

Ю.В. Крюченко, Д.В. Корбутяк

ГІБРИДНІ НАНОСТРУКТУРИ З КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ A_2B_6 І МЕТАЛЕВИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ (ОГЛЯД)

Проаналізовано сучасний стан створення різноманітних гібридних напівпровідниково-металевих наноструктур і дослідження їх люмінесцентних властивостей. Такі структури демонструють незвичайні оптичні характеристики внаслідок можливості одночасного існування локалізованих поверхневих плазмонів у металевих наночастинках і екситонів у напівпровідникових квантових точках та їх резонансної взаємодії. Описано сучасний стан досліджень характеристик мерехтіння окремих квантових точок і квантових точок в околі металевих наночастинок.

Ключові слова: напівпровідникові квантові точки, металеві наночастинки, гібридні наноструктури, екситони, локальні поверхневі плазмони, квантовий вихід випромінювання, фотолюмінесценція.

1. ВСТУП

Створення гібридних напівпровідниково-металевих наноструктур різного типу і з'ясування механізмів випромінювальних і безвипромінювальних процесів у них, знаходження шляхів підвищення інтенсивності їх фотолюмінесценції (ФЛ) та розробка способів керування спектром випромінювання таких наноструктур шляхом легування напівпровідникових нанокристалів різними домішками є основними напрямками новітньої фізики, т.з. четвертої промислової революції. Незважаючи на наявні вагомі успіхи, основною рисою цього етапу є те, що швидкий емпіричний розвиток відповідних нанотехнологій значно випереджає розуміння суті фізичних процесів, які впливають на властивості наноб'єктів і наноструктур, отриманих за допомогою цих нанотехнологій. Це зумовлено складністю і багатогранністю взаємодій в сучасних гібридних наноструктурах, змагальним характером багатьох процесів, що відбуваються в них, великою кількістю факторів, що впливають на ці процеси і т.п. Серед найбільш поширених методів отримання наноб'єктів, які швидко прогресують в світі останнім часом (наприклад, методи хімічних реакцій в твердому тілі [1], газофазного синтезу наночастинок [2, 3], електронно-променевої та іонно-променевої нанолітографії [4], молекулярно-променевої епітаксії, лазерного розпилення [5], золь-гель синтезу наночастинок [6] тощо), методи колоїдної хімії займають особливе місце, оскільки дозволяють не тільки синтезувати наноб'єкти з різноманітних матеріалів (металів, напівпровідників, діелектриків-оксидів), але й отримувати наноб'єкти самих різних форм, розмірів і композицій [7]. Зазвичай навіть найпростіші колоїдні наночастинки (НЧ) складаються з неорганічного ядра та органічних молекул, які пасивують поверхню НЧ, забезпечують стабілізацію їх розмірів і форми, а також контролюють взаємодію між НЧ, не дозволяючи відбуватись процесам їх злипання. Можливість окремо маніпулювати цими двома компонентами колоїдних НЧ значно полегшує регулювання їх властивостей і навіть може мати наслідком появу нових властивостей, які є виключно результатом синергетичної взаємодії неорганічного ядра НЧ і органічної оболонки. Це робить методи колоїдної хімії більш універсальними, значно дешевшими і в той же час здатними забезпечити більш легке отримання високоякісних наноструктур, ніж інші методи. Завдяки суттєвому збільшенню відношення поверхні до об'єму в НЧ малих розмірів, поверхнева енергія може суттєво модифікувати кристалічну фазу всередині таких НЧ і навіть привести до формування кристалічних фаз, які є метастабільними в об'ємному матеріалі. Крім того, взаємодія поверхневих органічних молекул з неорганічним ядром НЧ може суттєво впливати на випромінювальні і безвипромінювальні процеси в колоїдних НЧ і, як наслідок, на їх

© Ю.В. Крюченко, Д.В. Корбутяк, 2016

люмінесцентні характеристики. Кращу пасивацію і більший квантовий вихід люмінесценції забезпечує формування НЧ типу ядро/оболонка з гетеропереходом на межі поділу, наприклад CdSe/ZnS [8], CdSe/CdS [9], квантовий вихід ФЛ яких на даний час досягає 85–95%. Суттєво змінює люмінесцентні характеристики і легування НЧ, наприклад перехідними і рідкоземельними металами [10-12]. Формування колоїдних НЧ і їх інкорпорація в твердотільні матриці складається з кількох етапів хімічних і температурних обробок, коли кожний попередній етап визначає особливості протікання наступних етапів і відповідно ізотропність чи анізотропність росту наночастинок, кінцеві розміри, форму та їх розкид, наявність і ступінь напружень на поверхні чи гетеромежах, тип кристалічної фази, наявність дефектів та домішок усередині і на поверхні НЧ, характеристичні випромінювальні і безвипромінювальні часи та інші параметри. Розуміння впливу цих етапів на кінцевий результат все ще залишається досить фрагментарним, незважаючи на суттєвий об'єм накопичених знань і успіхи у формуванні різноманітних колоїдних наночастинок. Тому повне використання потенціалу цієї технології ще потребує подальших зусиль як в експериментальному, так і в теоретичному плані. Встановлення оптимальних параметрів та топології наноструктур, що дають змогу максимально підсилити комбінаційне розсіювання світла (КРС), екситон-плазмонну взаємодію, поглинання і випромінювання та інші оптичні явища (в тому числі і нелінійні) за рахунок резонансного збудження локалізованих плазмонів, безумовно, буде одним із головних напрямків досліджень у наступному десятилітті.

Що стосується металевих НЧ, то, як правило, такі колоїдні НЧ зі специфічною морфологією отримують шляхом контрольованого анізотропного вирощування з використанням поверхнево-активних речовин або за рахунок власних особливостей кристалічного росту. Дефекти ґратки в кристалічних зародках також сприяють отриманню модифікованої морфології. Поверхнево-активні речовини зазвичай використовуються для керування поверхневою енергією і розкидом розмірів НЧ внаслідок взаємодії між групами поверхнево-активних речовин і молекулами розчинника. Їх взаємодія з поверхнею металу і сильне зв'язування з певними кристалічними площинами таких НЧ призводять до переважної стабілізації цих площин у процесі росту порівняно з іншими площинами. У випадку, коли головними чинниками є власні особливості кристалітів, форