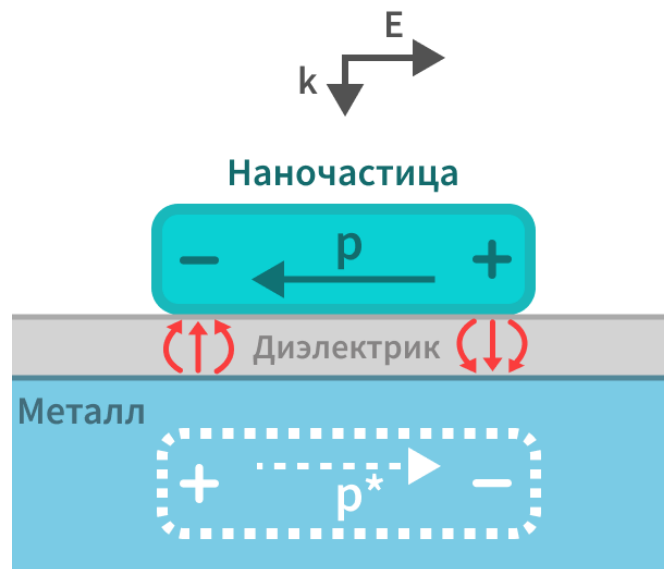


Рисунок 4.1 — Простейшая схема работы нанопатч антенны в квазидипольном приближении. Стрелками показаны направления силовых линий электрического поля.

Нанопатч антенна представляет собой структуру (см. рисунок 4.1), состоящую из плоской металлической поверхности, слоя диэлектрика и нанесенной на его поверхность наночастицы. В литературе толщину слоя диэлектрика ва-

рируют в диапазоне от нескольких десятков до нескольких единиц нанометров [36, 193]. Внешнее электрическое поле создает в металлической наночастице колебания электронной плотности – плазмонов, в результате чего наночастица поляризуется, и вблизи ее краев увеличивается напряженность электрического поля. Основными характеристиками, влияющими на частоты (моды) плазмонных колебаний и их амплитуду, являются материал и форма наночастицы [169, 193, 256]. Взаимодействие поля, создаваемого наночастицей, с металлической поверхностью за счет полей зарядов изображений приводит к возникновению гибридных мод. Появление этих гибридных мод приводит к увеличению электромагнитного поля не только вблизи наночастицы, но и в зазоре между наночастицей и поверхностью металла; здесь поле оказывается максимальным. При этом наибольшее увеличение достигается для вертикальной компоненты электрического поля, как показано на рисунке 4.2. На рисунке 4.2 представлены результаты моделирования электрических полей и вычисления коэффициента усиления вертикальной составляющей электрического поля в нанопатч антеннах, содержащих наночастицы пятиугольной и шестиугольной формы. Из рисунка также следует, что наибольшее усиление поля достигается на длине волны резонанса этих структур.

Поскольку максимальное увеличение электрического поля возникает в зазоре между наночастицей и плоской металлической поверхностью, максимальное увеличение интенсивности излучения можно достичь, если поместить излучатели в этот зазор. На величину эффективного поля влияет несколько факторов – размер, форма и материал наночастицы, величина и материал диэлектрического зазора, материал и толщина плоского металлического слоя, а также материал излучателя в зазоре резонатора [35, 36]. Поскольку определяющим фактором, оказывающим влияние на величину электрического поля, является толщина диэлектрика, на первый взгляд было бы целесообразным ее уменьшить. Однако уменьшение толщины диэлектрика привело бы к формированию в объеме металла зарядов изображения и тушению люминесценции излучателей. Поэтому для получения оптимальных значений интенсивности люминесценции необходимо проанализировать характеристики ряда структур с различными толщинами диэлектрика и формой наночастиц.

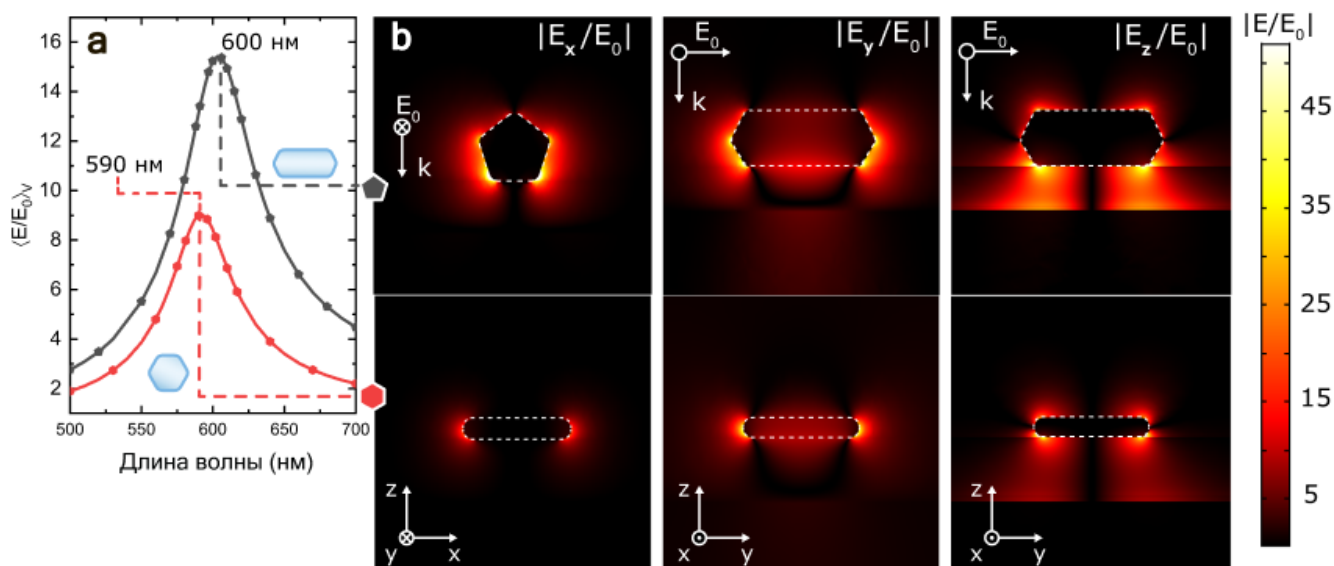


Рисунок 4.2 – Результаты моделирования электрического поля в зазоре нанопатч антенн, содержащих наночастицы пятиугольной и шестиугольной форм. **a** – Зависимость усредненного по объему коэффициента усиления поля $\langle E/E_0 \rangle_V$ в зазоре наноантенны от длины линейно-поляризованной волны возбуждения. **b** – Распределение компонентов напряженности поля (E_x , E_y , E_z) в зазоре наноантенн на длине волны плазмонного резонанса. Результаты представлены в двух различных плоскостях, направление и поляризация падающей волны указаны стрелками.

4.1.2 Создание наноантенн «наночастица-на-металле»

Для определения влияния серебряных наночастиц и слоя металла на эффективность люминесценции излучателей были исследованы структуры, содержащие люминесцентный рутенивый комплекс (Ru-комплекс, трис(2,2'-бипиридин) гексафторфосфат рутения(II)) в нанопатч-антеннах. Выбор такого люминесцентного комплекса определялся тем, что его полоса излучения (620 нм) находилась вблизи резонансов большинства исследуемых наночастиц, а время жизни возбужденного состояния составляло порядка 800 нс, что давало возможность достоверно увидеть изменение времени релаксации при наличии наноантенн. Ru-комплекс был синтезирован и любезно предоставлен д.х.н. И.В. Тайдаковым (ФИАН). В качестве наночастиц были использованы серебряные коллоидные пятиугольные наностержни и шестиугольные нанопризмы. Исследование было проведено в несколько этапов: в начале были изучены свойства излучателей на стеклянной подложке, далее – на металлической поверхности, а затем – вблизи металлических наночастиц и в нанопатч антенне.

Изготовленные образцы имели следующую структуру: стеклянная подложка/Ru-комплекс, стеклянная подложка/Ru-комплекс/серебряная наночастица, стеклянная подложка/слой алюминия/Ru-комплекс/серебряная наночастица (НПА). Слой алюминия толщиной 100 нм был нанесен на стеклянные подложки методом термического напыления в вакууме при остаточном давлении ниже 10^{-3} Па. Слои рутениевого комплекса наносили на подложки методом центрифугирования (spin-coating) из водного раствора при скорости вращения образца 2000 об/мин. При этом концентрация раствора рутениевого комплекса была подобрана таким образом, чтобы обеспечить толщину пленки менее 50 нм. Наночастицы серебра также наносили из раствора этанола методом центрифугирования при скорости вращения образца 2000 об/мин. Концентрация наночастиц серебра в этаноле составляла 0.002 мМ для шестиугольных нанопризм и 0.02 мМ для пятиугольных наностержней.

4.1.3 Пятиугольные наностержни и шестиугольные призмы

Для достижения максимального увеличения люминесценции рутениевого комплекса в наноантенне было необходимо согласовать полосу излучения комплекса рутения с положением плазмонного резонанса наночастиц. Для определения положения полосы люминесценции рутениевого комплекса были измерены спектры его возбуждения и фотолюминесценции (см. вставку на рисунке 4.4а). Результаты расчета спектров рассеяния одиночных наночастиц серебра в наноантенне представлены на рисунке 4.4а. В спектре возбуждения $Ru(bpy)_3(PF_6)_2$ наблюдается широкая полоса с максимумом на длине волны 450 нм. Эта полоса поглощения соответствует переносу заряда из металла в лиганд (MLCT), что приводит к оптически стимулированному изменению зарядового состояния комплекса ($[Ru(bpy)_3]^{2+*}$). Вероятность формирования такого состояния при оптическом возбуждении близка к 1 [257]. В спектре люминесценции рутениевого комплекса максимум приходится на 620 нм, а полная ширина полосы на полувысоте составляет около 50 нм.

Моделирование показало, что для использованных в работе шестиугольных нанопризм плазмонный резонанс (пик рассеяния) находится в области 590 нм, а для пятиугольных наностержней – в области 600 нм. Для шестиугольной нанопризмы в спектре рассеяния наблюдается один максимум, обусловленный симметрией частицы, а для наностержня – две полосы, связанные с его короткой

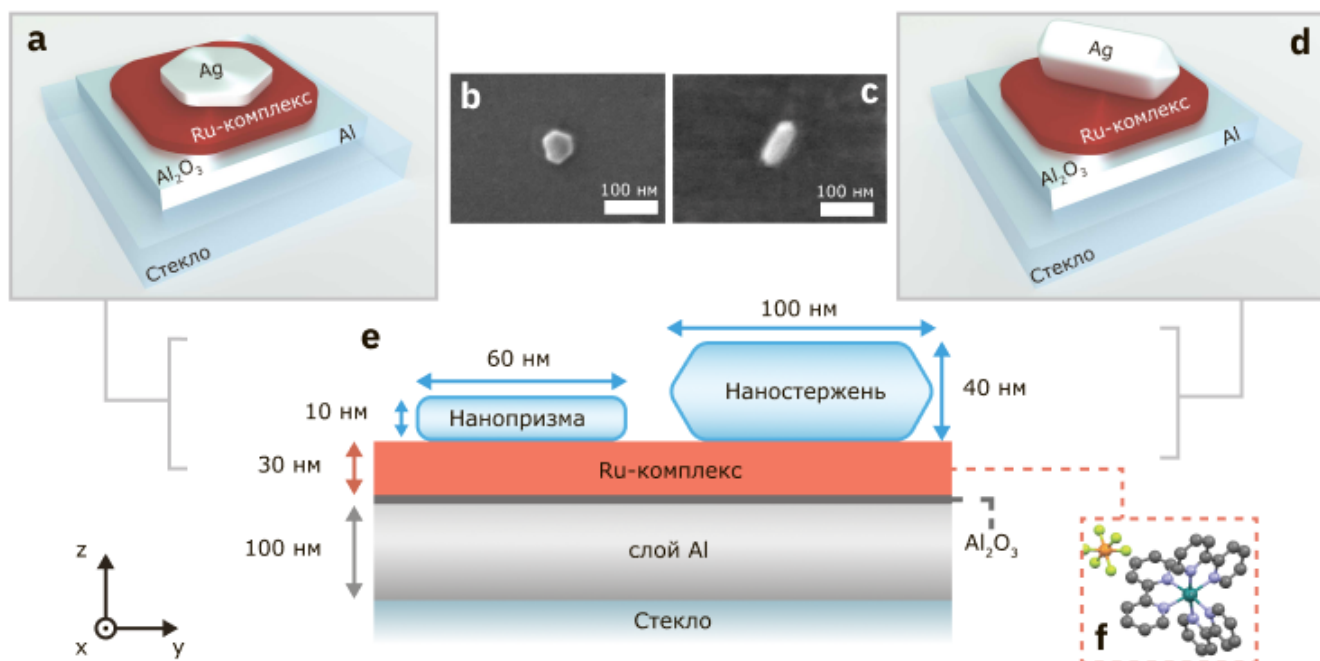


Рисунок 4.3 — Нанопатч антенны с наночастицами серебра: **a**, **d** - 3D-модели нанопатч антенн; **b**, **c** — изображения наночастиц серебра, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа; **e** - схема нанопатч антенны с шестиугольной нанопризмой (слева) и пятиугольным наностержнем (справа), **f** - молекулярная структура рутениевого комплекса $Ru(bpy)_3(PF_6)_2$.

(40 нм) и длиной (90-100 нм) сторонами. Таким образом, спектр люминесценции пленки комплекса рутения толщиной 30 нм перекрывался с плазмонным резонансом обоих типов наночастиц серебра (рисунок 4.4a). На рисунках 4.4b и c показаны характерные пространственные распределения электрического поля на длинах волн, соответствующих плазмонным резонансам 590 нм для шестиугольной нанопризмы и 600 нм для пятиугольного наностержня. На рисунке 4.2a и b показано, что в зазоре между наностержнем и металлической поверхностью усредненного коэффициента усиления электрического поля по объему зазора $\delta = \langle E/E_0 \rangle_V$ выше, чем для нанопризмы. Это объясняется тем, что сечение рассеяния для нанопатч антенны с наностержнем больше, чем с нанопризмой (рисунок 4.2a), вследствие чего это приводит к значительной локализации электрического поля в зазоре нанопатч антенны.

Помещение рутениевого комплекса в нанопатч антенны (зависимости 2 и 3 на рисунке 4.5) приводит к тому, что вместо одной компоненты релаксации (зависимость 1 на рисунке 4.5) с временем $\tau^{free} = 850$ нс для комплекса на стеклянной

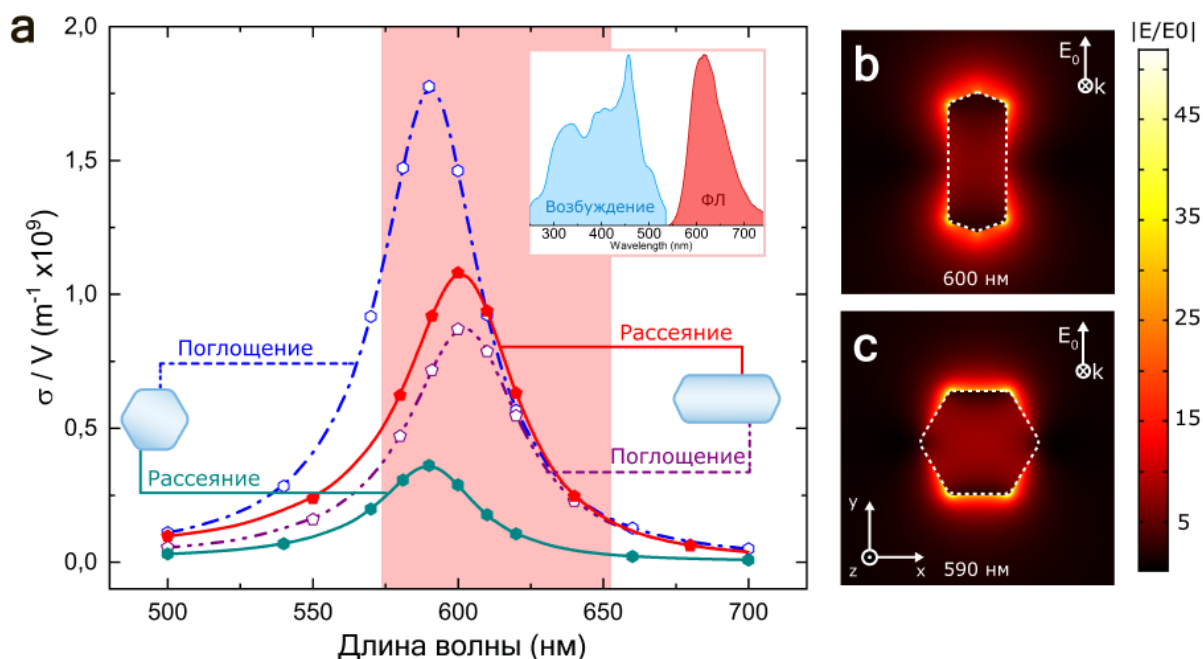


Рисунок 4.4 – **a** - Модельные спектры рассеяния и оптического поглощения наноантенн, содержащих наночастицы серебра в форме шестиугольных нанопризм и пятиугольных наностержней; на вставке показаны экспериментально полученные спектры возбуждения и люминесценции комплекса $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Пространственное распределение напряженности электрического поля в нанопатч антеннах в случае, когда частота падающего света (E_0) совпадает с резонансной для наностержня (**b**) и для нанопризмы (**c**). Поляризация падающего света показана стрелками.

подложке возникают три компоненты

$$I = \sum_{i=1}^3 A^i e^{-t/\tau^i}, \quad (4.1)$$

где τ^i и A^i - времена затухания и амплитуды соответствующих экспоненциальных компонент. Полученные времена релаксации представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Времена релаксации для рутениевого комплекса в наноантеннах с пятиугольными наностержнями (*P-NPA*) и шестиугольными нанопризмами (*H-NPA*).

Тип наноантенны	τ^1 (нс)	τ^2 (нс)	τ^3 (нс)
<i>H-NPA</i>	7 ± 1	100 ± 10	780 ± 30
<i>P-NPA</i>	8 ± 2	70 ± 20	800 ± 30

Наблюдаемые компоненты релаксации с временами τ^1 , τ^2 менее 800 нс возникают при введении нанопластинок и при возникновении эффекта тушения люминесценции рутениевого комплекса. Тушение люминесценции возникает вследствие того, что часть молекул рутениевого комплекса оказалась в непосредственной близости к поверхности алюминиевой подложки или металлической наночастицы. При этом компонента τ^3 релаксации оказалась близкой к времени релаксации $\tau^{free} = 850 \pm 50$ нс, соответствующему люминесценции молекул, не взаимодействующих с нанопластинкой.

Появление в релаксации люминесценции рутениевого комплекса компонентов с меньшим временем обусловлено эффектом Парселла. В нанопластинке с пятиугольным наностержнем скорость релаксации люминесценции увеличивается в $F_{P-NPA} = \tau^{free} / \tau_{P-NPA}^1 = 100$ раз, тогда как для нанопластинок с шестиугольной нанопризмой она увеличивается в $F_{H-NPA} = 120$ раз. Как следует из рисунка 4.5, влияние металла на изменение скорости релаксации возбужденного состояния рутениевого комплекса оказывается незначительным, в этом случае релаксация люминесценции соответствует времени $\tau = 750 \pm 50$ нс. Отсюда можно предположить, что толщина слоя рутениевого комплекса, использованного в эксперименте, оказалась слишком большой, что не позволило обнаружить сколь-нибудь существенный эффект тушения люминесценции металлом.

Дополнительно было оценено отношение интенсивностей излучения слоя рутениевого комплекса вблизи металлической наночастицы (I_{NPA}) и на металле (I_m) [258]:

$$\langle EF \rangle = \frac{I_{NPA}}{I_m} \frac{A_{spot}}{A_{NP}}, \quad (4.2)$$

где A_{spot} и A_{NP} - площади лазерного пятна и металлической наночастицы, соответственно. Введение рутениевого комплекса в антенную структуру привело к тому, что количество фотонов, испускаемых комплексом в единицу времени, для нанопластинок с пятиугольным наностержнем возросло в 16 раз, а для шестиугольной нанопризмы – в 35 раз по сравнению с рутениевым комплексом, нанесенным на пленку алюминия. Наблюдаемый эффект связан с увеличением скорости излучательной релаксации молекул рутениевого комплекса, а также с изменением диаграммы направленности люминесценции этих молекул при наличии антенны.

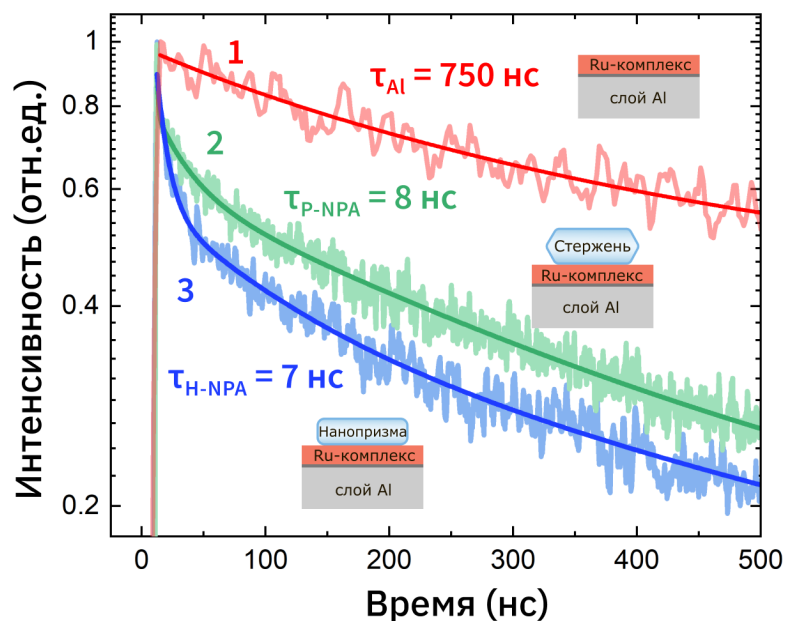


Рисунок 4.5 — Релаксация люминесценции слоя рутениевого комплекса, нанесенного на алюминиевую подложку (зависимость 1), а также в nanoантеннах с пятиугольными наностержнями и шестиугольными нанопризмами (зависимости 2 и 3). Пунктирными линиями показана аппроксимация 4.1. Возбуждение проводилось импульсным лазером 375 нм с частотой следования импульсов 500 кГц.

4.2 Резонансы в системе «наночастица-внутри-углубления»

Исследована эффективность излучения nanoантенн на основе наночастиц, помещенных внутри nanoуглублений в металле.

4.2.1 Кубическая наночастица на металле

Металлические nanoантенны обладают значительными джоулевыми потерями, а также потерями энергии за счет плазменных волн, уходящих в латеральном направлении от излучателя, что характерно для нанопатч антенн [259]. Из-за этих потерь добротность таких систем, как правило, не превышает $Q \sim 20$ [177, 260, 261].

Среди нанопатч антенн, обладающими наименьшими потерями, являются nanoантенны на основе наночастиц кубической формы [36]. Для нанопатч антенны с серебряным нанокубиком размером 75 нм и толщиной слоя диэлектрика между наночастицей и металлической поверхностью 10 нм возможны две основные моды колебаний с длинами волн 460 и 580 нм, как показано на рисунке 4.6а. Эти резонансы отвечают двум взаимно перпендикулярным модам TE и

ТМ [262]. В полосе с максимумом 460 нм люминесценция излучателя значительным образом поглощается нанопатчей, в этом случае расчетная квантовая эффективность такой излучающей системы составляет около 0.1 (зависимость показана зеленым цветом на рисунке 4.6а). Иначе обстоит дело с полосой на 580 нм: в этом случае квантовая эффективность достигает почти 0.7, т.е. большая часть излучения покидает антенну.

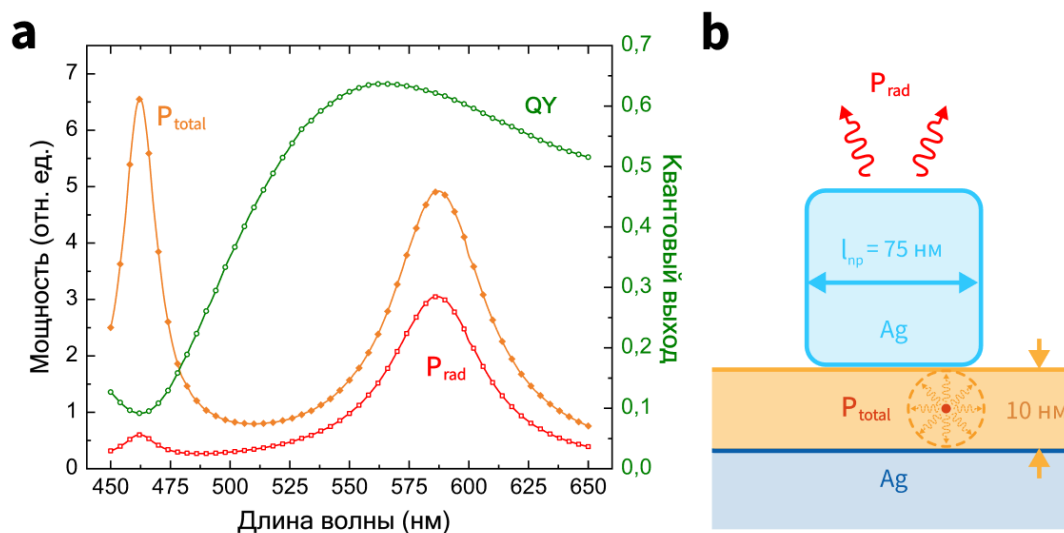


Рисунок 4.6 — **a** - Спектр полной мощности P_{total} , мощности излучения P_{rad} , и квантовой эффективности излучения в нанопатч антенне с кубической наночастицей. **b** - Схема nanoантенны с серебряным нанокубиком. Под полной мощностью P_{total} излучения подразумевается мощность излучения, проходящая через сферу, окружающую диполь, и рассчитанная путем интегрирования вектора Пойнтинга по поверхности этой сферы.

Несмотря на высокую эффективность работы нанопатч антенн, содержащих кубические наночастицы, из литературы известно, что не всё излучение, рассеянное нанопатч антенной, переходит в дальнюю зону. Авторы работ [259, 263] показали, что в системе, содержащей нанопатч антенны имеется несколько наиболее вероятных каналов релаксации энергии излучателей. Порядка 20% всей мощности излучения на длине волны плазмонного резонанса затрачивается на образование плазмона, распространяющегося вдоль металлической поверхности без какого-либо дальнейшего взаимодействия с антенной. Таким образом, это приводит к потерям энергии, которые оказывается крайне сложно оценить ввиду пространственного ограничения расчетной области при моделировании. Максимальная квантовая эффективность для кубической на-

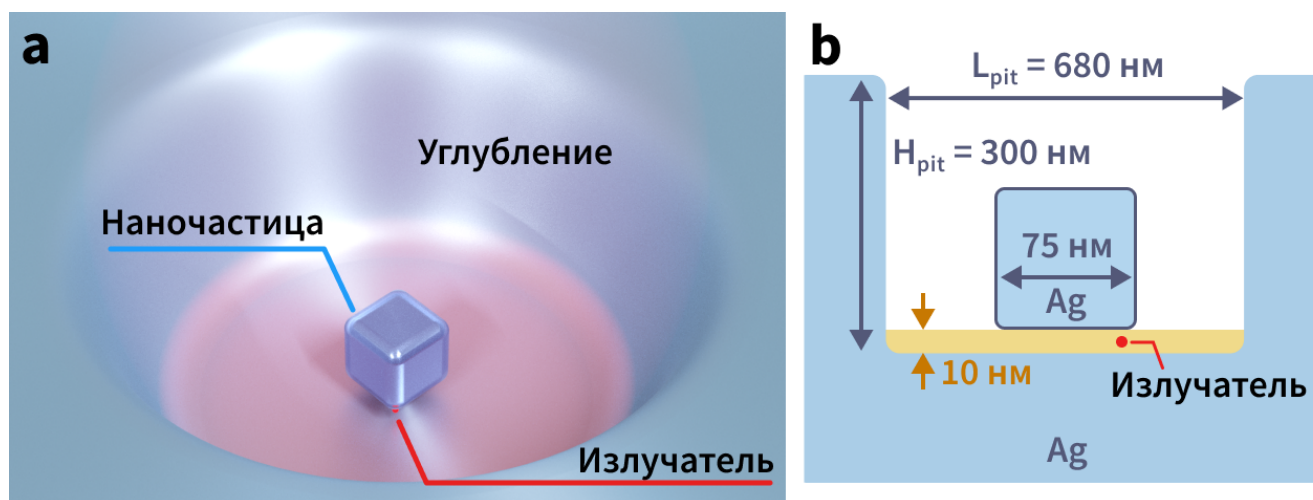


Рисунок 4.7 — **a** - 3D - изображение наночастицы внутри углубления в металле. **b** - Схема размещения нанокубика в круглой полости.

ноантенны не превышает 20% [259, 263], что оказывается в два раза ниже, чем оценивалось в более ранних работах [36].

Одним из способов решения этой проблемы может являться помещение наноантенны внутрь дополнительного резонатора. Для уменьшения потерь, возникающих в наночастицах вблизи излучателей, авторами исследования [260] было предложено размещать наночастицы внутри широкополосного резонатора Фабри-Перо. Это позволило добиться уменьшения безызлучательных потерь в наночастице и повысить добротности всей системы. На основании такого подхода автором настоящей работы было предложено использовать систему, состоящую из наночастицы на металле, ограниченной по бокам металлическими стенками. Эти стенки должны способствовать переотражению плазмонов, распространяющихся в латеральном направлении.

4.2.2 Моделирование оптических резонансов для наночастицы во внешнем резонаторе

Рассмотрены плазмонные резонансы, возникающие в наноантенне на основе кубической наночастицы внутри углубления в металле.

Для моделирования антенн были использованы наночастицы кубической формы (нанокубики), поскольку из литературы известно, что они обладают одними из лучших оптических характеристик среди наночастиц других геометрий [35, 259, 263].

Для простоты моделирования нанокубик был размещен в центре круглого или квадратного углубления в серебре (рисунок 4.7а). Результаты моделирования показывают, что влияние углублений на возникновения дополнительных резонансов возникает только при определенных размерах этих углублений. Резонансы возникают при совпадении эффективной моды резонатора с плазмонным резонансом наночастицы на металле и при выполнении следующего эмпирического правила: высота H_{pit} углубления должна быть в два раза меньше её диаметра L_{pit} (длины в случае кубического углубления), то есть $L_{pit}/H_{pit} \sim 2$, а длина L_{pit} полости должна быть сопоставимой с длиной волны λ_{res} излучения. Поэтому для nanoантенны с зазором 10 нм, содержащей нанокубик со стороной 75 нм, положение максимума плазмонного резонанса которого лежит в области 580 нм, эффективная ширина круглого углубления должна составлять около 680 нм, и кубического – 600 нм (рисунок 4.7b).

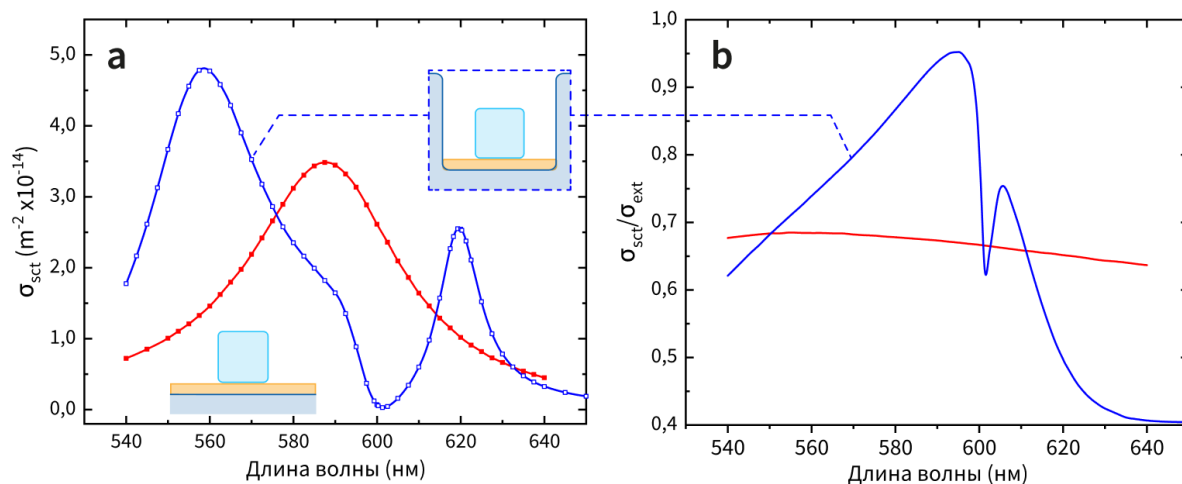
При помещении нанокубика в кубическое углубление с поперечными размерами $L_{pit} = 560 - 640$ нм происходит расщепление резонанса на длине волны 580 нм (см. рисунок 4.8а). Расстояние между соседними спектральными максимумами при этом составило около 50 нм, что соответствует энергии расщепления 0.21 эВ. Коротковолновая полоса с максимумом на 560 нм оказалась шире длинноволновой с максимумом на 620 нм и состояла из двух близко стоящих полос – 560 нм и 590 нм.

Коротковолновая (560 нм) и длинноволновая (620 нм) полосы являются результатом расщепления полосы резонанса нанопатч антенны с максимумом 590 нм при взаимодействии с углублением. Данное расщепление можно может быть объяснено резонансом Фано при взаимодействии двух связанных резонаторов. Таким образом, происходит взаимный обмен энергией между двумя системами, что приводит к образованию двух «гибридных» состояний.

Полуширина полосы рассеяния нанопатч антенны (590 нм) на плоской поверхности металла составляла порядка 40 нм, тогда как в случае с металлическим углублением для полосы 620 нм ширина оказалась меньше 15 нм. Это сопровождалось возрастанием добротности с 10-20 до 50, а также увеличением вклада рассеяния в сечение экстинкции нанокубика вплоть до 90%, как следует из рисунков 4.8b, d.

Для оценки влияния nanoантенны на излучатель был использован точечный диполь в качестве модели излучателя, помещенный в зазор между

Квадратное углубление



Круглое углубление

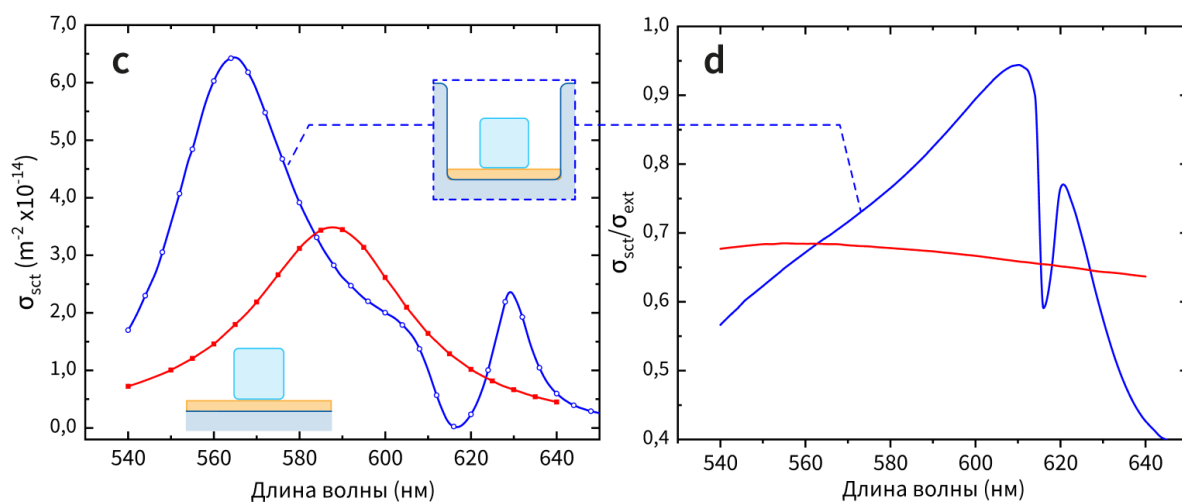


Рисунок 4.8 — Зависимости сечений σ_{sct} рассеяния (слева), а также отношений сечений σ_{sct} рассеяния к сечениям σ_{ext} экстинкции (справа) наноантенн, содержащих нанокубики в квадратном (сверху) и круглом (снизу) углублениях, от длины волны падающего излучения.

вершиной нанокубика и поверхностью металлического углубления (см. рисунок 4.7(b)) и ориентированный по нормали к плоской поверхности металла в углублении. Полная мощность P_{total} излучения диполя рассчитывалась путем интегрирования вектора Пойнтинга по поверхности сферы, окружающей диполь (рисунок 4.6(b)). На рисунках 4.9а, б представлены зависимости полной мощности излучения от размеров L_{pit} внешнего резонатора (углубления) и длины волны излучения диполя. Из рисунка следует, что размер углубления влияет на положения резонансов.

На рисунке 4.10 показана модельная зависимость квантового выхода $QY = P_{rad}/P_{total}$ излучения от размеров резонатора и длины волны излуче-

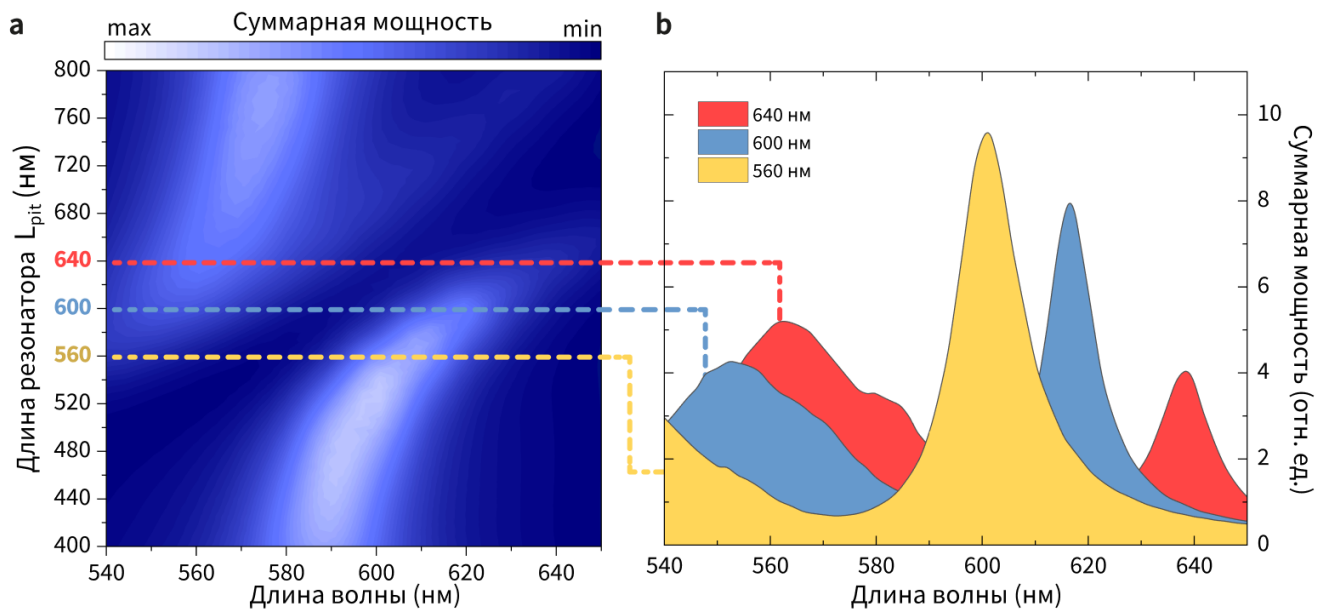


Рисунок 4.9 — **a** - Зависимость полной мощности излучения точечного диполя в наноантенне от размера L_{pit} квадратного резонатора и длины волны излучения диполя. **b** - Спектры мощности излучения диполя для некоторых длин резонатора (560, 600, 640 нм) в наноантенне.

ния, где P_{rad} – мощность излучения с учетом поглощения энергии наночастицей и металлом. Максимальные значения квантового выхода QY характерны для области минимума в спектре рассеяния наноантенны с углублением. В этом минимуме поглощение в плазмонной наночастице практически отсутствует, хотя рассеяние наноантенной и оказывается меньше максимального значения в резонансе на длине волны 560 нм, как следует из рисунка 4.8.

Вращение кубика вокруг своей вертикальной оси и в круглом и кубическом углублении не привело к существенному изменению спектров рассеяния. Замена металла с серебра на золото или алюминий также не привела изменению структуры спектров рассеяния, из чего был сделан вывод, что эта структура в большей степени определяется геометрией углубления, а не его материалом.

4.3 Экспериментальное исследование нанокубиков в углублениях

Изготовлена упорядоченная структура цилиндрических углублений с помещенными в них серебряными наночастицами кубической формы, а также излучателями на основе полупроводниковых нанокристаллов. Измерены спектральные и временные характеристики излучательной релаксации люминесценции нанокристаллов в таких структурах. Проведено моделирование электрических полей и сделано сравнение результатов моделирования с эксперименталь-

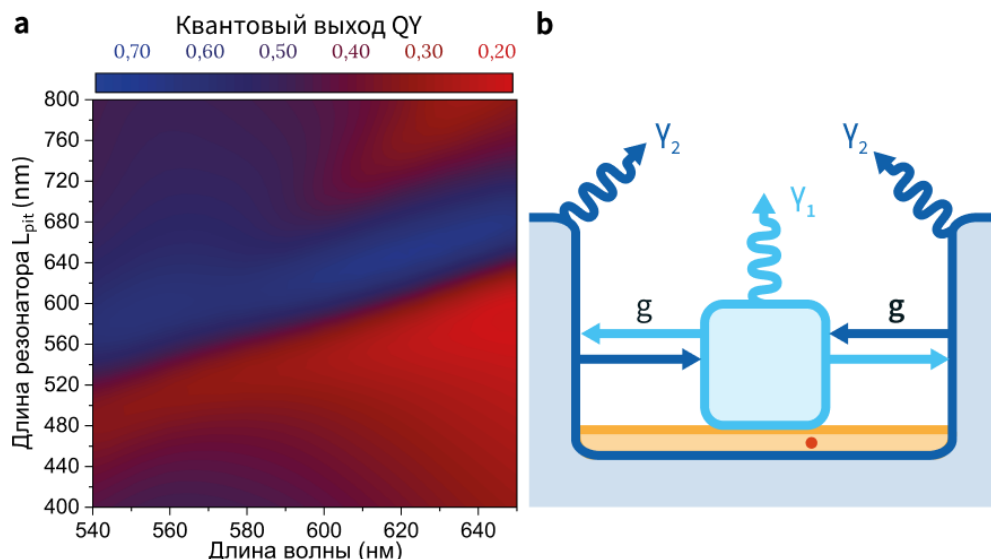


Рисунок 4.10 — **a** - Зависимость квантового выхода QY излучения от размеров L_{pit} резонатора и длины волны излучения. **b** - Схема, поясняющая взаимодействие между нанокубиком и внешним резонатором: γ_1 – скорость релаксации плазмона для кубической наночастицы на металле, γ_2 – скорость потери энергии металлическим углублением резонатора, g – скорость передачи энергии между наночастицей и стенками углубления.

ными данными. Показаны, что результаты моделирования соответствуют наблюдаемым экспериментальным данным.

4.3.1 Создание наноплазмонных антенн с наноплазмонными углублениями

Подложки с нанесенным слоем алюминия и с проделанными в нем наноплазмонными углублениями были изготовлены совместно с коллегами П.В. Лега, А.П. Орловым, А.С. Ильиным из Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН. Очищенную кремниевую подложку помещали в камеру высоковакуумной системы VON ARDENNE LS 730S тонкопленочного магнетронного напыления. Пленку алюминия толщиной 500 нм наносили на подложку со скоростью 44.9 Å/с при остаточном давлении $3 \cdot 10^{-8}$ Торр.

Вытравливание углублений на поверхности алюминия с точно определенной и воспроизводимой геометрией проводилось с помощью сканирующего двухлучевого электронно-ионного микроскопа Zeiss CrossBeam Neon 40 EsB с многолучевым блоком Raith Elphy. Для обеспечения гладкости боковых стенок и дна углублений применялось прецизионное травление сфокусированным пучком ионов Ga с векторным управлением системой отклонения для перемещения пучка по концентрическим траекториям. Для воспроизводимого изготов-

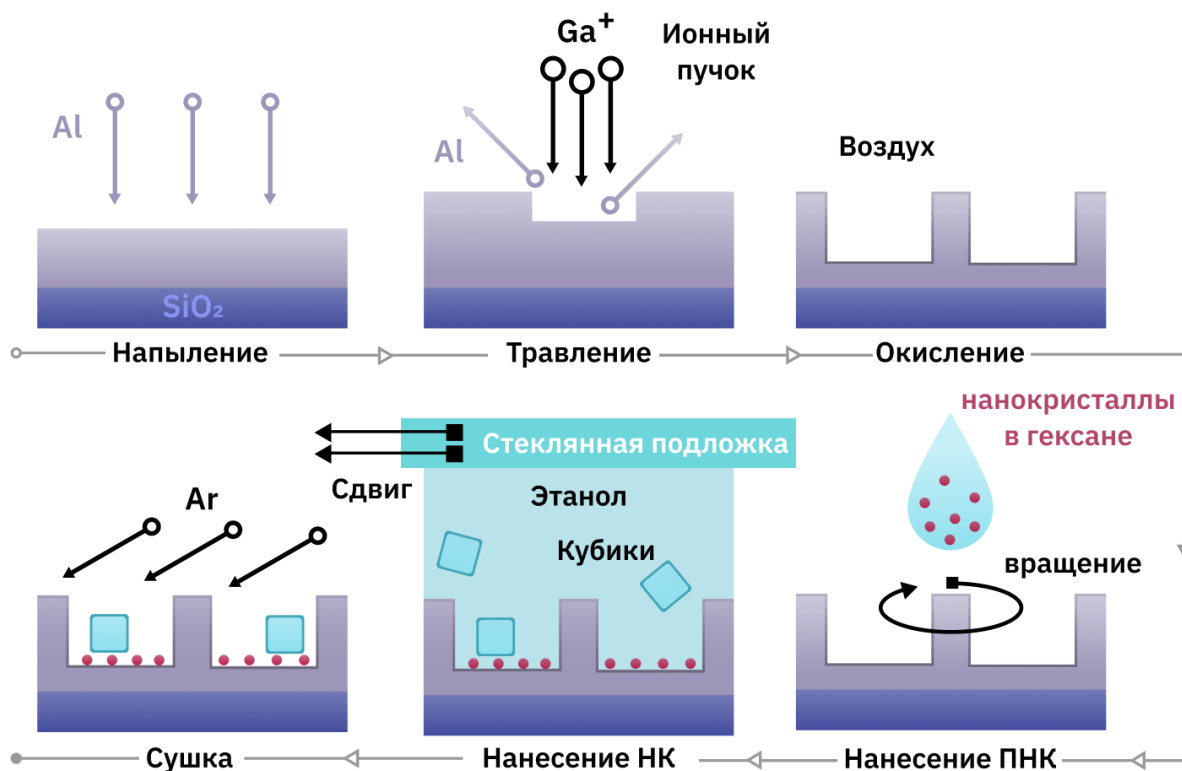


Рисунок 4.11 – Последовательность этапов изготовления образцов с наноуглублениями, содержащими полупроводниковые нанокристаллы и нанокубики.

ления цилиндрических углублений диаметром 700 нм и глубиной 300 нм был разработан оригинальный алгоритм последовательного травления нескольких колец со специально подобранными диаметрами. При токах травления 20-50 пА на поверхности алюминиевой пленки оказалось возможным протравить ямку с идеально цилиндрической формой и плоским дном, при этом процесс перенасыщения материала от боковых стенок к центральной части углубления был сведен к минимуму. С помощью указанных алгоритмов были изготовлены матрицы углублений 11x11 с расстоянием между соседними углублениями не менее 6 мкм. Контроль качества нанесения пленки алюминия и результатов травления углублений был проведен с помощью того же микроскопа в режиме сканирования электронным пучком (СЭМ). После изготовления массива наноуглублений подложки были перенесены на воздух для того, чтобы на их поверхности возник слой оксида алюминия толщиной 3 нм [264], препятствующий тушению люминесценции помещенных на них излучателей.

На подложку с упорядоченным массивом углублений были нанесены излучающие коллоидные полупроводниковые нанокристаллы и рассеивающие свет серебряные нанокубики. Нанокристаллы CdSe/CdS были синтезированы в соот-

ветствии с методом, описанным в [96], и были любезно предоставлены д.х.н. Р.Б. Васильевым (МГУ). Средний размер кристаллов, включая пассивирующую оболочку, составлял 8 нм. Нанокристаллы CdSe/CdS наносили из раствора в гексане объемом 50 мкл с помощью центрифугирования при скорости вращения подложки 2000 об/мин. Концентрация нанокристаллов в растворе была подобрана таким образом, чтобы уменьшить количество наночастиц в наноглублениях, и составила $0.5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$. Далее, на образец наносили серебряные нанокубики производства nanoComposix со стороной 85 нм, покрытые оболочкой из поливинилпирролидона (ПВП), из раствора в этаноле объемом 7 мкл и с концентрацией $1 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$. Для обеспечения равномерного распределения нанокубиков по поверхности образца подложку покрывали очищенным стеклянным покровным стеклом на 7 минут. Затем покровное стекло убрали, оставшийся раствор смывали бидистиллированной водой, а подложку высушивали в потоке чистого аргона. Схематично все этапы изготовления образцов показаны на рисунке 4.11.

Таким образом, в результате проведенных технологических операций были получены nanoантенны (см. рисунок 4.12а), состоящие из цилиндрического углубления в алюминии диаметром 700 нм и глубиной 300 нм, серебряного нанокубика (НК) с размерами 80-85 нм, покрытого оболочкой из ПВП, и слоя нанокристаллов CdSe/CdS между нанокубиком и дном углубления. Такие характеристики полученных структур должны обладать резонансами в видимом спектральном диапазоне и перекрываться со спектром излучения нанокристаллов.

4.3.2 Усиление интенсивности излучения нанокристаллов внутри nanoантенн

Для оптического возбуждения nanoантенн, содержащих нанокристаллы CdSe/CdS, был использован лазер 375 нм, попадающий в полосу поглощения нанокристаллов (рисунок 4.13b,d), и лазер 610 нм, возбуждающий плазменные волны в нанокубиках (рисунок 4.13c). Обнаружение рассеивающих наночастиц на подложке было проведено с использованием метода, описанного в работе [265]. В результате в нескольких отдельных областях образца с углублениями было обнаружено излучение с интенсивностью более 5 отсчетов/мс, характерное для nanoантенн. Таким образом, было установлено 12 областей с углублениями, в которых могли находиться нанокубики. Для каждой из этих

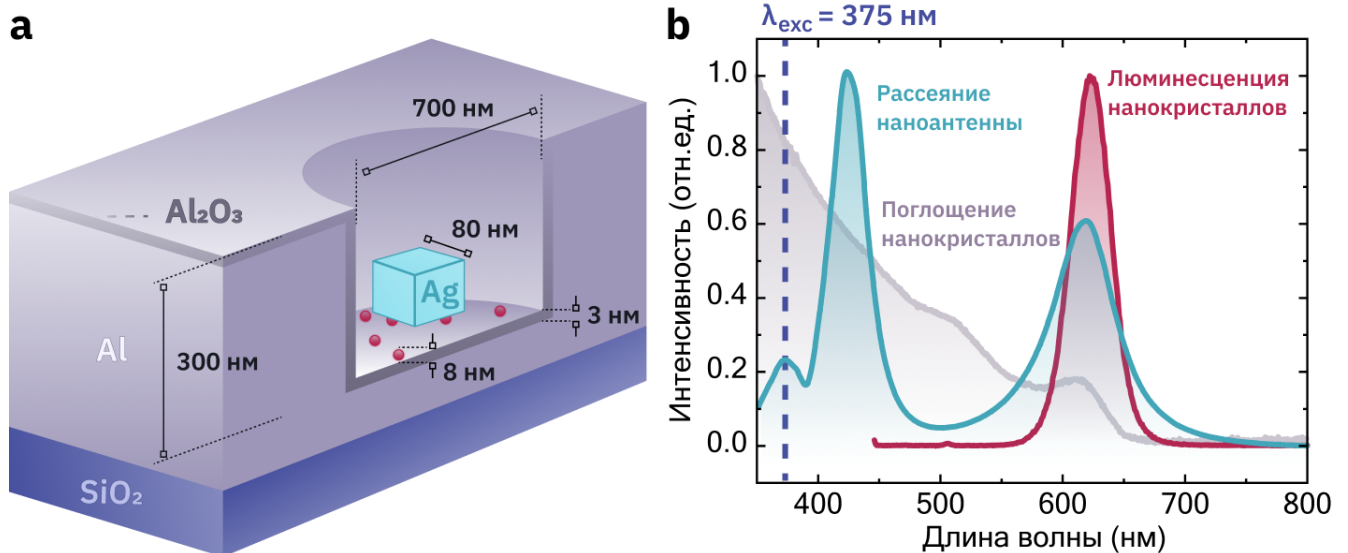


Рисунок 4.12 — **a** - Схема nanoантенны с серебряным нанокубиком и слоем люминесцирующих нанокристаллов CdSe/CdS внутри металлического углубления. **b** - Спектры люминесценции (красная зависимость), поглощения (серая зависимость) нанокристаллов CdSe/CdS в гексане и спектр сечения рассеяния для нанокубика на металлической поверхности, полученный на основе моделирования. Пунктирной вертикальной линией показана длина волны лазерного возбуждения для исследования nanoантенны.

областей были измерены релаксационные зависимости и интенсивности люминесценции нанокристаллов, что позволило набрать статистику и оценить воспроизводимость характеристик каждой из nanoантенн.

Для проверки, что в этих углублениях находятся, были получены изображения образца с помощью сканирующего электронного микроскопа (рисунок 4.13). Анализ изображений показал, что в 9 из 12 углублений находятся нанокубики, причем в 6 из них содержится по одному нанокубику, а в 3 содержится несколько штук. Гистограмма на рисунке 4.14а показывает распределение количества углублений с нанокубиками (синие столбики) и без них (красные столбики) по интенсивности люминесценции. Из гистограммы следует, что при интенсивности излучения меньше 10 отсчетов/мс вероятность обнаружения углублений, не содержащих нанокубики, выше, чем содержащих нанокубики. Среди общего количества углублений с интенсивностью излучения, превышающей 10-15 отсчетов/мс, количество углублений с нанокубиками является преобладающим. Таким образом, чем больше интенсивность излучения из отдельного углубления, тем выше вероятность обнаружения в нем нанокубика. Такое увеличение интенсивности люминесценции нанокристаллов CdSe/CdS в зазо-

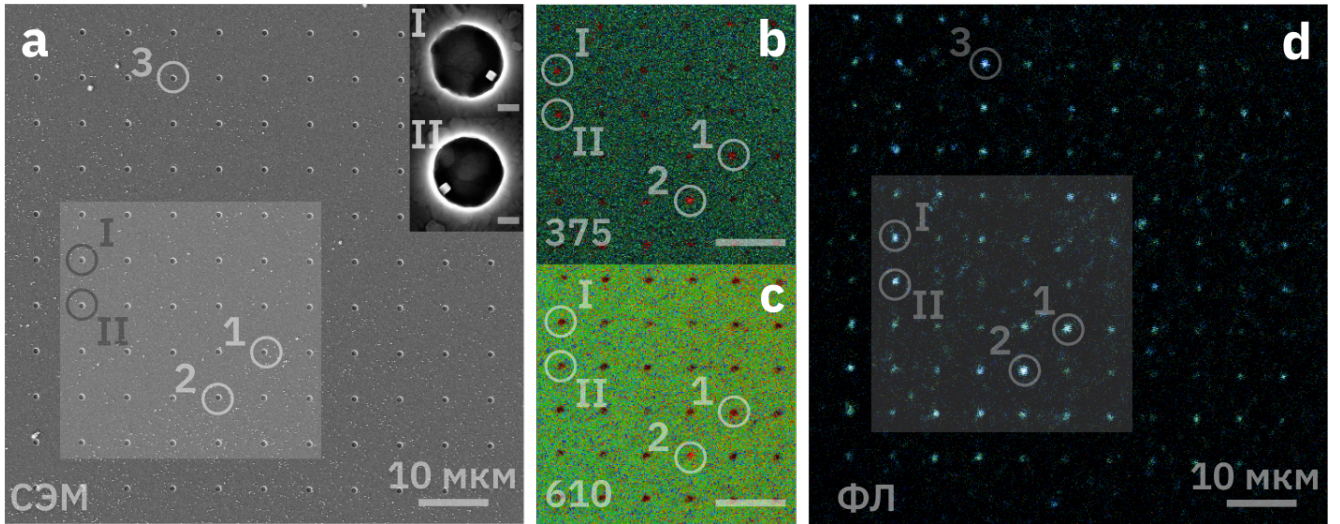


Рисунок 4.13 — **a** - Изображение массива углублений на поверхности металла, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. На вставках показаны увеличенные изображения областей с углублениями, помеченными как I и II на исходном изображении; масштабные полосы отвечают длине 200 нм. Углубления с одним, двумя и тремя нанокубиками обозначены цифрами 1, 2 и 3, соответственно. **b, c** - Пространственные распределения интенсивностей излучения при возбуждении 375 нм (**b, d**) и 610 нм (**c**). Изображения (**b, c**) получены без спектральной фильтрации возбуждающего излучения. Масштабные полосы на рисунках отвечают длине 10 мкм.

ре между нанокубиком и дном металлического углубления, в первую очередь, возникает за счет эффекта Парселла.

Релаксации интенсивности люминесценции нанокристаллов в наноантеннах и без них (см. рисунок 4.14b) имеют многоэкспоненциальное поведение [266]:

$$I(t) = \sum_i a_i e^{t/\tau_i},$$

где a_i и τ_i - амплитуды релаксации и времена жизни люминесценции i компоненты. Для сравнения времен жизни люминесценции нанокристаллов было использовано среднее время люминесценции

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} t f(t) dt = \frac{\sum_i a_i \tau_i}{\sum_i a_i},$$

где $f(t)$ - весовая функция каждой компоненты. Количество компонентов релаксации было выбрано по минимуму критерия R^2 . При определении времен

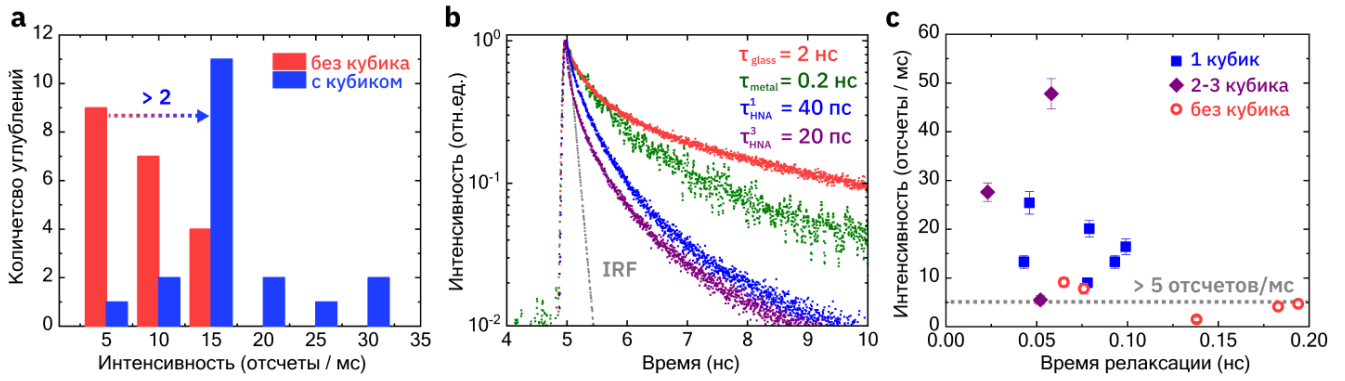


Рисунок 4.14 — **a** - Распределение количества углублений с нанокубиками (синие столбики) и без них (красные столбики) по интенсивности люминесценции помещенных в них нанокристаллов CdSe/CdS. **b** - Релаксация люминесценции слоя нанокристаллов на стекле (красная зависимость), на поверхности алюминия (зеленая зависимость) и в наноантенне с одним (синяя зависимость) и тремя нанокубиками (фиолетовая зависимость). Серая зависимость отвечает аппаратной функции (IRF) регистрирующей системы. **c** - Распределение интенсивности люминесценции нанокристаллов по среднему времени релаксации люминесценции. Синие квадраты – наноантенны с одним нанокубиком (синие квадраты), фиолетовые ромбы – с несколькими нанокубиками, а полые красные круги – углубления без нанокубиков.

релаксации была учтена аппаратная функция отклика (IRF) регистрирующей системы, полная ширина на полувысоте которой составляла около 85 пс при регистрации на длине волны 630 нм [265]:

$$I_{exp}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} IRF(t')I(t-t')dt',$$

где $I_{exp}(t)$ – релаксационная зависимость интенсивности люминесценции от времени, наблюдаемая в эксперименте.

Для слоя нанокристаллов CdSe/CdS на стекле среднее время жизни люминесценции составило $\tau_{glass} = 1.9 \pm 0.2$ нс. При помещении нанокристаллов на поверхность алюминия из-за эффекта тушения люминесценции металлом интенсивность свечения нанокристаллов уменьшается до уровня менее 5 отсчетов/мс, а среднее время жизни люминесценции – до $\tau_{metal} = 0.18 \pm 0.03$ нс.

При помещении слоя нанокристаллов в углубление с нанокубиками среднее время жизни люминесценции уменьшилось до $\tau_{HNA}^1 = 43 \pm 8$ пс. Примечательно, что в углублении с двумя нанокубиками среднее время жизни люминес-

ценции нанокристаллов CdSe/CdS составило $\tau_{HNA}^2 = 60 \pm 10$ пс, а в углублении с тремя нанокубиками – $\tau_{HNA}^3 = 22 \pm 5$ пс. Скорость люминесценции $1/\tau_{HNA}^1$ нанокристаллов в углублении с одним нанокубиком оказалась больше в 44 раза по сравнению со скоростью $1/\tau_{glass}$ излучения нанокристаллов на стеклянной подложке. Для углублений с другим количеством нанокубиков скорость увеличивалась в пределах от 33 до 82 раз. Таким образом, по результатам измерений среднее время жизни возбужденного состояния слоя нанокристаллов в углублениях с нанокубиками сократилось в 2.56 ± 0.15 раза по сравнению со случаем нанокристаллов в углублениях без нанокубиков (рисунок 4.14с).

В то же время интенсивность люминесценции повысилась по сравнению с углублениями, не содержащих нанокубики, в 2.6 ± 0.8 раза (рисунки 4.14а, с). Увеличение количества нанокубиков в наноуглублении приводит к возрастанию интенсивности люминесценции помещенных в них нанокристаллов, как следует из рисунка 4.14с. Поскольку размер нанокубика меньше размера углубления (700 нм) и фокусного пятна (характерный размер пятна ~ 300 нм) возбуждения, то нанокубик покрывает не весь слой нанокристаллов в углублении, и часть из них с ним не взаимодействует. Увеличение количества нанокубиков увеличивает количество излучающих нанокристаллов, связанных с антенной. Таким образом, из результатов эксперимента (см. рисунок 4.14с) следует, что наличие нанокубиков в углублении способствует одновременному увеличению интенсивности и скорости релаксации люминесценции нанокристаллов.

4.3.3 Моделирование взаимодействия между нанокубиком и углублением

Одним из принципиальных вопросов является влияние расстояния между стенками углубления и нанокубиком на спектральное положение плазмонного резонанса системы. Для ответа на этот вопрос было проведено моделирование плазмонного резонанса наноантенны с углублением, содержащим один, два или три нанокубика, с геометрией, использованной в эксперименте (см. рисунок 4.13).

На рисунках 4.15а, d, g показаны результаты моделирования сечений рассеяния нанокубиков для трех рассмотренных случаев с различной поляризацией возбуждающего излучения. Максимум резонанса наноантенны наблюдается в области 620 нм для углублений с одним или двумя нанокубиками (рисун-

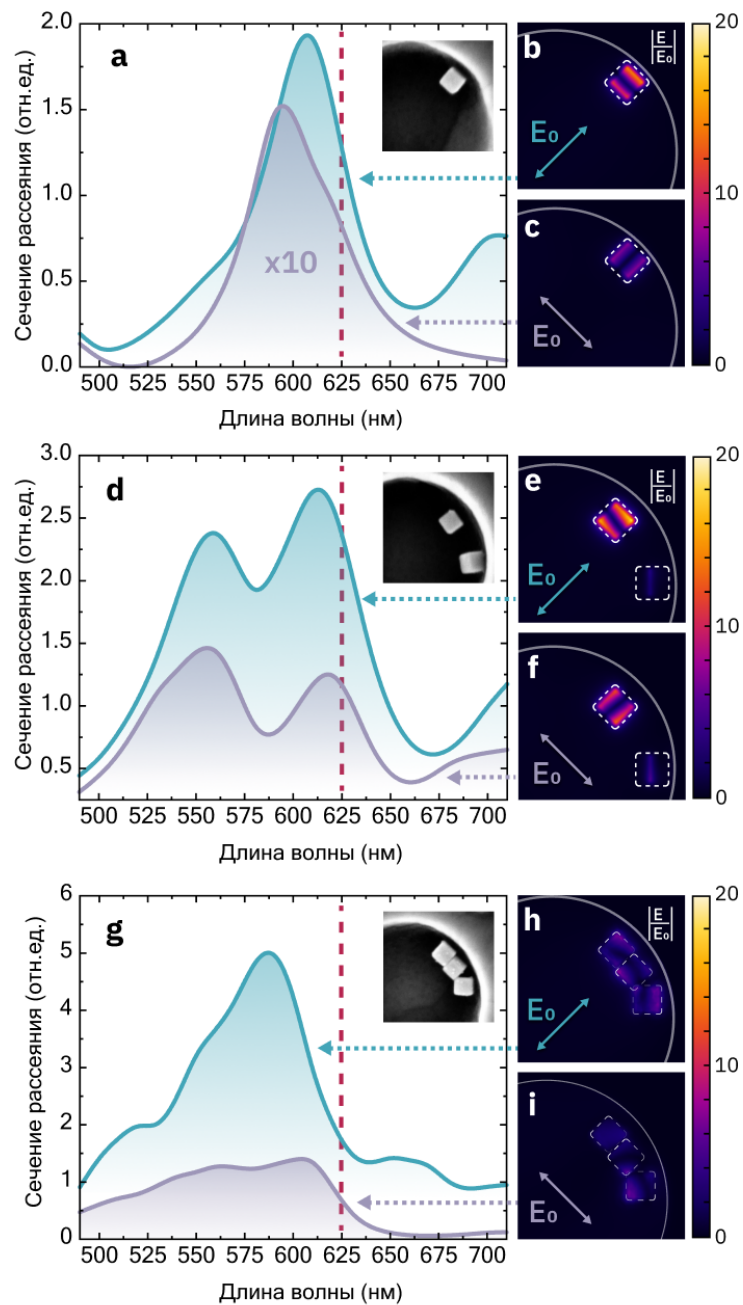


Рисунок 4.15 — **a**, **d**, **g** - Модельные сечения рассеяния наноантенн на основе углублений, содержащих один, два и три нанокубика, при различных направлениях линейной поляризации возбуждающего излучения. Пунктирная вертикальная линия показывает положение максимума излучения нанокристаллов CdSe/CdS. На вставках представлены изображения углублений с различным количеством нанокубиков, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии. **b**, **c**, **e**, **f**, **h**, **i** - Пространственные распределения коэффициентов усиления электрического поля в зазоре между нанокубиками и дном углубления (вид сверху). Стрелки указывают направление линейной поляризации электрического поля, распространяющегося перпендикулярно изображению.

ки 4.15а, d). Этот резонанс соответствует «целевому» плазмону для нанокубика, расположенного на определенном расстоянии от стенки углубления. Однако для углубления с двумя нанокубиками возникает второй резонанс в области 560 нм (рисунок 4.15d). Этот дополнительный резонанс обусловлен контактом второго нанокубика со стенкой углубления. В этом случае вклад второго нанокубика в усиление люминесценции нанокристаллов CdSe/CdS оказывается незначительным. В случае для трех близко расположенных нанокубиков (рисунок 4.15g) спектр сечения рассеяния состоит из трех перекрывающихся полос, при этом максимум приходится на длину волны 580 нм.

Наибольшее перекрытие зависимости сечения рассеяния наноантенны от длины волны возбуждения и спектра излучения нанокристаллов было достигнуто для случая с двумя кубиками в углублении. Это подтверждается экспериментом, где максимальная интенсивность также наблюдалась в системе с двумя нанокубиками (рисунок 4.16b). В других системах наблюдалась меньшая интенсивность излучения (рисунки 4.16а, с). Максимальная скорость люминесценции нанокристаллов достигается в случае трех нанокубиков в углублении, что обусловлено возрастанием вклада канала безызлучательной релаксации.

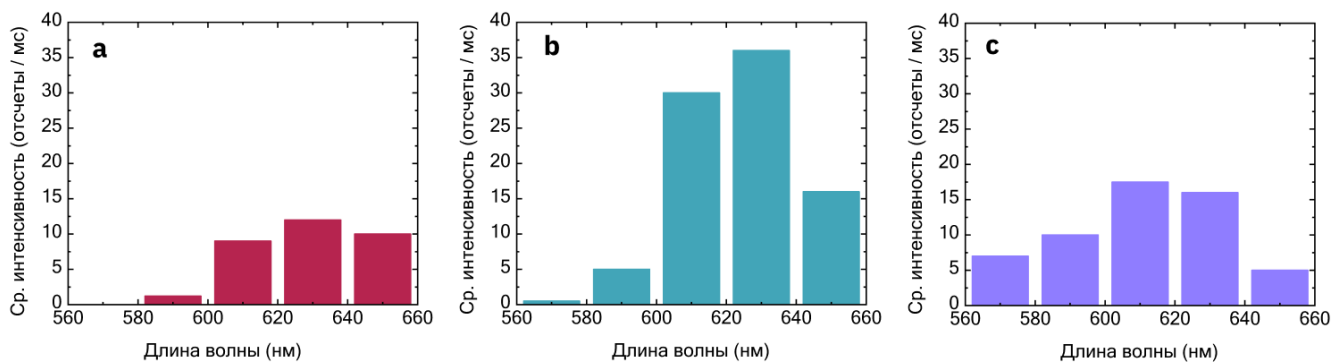


Рисунок 4.16 — Спектры излучения слоя нанокристаллов CdSe/CdS в углублениях с одним (а), двумя (b) и тремя (с) нанокубиками.

Эффективность рассеяния наноантенной в модели оказалась зависящей от поляризации возбуждающего излучения [267, 268]. Для рассмотренной в эксперименте системы (вставка на рисунке 4.15а) из нанокубика, находящегося на расстоянии порядка 30 нм от стенки углубления при возбуждении с поляризацией, перпендикулярной линии, соединяющей центры нанокубика и углубления, сечение рассеяния оказалось на порядок меньше, чем для возбуждения, поляризованного вдоль этой линии. Такая поляризационная зависимость определя-

ется асимметрией системы. Аналогичное поведение наблюдается и для случаев с двумя и тремя нанокубиками в углублении.

4.4 Экспериментальное исследование излучения наноантенн на основе наноалмазов в углублениях

Исследовано влияние наноантенны на основе цилиндрического углубления в золотой пленке на излучение помещенного в нее наноалмаза с отрицательно заряженными центрами кремний-вакансия (SiV). Контролируемое размещение одиночных наноалмазов на поверхности золота и в заданных углублениях было произведено с помощью микропипеток. Интенсивность и времена релаксации излучения SiV-центров в наноалмазах измерены с помощью сканирующего конфокального микроскопа. Показано, что введение наноантенны увеличивает интенсивность излучения наноалмазов за счет эффекта оптически стимулированной активации SiV-центров в наноалмазе.

4.4.1 Моделирование наноантенны

Для определения размеров углублений в золотой пленке, при которых может быть достигнуто максимальное увеличение интенсивности люминесценции наноалмазов с SiV-центрами было проведено численное моделирование распределения электрического поля. Для этого рассчитывалась полная мощность излучения вертикально направленного точечного диполя внутри наноалмаза диаметром 150 нм, находящегося в центре углубления. Длина волны излучения диполя составляла 738 нм, что соответствует максимуму излучения SiV-центров. Результаты моделирования показали, что максимальная суммарная мощность излучения достигается для углублений диаметром 500 нм и глубиной более 200 нм.

4.4.2 Изготовление экспериментальных образцов с наноалмазами

Подложки с нанесенными на них наноалмазами с центрами окраски на основе кремний-вакансий, были любезно предоставлены Лабораторией углеродной нанофотоники Института Общей Физики им. Прохорова под руководством к.ф.-м.н. И.И. Власова. Алмазы были синтезированы методом химического оса-

ждения из газовой фазы (CVD), а также с помощью метода высокого давления и температуры (HPHT). Отдельные алмазные наночастицы были выращены на германиевых подложках методом CVD с использованием эффекта спонтанного зарождения для инициации роста наночастиц [269]. Характерные размеры отдельных наночастиц составляли 150 - 300 нм.

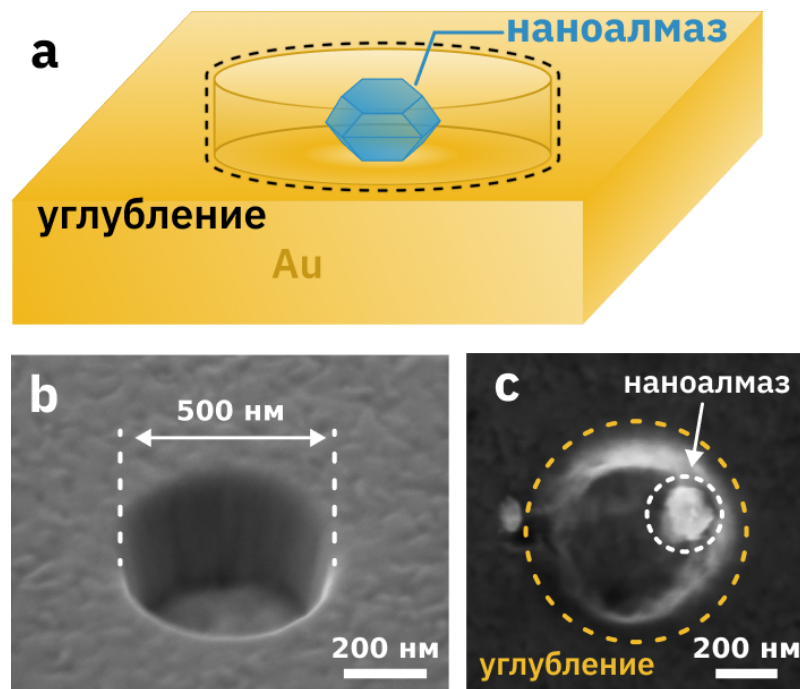


Рисунок 4.17 — **a** - Схема наноантенны на основе наноалмаза, размещенного в центре углубления в золотой пленке. Изображение углубления до (**b**) и после переноса в него одиночного наноалмаза (**c**). Размер наноалмаза составил около 150 нм.

Для контролируемого перемещения наноалмазов с одной подложки на другую была использована методика улавливания одиночных алмазных частиц капилляром-нано pipеткой из капли водной суспензии, как описано в работах [270,271]. Для этого каплю дистиллированной воды объемом 2 мкл наносили на подложку с нанесенными на нее наноалмазами; при этом часть кристаллов алмаза переходила в водную среду. Затем pipетку подносили к поверхности капли, и столб воды под действием гидродинамических сил втягивался в ее внутренний канал. В результате этого наночастицы алмаза оказывались в капилляре pipетки. На следующем этапе наночастицы из нанопипетки помещались на поверхность золотой пленки.

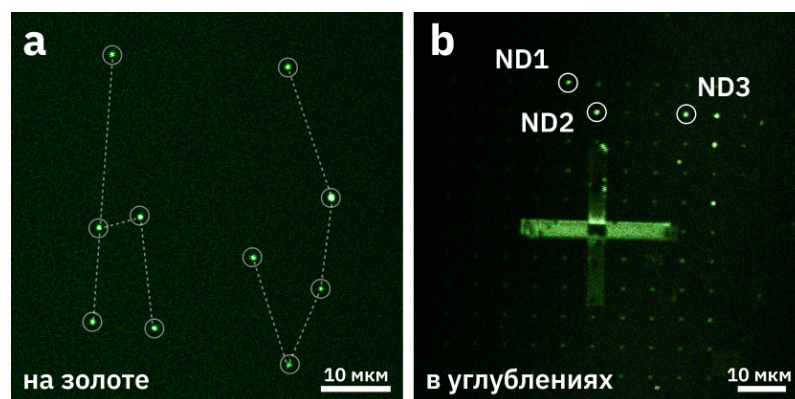


Рисунок 4.18 — Пространственное распределение интенсивностей люминесценции SiV -центров в наноалмазах, размещенных на поверхности золотой пленки (а) и в углублениях (б). Крест в центре является технологической меткой для удобства позиционирования на образце. Кружочками обозначены отдельные наноалмазы.

4.4.3 Изготовление углублений

В качестве подложки была использована пластина Si/SiO_2 с нанесенным слоем золота толщиной около 500 нм. Для изготовления массивов цилиндрических углублений поверхность золота травили по специальной методике (см. раздел 4.3.1) сфокусированным пучком ионов галлия. В результате был получен квадратный массив цилиндрических золотых углублений, изображение которого, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии, представлено на рисунке 4.17b. Средний диаметр углублений составил 500 нм. Результаты атомно-силовой микроскопии показали, что глубина углублений составляла 220-230 нм.

4.4.4 Фотолюминесценция наноалмазов внутри углублений

Исследуемые в данной части работы наноалмазы, синтезированные методом CVD, содержали ансамбли SiV -центров с максимумом бесфоновой линии (БФЛ) в области 738 нм и шириной порядка 7 нм. Для каждого наноалмаза, нанесенного на поверхность золота (они обозначены как «ND-G»), были измерены спектры фотолюминесценции, времена ее релаксации, а также насыщение интенсивности. На рисунке 4.18a, показано изображение десяти отдельных наноалмазов на поверхности золота, полученное с помощью люминесцентного микроскопа. Для сравнения оптических характеристик наноалмазов в разных окружениях эти же наноалмазы были перенесены в углубления. На рисунке 4.18b

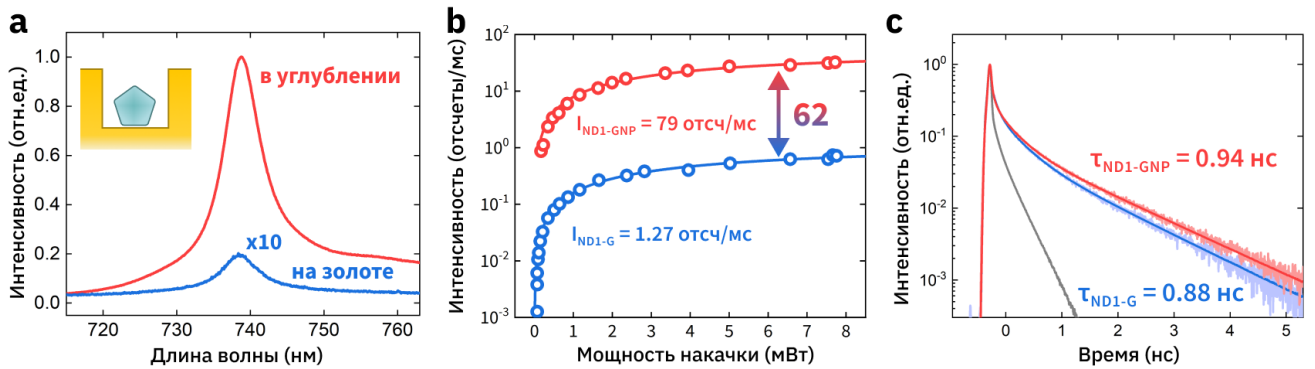


Рисунок 4.19 — Оптические свойства SiV-центров для нанодиамаза ND1 до и после перемещения в углубление в золотой пленке. Спектры фотолюминесценции (а), насыщение интенсивности бесфононной линии (b) и релаксация интенсивности излучения (с) для нанодиамаза на поверхности золотой пленки (синяя зависимость) и в углублении (красная зависимость).

Мощность возбуждения 532 нм составляла 2.5 мВт. Релаксация интенсивности люминесценции получена при импульсном лазерном возбуждении 650 нм и с частотой повторения импульсов 80 МГц.

Аппаратная функция (IRF) отклика регистрирующей системы представлена серым цветом.

представлено пространственное распределение интенсивности люминесценции массива углублений после перемещения в них нанодиамазов. Наличие в них нанодиамазов было подтверждено изображениями образца, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа (рисунок 4.17с).

Перемещение нанодиамазов в углубления привело к увеличению интенсивности I_{ND-GNP} их излучения по сравнению с интенсивностью I_{ND-G} тех же нанодиамазов на поверхности плоской золотой пленки (см. рисунок 4.19а). Наибольшее увеличение интенсивности на длине волны 738 нм было достигнуто для нанодиамаза, обозначенного как ND1 на рисунке 4.18b; оно возросло в $I_{ND1-GNP}/I_{ND1-G} \sim 50$ раз. При этом из-за широкой спектральной полосы плазмонного резонанса углубления в золотой пленке наличие углубления не повлияло на форму полосы излучения SiV-центров.

Для того чтобы установить, во сколько раз увеличивается интенсивность люминесценции нанодиамазов при помещении их в углубления, было измерено насыщение интенсивности в различных окружениях. Для этого была измерена зависимость интенсивности I бесфононной линии в зависимости от мощности P возбуждения с учетом фонового излучения, которое, вероятно, происходило от фотолюминесценции «нанодоменов» на поверхности золотой пленки [272, 273]. Полученные экспериментальные зависимости насыщения $I(P)$, приведенные на

рисунке 4.19b, могут быть представлены как $I(P) = P \cdot I^\infty / (P + P_{sat})$, где I^∞ – максимальная интенсивность излучения при больших мощностях P накачки, P_{sat} – это мощность насыщения. При мощности P накачки более 4 мВт наблюдалось термическое тушение люминесценции SiV-центров в нанодиамазах, помещенных в углубления. Такое поведение явно было связано с локальным повышением температуры, вызывающим красный спектральный сдвиг положения бесфононной линии SiV-центров [274]. Значения I^∞ и P_{sat} , полученные для различных нанодиамазов, нанесенных на поверхность золотой пленки, а также внутри углублений, представлены в таблице 4. Как следует из таблицы, у нанодиамаза ND1 наблюдается самая высокая интенсивность насыщения $I_{ND1-GNP}^\infty = 79.1$ отсчетов/мс, что превышает интенсивность люминесценции $I_{ND1-G}^\infty = 1.27$ отсчетов/мс этого же нанодиамаза на поверхности золотой пленки в 62 раза.

Таблица 4 – Насыщение интенсивности люминесценции I^∞ с мощностью P_{sat} возбуждения, а также средние времена τ релаксации люминесценции для различных нанодиамазов на поверхности золота и в углублениях.

Величины I^∞ и P_{sat} были получены при возбуждении 532 нм, а τ – при 650 нм.

	I^∞ (мс ⁻¹)	P_{sat} (мВт)	τ (нс)
ND1-G	1.27 ± 0.04	7.44 ± 0.21	0.88 ± 0.09
ND1-GNP	79.1 ± 6.1	9.84 ± 0.17	0.94 ± 0.08
ND2-G	1.2 ± 0.1	3.43 ± 0.26	1.2 ± 0.2
ND2-GNP	25.3 ± 2.7	1.41 ± 0.09	0.8 ± 0.2
ND3-G	8.8 ± 1.3	8.6 ± 0.4	0.8 ± 0.3
ND3-GNP	71.6 ± 7.2	16.6 ± 0.3	1.2 ± 0.1

Как следует из рисунка 4.19с, релаксация интенсивности люминесценции нанодиамазов имеет неэкспоненциальный вид, и поэтому она была аппроксимирована суммой нескольких экспоненциальных составляющих [275]:

$$I(t) = \sum_i a_i e^{t/\tau_i},$$

где a_i и τ_i - взвешенная по интенсивности амплитуда и время затухания люминесценции для i -го компонента. Для сравнения времен релаксации люминесценции SiV-центров в наноалмазах, помещенных в различное окружение, было определено среднее время [276]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i a_i \tau_i^2}{\sum_i a_i \tau_i}.$$

Вычисление среднего времени релаксации проведено без учета компоненты с характерным временем менее 100 пс. Эта компонента, скорее всего, соответствует фоновому широкополосному излучению от поверхности золотой пленки. Также при вычислении времен был учтен вклад аппаратной функции (IRF) отклика регистрирующей системы, имеющее характерное время порядка 90 пс, полученное на полувывоте для возбуждения с длиной волны 650 нм [277]. Средние времена релаксации люминесценции представлены в таблице 4. Для наноалмаза ND1 при перемещении с поверхности золотой пленки в углубление среднее время релаксации существенно не изменилось, для ND2 – незначительно увеличивается, а для ND3 – уменьшается.

4.4.5 Механизмы увеличения интенсивности люминесценции

Для того, чтобы установить природу эффектов, приводящих к увеличению интенсивности люминесценции SiV-центров в наноалмазах, помещенных в углубления, было проведено дополнительное моделирование процессов излучения для системы с характеристиками, отвечающими наноалмазу ND1. Увеличение интенсивности EF зависит от эффективности сбора CE излучения регистрирующей системой, квантового выхода QY излучения и скорости возбуждения γ_{exc} излучателя внутри усиливающей системы [213]:

$$EF(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \left\langle \frac{CE(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{CE^0(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \cdot \frac{QY(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{QY^0(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \cdot \frac{\gamma_{exc}(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\gamma_{exc}^0(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \right\rangle,$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор, определяющий пространственное положение излучающего центра внутри наноалмаза, а \mathbf{p} - направление электрического диполя излучающего центра. Индекс «0» относится к наноалмазу, расположенному на плоской поверхности золотой пленки. Для вычисления коэффициента EF были учтены различные положения \mathbf{r} и направления \mathbf{p} излучателей в наноалмазе. Для нано-

алмаза ND1 значение EF составило 130, где основной вклад вносило увеличение скорости возбуждения $\langle \gamma_{exc}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) / \gamma_{exc}^0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle = \langle |E(\mathbf{r}, \mathbf{p})|^2 / |E^0(\mathbf{r}, \mathbf{p})|^2 \rangle \sim 4.4$ из-за увеличения сечения поглощения излучателя для наноалмаза в углублении. Отличие между расчетным и экспериментально полученным значением EF может быть обусловлено потерями, связанными с неидеальностью поверхностей углубления и наноалмаза, что оказалось невозможным учесть при моделировании.

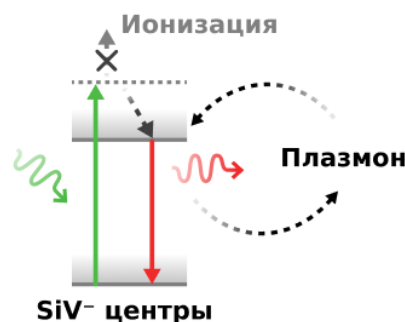


Рисунок 4.20 — Механизм подавления ионизации SiV-центров в наноалмазах внутри углублений.

Моделирование показало, что увеличение скорости возбуждения в наноалмазах, помещенных в углубления, должно понизить мощность насыщения люминесценции. Однако в эксперименте мощность уменьшилась только для одной из трех структур, тогда как для двух других она увеличилась (таблица 4). Незначительные изменения среднего времени релаксации люминесценции (таблица 4) указывают на то, что эффект Парселла также не является единственным эффектом, ответственным за увеличение интенсивности люминесценции SiV-центров в наноалмазах, помещенных в углубления (ND-GNP). Несомненно, эффективность излучения может зависеть от многих факторов, включающих положение, размеры и морфологию наноалмазов, помещенных в углубление. В настоящей работе предполагается, что основной причиной увеличения интенсивности излучения SiV-центров, наблюдаемого в проведенных экспериментах, является оптически стимулированное изменение зарядового состояния SiV-центров поверхностными плазмонными модами, сопровождающееся изменением интенсивности излучения (рисунок 4.20). «Светлое» состояние соответствует отрицательно заряженным SiV-центрам (SiV^-), в то время как «темное» состояние связано с нейтральными или дважды заряженными центрами (SiV^0 или SiV^{2-}) [278–282]. Механизм перехода в «светлое» состояние был частично подтвержден результатами измерений релаксации люминесценции в нашем эксперименте, поскольку не наблюдалось уменьшения средних времен

релаксации при увеличении интенсивности люминесценции SiV-центров в наноалмазах. Причиной перехода SiV-центров из одного зарядового состояния в другое может быть резонансная передача энергии плазмонных мод, локализованных вблизи поверхности наноалмазов, к SiV-центрам по аналогии с Фёрстеровской резонансной передачей энергии [281, 283].

4.5 Моделирование кремниевой сферической наночастицы в металлическом углублении

Проведено моделирование резонансных систем на основе сферической наночастицы из кремния на поверхности золотой пленки, а также в цилиндрическом углублении в золоте. Установлено влияние геометрических размеров элементов системы на положение и амплитуду, возникающих в них резонансов. Показано, что для кремниевой наночастицы диаметром 180 нм внутри цилиндрического углубления с диаметром 620 нм и глубиной 300 нм достигается наименьшая ширина резонансной зависимости в области 705 нм по сравнению с аналогичной наночастицей на поверхности пленки золота.

Одной из важных характеристик, определяющих эффективность рассеяния, является показатель преломления рассеивающей системы. Известно, что к диэлектрикам с большим показателем преломления (> 2) в видимом диапазоне относится кремний. В связи с этим, возникла задача определения эффективности рассеяния рассмотренных ранее наноантенн, но с кремниевой наночастицей, а также установления зависимости спектрального положения и амплитуды её резонансов в зависимости от геометрических размеров системы. При моделировании было исследовано влияние диаметра d наночастицы и диаметра D углубления; толщины g воздушного зазора между наночастицей и поверхностью золота и глубины H углубления на эффективность рассеяния наноантенны. Кроме того, также было рассмотрено углубление в форме усеченного конуса с различным диаметром дна B и кремниевая наночастица с оболочкой различной толщины t из диоксида кремния.

4.5.1 Моделирование наноантенны на основе кремниевой наночастицы вблизи плоской поверхности золота

Модельная система состояла из плоской поверхности золота и находящейся на расстоянии 10 нм от нее кремниевой наночастицы диаметром 180 нм. Эти размеры были подобраны таким образом, чтобы обеспечить положение резонансов в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра. Возбуждение системы проводили линейно поляризованным светом, волновой вектор которой был направлен по нормали к поверхности золота.

Из результатов моделирования спектров рассеяния, представленные на рисунке 4.21a, следует, что увеличение диаметра наночастицы приводит к значительному красному смещению максимумов сечения рассеяния для наночастицы на поверхности золота вместе с увеличением их амплитуд. Такое поведение является характерным для отдельных наночастиц кремния в воздухе и известно в литературе. В частности, для наночастиц диаметром 180 нм в воздухе (рисунок 4.21b, серая зависимость) основной вклад в рассеяние вносят магнитные дипольные (MD) и электрические дипольные (ED) моды с максимумами в области 710 и 560 нм соответственно (см. рисунок 4.24a). Вклад каждой из ED и MD мод в сечение рассеяния наночастицы был оценен с помощью декартового мультипольного разложения поля [284], и результаты моделирования представлены на рисунке 4.24. Наличие этих мод в воздухе объясняется в рамках теории Ми [285]. При этом наибольшая амплитуда рассеяния для кремниевых наночастиц достигается на бóльших длинах волн, что соответствует магнитно-дипольной моде. На этой резонансной длине волны электрическое поле внутри наночастицы принимает форму кольца, в то время как магнитное поле колеблется в центре наночастицы [285, 286]. Размещение кремниевой наночастицы вблизи поверхности золота приводит к смещению этих мод [287, 288], как показано на рисунках 4.21 и 4.24b, что в свою очередь приводит к уширению полосы рассеяния, максимум которой находится на длине волны 640 нм, по сравнению с отдельной наночастицей в воздухе.

Увеличение толщины зазора приводит к красному смещению максимума рассеяния наноантенны (см. рисунок 4.21b) и уменьшению смещения магнитной и электрической дипольных мод. При удалении наночастицы от поверхности золота влияние поверхности на рассеяние наночастицей уменьшается и спектры

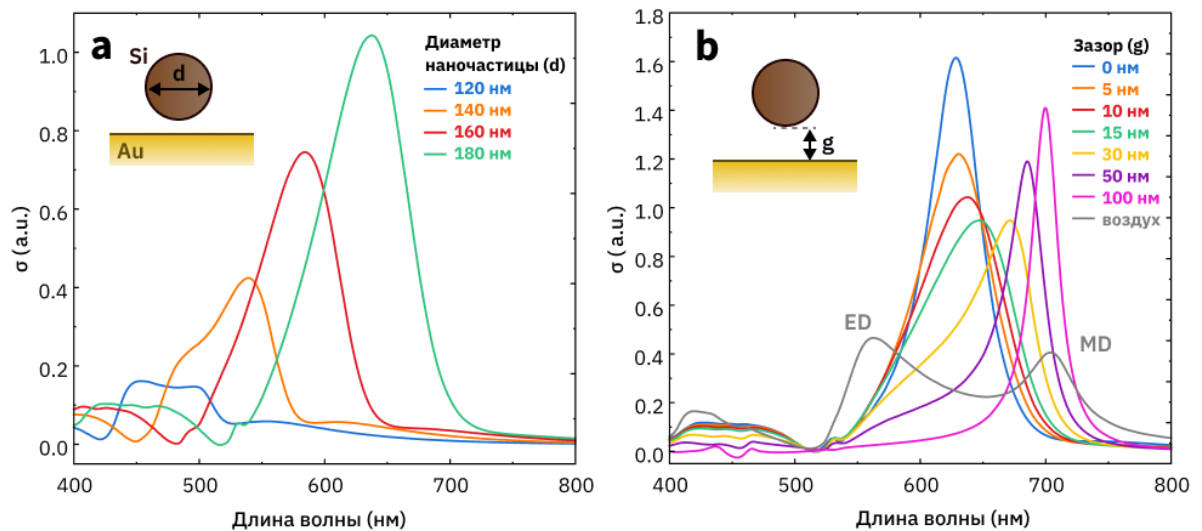


Рисунок 4.21 — Результаты моделирования зависимостей сечений рассеяния наноантенн на основе кремниевых наночастиц на плоской поверхности золота от длины волны возбуждающего излучения при различных диаметрах наночастиц (а), а также толщинах воздушного зазора между наночастицей и поверхностью золота (б). На вставках представлена геометрия модельных систем. Стрелками показан параметр системы, влияние которого изучалось при моделировании.

рассеяния становятся похожими на спектры рассеяния наночастиц в воздухе. Однако при увеличении толщины зазора более 50 нм амплитуда рассеяния увеличивается, что может быть объяснено влиянием интерференции падающих и отраженных от поверхности золота волн на рассеяние наноантенн. Результат моделирования показывает, что толщина зазора влияет не только на положение и амплитуду максимумов рассеяния, но и на ширину спектров. Например, при толщине зазора 10 нм полная ширина спектра на полувысоте (FWHM) составляет порядка 70 нм, тогда как при толщине в 100 нм эта ширина уменьшается примерно до 25 нм.

4.5.2 Моделирование наноантенны на основе кремниевой наночастицы в углублении

Для подбора оптимальных размеров углубления было проведено моделирование рассеяния углублений, содержащих кремниевую наночастицу, с разными диаметрами и глубиной. Их рисунков 4.22а и 4.22б следует, что при изменении диаметра происходит лишь незначительное изменение ширины и максимального значения сечения рассеяния. Как следует из рисунка 4.21б, изменение расстояния между кремниевой наночастицей и поверхностью золота приводит

к изменению вкладов ED и MD мод. При наличии углубления в металле на соотношение вкладов этих мод влияет расстояние от наночастицы до стенок углубления.

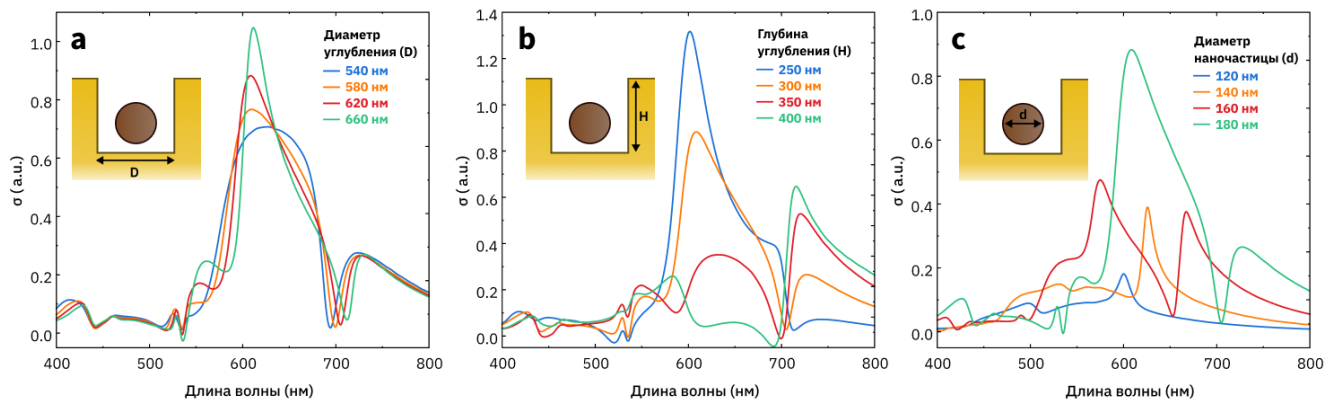


Рисунок 4.22 — Результаты моделирования зависимостей сечений рассеяния наночастицы на основе кремниевой наночастицы в цилиндрическом углублении от длины волны возбуждения при различных диаметрах углубления (а), его глубинах (б), а также диаметрах наночастицы (с). На вставках представлена геометрия модельных систем. Стрелками показан параметр системы, влияние которого изучалось при моделировании. При моделировании диаметр и высота углубления были выбраны равными 620 нм (за исключением (а)) и 300 нм (за исключением (б)), а диаметр наночастицы был равен 180 нм (за исключением (с)).

Из рисунка 4.22с следует, что спектры рассеяния для углубления диаметром 620 нм и глубиной 300 нм отличаются от тех, что представлены на рисунке 4.21а. Увеличение амплитуды сечения рассеяния на длине волны 620 нм наблюдается только для наночастиц диаметром 180 нм. В этом случае полученный спектр отличается по сравнению с аналогичным спектром для наночастицы на поверхности золота. Максимум сечения рассеяния оказывается смещенным в красную область, при этом наблюдается минимум интенсивности рассеяния на длине волны около 705 нм. Для наночастиц других диаметров также наблюдаются минимумы рассеяния; например, для наночастиц диаметром 160 нм он наблюдается на длине волны около 650 нм. Это напрямую связано с наличием углубления, которое приводит к взаимодействию частицы со своим изображением не только со стороны дна углубления, но и с боковых стенок. Это отражается в существенном изменении структуры спектров рассеяния.

При увеличении толщины зазора (рисунок 4.23а) наблюдается новая мода рассеяния на длине волны около 705 нм. Для этой моды отвечал резонанс, добротность которого увеличивается с ростом толщины зазора. Появление этой

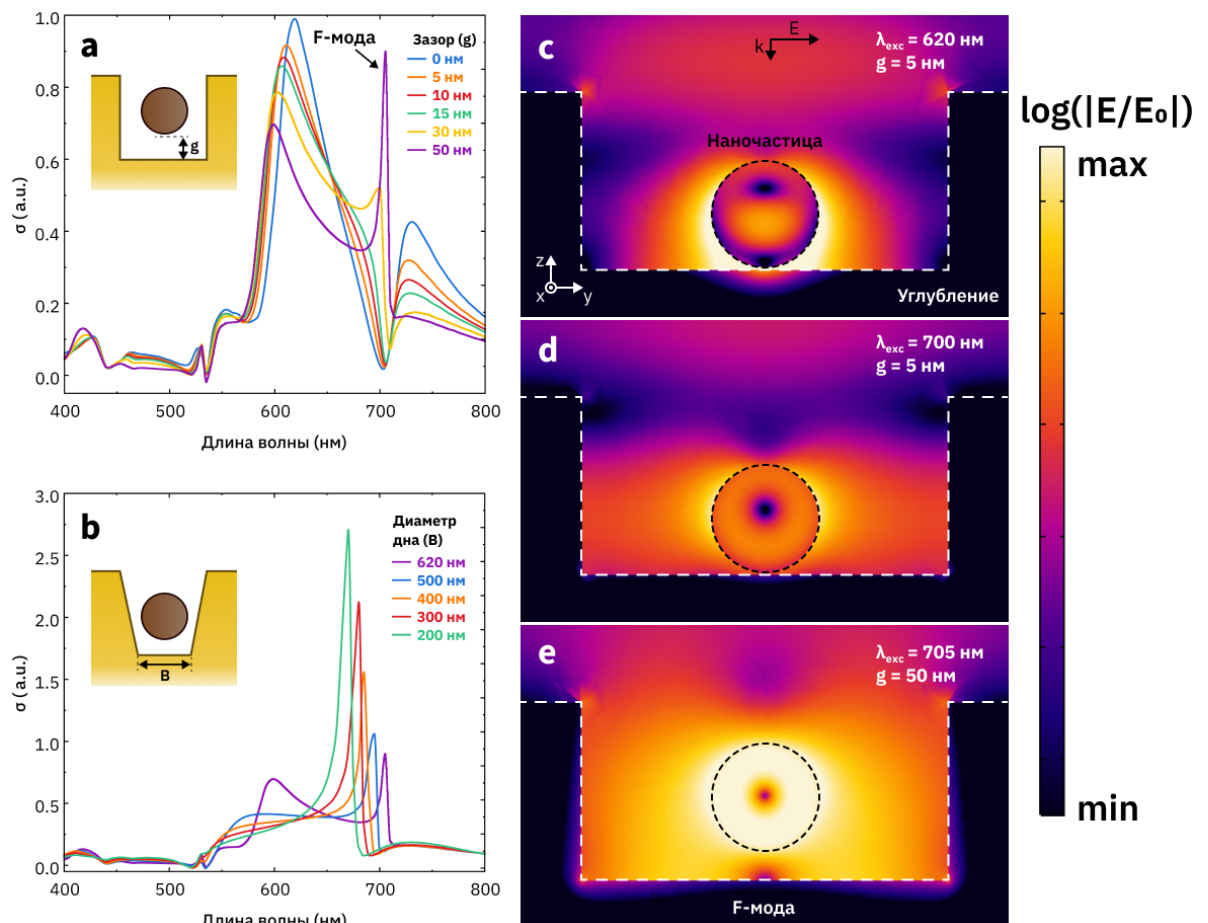


Рисунок 4.23 — Результаты моделирования зависимостей сечений рассеяния наноантенн на основе кремниевой наночастицы в цилиндрическом углублении от длины волны возбуждения при различных толщинах воздушного зазора между наночастицей и дном углубления (а), а также диаметрах дна углубления (б). На вставках представлена геометрия модельных систем. Стрелками показан параметр системы, влияние которого изучалось при моделировании. При моделировании диаметр и высота углублений были выбраны равными 620 нм и 300 нм, соответственно. с, d, e - Пространственные распределения коэффициента усиления электрического поля, представленные в логарифмическом масштабе, вблизи наночастицы в углублении для случаев, указанных в (а) при длине волны возбуждающего излучения 620 нм, 700 нм и 705 нм. Для 620 и 700 нм толщина зазора составляет 5 нм, для 705 нм толщина зазора составляет 50 нм. Стрелки указывают направление линейной поляризации возбуждающего излучения.

моды объяснено влиянием конструктивной или деструктивной интерференции рассеянного поверхностью углубления излучения и моды резонанса Ми в кремниевой наночастице. Для этой моды характерен резонанс, подобный Фано, возникающий из-за нарушения структурной симметрии [203,260]. Далее эта мода в

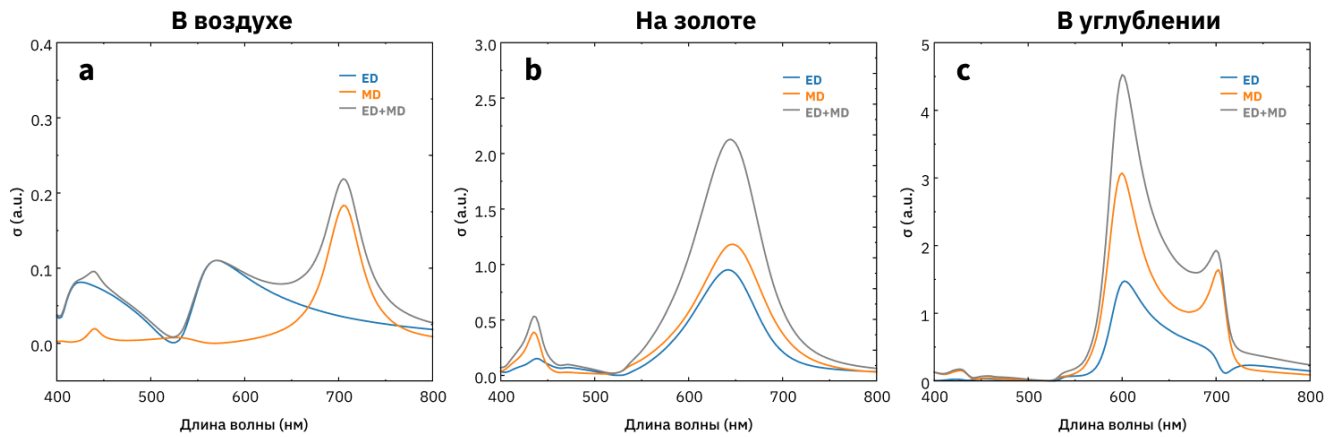


Рисунок 4.24 — Результаты моделирования мультипольного разложения рассеяния с учетом только электрических (ED) и магнитных (MD) дипольных компонент для nanoантенны на основе наночастицы в воздухе (**a**), на плоской поверхности золота с толщиной зазора 10 нм (**b**), а также в углублении с толщиной зазора 10 нм (**c**).

работе обозначена как F-мода. Как следует из рисунка 4.24с, преимущественной природой F-моды оказывается магнитно-дипольная мода.

На рисунках 4.23с-е представлены результаты моделирования коэффициентов усиления напряженности электрического поля для различных колебательных мод в nanoантенне на основе кремниевой наночастицы внутри углубления при различных длинах волн возбуждения и толщинах зазора. При возбуждении 620 нм распределение поля оказывается аналогичным распределению для наночастицы на плоской поверхности металла [288], что говорит об отсутствии значимого вклада углубления в золоте на увеличение электрического поля вблизи наночастицы. При возбуждении около 700 нм, когда наблюдается минимум рассеяния nanoантенны (рисунок 4.23а), плотность напряженности электрического поля увеличивается в пространстве между боковыми стенками и наночастицей (рисунок 4.23г). В случае, когда проявляется F-мода, максимальное увеличение напряженности электрического поля происходит внутри и вблизи наночастицы, как показано на рисунке 4.23е. При этом вектор индукции магнитного поля направлен перпендикулярно плоскости рисунка, проходя точно через центр наночастицы. На рисунке 4.23е это соответствует области с минимальной напряженностью электрического поля и изображено темной точкой в центре. В этом случае достигается максимальный вклад магнитно-дипольной моды в рассеяние nanoантенны.

Кроме того, моделирование показало, что наклон стенок углубления также влияет на резонансные свойства nanoантенн. Увеличение угла наклона отно-

сительно вертикали и соответствующее уменьшение диаметра B дна углубления приводит как к увеличению максимума рассеяния наночастицей, так и к синему смещению резонансной полосы (см. рисунок 4.23b).

Таким образом, из результатов моделирования следует, для наноантенны, состоящей из кремниевой наночастицы внутри углубления в золотой пленке, ширина спектра рассеяния на полувысоте может быть уменьшена в 3-4 раза, достигая значения порядка 7 нм; добротность такой конфигурации превышает 100. Такая добротность превосходит значения добротностей для одиночных наночастиц на металле, которые составляют не более 20 [177, 260, 261].

4.5.3 Моделирование наноантенны на основе наночастицы с оболочкой

Рассмотренные ранее геометрии наноантенн, когда кремниевая наночастица была удалена от поверхности металла на некоторое расстояние, являются математическими моделями, сложно реализуемыми в эксперименте. На практике это может быть заменено нанесением дополнительного диэлектрического слоя на поверхность металла, либо нанесение такого же слоя на поверхность наночастицы. Создание такого слоя на поверхности наночастиц может быть реализовано химическими методами окисления поверхности [289] и методами коллоидной химии [227, 290]. В настоящей части работы было проведено моделирование наноантенн с кремниевыми наночастицами, на поверхности которых была оболочка с малым показателем преломления. Наиболее подходящим и просто реализуемым на практике диэлектриком здесь является SiO_2 .

Из рисунка 4.25а, на котором представлены результаты моделирования сечения рассеяния наноантенн с наночастицами кремния с оболочкой SiO_2 различной толщины, помещенными на плоскую золотую поверхность без дополнительного воздушного зазора, следует, что по мере увеличения толщины t оболочки резонанс смещается в красную область, а ширина спектра сужается. Аналогичное поведение спектральной полосы наблюдалось для кремниевой наночастицы без оболочки с увеличением зазора между частицей и плоской поверхностью золота, как показано на рисунке 4.21b. Это свидетельствует о том, что использование оболочки качественно эквивалентно использованию зазора (ср. рисунки 4.23а и 4.25b). Таким образом, нанесение оболочки на наночасти-

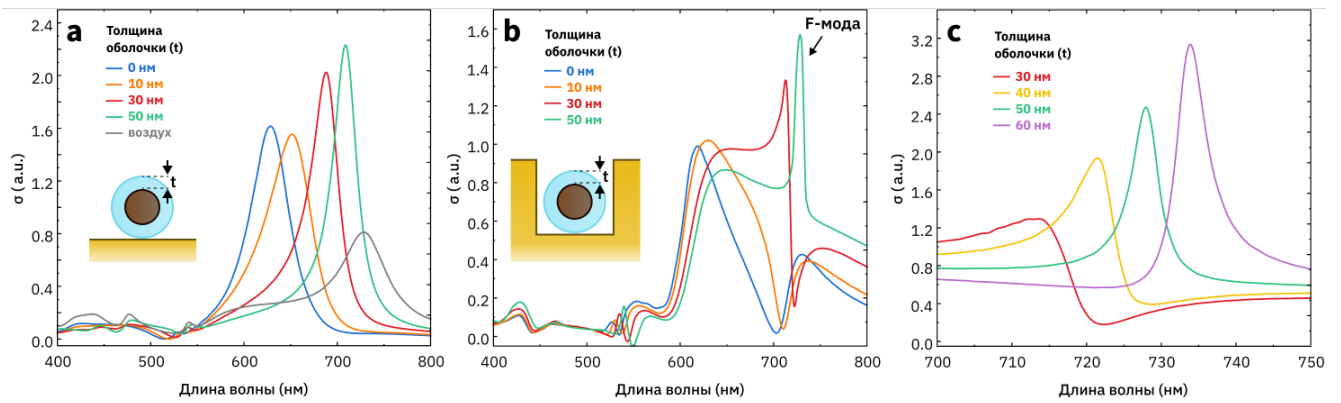


Рисунок 4.25 — Результаты моделирования зависимостей рассеяния nanoантенн на основе кремниевых наночастиц с оболочкой SiO_2 различной толщины на плоской поверхности золота (а), а также в углублении (б, в) от длины волны возбуждающего излучения. На вставках представлена геометрия модельных систем. Стрелками показан параметр системы, влияние которого изучалось при моделировании. Случай «воздух» соответствует рассеянию наночастиц с толщиной оболочки 50 нм в воздухе. Диаметр кремниевого ядра наночастиц во всех случаях был равен 180 нм.

цы позволяет достичь высоких значений добротности для nanoантенн с одной наночастицей более простыми технологическими приемами.

Наличие наклона стенок углубления (случай конического углубления) приводит к смещению максимума сечения рассеяния в синюю область, а также увеличению сечения по сравнению с углублениями цилиндрической формы (см. рисунок 4.26). Преимуществом такой геометрии является возможность удержания наночастицы в центре углубления его стенками. Для практической реализации такая комбинация является оптимальной, поскольку не требует контроля положения частицы над поверхностью дна углубления и ее латерального положения относительно стенок.

4.5.4 Моделирование процессов релаксации люминесценции излучателя

Увеличение интенсивности излучателя в nanoантенне сопровождается изменением скорости релаксации интенсивности его люминесценции. Для того, чтобы оценить, насколько изменяется эта скорость, было проведено моделирование процесса излучения точечным диполем в зависимости от его ориентации относительно наночастицы и поверхности углубления в ранее рассмотренных

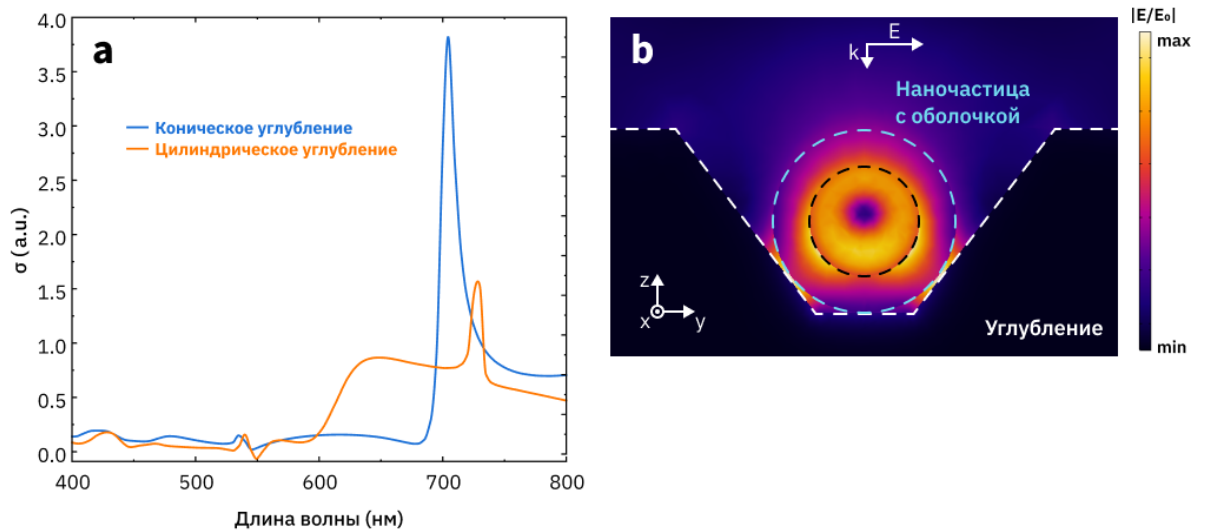


Рисунок 4.26 — **a** - Результаты моделирования зависимостей сечения рассеяния наноплазмонных антенн на основе кремниевых наночастиц с оболочкой SiO_2 внутри цилиндрического (оранжевая зависимость) и конического (синяя зависимость) углублений. Диаметр ядра кремниевой наночастицы равен 180 нм, а толщина оболочки равна 60 нм. Для конического углубления диаметр дна равен 160 нм. **b** - Пространственное распределение коэффициента усиления напряженности электрического поля вблизи наночастицы с оболочкой внутри углубления при возбуждении излучением 705 нм. Стрелки указывают направление линейной поляризации падающего поля.

геометрических конфигурациях наноплазмонных антенн. Для этого было рассчитано отношение мощности P излучения в наноплазмонной антенне к мощности P_0 аналогичного излучателя, размещенного в воздухе. Отношение P/P_0 показывает, во сколько раз изменяется скорость релаксации интенсивности излучения благодаря эффекту Парселла.

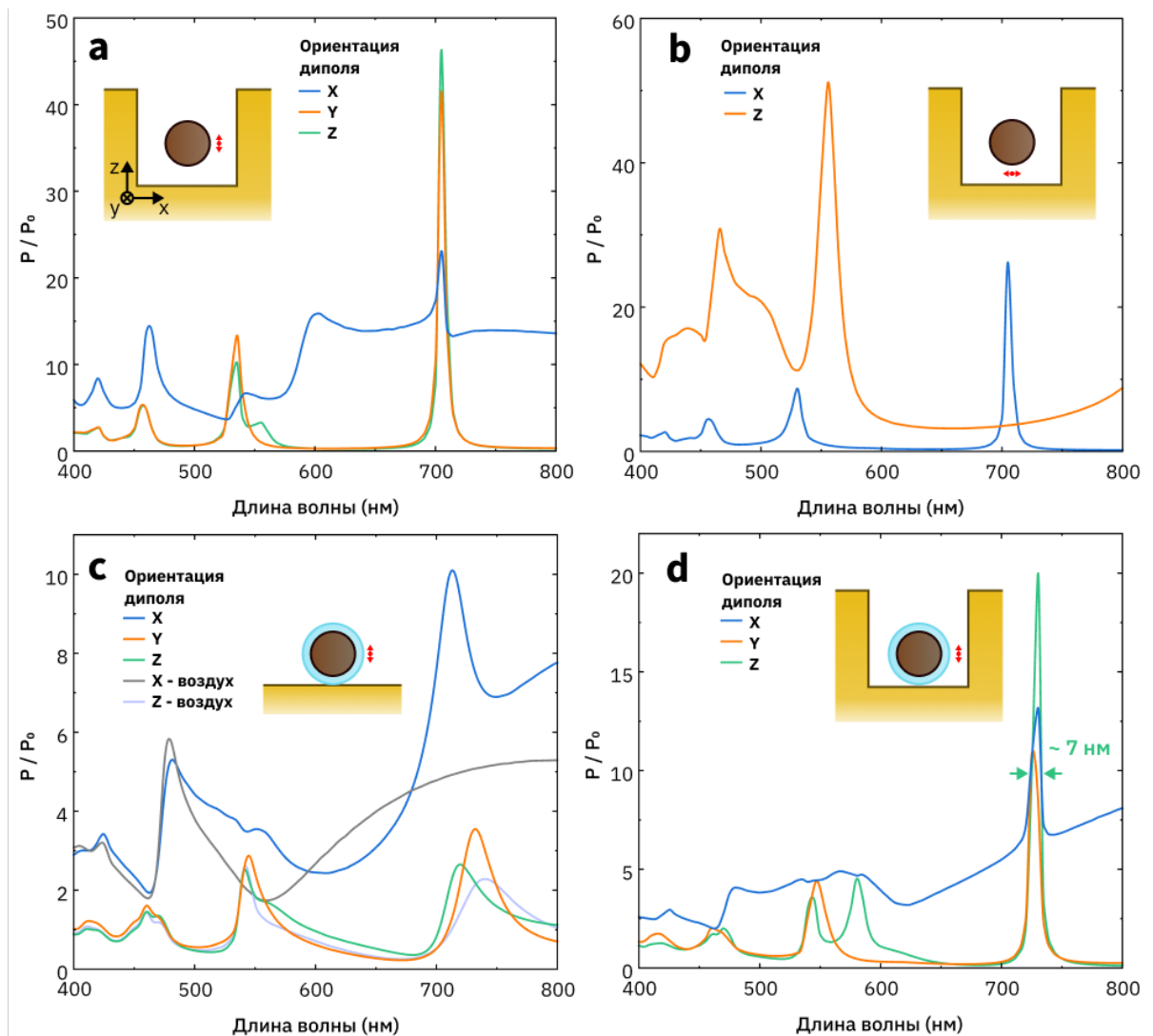


Рисунок 4.27 — Результаты моделирования зависимостей скорости релаксации люминесценции P/P_0 излучающего диполя, расположенного сбоку (а) и снизу (b) относительно кремниевой наночастицы в углублении, в зависимости от его ориентации, как показано на вставках. Результат моделирования зависимости изменения скорости релаксации люминесценции излучающего диполя, расположенного сбоку от кремниевой наночастицы с оболочкой на плоской поверхности золота или в воздухе (с), а также в углублении (d), в зависимости от его ориентации, как показано на вставках. Расстояние от излучающего диполя (показана красной точкой) до поверхности наночастицы во всех случаях равно 10 нм, а толщина оболочки составляет 50 нм. Для каждого рассмотренного случая ориентация диполя была выбрана вдоль из каждой из трех указанных на рисунке координатных осей.

Моделирование излучения было проведено для двух геометрий расположения диполя: сбоку от наночастицы и под наночастицей в углублении (см. рисунки 4.27а и b). Из результатов моделирования следует, что наибольшее увеличение мощности P/P_0 вблизи F-моды происходит в направлениях излу-

чающего диполя, перпендикулярных радиус-вектору, направленному от центра частицы к диполю. Напротив, в случае, когда излучатель находится под наночастицей, наибольшее усиление наблюдается около 560 нм для вертикально ориентированного диполя, а для горизонтального – вблизи F-моды. Однако большая часть излучения около 560 нм поглощается поверхностью углубления в золоте; в реальных экспериментах это должно приводить к тушению излучения.

Сравнение результатов моделирования мощности излучения в наноантеннах, содержащих наночастицы в воздухе, а также на плоской поверхности золота (см. рисунки 4.27с и d), показывает, что наибольшее усиление наблюдается для диполя, направленного к центру наночастицы. Размещение такой частицы в углублении приводит к значительному увеличению мощности излучения и для других ориентаций диполей, излучающих вблизи F-моды. Этот чрезвычайно важный результат показывает, что такие наноантенны обладают существенным преимуществом по сравнению с наночастицами на плоской поверхности металла, и при этом расчетная ширина резонансной зависимости на полувысоте для F-моды вне зависимости от ориентации диполя достигает около 7 нм, что соответствует ранее полученным зависимостям сечений рассеяния наноантенн с кремниевой наночастицей в углублении.

Для углубления в форме усеченного конуса, когда наночастица была помещена между стенками и дном углубления (см. рисунок 4.26), рассмотрены два случая пространственного расположения диполя. В первом случае (рисунок 4.28а) излучающий диполь был расположен сбоку от наночастицы на расстоянии 10 нм. Результат моделирования показывает, что для всех ориентаций диполей, указанных на рисунке 4.28а, увеличение скорости излучения на длине волны около 705 нм, отвечающей максимуму рассеяния, не превышает 10. Это согласуется с тем фактом, что в этой области вблизи наночастицы на длине волны излучения 705 нм увеличение напряженности электрического поля не достигает своего максимума (см. рисунок 4.26b). Во втором случае (рисунок 4.28b) диполь был расположен в области максимального увеличения напряженности электрического поля внутри оболочки, на расстоянии 10 нм от поверхности кремниевого ядра наночастицы. В этом случае наибольшее усиление, превышающее 10 раз, было достигнуто для длины волны около 705 нм при всех рассмотренных ориентациях диполя и преимущественно определялось вкладом F-моды.

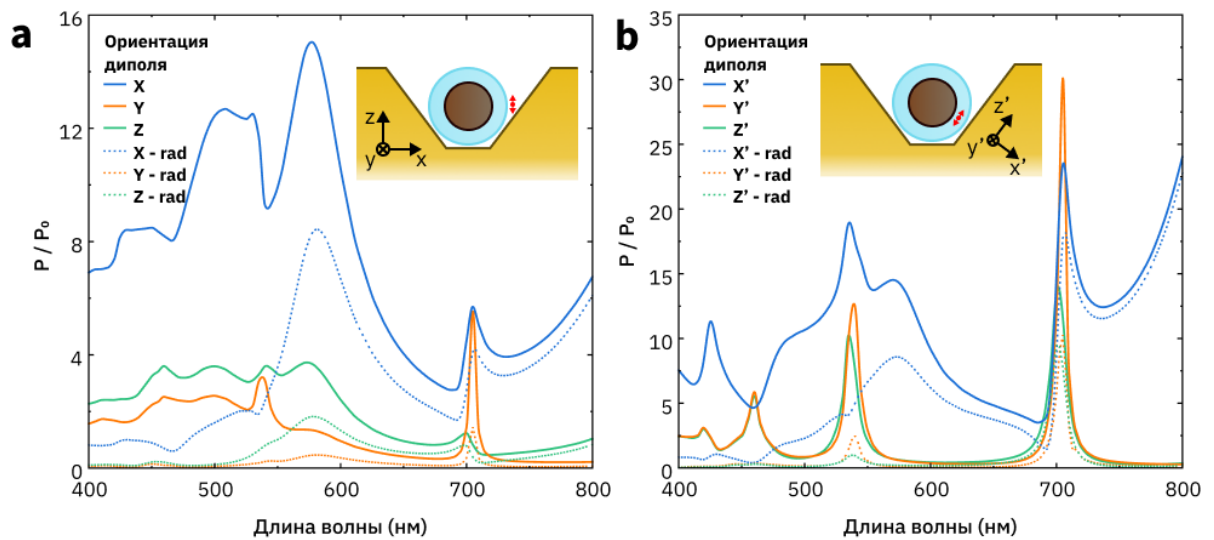


Рисунок 4.28 — Результаты моделирования зависимостей скорости затухания люминесценции P/P_0 излучающего диполя от длины волны излучения диполем при его различной пространственной ориентации в наноантенне: сбоку (а) и внутри оболочки (б) наночастицы в углублении в форме усеченного конуса, как показано вставках. Расстояние от излучающего диполя (красная точка) до поверхности наночастицы (а) или до ядра наночастицы (б) составляло 10 нм. Диаметр ядра наночастицы был равен 180 нм, толщина оболочки - 60 нм, диаметр дна углубления - 160 нм. Пунктирные линии представляют собой зависимости коэффициента усиления мощности излучения (rad) для излучающего диполя с учетом поглощения излучения наночастицей и золотой поверхностью углубления. Для каждого рассмотренного случая ориентация диполя была выбрана вдоль из каждой из трех указанных на рисунке координатных осей.

Наибольшая добротность была достигнута для ориентаций, когда диполи были направлены вдоль плоскости, касательной к поверхности наночастицы.

Результаты моделирования, проведенные в этом разделе, показали, что при различных положениях и ориентациях диполя излучаемая наноантенной мощность существенным образом зависит от длины волны излучателя. Увеличение напряженности ближнего поля как минимум на порядок вблизи наночастиц кремния позволяет обеспечить эффективную оптическую накачку излучающей системы. Изменение размеров кремниевых наночастиц и углублений дает возможность точной настройки положения резонанса и его совмещения с длиной волны излучателя.

4.6 Выводы к Главе 4

Экспериментально продемонстрировано, что в нанопатч антеннах на основе серебряных наночастиц в форме пятиугольных, а также шестиугольных нанопризм на алюминиевых подложках с излучателем из рутениевого комплекса достигается уменьшение времени спонтанного излучения с 850 нс для комплекса на стекле до 7 нс в наноантенне. При этом наблюдалось увеличение интенсивности испускания наноантенны более чем на порядок по сравнению с излучением комплекса на алюминиевой подложке. Увеличение скорости излучательной релаксации определяется эффектом Парселла.

Результаты моделирования зависимостей сечения рассеяния и мощности излучения наноантенн, состоящих из наночастиц кубической формы, помещенных внутрь углубления кубической, а также цилиндрической формы в серебре, от длины волны показали, что взаимодействие собственных мод плазмонной наночастицы с углублением со стороной 680 нм и глубиной 300 нм приводит к расщеплению этих зависимостей. Это расщепление объяснено резонансами Фано; максимальная величина расщепления 0.21 эВ была достигнута для кубического углубления со стороной 700 нм и глубиной 300 нм с кубической наночастицей со стороной 75 нм. При этом в спектральном минимуме между расщепленными модами было достигнуто наименьшее поглощение наночастицей.

Экспериментально установлено, что помещение серебряных нанокубиков со стороной 80-85 нм в массив цилиндрических углублений с диаметром 700 нм и глубиной 300 нм в алюминии увеличивает скорость релаксации до 80 раз у коллоидных нанокристаллов CdSe/CdS со средним диаметром 8 нм, помещенных между дном углублений и нанокубиками, по сравнению с нанокристаллами, нанесенными на поверхность стеклянной подложки. При этом интенсивности излучения нанокристаллов более чем в 2 раза увеличилась по сравнению с интенсивностью их излучения в углублениях без нанокубиков. Увеличение скоростей релаксации и интенсивности излучения определяется эффектом Парселла. Кроме этого, было выявлено, что выбор направления поляризации возбуждающего излучения может привести к изменению интенсивности излучения системы на порядок.

Результаты измерений показали, что помещение наноалмазов с излучающими на длине волны 738 нм SiV-центрами в цилиндрические углубления

в золоте со средним диаметром 500 нм и глубиной 220 нм приводит к увеличению интенсивности люминесценции этих центров до 62 раз по сравнению с такими центрами в наноалмазах, нанесенных на плоскую поверхность золотой пленки. Экспериментально получено, что увеличение интенсивности люминесценции определяется не только эффектом Парселла, но и другими механизмами, в частности, связанными с оптически стимулированной активацией люминесценции SiV-центров в наноалмазе, усиленной благодаря взаимодействию с поверхностными плазмонами внутри металлического углубления.

Моделирование процессов рассеяния наноантенны на основе кремниевой наночастицы сферической формы и диаметром 180 нм внутри золотого цилиндрического углубления с диаметром 620 нм и глубиной 300 нм показало, что увеличение толщины зазора между наночастицей и дном углубления приводит к появлению дополнительной моды с добротностью превышающей 100. Результаты моделирования показали, что эквивалентной конфигурацией к созданию зазора является создание диэлектрической оксидной оболочки на поверхности кремниевой наночастицы. Кроме того, изменение формы углубления с цилиндрической на усеченную коническую привело не приводит к существенному изменению добротности и спектров рассеяния системы, что упрощает процесс изготовления наноантенн.

Заключение

В настоящей диссертации выполнено исследование излучающих свойств твердотельных источников света и гибридных наноантенных устройств на их основе с помощью экспериментальных измерений и моделирования. Результаты были получены в Отделе Люминесценции им. С.И. Вавилова Отделения Оптики ФИАН с 2018 по 2024 год и опубликованы в реферируемых журналах.

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. Получены люминесцентные центры с однофотонной статистикой в наночастицах гексагонального нитрида бора с размерами менее 15 нм. Показано, что переключение таких центров из «темного» состояния люминесценции в «светлое» достигается с использованием ультрафиолетового излучения 375 нм, что увеличивает контраст люминесцентных изображений с наночастицами до двух раз.
2. Созданы источники одиночных фотонов в пластинах многослойного гексагонального нитрида бора путем обработки пластин ионами аргона с последующим высокотемпературным отжигом на воздухе при 750°C. Для таких источников продемонстрировано значение автокорреляционной функции $g^{(2)}(0) = 0.05 \pm 0.06$, при этом интенсивность регистрируемого излучения в насыщении составляет $(2.7 \pm 0.9) \cdot 10^6$ отсчетов в секунду и время жизни возбужденного состояния – 0.63 ± 0.04 нс при комнатной температуре.
3. Продемонстрировано сокращение времени жизни возбужденного состояния нанокристаллов CdSe/CdS, помещенных в алюминиевое углубление с серебряными нанокубиками, в 40 раз с 1.9 ± 0.2 нс до 43 ± 8 пс с одним нанокубиком, а в случае с тремя нанокубиками – до 80 раз (до 22 ± 5 пс) по сравнению с излучением нанокристаллов на стекле.
4. Показано увеличение интенсивности излучения слоя нанокристаллов CdSe/CdS, помещенных в алюминиевое углубление с серебряными нанокубиками, более чем в 2 раза по сравнению с интенсивностью излучения нанокристаллов в углублениях без нанокубиков.
5. Получено, что интенсивность излучения ансамблей SiV-центров в отдельных наноалмазах, увеличивается более чем в 8 раз при помещении этих наноалмазов внутрь цилиндрических углублений в золоте по срав-

нению с излучением тех же наноалмазов на плоской поверхности золотой пленки за счет эффекта оптически стимулированного изменения зарядового состояния SiV-центров.

6. По результатам численного моделирования продемонстрировано, что добротность наноантенны на основе сферической наночастицы кремния диаметром 180 нм внутри цилиндрического углубления в золоте превышает 100.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю Алексею Григорьевичу Витухновскому за полезные наставления и помощь в научной работе, Станиславу Петровичу Елисееву, Никите Сергеевичу Курочкину, Владимиру Васильевичу Сычеву за обучение основам микроскопии, полезные научные консультации и методические рекомендации, оказанные в ходе выполнения работы.

Автор выражает признательность за поддержку на различных этапах исследования сотрудникам Отдела люминесценции им.С.И. Вавилова Отделения оптики ФИАН, в частности, Ващенко Андрею Александровичу за помощь в напылении металлических пленок, Селюкову Александру Сергеевичу за полезные обсуждения при написании статей, Данилкину Михаилу Игоревичу и Лобанову Андрею Николаевичу за различные научные консультации, Амброзевичу Сергею Александровичу за помощь в обсуждении текста диссертации.

За предоставленные образцы с наноалмазами автор выражает благодарность сотрудникам Лаборатории углеродной нанофотоники ИОФ РАН Ромшину Алексею Максимовичу и Власову Игорю Ивановичу. Также автор работы благодарит за предоставленный для исследования рутениевый комплекс Тайдакова Илью Викторовича, за помощь в создании углублений на поверхности металла сотрудников ИРЭ РАН Коледова Виктора Викторовича, Лега Петра Викторовича, Орлова Андрея Петровича, Ильина Алексея Сергеевича.

Автор выражает благодарность за предоставленные образцы наночастиц нитрида бора сотрудникам МИСиС Штанскому Дмитрию Владимировичу и Матвееву Андрею Трофимовичу, за образцы с микрочешуйками нитрида бора Кунцевичу Александру Юрьевичу, Дулебо Александру Иосифовичу и Пугачеву Михаилу Владимировичу.

Автор благодарен Российскому научному фонду за финансовую поддержку проведенных исследований (проекты №22-29-01046, №22-19-00324) по теме диссертации.

Список сокращений и условных обозначений

- АСМ** – Атомно-силовой микроскоп
БФЛ – Бесфононная линия
БФП – Боковая фононная полоса
ВЗ – Валентная зона
ЗП – Зона проводимости
ИОФ – Источник одиночных фотонов
КТ – Квантовые точки
НК – Нанокубик (кубическая наночастица)
НПА – Нанопатч антенна («наночастица-на-металле»)
ПВП – Поливинилпирролидон
ПНК – Полупроводниковые нанокристаллы
СЭМ – Сканирующий электронный микроскоп
ФКС – Фотонная корреляционная спектроскопия
ФЛ – Фотолюминесценция
hBN – Гексагональный нитрид бора
НРНТ – Высокое давление и высокая температура
IRF – Функция отклика прибора (аппаратная функция)
NV – Азото-замещённая вакансия
SiV – Кремний-вакансия
TCSPC – Коррелированный по времени счет одиночных фотонов

Список публикаций автора по теме диссертации

- [A1] A. V. Gritsienko, A. T. Matveev, N. S. Kurochkin, G. R. Voskanyan, D. A. Shcherbakov, D. V. Shtansky, and A. G. Vitukhnovsky, “Photocontrol of single-photon generation in boron nitride nanoparticles: Implications for quantum photon sources, sub-diffraction nanoscopy, and bioimaging,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 5, no. 8, pp. 10462–10470, 2022.
- [A2] A. V. Gritsienko, A. Duleba, M. V. Pugachev, N. S. Kurochkin, I. I. Vlasov, A. G. Vitukhnovsky, and A. Y. Kuntsevich, “Photodynamics of bright subnanosecond emission from pure single-photon sources in hexagonal boron nitride,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 24, p. 4495, 2022.
- [A3] A. V. Gritsienko, N. S. Kurochkin, A. G. Vitukhnovsky, A. S. Selyukov, I. V. Taydakov, and S. P. Eliseev, “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*, vol. 52, no. 32, p. 325107, 2019.
- [A4] A. V. Gritsienko, N. S. Kurochkin, P. V. Lega, A. P. Orlov, A. S. Ilin, S. P. Eliseev, and A. G. Vitukhnovsky, “Hybrid cube-in-cup nanoantenna: Towards ordered photonics,” *Nanotechnology*, vol. 33, no. 1, p. 015201, 2021.
- [A5] A. M. Romshin, A. V. Gritsienko, P. V. Lega, A. P. Orlov, A. S. Ilin, A. K. Martyanov, V. S. Sedov, I. I. Vlasov, and A. G. Vitukhnovsky, “Effectively enhancing silicon-vacancy emission in a hybrid diamond-in-pit microstructure,” *Laser Physics Letters*, vol. 20, no. 1, p. 015206, 2022.
- [A6] A. V. Gritsienko, A. V. Gavrilyuk, N. S. Kurochkin, and A. G. Vitukhnovsky, “High-q resonances in silicon nanoparticle coupled to nanopit,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 56, no. 5, p. 857, 2024.
- [A7] A. G. Vitukhnovsky, D. A. Kolymagin, A. V. Gritsienko, I. V. Dushkin, A. V. Pisarenko, A. I. Prokhotsov, M. I. Danilkin, and G. V. Prutskov, “Femtosecond two-photon photopolymerization—creating 3d microstructures for optical applications,” *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, pp. 1–6, 2023.

- [A8] A. V. Gritsienko, N. S. Kurochkin, A. G. Vitukhnovsky, and S. P. Eliseev, “Optical properties of nanopatch antennas based on plasmonic nanoparticles and ruthenium complex,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1439, no. 1, p. 012020, 2020.
- [A9] A. V. Gritsienko, S. P. Eliseev, N. S. Kurochkin, and A. G. Vitukhnovsky, “Interaction effects of nano-patch antenna with external resonator,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 2300, no. 1, 2020.
- [A10] N. S. Kurochkin, S. P. Eliseev, V. V. Sychev, A. V. Gritsienko, V. S. Gorelik, and A. G. Vitukhnovsky, “Single photon sources based on hpht nanodiamonds,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 2015, no. 1, p. 012053, 2021.
- [A11] A. V. Gritsienko, N. Kurochkin, P. V. Lega, A. P. Orlov, A. S. Ilin, S. P. Eliseev, and A. G. Vitukhnovsky, “Optical properties of new hybrid nanoantenna in submicron cavity,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 2015, no. 1, p. 012052, 2021.

Список литературы

- [1] C. J. Chunnillall, I. P. Degiovanni, S. Kück, I. Müller, and A. G. Sinclair, “Metrology of single-photon sources and detectors: a review,” *Optical Engineering*, vol. 53, no. 8, pp. 081910–081910, 2014.
- [2] G. Zhang, Y. Cheng, J.-P. Chou, and A. Gali, “Material platforms for defect qubits and single-photon emitters,” *Applied Physics Reviews*, vol. 7, no. 3, 2020.
- [3] H. J. Kimble, “The quantum internet,” *Nature*, vol. 453, no. 7198, pp. 1023–1030, 2008.
- [4] J. S. Sidhu, S. K. Joshi, M. Gündoğan, T. Brougham, D. Lowndes, L. Mazzarella, M. Krutzik, S. Mohapatra, D. Dequal, G. Vallone, *et al.*, “Advances in space quantum communications,” *IET Quantum Communication*, vol. 2, no. 4, pp. 182–217, 2021.
- [5] T. K. Paraiso, T. Roger, D. G. Marangon, I. De Marco, M. Sanzaro, R. I. Woodward, J. F. Dynes, Z. Yuan, and A. J. Shields, “A photonic integrated quantum secure communication system,” *Nature Photonics*, vol. 15, no. 11, pp. 850–856, 2021.
- [6] A. B. D. Shaik and P. Palla, “Optical quantum technologies with hexagonal boron nitride single photon sources,” *Scientific reports*, vol. 11, no. 1, p. 12285, 2021.
- [7] C. H. Bennett and G. Brassard, “Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing,” *Theoretical computer science*, vol. 560, pp. 7–11, 2014.
- [8] R. Alléaume, F. Treussart, G. Messin, Y. Dumeige, J.-F. Roch, A. Beveratos, R. Brouri-Tualle, J.-P. Poizat, and P. Grangier, “Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source,” *New Journal of physics*, vol. 6, no. 1, p. 92, 2004.
- [9] B. Sanders, J. Vuckovic, and P. Grangier, “Single photons on demand,” *Europhysics news*, vol. 36, no. 2, pp. 56–8, 2005.
- [10] M. Rau, T. Heindel, S. Unsleber, T. Braun, J. Fischer, S. Frick, S. Nauwerth, C. Schneider, G. Vest, S. Reitzenstein, *et al.*, “Free space quantum key distribution over 500 meters using electrically driven quantum dot single-photon sources—a proof of principle experiment,” *New Journal of Physics*, vol. 16, no. 4, p. 043003, 2014.
- [11] A. Ahmadian, S. Tofghi, and R. R. Malekfar, “An investigation of the impacts of available real single-photon sources on quantum communication secure length,” *Jordan Journal of Physics*, vol. 16, no. 1, pp. 15–24, 2023.
- [12] C. Couteau, “Spontaneous parametric down-conversion,” *Contemporary Physics*, vol. 59, no. 3, pp. 291–304, 2018.
- [13] Y. Qu, J. Wu, Y. Yang, Y. Zhang, Y. Liang, H. El Dirani, R. Crochemore, P. Demongodin, C. Sciancalepore, C. Grillet, *et al.*, “Enhanced four-wave mixing in silicon nitride waveguides integrated with 2d layered graphene oxide films,” *Advanced Optical Materials*, vol. 8, no. 23, p. 2001048, 2020.

- [14] U. Sinha, S. N. Sahoo, A. Singh, K. Joarder, R. Chatterjee, and S. Chakraborti, “Single-photon sources,” *Optics and Photonics News*, vol. 30, no. 9, pp. 32–39, 2019.
- [15] I. Aharonovich, D. Englund, and M. Toth, “Solid-state single-photon emitters,” *Nature Photonics*, vol. 10, no. 10, p. 631, 2016.
- [16] L. Caspani, C. Xiong, B. J. Eggleton, D. Bajoni, M. Liscidini, M. Galli, R. Morandotti, and D. J. Moss, “Integrated sources of photon quantum states based on nonlinear optics,” *Light: Science & Applications*, vol. 6, no. 11, pp. e17100–e17100, 2017.
- [17] I. I. Vlasov, A. A. Shiryayev, T. Rendler, S. Steinert, S.-Y. Lee, D. Antonov, M. Vörös, F. Jelezko, A. V. Fisenko, L. F. Semjonova, *et al.*, “Molecular-sized fluorescent nanodiamonds,” *Nature nanotechnology*, vol. 9, no. 1, pp. 54–58, 2014.
- [18] L. P. Neukirch, E. Von Haartman, J. M. Rosenholm, and A. N. Vamivakas, “Multi-dimensional single-spin nano-optomechanics with a levitated nanodiamond,” *Nature Photonics*, vol. 9, no. 10, pp. 653–657, 2015.
- [19] K. F. Mak and J. Shan, “Photonics and optoelectronics of 2d semiconductor transition metal dichalcogenides,” *Nature Photonics*, vol. 10, no. 4, p. 216, 2016.
- [20] M. Kianinia, C. Bradac, B. Sontheimer, F. Wang, T. T. Tran, M. Nguyen, S. Kim, Z.-Q. Xu, D. Jin, A. W. Schell, *et al.*, “All-optical control and super-resolution imaging of quantum emitters in layered materials,” *Nature communications*, vol. 9, no. 1, pp. 1–8, 2018.
- [21] S. I. Bogdanov, A. Boltasseva, and V. M. Shalaev, “Overcoming quantum decoherence with plasmonics,” *Science*, vol. 364, no. 6440, pp. 532–533, 2019.
- [22] J. P. Reithmaier, G. Sek, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. Keldysh, V. Kulakovskii, T. Reinecke, and A. Forchel, “Strong coupling in a single quantum dot–semiconductor microcavity system,” *Nature*, vol. 432, no. 7014, pp. 197–200, 2004.
- [23] T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. Shchekin, and D. Deppe, “Vacuum rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity,” *Nature*, vol. 432, no. 7014, pp. 200–203, 2004.
- [24] S. I. Bozhevolnyi and J. B. Khurgin, “Fundamental limitations in spontaneous emission rate of single-photon sources,” *Optica*, vol. 3, no. 12, pp. 1418–1421, 2016.
- [25] M. S. Tame, K. McEnery, Ş. Özdemir, J. Lee, S. A. Maier, and M. Kim, “Quantum plasmonics,” *Nature Physics*, vol. 9, no. 6, pp. 329–340, 2013.
- [26] M. I. Stockman, M. F. Kling, U. Kleineberg, and F. Krausz, “Attosecond nanoplasmonic-field microscope,” *Nature Photonics*, vol. 1, no. 9, pp. 539–544, 2007.
- [27] S. Wein, N. Lauk, R. Ghobadi, and C. Simon, “Feasibility of efficient room-temperature solid-state sources of indistinguishable single photons using ultrasmall mode volume cavities,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 20, p. 205418, 2018.

- [28] T. B. Hoang, G. M. Akselrod, and M. H. Mikkelsen, “Ultrafast room-temperature single photon emission from quantum dots coupled to plasmonic nanocavities,” *Nano letters*, vol. 16, no. 1, pp. 270–275, 2016.
- [29] J. Braumüller, M. Marthaler, A. Schneider, A. Stehli, H. Rotzinger, M. Weides, and A. V. Ustinov, “Analog quantum simulation of the rabi model in the ultra-strong coupling regime,” *Nature communications*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [30] K. Santhosh, O. Bitton, L. Chuntonov, and G. Haran, “Vacuum rabi splitting in a plasmonic cavity at the single quantum emitter limit,” *Nature communications*, vol. 7, no. 1, pp. 1–5, 2016.
- [31] M. Pelton, “Modified spontaneous emission in nanophotonic structures,” *Nature Photonics*, vol. 9, no. 7, p. 427, 2015.
- [32] I. M. Palstra, H. M. Doeleman, and A. F. Koenderink, “Hybrid cavity-antenna systems for quantum optics outside the cryostat?,” *Nanophotonics*, vol. 8, no. 9, pp. 1513–1531, 2019.
- [33] G. Sun and J. B. Khurgin, “Theory of optical emission enhancement by coupled metal nanoparticles: An analytical approach,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 11, p. 113116, 2011.
- [34] A. E. Krasnok, A. P. Slobozhanyuk, C. R. Simovski, S. A. Tretyakov, A. N. Poddubny, A. E. Miroshnichenko, Y. S. Kivshar, and P. A. Belov, “An antenna model for the purcell effect,” *Scientific reports*, vol. 5, p. 12956, 2015.
- [35] A. Rose, T. B. Hoang, F. McGuire, J. J. Mock, C. Ciraci, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, “Control of radiative processes using tunable plasmonic nanopatch antennas,” *Nano letters*, vol. 14, no. 8, pp. 4797–4802, 2014.
- [36] G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, T. B. Hoang, C. Ciraci, C. Fang, J. Huang, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, “Probing the mechanisms of large purcell enhancement in plasmonic nanoantennas,” *Nature Photonics*, vol. 8, no. 11, p. 835, 2014.
- [37] S. I. Bogdanov, M. Y. Shalaginov, A. S. Lagutchev, C.-C. Chiang, D. Shah, A. S. Baburin, I. A. Ryzhikov, I. A. Rodionov, A. V. Kildishev, A. Boltasseva, *et al.*, “Ultrabright room-temperature sub-nanosecond emission from single nitrogen-vacancy centers coupled to nanopatch antennas,” *Nano letters*, vol. 18, no. 8, pp. 4837–4844, 2018.
- [38] M. Neumann, X. Wei, L. Morales-Inostroza, S. Song, S.-G. Lee, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Gotzinger, and Y. H. Lee, “Organic molecules as origin of visible-range single photon emission from hexagonal boron nitride and mica,” *ACS nano*, vol. 17, no. 12, pp. 11679–11691, 2023.
- [39] N. Mendelson, D. Chugh, J. R. Reimers, T. S. Cheng, A. Gottscholl, H. Long, C. J. Mellor, A. Zettl, V. Dyakonov, P. H. Beton, *et al.*, “Identifying carbon as the source of visible single-photon emission from hexagonal boron nitride,” *Nature materials*, vol. 20, no. 3, pp. 321–328, 2021.

- [40] M. G. Dastidar, I. Thekkooden, P. K. Nayak, and V. P. Bhallamudi, “Quantum emitters and detectors based on 2d van der waals materials,” *Nanoscale*, vol. 14, no. 14, pp. 5289–5313, 2022.
- [41] J. C. Loredó, N. A. Zakaria, N. Somaschi, C. Anton, L. De Santis, V. Giesz, T. Grange, M. A. Broome, O. Gazzano, G. Coppola, *et al.*, “Scalable performance in solid-state single-photon sources,” *Optica*, vol. 3, no. 4, pp. 433–440, 2016.
- [42] J.-P. So, K.-Y. Jeong, J. M. Lee, K.-H. Kim, S.-J. Lee, W. Huh, H.-R. Kim, J.-H. Choi, J. M. Kim, Y. S. Kim, *et al.*, “Polarization control of deterministic single-photon emitters in monolayer wse₂,” *Nano letters*, vol. 21, no. 3, pp. 1546–1554, 2021.
- [43] J. Lee, V. Leong, D. Kalashnikov, J. Dai, A. Gandhi, and L. A. Krivitsky, “Integrated single photon emitters,” *AVS Quantum Science*, vol. 2, no. 3, 2020.
- [44] Y. Kan and S. I. Bozhevolnyi, “Advances in metaphotonics empowered single photon emission,” *Advanced Optical Materials*, vol. 11, no. 10, p. 2202759, 2023.
- [45] L. Bremer, S. Rodt, and S. Reitzenstein, “Fiber-coupled quantum light sources based on solid-state quantum emitters,” *Materials for Quantum Technology*, vol. 2, no. 4, p. 042002, 2022.
- [46] T. Kupko, M. von Helversen, L. Rickert, J.-H. Schulze, A. Strittmatter, M. Gschrey, S. Rodt, S. Reitzenstein, and T. Heindel, “Tools for the performance optimization of single-photon quantum key distribution,” *npj Quantum Information*, vol. 6, no. 1, p. 29, 2020.
- [47] C.-Y. Lu and J.-W. Pan, “Quantum-dot single-photon sources for the quantum internet,” *Nature Nanotechnology*, vol. 16, no. 12, pp. 1294–1296, 2021.
- [48] H. Wang, J. Qin, X. Ding, M.-C. Chen, S. Chen, X. You, Y.-M. He, X. Jiang, L. You, Z. Wang, *et al.*, “Boson sampling with 20 input photons and a 60-mode interferometer in a 10¹⁴-dimensional hilbert space,” *Physical review letters*, vol. 123, no. 25, p. 250503, 2019.
- [49] H.-S. Zhong, L.-C. Peng, Y. Li, Y. Hu, W. Li, J. Qin, D. Wu, W. Zhang, H. Li, L. Zhang, *et al.*, “Experimental gaussian boson sampling,” *Science Bulletin*, vol. 64, no. 8, pp. 511–515, 2019.
- [50] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012.
- [51] A. Migdall, S. V. Polyakov, J. Fan, and J. C. Bienfang, *Single-photon generation and detection: physics and applications*. Academic Press, 2013.
- [52] M. O. Scully and M. S. Zubairy, *Quantum optics*. Cambridge university press, 1997.
- [53] M. Fox, *Quantum optics: an introduction*, vol. 15. OUP Oxford, 2006.
- [54] M. Leifgen, T. Schröder, F. Gädeke, R. Riemann, V. Métillon, E. Neu, C. Hepp, C. Arend, C. Becher, K. Lauritsen, *et al.*, “Evaluation of nitrogen-and silicon-vacancy defect centres as single photon sources in quantum key distribution,” *New journal of physics*, vol. 16, no. 2, p. 023021, 2014.

- [55] K. Takemoto, Y. Nambu, T. Miyazawa, Y. Sakuma, T. Yamamoto, S. Yorozu, and Y. Arakawa, “Quantum key distribution over 120 km using ultrahigh purity single-photon source and superconducting single-photon detectors,” *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, p. 14383, 2015.
- [56] A. Al-Juboori, H. Z. J. Zeng, M. A. P. Nguyen, X. Ai, A. Laucht, A. Solntsev, M. Toth, R. Malaney, and I. Aharonovich, “Quantum key distribution using a quantum emitter in hexagonal boron nitride,” *Advanced Quantum Technologies*, vol. 6, no. 9, p. 2300038, 2023.
- [57] P. Senellart, G. Solomon, and A. White, “High-performance semiconductor quantum-dot single-photon sources,” *Nature nanotechnology*, vol. 12, no. 11, pp. 1026–1039, 2017.
- [58] M. Hoese, M. K. Koch, F. Breuning, N. Lettner, K. G. Fehler, and A. Kubanek, “Single photon randomness originating from the symmetric dipole emission pattern of quantum emitters,” *Applied Physics Letters*, vol. 120, no. 4, 2022.
- [59] X. Chen, J. N. Greiner, J. Wrachtrup, and I. Gerhardt, “Single photon randomness based on a defect center in diamond,” *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, p. 18474, 2019.
- [60] N. Morioka, C. Babin, R. Nagy, I. Gediz, E. Hesselmeier, D. Liu, M. Joliffe, M. Niethammer, D. Dasari, V. Vorobyov, *et al.*, “Spin-controlled generation of indistinguishable and distinguishable photons from silicon vacancy centres in silicon carbide,” *Nature communications*, vol. 11, no. 1, p. 2516, 2020.
- [61] E. Knill, R. Laflamme, and G. J. Milburn, “A scheme for efficient quantum computation with linear optics,” *nature*, vol. 409, no. 6816, pp. 46–52, 2001.
- [62] Y.-M. He, Y. He, Y.-J. Wei, D. Wu, M. Atatüre, C. Schneider, S. Höfling, M. Kamp, C.-Y. Lu, and J.-W. Pan, “On-demand semiconductor single-photon source with near-unity indistinguishability,” *Nature nanotechnology*, vol. 8, no. 3, pp. 213–217, 2013.
- [63] M. Pompili, S. L. Hermans, S. Baier, H. K. Beukers, P. C. Humphreys, R. N. Schouten, R. F. Vermeulen, M. J. Tiggelman, L. dos Santos Martins, B. Dirkse, *et al.*, “Realization of a multinode quantum network of remote solid-state qubits,” *Science*, vol. 372, no. 6539, pp. 259–264, 2021.
- [64] I. I. Vlasov, A. S. Barnard, V. G. Ralchenko, O. I. Lebedev, M. V. Kanzyuba, A. V. Saveliev, V. I. Konov, and E. Goovaerts, “Nanodiamond photoemitters based on strong narrow-band luminescence from silicon-vacancy defects,” *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 808–812, feb 2009.
- [65] M. Rakhlin, S. Sorokin, D. Kazanov, I. Sedova, T. Shubina, S. Ivanov, V. Mikhailovskii, and A. Toropov, “Bright single-photon emitters with a cdse quantum dot and multimode tapered nanoantenna for the visible spectral range,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 4, p. 916, 2021.
- [66] M. Gongalsky, L. Osminkina, A. Pereira, A. Manankov, A. Fedorenko, A. Vasiliev, V. Solovyev, A. Kudryavtsev, M. Sentis, A. Kabashin, *et al.*, “Laser-synthesized oxide-

- passivated bright si quantum dots for bioimaging,” *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, p. 24732, 2016.
- [67] W. F. Koehl, H. Seo, G. Galli, and D. D. Awschalom, “Designing defect spins for wafer-scale quantum technologies,” *MRS Bulletin*, vol. 40, no. 12, pp. 1146–1153, 2015.
- [68] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M. Sellars, J. Twamley, L. Brown, A. Barnard, T. Plakhotnik, A. Zvyagin, and J. Rabeau, “Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds,” *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 5, pp. 345–349, 2010.
- [69] S. V. Bolshedvorskii, A. I. Zeleneev, V. V. Vorobyov, V. V. Soshenko, O. R. Rubinas, L. A. Zhulikov, P. A. Pivovarov, V. N. Sorokin, A. N. Smolyaninov, L. F. Kulikova, *et al.*, “Single silicon vacancy centers in 10 nm diamonds for quantum information applications,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, no. 8, pp. 4765–4772, 2019.
- [70] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nature nanotechnology*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012.
- [71] T. T. Tran, K. Bray, M. J. Ford, M. Toth, and I. Aharonovich, “Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers,” *Nature nanotechnology*, vol. 11, no. 1, pp. 37–41, 2016.
- [72] A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, *et al.*, “Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs,” *Science*, vol. 350, no. 6267, pp. 1513–1516, 2015.
- [73] G. Grosso, H. Moon, B. Lienhard, S. Ali, D. K. Efetov, M. M. Furchi, P. Jarillo-Herrero, M. J. Ford, I. Aharonovich, and D. Englund, “Tunable and high-purity room temperature single-photon emission from atomic defects in hexagonal boron nitride,” *Nature communications*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [74] J. A. Preuss, D. Groll, R. Schmidt, T. Hahn, P. Machnikowski, R. Bratschitsch, T. Kuhn, S. M. De Vasconcellos, and D. Wigger, “Resonant and phonon-assisted ultrafast coherent control of a single hbn color center,” *Optica*, vol. 9, no. 5, pp. 522–531, 2022.
- [75] M. Yu, D. Yim, H. Seo, and J. Lee, “Electrical charge control of h-bn single photon sources,” *2D Materials*, vol. 9, no. 3, p. 035020, 2022.
- [76] H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel, “Photon antibunching in resonance fluorescence,” *Physical Review Letters*, vol. 39, no. 11, p. 691, 1977.
- [77] F. Diedrich and H. Walther, “Nonclassical radiation of a single stored ion,” *Physical review letters*, vol. 58, no. 3, p. 203, 1987.
- [78] K. G. Lee, X. W. Chen, H. Eghlidi, P. Kukura, R. Lettow, A. Renn, V. Sandoghdar, and S. Göttinger, “A planar dielectric antenna for directional single-photon emission and near-unity collection efficiency,” *Nature Photonics*, vol. 5, no. 3, pp. 166–169, 2011.

- [79] C. Toninelli, I. Gerhardt, A. Clark, A. Reserbat-Plantey, S. Götzinger, Z. Ristanović, M. Colautti, P. Lombardi, K. Major, I. Deperasińska, *et al.*, “Single organic molecules for photonic quantum technologies,” *Nature Materials*, vol. 20, no. 12, pp. 1615–1628, 2021.
- [80] T. Basché, W. Moerner, M. Orrit, and H. Talon, “Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid,” *Physical review letters*, vol. 69, no. 10, p. 1516, 1992.
- [81] F. De Martini, G. Di Giuseppe, and M. Marrocco, “Single-mode generation of quantum photon states by excited single molecules in a microcavity trap,” *Physical review letters*, vol. 76, no. 6, p. 900, 1996.
- [82] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. Enderlein, D. J. Semin, J. C. Martin, and R. A. Keller, “Fluorescence photon antibunching from single molecules on a surface,” *Chemical physics letters*, vol. 269, no. 3-4, pp. 365–370, 1997.
- [83] B. Lounis and W. E. Moerner, “Single photons on demand from a single molecule at room temperature,” *Nature*, vol. 407, no. 6803, pp. 491–493, 2000.
- [84] B. Buchler, T. Kalkbrenner, C. Hettich, and V. Sandoghdar, “Measuring the quantum efficiency of the optical emission of single radiating dipoles using a scanning mirror,” *Physical review letters*, vol. 95, no. 6, p. 063003, 2005.
- [85] M. Rezai, J. Wrachtrup, and I. Gerhardt, “Coherence properties of molecular single photons for quantum networks,” *Physical Review X*, vol. 8, no. 3, p. 031026, 2018.
- [86] A. A. Nicolet, C. Hofmann, M. A. Kol’chenko, B. Kozankiewicz, and M. Orrit, “Single dibenzoterrylene molecules in an anthracene crystal: Spectroscopy and photophysics,” *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 8, pp. 1215–1220, 2007.
- [87] C. Toninelli, K. Early, J. Breimi, A. Renn, S. Götzinger, and V. Sandoghdar, “Near-infrared single-photons from aligned molecules in ultrathin crystalline films at room temperature,” *Optics express*, vol. 18, no. 7, pp. 6577–6582, 2010.
- [88] C. Polisseni, K. D. Major, S. Boissier, S. Grandi, A. S. Clark, and E. Hinds, “Stable, single-photon emitter in a thin organic crystal for application to quantum-photonic devices,” *Optics Express*, vol. 24, no. 5, pp. 5615–5627, 2016.
- [89] J.-B. Trebbia, H. Ruf, P. Tamarat, and B. Lounis, “Efficient generation of near infra-red single photons from the zero-phonon line of a single molecule,” *Optics Express*, vol. 17, no. 26, pp. 23986–23991, 2009.
- [90] X.-L. Chu, S. Götzinger, and V. Sandoghdar, “A single molecule as a high-fidelity photon gun for producing intensity-squeezed light,” *Nature Photonics*, vol. 11, no. 1, pp. 58–62, 2017.
- [91] D. Rattenbacher, A. Shkarin, J. Renger, T. Utikal, S. Götzinger, and V. Sandoghdar, “Coherent coupling of single molecules to on-chip ring resonators,” *New Journal of Physics*, vol. 21, no. 6, p. 062002, 2019.

- [92] S. Boissier, R. C. Schofield, L. Jin, A. Ovvyan, S. Nur, F. H. Koppens, C. Toninelli, W. H. Pernice, K. D. Major, E. Hinds, *et al.*, “Coherent characterisation of a single molecule in a photonic black box,” *Nature communications*, vol. 12, no. 1, p. 706, 2021.
- [93] A. Ekimov and A. Onushchenko, “Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals,” *JETP Letters*, vol. 118, no. Suppl 1, pp. S15–S17, 2023.
- [94] R. Rossetti, S. Nakahara, and L. E. Brus, “Quantum size effects in the redox potentials, resonance raman spectra, and electronic spectra of cds crystallites in aqueous solution,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 2, pp. 1086–1088, 1983.
- [95] C. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, 1993.
- [96] A. Vashchenko, V. S. Lebedev, A. Vitukhnovskii, R. B. Vasiliev, and I. Samatov, “Electroluminescence of cdse/cds quantum dots and the transfer of the exciton excitation energy in an organic light-emitting diode,” *JETP letters*, vol. 96, no. 2, pp. 113–117, 2012.
- [97] Y. Shu, X. Lin, H. Qin, Z. Hu, Y. Jin, and X. Peng, “Quantum dots for display applications,” *Angewandte Chemie*, vol. 132, no. 50, pp. 22496–22507, 2020.
- [98] P. Michler, A. Imamoglu, M. Mason, P. Carson, G. Strouse, and S. Buratto, “Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature,” *Nature*, vol. 406, no. 6799, pp. 968–970, 2000.
- [99] L. Goldstein, F. Glas, J. Marzin, M. Charasse, and G. Le Roux, “Growth by molecular beam epitaxy and characterization of inas/gaas strained-layer superlattices,” *Applied Physics Letters*, vol. 47, no. 10, pp. 1099–1101, 1985.
- [100] A. I. Galimov, M. V. Rakhlin, G. V. Klimko, Y. M. Zadiranov, Y. A. Guseva, S. I. Troshkov, T. V. Shubina, and A. A. Toropov, “Source of indistinguishable single photons based on epitaxial inas/gaas quantum dots for integration in quantum computing schemes,” *JETP Letters*, vol. 113, no. 4, pp. 252–258, 2021.
- [101] G. Juska, V. Dimastrodonato, L. O. Mereni, A. Gocalinska, and E. Pelucchi, “Towards quantum-dot arrays of entangled photon emitters,” *Nature Photonics*, vol. 7, no. 7, pp. 527–531, 2013.
- [102] J. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg, “Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity,” *Physical review letters*, vol. 81, no. 5, p. 1110, 1998.
- [103] K. Hennessy, A. Badolato, M. Winger, D. Gerace, M. Atatüre, S. Gulde, S. Fält, E. L. Hu, and A. Imamoglu, “Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot–cavity system,” *Nature*, vol. 445, no. 7130, pp. 896–899, 2007.

- [104] A. F. Jarjour, R. A. Oliver, A. Tahraoui, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, and R. A. Taylor, “Control of the oscillator strength of the exciton in a single ingan-gan quantum dot,” *Physical review letters*, vol. 99, no. 19, p. 197403, 2007.
- [105] N. Akopian, U. Perinetti, L. Wang, A. Rastelli, O. Schmidt, and V. Zwiller, “Tuning single gaas quantum dots in resonance with a rubidium vapor,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 8, 2010.
- [106] Z. Yuan, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie, and M. Pepper, “Electrically driven single-photon source,” *science*, vol. 295, no. 5552, pp. 102–105, 2002.
- [107] X. Li, Y. Wu, D. Steel, D. Gammon, T. Stievater, D. Katzer, D. Park, C. Piermarocchi, and L. Sham, “An all-optical quantum gate in a semiconductor quantum dot,” *Science*, vol. 301, no. 5634, pp. 809–811, 2003.
- [108] M. Kroutvar, Y. Ducommun, D. Heiss, M. Bichler, D. Schuh, G. Abstreiter, and J. J. Finley, “Optically programmable electron spin memory using semiconductor quantum dots,” *Nature*, vol. 432, no. 7013, pp. 81–84, 2004.
- [109] Z. Luo, S. Sun, A. Karasahin, A. S. Bracker, S. G. Carter, M. K. Yakes, D. Gammon, and E. Waks, “A spin–photon interface using charge-tunable quantum dots strongly coupled to a cavity,” *Nano letters*, vol. 19, no. 10, pp. 7072–7077, 2019.
- [110] S. Ritter, C. Nölleke, C. Hahn, A. Reiserer, A. Neuzner, M. Uphoff, M. Mücke, E. Figueroa, J. Bochmann, and G. Rempe, “An elementary quantum network of single atoms in optical cavities,” *Nature*, vol. 484, no. 7393, pp. 195–200, 2012.
- [111] D. Huber, M. Reindl, J. Aberl, A. Rastelli, and R. Trotta, “Semiconductor quantum dots as an ideal source of polarization-entangled photon pairs on-demand: a review,” *Journal of Optics*, vol. 20, no. 7, p. 073002, 2018.
- [112] N. Somaschi, V. Giesz, L. De Santis, J. Loredó, M. P. Almeida, G. Hornecker, S. L. Portalupi, T. Grange, C. Antón, J. Demory, *et al.*, “Near-optimal single-photon sources in the solid state,” *Nature Photonics*, vol. 10, no. 5, p. 340, 2016.
- [113] P. Dore, A. Nucara, D. Cannavo, G. De Marzi, P. Calvani, A. Marcelli, R. S. Sussmann, A. J. Whitehead, C. N. Dodge, A. J. Krehan, *et al.*, “Infrared properties of chemical-vapor deposition polycrystalline diamond windows,” *Applied optics*, vol. 37, no. 24, pp. 5731–5736, 1998.
- [114] A. Taylor, P. Ashcheulov, P. Hubík, Z. Weiss, L. Klimša, J. Kopeček, J. Hrabovský, M. Veis, J. Lorinčík, I. Elantýev, *et al.*, “Comparative determination of atomic boron and carrier concentration in highly boron doped nano-crystalline diamond,” *Diamond and Related Materials*, vol. 135, p. 109837, 2023.
- [115] A. M. Zaitsev, *Optical properties of diamond: a data handbook*. Springer Science & Business Media, 2013.

- [116] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, “Stable solid-state source of single photons,” *Physical review letters*, vol. 85, no. 2, p. 290, 2000.
- [117] G. Thiering and A. Gali, “Color centers in diamond for quantum applications,” in *Semiconductors and semimetals*, vol. 103, pp. 1–36, Elsevier, 2020.
- [118] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, and J. Wrachtrup, “Observation of coherent oscillation of a single nuclear spin and realization of a two-qubit conditional quantum gate,” *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 13, p. 130501, 2004.
- [119] J. N. Becker and C. Becher, “Coherence properties and quantum control of silicon vacancy color centers in diamond,” *physica status solidi (a)*, vol. 214, no. 11, p. 1700586, 2017.
- [120] G. Andrini, F. Amanti, F. Armani, V. Bellani, V. Bonaiuto, S. Cammarata, M. Campostrini, T. H. Dao, F. De Matteis, V. Demontis, *et al.*, “Solid-state color centers for single-photon generation,” in *Photonics*, vol. 11, p. 188, MDPI, 2024.
- [121] T. Tohei, A. Kuwabara, F. Oba, and I. Tanaka, “Debye temperature and stiffness of carbon and boron nitride polymorphs from first principles calculations,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 6, p. 064304, 2006.
- [122] K. Lee, B. Sussman, M. Sprague, P. Michelberger, K. Reim, J. Nunn, N. Langford, P. Bustard, D. Jaksch, and I. Walmsley, “Macroscopic non-classical states and terahertz quantum processing in room-temperature diamond,” *Nature Photonics*, vol. 6, no. 1, pp. 41–44, 2012.
- [123] M. Nguyen, N. Nikolay, C. Bradac, M. Kianinia, E. A. Ekimov, N. Mendelson, O. Benson, and I. Aharonovich, “Photodynamics and quantum efficiency of germanium vacancy color centers in diamond,” *Advanced Photonics*, vol. 1, no. 6, pp. 066002–066002, 2019.
- [124] E. Neu, M. Agio, and C. Becher, “Photophysics of single silicon vacancy centers in diamond: implications for single photon emission,” *Optics express*, vol. 20, no. 18, pp. 19956–19971, 2012.
- [125] B. R. Smith, D. Gruber, and T. Plakhotnik, “The effects of surface oxidation on luminescence of nano diamonds,” *Diamond and related materials*, vol. 19, no. 4, pp. 314–318, 2010.
- [126] O. Shenderova, N. Nunn, T. Oeckinghaus, M. Torelli, G. McGuire, K. Smith, E. Danilov, R. Reuter, J. Wrachtrup, A. Shames, *et al.*, “Commercial quantities of ultrasmall fluorescent nanodiamonds containing color centers,” in *Advances in Photonics of Quantum Computing, Memory, and Communication X*, vol. 10118, pp. 2–17, SPIE, 2017.
- [127] S. L. Chang, P. Reineck, A. Krueger, and V. N. Mochalin, “Ultrasmall nanodiamonds: Perspectives and questions,” *ACS nano*, vol. 16, no. 6, pp. 8513–8524, 2022.
- [128] R. Waltrich, M. Klotz, V. N. Agafonov, and A. Kubanek, “Two-photon interference from silicon-vacancy centers in remote nanodiamonds,” *Nanophotonics*, vol. 12, no. 18, pp. 3663–3669, 2023.

- [129] J. A. Smith, C. Clear, K. C. Balram, D. P. McCutcheon, and J. G. Rarity, “Nitrogen-vacancy center coupled to an ultrasmall-mode-volume cavity: a high-efficiency source of indistinguishable photons at 200 k,” *Physical Review Applied*, vol. 15, no. 3, p. 034029, 2021.
- [130] J. Guimbao, L. Sanchis, L. Weituschat, J. Manuel Llorens, M. Song, J. Cardenas, and P. Aitor Postigo, “Numerical optimization of a nanophotonic cavity by machine learning for near-unity photon indistinguishability at room temperature,” *ACS photonics*, vol. 9, no. 6, pp. 1926–1935, 2022.
- [131] Y.-M. He, G. Clark, J. R. Schaibley, Y. He, M.-C. Chen, Y.-J. Wei, X. Ding, Q. Zhang, W. Yao, X. Xu, *et al.*, “Single quantum emitters in monolayer semiconductors,” *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 6, pp. 497–502, 2015.
- [132] J. Kern, I. Niehues, P. Tonndorf, R. Schmidt, D. Wigger, R. Schneider, T. Stiehm, S. Michaelis de Vasconcellos, D. E. Reiter, T. Kuhn, *et al.*, “Nanoscale positioning of single-photon emitters in atomically thin wse₂,” *Advanced materials*, vol. 28, no. 33, pp. 7101–7105, 2016.
- [133] P. Tonndorf, R. Schmidt, R. Schneider, J. Kern, M. Buscema, G. A. Steele, A. Castellanos-Gomez, H. S. van der Zant, S. M. de Vasconcellos, and R. Bratschitsch, “Single-photon emission from localized excitons in an atomically thin semiconductor,” *Optica*, vol. 2, no. 4, pp. 347–352, 2015.
- [134] C. Chakraborty, L. Kinnischtzke, K. M. Goodfellow, R. Beams, and A. N. Vamivakas, “Voltage-controlled quantum light from an atomically thin semiconductor,” *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 6, pp. 507–511, 2015.
- [135] M. Koperski, K. Nogajewski, A. Arora, V. Cherkez, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, J. Marcus, P. Kossacki, and M. Potemski, “Single photon emitters in exfoliated wse₂ structures,” *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 6, pp. 503–506, 2015.
- [136] C. Chakraborty, K. M. Goodfellow, and A. N. Vamivakas, “Localized emission from defects in mose₂ layers,” *Optical Materials Express*, vol. 6, no. 6, pp. 2081–2087, 2016.
- [137] A. Branny, G. Wang, S. Kumar, C. Robert, B. Lassagne, X. Marie, B. D. Gerardot, and B. Urbaszek, “Discrete quantum dot like emitters in monolayer mose₂: Spatial mapping, magneto-optics, and charge tuning,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 14, 2016.
- [138] C. Palacios-Berraquero and C. Palacios-Berraquero, “Atomically-thin quantum light emitting diodes,” *Quantum confined excitons in 2-dimensional materials*, pp. 71–89, 2018.
- [139] P. Tonndorf, S. Schwarz, J. Kern, I. Niehues, O. Del Pozo-Zamudio, A. I. Dmitriev, A. P. Bakhtinov, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, A. I. Tartakovskii, *et al.*, “Single-photon emitters in gase,” *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 021010, 2017.
- [140] S. Michaelis de Vasconcellos, D. Wigger, U. Wurstbauer, A. W. Holleitner, R. Bratschitsch, and T. Kuhn, “Single-photon emitters in layered van der waals materials,” *physica status solidi (b)*, vol. 259, no. 4, p. 2100566, 2022.

- [141] T. T. Tran, C. Zachreson, A. M. Berhane, K. Bray, R. G. Sandstrom, L. H. Li, T. Taniguchi, K. Watanabe, I. Aharonovich, and M. Toth, “Quantum emission from defects in single-crystalline hexagonal boron nitride,” *Physical review applied*, vol. 5, no. 3, p. 034005, 2016.
- [142] S. Choi, T. T. Tran, C. Elbadawi, C. Lobo, X. Wang, S. Juodkazis, G. Seniutinas, M. Toth, and I. Aharonovich, “Engineering and localization of quantum emitters in large hexagonal boron nitride layers,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 43, pp. 29642–29648, 2016.
- [143] L. Martínez, V. Waselowski, and J. Maze, “Efficient single photon emission from a high-purity hexagonal boron nitride crystal,” *Physical review B*, vol. 94, no. 12, p. 121405, 2016.
- [144] T. T. Tran, C. Elbadawi, D. Totonjian, C. J. Lobo, G. Grosso, H. Moon, D. R. Englund, M. J. Ford, I. Aharonovich, and M. Toth, “Robust multicolor single photon emission from point defects in hexagonal boron nitride,” *ACS nano*, vol. 10, no. 8, pp. 7331–7338, 2016.
- [145] D. Wigger, R. Schmidt, O. Del Pozo-Zamudio, J. A. Preuß, P. Tonndorf, R. Schneider, P. Steeger, J. Kern, Y. Khodaei, J. Sperling, *et al.*, “Phonon-assisted emission and absorption of individual color centers in hexagonal boron nitride,” *2D Materials*, vol. 6, no. 3, p. 035006, 2019.
- [146] R. Camphausen, L. Marini, S. A. Tawfik, T. T. Tran, M. J. Ford, and S. Palomba, “Observation of near-infrared sub-poissonian photon emission in hexagonal boron nitride at room temperature,” *APL Photonics*, vol. 5, no. 7, 2020.
- [147] B. Shevitski, S. M. Gilbert, C. T. Chen, C. Kastl, E. S. Barnard, E. Wong, D. F. Ogletree, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Zettl, *et al.*, “Blue-light-emitting color centers in high-quality hexagonal boron nitride,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 15, p. 155419, 2019.
- [148] R. Bourrellier, S. Meuret, A. Tararan, O. Stéphan, M. Kociak, L. H. Tizei, and A. Zobelli, “Bright uv single photon emission at point defects in h-bn,” *Nano letters*, vol. 16, no. 7, pp. 4317–4321, 2016.
- [149] A. L. Exarhos, D. A. Hopper, R. R. Grote, A. Alkauskas, and L. C. Bassett, “Optical signatures of quantum emitters in suspended hexagonal boron nitride,” *ACS nano*, vol. 11, no. 3, pp. 3328–3336, 2017.
- [150] N. R. Jungwirth, B. Calderon, Y. Ji, M. G. Spencer, M. E. Flatté, and G. D. Fuchs, “Temperature dependence of wavelength selectable zero-phonon emission from single defects in hexagonal boron nitride,” *Nano letters*, vol. 16, no. 10, pp. 6052–6057, 2016.
- [151] A. Dietrich, M. Doherty, I. Aharonovich, and A. Kubanek, “Solid-state single photon source with fourier transform limited lines at room temperature,” *Physical Review B*, vol. 101, no. 8, p. 081401, 2020.
- [152] M. Kianinia, B. Regan, S. A. Tawfik, T. T. Tran, M. J. Ford, I. Aharonovich, and M. Toth, “Robust solid-state quantum system operating at 800 k,” *Acs Photonics*, vol. 4, no. 4, pp. 768–773, 2017.

- [153] N. Nikolay, N. Mendelson, E. Özelci, B. Sontheimer, F. Böhm, G. Kewes, M. Toth, I. Aharonovich, and O. Benson, “Direct measurement of quantum efficiency of single-photon emitters in hexagonal boron nitride,” *Optica*, vol. 6, no. 8, pp. 1084–1088, 2019.
- [154] T. T. Tran, C. Bradac, A. S. Solntsev, M. Toth, and I. Aharonovich, “Suppression of spectral diffusion by anti-stokes excitation of quantum emitters in hexagonal boron nitride,” *Applied Physics Letters*, vol. 115, no. 7, 2019.
- [155] S. White, C. Stewart, A. S. Solntsev, C. Li, M. Toth, M. Kianinia, and I. Aharonovich, “Phonon dephasing and spectral diffusion of quantum emitters in hexagonal boron nitride,” *Optica*, vol. 8, no. 9, pp. 1153–1158, 2021.
- [156] P. Khatri, A. J. Ramsay, R. N. E. Malein, H. M. Chong, and I. J. Luxmoore, “Optical gating of photoluminescence from color centers in hexagonal boron nitride,” *Nano letters*, vol. 20, no. 6, pp. 4256–4263, 2020.
- [157] R. H. Brown and R. Q. Twiss, “Correlation between photons in two coherent beams of light,” *Nature*, vol. 177, no. 4497, pp. 27–29, 1956.
- [158] R. J. Glauber, “The quantum theory of optical coherence,” *Physical Review*, vol. 130, no. 6, p. 2529, 1963.
- [159] D. Walls, “Evidence for the quantum nature of light,” *Nature*, vol. 280, no. 5722, pp. 451–454, 1979.
- [160] O. Krichevsky and G. Bonnet, “Fluorescence correlation spectroscopy: the technique and its applications,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 65, no. 2, p. 251, 2002.
- [161] P. Schwille and E. Haustein, “Fluorescence correlation spectroscopy,” *A tutorial for the Biophysics Textbook Online (BTOL)*. Biophysical Society, Rockville, MD, 2002.
- [162] L. Allen and J. H. Eberly, *Optical resonance and two-level atoms*, vol. 28. Courier Corporation, 1987.
- [163] R. E. K. Fishman, R. N. Patel, D. A. Hopper, T.-Y. Huang, and L. C. Bassett, “Photon emission correlation spectroscopy as an analytical tool for quantum defects,” 2021.
- [164] J. Perina, *Coherence of light*. Springer Science & Business Media, 1985.
- [165] W. Becker, *Advanced time-correlated single photon counting techniques*. Springer series in chemical physics, Berlin, Germany: Springer, 2005 ed., Dec. 2005.
- [166] S. G. Lukishova and L. J. Bissell, “Nanophotonic advances for room-temperature single-photon sources,” in *Quantum Photonics: Pioneering Advances and Emerging Applications*, pp. 103–178, Springer, 2019.
- [167] E. M. Purcell, “Spontaneous emission probabilities at radio frequencies,” in *Confined Electrons and Photons*, pp. 839–839, Springer, 1995.

- [168] J. Wessel, “Surface-enhanced optical microscopy,” *JOSA B*, vol. 2, no. 9, pp. 1538–1541, 1985.
- [169] V. Amendola, O. M. Bakr, and F. Stellacci, “A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: effect of shape, size, structure, and assembly,” *Plasmonics*, vol. 5, no. 1, pp. 85–97, 2010.
- [170] X. Ni, N. K. Emani, A. V. Kildishev, A. Boltasseva, and V. M. Shalaev, “Broadband light bending with plasmonic nanoantennas,” *Science*, vol. 335, no. 6067, pp. 427–427, 2012.
- [171] N. Zohar, L. Chuntonov, and G. Haran, “The simplest plasmonic molecules: Metal nanoparticle dimers and trimers,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 21, pp. 26–39, 2014.
- [172] J. Kumar and K. G. Thomas, “Surface-enhanced raman spectroscopy: investigations at the nanorod edges and dimer junctions,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, no. 6, pp. 610–615, 2011.
- [173] K. Schraml, M. Spiegl, M. Kammerlocher, G. Bracher, J. Bartl, T. Campbell, J. Finley, and M. Kaniber, “Optical properties and interparticle coupling of plasmonic bowtie nanoantennas on a semiconducting substrate,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 3, p. 035435, 2014.
- [174] S. Kasani, K. Curtin, and N. Wu, “A review of 2d and 3d plasmonic nanostructure array patterns: fabrication, light management and sensing applications,” *Nanophotonics*, vol. 8, no. 12, pp. 2065–2089, 2019.
- [175] K. Yang, X. Yao, B. Liu, and B. Ren, “Metallic plasmonic array structures: principles, fabrications, properties, and applications,” *Advanced Materials*, vol. 33, no. 50, p. 2007988, 2021.
- [176] J.-S. Huang, V. Callegari, P. Geisler, C. Brünig, J. Kern, J. C. Prangma, X. Wu, T. Feichtner, J. Ziegler, P. Weinmann, *et al.*, “Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry,” *Nature communications*, vol. 1, no. 1, p. 150, 2010.
- [177] T. B. Hoang, G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, J. Huang, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, “Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas,” *Nature communications*, vol. 6, no. 1, p. 7788, 2015.
- [178] M. Mayer, M. J. Schnepf, T. A. König, and A. Fery, “Colloidal self-assembly concepts for plasmonic metasurfaces,” *Advanced Optical Materials*, vol. 7, no. 1, p. 1800564, 2019.
- [179] A. F. Koenderink, “Single-photon nanoantennas,” *ACS photonics*, vol. 4, no. 4, pp. 710–722, 2017.
- [180] Z.-J. Yang, R. Jiang, X. Zhuo, Y.-M. Xie, J. Wang, and H.-Q. Lin, “Dielectric nanoresonators for light manipulation,” *Physics Reports*, vol. 701, pp. 1–50, 2017.

- [181] A. Barreda, J. Saiz, F. González, F. Moreno, and P. Albella, “Recent advances in high refractive index dielectric nanoantennas: Basics and applications,” *AIP Advances*, vol. 9, no. 4, 2019.
- [182] M. R. Hasan and O. G. Hellesø, “Dielectric optical nanoantennas,” *Nanotechnology*, vol. 32, no. 20, p. 202001, 2021.
- [183] Y.-J. Lee, N. B. Schade, L. Sun, J. A. Fan, D. R. Bae, M. M. Mariscal, G. Lee, F. Capasso, S. Sacanna, V. N. Manoharan, *et al.*, “Ultrasoother, highly spherical monocrystalline gold particles for precision plasmonics,” *ACS nano*, vol. 7, no. 12, pp. 11064–11070, 2013.
- [184] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny, “Optical antennas,” *Advances in Optics and Photonics*, vol. 1, no. 3, pp. 438–483, 2009.
- [185] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [186] A. Krasnok, I. Maksymov, A. Denisyuk, P. Belov, A. Miroshnichenko, C. Simovski, and Y. S. Kivshar, “Optical nanoantennas,” *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, vol. 183, no. 6, pp. 561–589, 2013.
- [187] A. Ahmed and R. Gordon, “Single molecule directivity enhanced raman scattering using nanoantennas,” *Nano letters*, vol. 12, no. 5, pp. 2625–2630, 2012.
- [188] S. A. Meyer, B. Auguie, E. C. Le Ru, and P. G. Etchegoin, “Combined spr and sers microscopy in the kretschmann configuration,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 3, pp. 1000–1007, 2012.
- [189] A. Chandran, E. S. Barnard, J. S. White, and M. L. Brongersma, “Metal-dielectric-metal surface plasmon-polariton resonators,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 8, p. 085416, 2012.
- [190] V. Klimov, *Nanoplasmonics*. CRC press, 2014.
- [191] I. O. Sosa, C. Noguez, and R. G. Barrera, “Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 26, pp. 6269–6275, 2003.
- [192] N. Kurochkin, S. Eliseev, and A. Vitukhnovsky, “Plasmon resonance in nanopatch antennas with triangular nanoprisms,” *Optik*, vol. 185, pp. 716–720, 2019.
- [193] Z. Wu and Y. Zheng, “Radiative enhancement of plasmonic nanopatch antennas,” *Plasmonics*, vol. 11, no. 1, pp. 213–222, 2016.
- [194] P. Biagioni, J.-S. Huang, and B. Hecht, “Nanoantennas for visible and infrared radiation,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 2, p. 024402, 2012.
- [195] L. Ma, P. Yu, W. Wang, H.-C. Kuo, A. O. Govorov, S. Sun, and Z. Wang, “Nanoantenna-enhanced light-emitting diodes: Fundamental and recent progress,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 15, no. 5, p. 2000367, 2021.

- [196] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, S. C. Heck, and S. A. Maier, “Plasmonic nanoantennas: fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters,” *Chemical reviews*, vol. 111, no. 6, pp. 3888–3912, 2011.
- [197] L. Novotny and N. Van Hulst, “Antennas for light,” *Nature photonics*, vol. 5, no. 2, pp. 83–90, 2011.
- [198] A. E. Miroshnichenko, I. S. Maksymov, A. R. Davoyan, C. Simovski, P. Belov, and Y. S. Kivshar, “An arrayed nanoantenna for broadband light emission and detection,” *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 5, no. 9, pp. 347–349, 2011.
- [199] S. S. Mousavi, A. Stöhr, and P. Berini, “Plasmonic photodetector with terahertz electrical bandwidth,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 14, p. 143112, 2014.
- [200] A. F. Koenderink, A. Alu, and A. Polman, “Nanophotonics: shrinking light-based technology,” *Science*, vol. 348, no. 6234, pp. 516–521, 2015.
- [201] S. Rodriguez, Y. Chen, T. Steinbusch, M. Verschuuren, A. Koenderink, and J. G. Rivas, “From weak to strong coupling of localized surface plasmons to guided modes in a luminescent slab,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 23, p. 235406, 2014.
- [202] M. Pelton, S. D. Storm, and H. Leng, “Strong coupling of emitters to single plasmonic nanoparticles: exciton-induced transparency and rabi splitting,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 31, pp. 14540–14552, 2019.
- [203] M. F. Limonov, M. V. Rybin, A. N. Poddubny, and Y. S. Kivshar, “Fano resonances in photonics,” *Nature Photonics*, vol. 11, no. 9, pp. 543–554, 2017.
- [204] S. I. Bozhevolnyi, L. Martin-Moreno, and F. Garcia-Vidal, *Quantum plasmonics*. Springer, 2017.
- [205] M. Agio and D. M. Cano, “The purcell factor of nanoresonators,” *Nature photonics*, vol. 7, no. 9, pp. 674–675, 2013.
- [206] E. T. Jaynes and F. W. Cummings, “Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 51, no. 1, pp. 89–109, 1963.
- [207] U. Fano, “Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts,” *Physical Review*, vol. 124, no. 6, p. 1866, 1961.
- [208] J.-P. Connerade and A. Lane, “Interacting resonances in atomic spectroscopy,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 51, no. 11, p. 1439, 1988.
- [209] B. Peng, Ş. K. Özdemir, W. Chen, F. Nori, and L. Yang, “What is and what is not electromagnetically induced transparency in whispering-gallery microcavities,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2014.

- [210] M. Pellarin, J. Ramade, J. M. Rye, C. Bonnet, M. Broyer, M.-A. Lebeault, J. Lerme, S. Marguet, J. R. Navarro, and E. Cottancin, “Fano transparency in rounded nanocube dimers induced by gap plasmon coupling,” *ACS nano*, vol. 10, no. 12, pp. 11266–11279, 2016.
- [211] H. Leng, B. Szychowski, M.-C. Daniel, and M. Pelton, “Strong coupling and induced transparency at room temperature with single quantum dots and gap plasmons,” *Nature communications*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 2018.
- [212] A. Aubry, D. Y. Lei, A. I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, S. A. Maier, and J. B. Pendry, “Plasmonic light-harvesting devices over the whole visible spectrum,” *Nano letters*, vol. 10, no. 7, pp. 2574–2579, 2010.
- [213] T. B. Hoang, G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, J. Huang, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, “Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas,” *Nature Communications*, vol. 6, jul 2015.
- [214] M. Wahl and S. Orthaus-Müller, “Time tagged time-resolved fluorescence data collection in life sciences,” *Technical Note. PicoQuant GmbH, Germany*, vol. 2, pp. 1–10, 2014.
- [215] C. Multiphysics, “Wave optics module user’s guide, comsol ab, stockholm, sweden (2019).”
- [216] J. N. Becker and E. Neu, “The silicon vacancy center in diamond,” in *Semiconductors and semimetals*, vol. 103, pp. 201–235, Elsevier, 2020.
- [217] A. T. Matveev, E. S. Permyakova, A. M. Kovalskii, D. Leibo, I. Shchetinin, K. Maslakov, D. Golberg, D. V. Shtansky, and A. S. Konopatsky, “New insights into synthesis of nanocrystalline hexagonal bn,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 12, pp. 19866–19872, 2020.
- [218] M. A. Feldman, A. Puretzky, L. Lindsay, E. Tucker, D. P. Briggs, P. G. Evans, R. F. Haglund, and B. J. Lawrie, “Phonon-induced multicolor correlations in hbn single-photon emitters,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 2, p. 020101, 2019.
- [219] M. Koperski, K. Pakuła, K. Nogajewski, A. K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, T. Pelini, J. Binder, T. Fąs, J. Suffczyński, R. Stępniewski, A. Wyszomolek, and M. Potemski, “Towards practical applications of quantum emitters in boron nitride,” *Scientific Reports*, vol. 11, July 2021.
- [220] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, and C. Becher, “Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium,” *New Journal of Physics*, vol. 13, no. 2, p. 025012, 2011.
- [221] N. Kurochkin, S. Savinov, D. Bi, V. Sychev, S. Eliseev, and A. Gritsienko, “Characterization of milled high-pressure high-temperature nv-center nanodiamonds for single-photon source applications,” *Journal of Russian Laser Research*, vol. 42, no. 6, pp. 713–720, 2021.
- [222] M. K. Boll, I. P. Radko, A. Huck, and U. L. Andersen, “Photophysics of quantum emitters in hexagonal boron-nitride nano-flakes,” *Optics Express*, vol. 28, no. 5, pp. 7475–7487, 2020.

- [223] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, J. R. Rabeau, and A. S. Barnard, “Prediction and measurement of the size-dependent stability of fluorescence in diamond over the entire nanoscale,” *Nano letters*, vol. 9, no. 10, pp. 3555–3564, 2009.
- [224] I. G. Grevtseva, O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, A. S. Perepelitsa, T. A. Chevychelova, V. N. Derepko, A. V. Osadchenko, and A. S. Selyukov, “The structural and luminescence properties of plexcitonic structures based on $\text{ag}_2\text{s}/\text{l-cys}$ quantum dots and au nanorods,” *RSC advances*, vol. 12, no. 11, pp. 6525–6532, 2022.
- [225] F. Shayeganfar, M. R. R. Tabar, A. Simchi, and J. Beheshtian, “Effects of functionalization and side defects on single-photon emission in boron nitride quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 16, p. 165307, 2017.
- [226] A. Katsaba, V. Fedyanin, S. Ambrozevich, A. Vitukhnovsky, A. Lobanov, A. Selyukov, R. Vasiliev, I. Samatov, and P. Brunkov, “Characterization of defects in colloidal cdse nanocrystals by the modified thermostimulated luminescence technique,” *Semiconductors*, vol. 47, no. 10, pp. 1328–1332, 2013.
- [227] O. Ovchinnikov, S. Aslanov, M. Smirnov, A. Perepelitsa, T. Kondratenko, A. Selyukov, and I. Grevtseva, “Colloidal $\text{ag}_2\text{s}/\text{siO}_2$ core/shell quantum dots with ir luminescence,” *Optical Materials Express*, vol. 11, no. 1, pp. 89–104, 2021.
- [228] V. Derepko, O. Ovchinnikov, M. Smirnov, I. Grevtseva, T. Kondratenko, A. Selyukov, and S. Y. Turishchev, “Plasmon-exciton nanostructures, based on CdS quantum dots with exciton and trap state luminescence,” *Journal of Luminescence*, vol. 248, p. 118874, Aug. 2022.
- [229] Z. Shotan, H. Jayakumar, C. R. Consideine, M. Mackoite, H. Fedder, J. Wrachtrup, A. Alkauskas, M. W. Doherty, V. M. Menon, and C. A. Meriles, “Photoinduced modification of single-photon emitters in hexagonal boron nitride,” *Acs Photonics*, vol. 3, no. 12, pp. 2490–2496, 2016.
- [230] M. A. Feldman, C. E. Marvinney, A. A. Poretzky, and B. J. Lawrie, “Evidence of photochromism in a hexagonal boron nitride single-photon emitter,” *Optica*, vol. 8, no. 1, pp. 1–5, 2021.
- [231] S. J. White, N. M. H. Duong, A. S. Solntsev, J.-H. Kim, M. Kianinia, and I. Aharonovich, “Optical repumping of resonantly excited quantum emitters in hexagonal boron nitride,” *Physical Review Applied*, vol. 14, no. 4, p. 044017, 2020.
- [232] P. Siyushev, H. Pinto, M. Vörös, A. Gali, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, “Optically controlled switching of the charge state of a single nitrogen-vacancy center in diamond at cryogenic temperatures,” *Physical review letters*, vol. 110, no. 16, p. 167402, 2013.
- [233] S. W. Hell and M. Kroug, “Ground-state-depletion fluorescence microscopy: A concept for breaking the diffraction resolution limit,” *Applied Physics B*, vol. 60, no. 5, pp. 495–497, 1995.

- [234] P. J. Paasila, S. Y. Y. Fok, N. Flores-Rodriguez, S. Sajjan, A. J. Svahn, C. V. Dennis, R. M. D. Holsinger, J. J. Kril, T. S. Becker, R. B. Banati, G. T. Sutherland, and M. B. Graeber, “Ground state depletion microscopy as a tool for studying microglia–synapse interactions,” *Journal of Neuroscience Research*, vol. 99, pp. 1515–1532, Mar. 2021.
- [235] M. Lelek, M. T. Gyparaki, G. Beliu, F. Schueder, J. Griffié, S. Manley, R. Jungmann, M. Sauer, M. Lakadamyali, and C. Zimmer, “Single-molecule localization microscopy,” *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, June 2021.
- [236] Z. Lei, S. Xu, J. Wan, and P. Wu, “Facile preparation and multifunctional applications of boron nitride quantum dots,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 45, pp. 18902–18907, 2015.
- [237] Y. Chen, X. Xu, C. Li, A. Bendavid, M. T. Westerhausen, C. Bradac, M. Toth, I. Aharonovich, and T. T. Tran, “Bottom-up synthesis of hexagonal boron nitride nanoparticles with intensity-stabilized quantum emitters,” *Small*, vol. 17, no. 17, p. 2008062, 2021.
- [238] X. Li, G. D. Shepard, A. Cupo, N. Camporeale, K. Shayan, Y. Luo, V. Meunier, and S. Strauf, “Nonmagnetic quantum emitters in boron nitride with ultranarrow and sideband-free emission spectra,” *ACS Nano*, vol. 11, pp. 6652–6660, May 2017.
- [239] H. Akbari, W.-H. Lin, B. Vest, P. K. Jha, and H. A. Atwater, “Temperature-dependent spectral emission of hexagonal boron nitride quantum emitters on conductive and dielectric substrates,” *Physical Review Applied*, vol. 15, Jan. 2021.
- [240] A. Y. Klokov, N. Y. Frolov, A. I. Sharkov, S. N. Nikolaev, M. A. Chernopitssky, S. I. Chentsov, M. V. Pugachev, A. I. Duleba, A. V. Shupletsov, V. S. Krivobok, *et al.*, “3d hypersound microscopy of van der waals heterostructures,” *Nano Letters*, vol. 22, no. 5, pp. 2070–2076, 2022.
- [241] M. V. Pugachev, A. I. Duleba, A. A. Galiullin, and A. Y. Kuntsevich, “Micromask lithography for cheap and fast 2d materials microstructures fabrication,” *Micromachines*, vol. 12, no. 8, p. 850, 2021.
- [242] T. Vogl, M. W. Doherty, B. C. Buchler, Y. Lu, and P. K. Lam, “Atomic localization of quantum emitters in multilayer hexagonal boron nitride,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 30, pp. 14362–14371, 2019.
- [243] D. Kozawa, A. G. Rajan, S. X. Li, T. Ichihara, V. B. Koman, Y. Zeng, M. Kuehne, S. K. Iyemperumal, K. S. Sillmore, D. Parviz, *et al.*, “Observation and spectral assignment of a family of hexagonal boron nitride lattice defects,” *arXiv preprint arXiv:1909.11738*, 2019.
- [244] T. Vogl, G. Campbell, B. C. Buchler, Y. Lu, and P. K. Lam, “Fabrication and deterministic transfer of high-quality quantum emitters in hexagonal boron nitride,” *ACS Photonics*, vol. 5, no. 6, pp. 2305–2312, 2018.
- [245] N. R. Jungwirth and G. D. Fuchs, “Optical absorption and emission mechanisms of single defects in hexagonal boron nitride,” *Physical review letters*, vol. 119, no. 5, p. 057401, 2017.

- [246] R. N. Patel, D. A. Hopper, J. A. Gusdorff, M. E. Turiansky, T.-Y. Huang, R. E. K. Fishman, B. Porat, C. G. Van de Walle, and L. C. Bassett, “Probing the optical dynamics of quantum emitters in hexagonal boron nitride,” *PRX Quantum*, vol. 3, p. 030331, Sep 2022.
- [247] S. J. White, T. Yang, N. Donschuk, C. Li, Z.-Q. Xu, M. Kianinia, A. Stacey, M. Toth, and I. Aharonovich, “Electrical control of quantum emitters in a van der waals heterostructure,” *Light: Science & Applications*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2022.
- [248] M. E. Turiansky, A. Alkauskas, L. C. Bassett, and C. G. Van de Walle, “Dangling bonds in hexagonal boron nitride as single-photon emitters,” *Physical review letters*, vol. 123, no. 12, p. 127401, 2019.
- [249] M. E. Turiansky and C. G. Van de Walle, “Boron dangling bonds in a monolayer of hexagonal boron nitride,” *Journal of Applied Physics*, vol. 129, no. 6, p. 064301, 2021.
- [250] M. E. Turiansky and C. G. Van de Walle, “Impact of dangling bonds on properties of h-bn,” *2D Materials*, vol. 8, no. 2, p. 024002, 2021.
- [251] A. Scavuzzo, S. Mangel, J.-H. Park, S. Lee, D. Loc Duong, C. Strelow, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, “Electrically tunable quantum emitters in an ultrathin graphene–hexagonal boron nitride van der waals heterostructure,” *Applied Physics Letters*, vol. 114, no. 6, p. 062104, 2019.
- [252] N. L. McDougall, J. G. Partridge, R. J. Nicholls, S. P. Russo, and D. G. McCulloch, “Influence of point defects on the near edge structure of hexagonal boron nitride,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 14, p. 144106, 2017.
- [253] A. Kubanek, “Coherent quantum emitters in hexagonal boron nitride,” *Advanced Quantum Technologies*, p. 2200009, 2022.
- [254] Y. Chen and S. Y. Quek, “Photophysical characteristics of boron vacancy-derived defect centers in hexagonal boron nitride,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 39, pp. 21791–21802, 2021.
- [255] K. Li, T. Smart, and Y. Ping, “ c_{2c_n} as a 2 ev single-photon emitter candidate in hexagonal boron nitride,” *arXiv preprint arXiv:2110.01787*, 2021.
- [256] S. P. Eliseev, N. S. Kurochkin, S. Vergeles, V. V. Sychev, D. A. Chubich, P. Argyrakidis, D. A. Kolymagin, and A. Vitukhnovskii, “Purcell effect in triangular plasmonic nanopatch antennas with three-layer colloidal quantum dots,” *JETP Letters*, vol. 105, no. 9, pp. 577–581, 2017.
- [257] T. P. Yoon, M. A. Ischay, and J. Du, “Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis,” *Nature chemistry*, vol. 2, no. 7, p. 527, 2010.
- [258] A. Rose, T. B. Hoang, F. McGuire, J. J. Mock, C. Ciraci, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, “Control of radiative processes using tunable plasmonic nanopatch antennas,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 4797–4802, jul 2014.

- [259] R. Faggiani, J. Yang, and P. Lalanne, “Quenching, plasmonic, and radiative decays in nanogap emitting devices,” *ACS photonics*, vol. 2, no. 12, pp. 1739–1744, 2015.
- [260] B. Gurlek, V. Sandoghdar, and D. Martín-Cano, “Manipulation of quenching in nanoantenna–emitter systems enabled by external detuned cavities: a path to enhance strong-coupling,” *ACS Photonics*, vol. 5, no. 2, pp. 456–461, 2018.
- [261] Z. Wang, L. Liu, D. Zhang, A. V. Krasavin, J. Zheng, C. Pan, E. He, Z. Wang, S. Zhong, Z. Li, *et al.*, “Effect of mirror quality on optical response of nanoparticle-on-mirror plasmonic nanocavities,” *Advanced Optical Materials*, vol. 11, no. 3, p. 2201914, 2023.
- [262] J. B. Lassiter, F. McGuire, J. J. Mock, C. Ciraci, R. T. Hill, B. J. Wiley, A. Chilkoti, and D. R. Smith, “Plasmonic waveguide modes of film-coupled metallic nanocubes,” *Nano letters*, vol. 13, no. 12, pp. 5866–5872, 2013.
- [263] J. Yang, J.-P. Hugonin, and P. Lalanne, “Near-to-far field transformations for radiative and guided waves,” *ACS photonics*, vol. 3, no. 3, pp. 395–402, 2016.
- [264] J. Evertsson, F. Bertram, F. Zhang, L. Rullik, L. Merte, M. Shipilin, M. Soldemo, S. Ahmadi, N. Vinogradov, F. Carlà, *et al.*, “The thickness of native oxides on aluminum alloys and single crystals,” *Applied Surface Science*, vol. 349, pp. 826–832, 2015.
- [265] N. Kurochkin, S. Eliseev, A. Gritsienko, V. Sychev, and A. Vutukhnovsky, “Silver nanoparticle on aluminum mirror: active spectroscopy and decay rate enhancement,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 50, p. 505206, 2020.
- [266] M. Smirnov, O. Buganov, S. Tikhomirov, and O. Ovchinnikov, “Femtosecond dynamics of photoexcitation in hybrid systems of cds quantum dots with methylene blue,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 118, p. 113898, 2020.
- [267] A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, B. J. Wiley, A. Chilkoti, and D. R. Smith, “Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas,” *Nature*, vol. 492, no. 7427, pp. 86–89, 2012.
- [268] R. Chikkaraddy, X. Zheng, F. Benz, L. J. Brooks, B. De Nijs, C. Carnegie, M.-E. Kleemann, J. Mertens, R. W. Bowman, G. A. Vandenbosch, *et al.*, “How ultranarrow gap symmetries control plasmonic nanocavity modes: from cubes to spheres in the nanoparticle-on-mirror,” *Acs Photonics*, vol. 4, no. 3, pp. 469–475, 2017.
- [269] D. G. Pasternak, J. Dai, D. A. Kalashnikov, V. S. Sedov, A. K. Martyanov, V. G. Ralchenko, L. A. Krivitsky, and I. I. Vlasov, “Low-temperature silicon-vacancy luminescence of individual chemical vapor deposition nanodiamonds grown by seeding and spontaneous nucleation,” *physica status solidi (a)*, vol. 218, p. 2000274, aug 2020.
- [270] A. M. Romshin, V. Zeeb, A. K. Martyanov, O. S. Kudryavtsev, D. G. Pasternak, V. S. Sedov, V. G. Ralchenko, A. G. Sinogeykin, and I. I. Vlasov, “A new approach to precise mapping of local temperature fields in submicrometer aqueous volumes,” *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, p. 14228, 2021.

- [271] A. M. Romshin, V. Zeeb, A. K. Martyanov, O. S. Kudryavtsev, D. G. Pasternak, V. S. Sedov, V. G. Ralchenko, A. G. Sinogeykin, and I. I. Vlasov, “A new approach to precise mapping of local temperature fields in submicrometer aqueous volumes,” *Scientific Reports*, vol. 11, jul 2021.
- [272] J. T. Hugall and J. J. Baumberg, “Demonstrating photoluminescence from au is electronic inelastic light scattering of a plasmonic metal: The origin of SERS backgrounds,” *Nano Letters*, vol. 15, pp. 2600–2604, mar 2015.
- [273] W. Chen, P. Roelli, A. Ahmed, S. Verlekar, H. Hu, K. Banjac, M. Lingenfelder, T. J. Kippenberg, G. Tagliabue, and C. Galland, “Intrinsic luminescence blinking from plasmonic nanojunctions,” *Nature Communications*, vol. 12, may 2021.
- [274] A. S. Emelyanova, A. L. Rakevich, E. F. Martynovich, V. P. Mironov, A. P. Bolshakov, V. S. Sedov, V. G. Ralchenko, and V. I. Konov, “Temperature quenching of the luminescence of SiV centers in CVD diamond films,” *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, vol. 81, pp. 1154–1158, sep 2017.
- [275] S. Despa, J. Vecer, P. Steels, and M. Ameloot, “Fluorescence lifetime microscopy of the Na⁺ indicator sodium green in HeLa cells,” *Analytical Biochemistry*, vol. 281, pp. 159–175, jun 2000.
- [276] G. Zatoryb and M. Klak, “On the choice of proper average lifetime formula for an ensemble of emitters showing non-single exponential photoluminescence decay,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 41, p. 415902, 2020.
- [277] N. Kurochkin, A. Katsaba, S. Ambrozevich, A. Vitukhnovsky, A. Vaschenko, and P. Tananaev, “Energy transfer in hybrid systems composed of tpd and cdse/cds/zns colloidal nanocrystals,” *Journal of Luminescence*, vol. 194, pp. 530–534, 2018.
- [278] S. Dhomkar, P. R. Zangara, J. Henshaw, and C. A. Meriles, “On-demand generation of neutral and negatively charged silicon-vacancy centers in diamond,” *Physical Review Letters*, vol. 120, mar 2018.
- [279] E. Neu, M. Agio, and C. Becher, “Photophysics of single silicon vacancy centers in diamond: implications for single photon emission,” *Optics Express*, vol. 20, p. 19956, aug 2012.
- [280] L. Nicolas, T. Delord, P. Huillery, C. Pellet-Mary, and G. Hétet, “Sub-GHz linewidth ensembles of SiV centers in a diamond nanopyramid revealed by charge state conversion,” *ACS Photonics*, vol. 6, pp. 2413–2420, sep 2019.
- [281] A. Gardill, I. Kemeny, M. C. Cambria, Y. Li, H. T. Dinani, A. Norambuena, J. R. Maze, V. Lordi, and S. Kolkowitz, “Probing charge dynamics in diamond with an individual color center,” *Nano Letters*, vol. 21, no. 16, pp. 6960–6966, 2021.
- [282] A. Wood, A. Lozovoi, Z.-H. Zhang, S. Sharma, G. I. López-Morales, H. Jayakumar, N. P. de Leon, and C. A. Meriles, “Room-temperature photo-chromism of silicon vacancy centers in cvd diamond,” *arXiv preprint arXiv:2211.13141*, 2022.

- [283] T. Förster, “Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz,” *Annalen der Physik*, vol. 437, pp. 55–75, jan 1948.
- [284] M. Timofeeva, L. Lang, F. Timpu, C. Renaut, A. Bouravleuv, I. Shtrom, G. Cirlin, and R. Grange, “Anapoles in free-standing iii–v nanodisks enhancing second-harmonic generation,” *Nano letters*, vol. 18, no. 6, pp. 3695–3702, 2018.
- [285] A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, Y. H. Fu, J. Zhang, and B. Luk’Yanchuk, “Magnetic light,” *Scientific reports*, vol. 2, no. 1, p. 492, 2012.
- [286] U. Zywietz, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, and B. N. Chichkov, “Laser printing of silicon nanoparticles with resonant optical electric and magnetic responses,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, p. 3402, 2014.
- [287] H. Sugimoto and M. Fujii, “Broadband dielectric–metal hybrid nanoantenna: Silicon nanoparticle on a mirror,” *Acs Photonics*, vol. 5, no. 5, pp. 1986–1993, 2018.
- [288] G. Yang, Y. Niu, H. Wei, B. Bai, and H.-B. Sun, “Greatly amplified spontaneous emission of colloidal quantum dots mediated by a dielectric-plasmonic hybrid nanoantenna,” *Nanophotonics*, vol. 8, no. 12, pp. 2313–2319, 2019.
- [289] Y.-C. Liao, A. M. Nienow, and J. T. Roberts, “Surface chemistry of aerosolized nanoparticles: thermal oxidation of silicon,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 12, pp. 6190–6197, 2006.
- [290] S. Liu and M.-Y. Han, “Silica-coated metal nanoparticles,” *Chemistry–An Asian Journal*, vol. 5, no. 1, pp. 36–45, 2010.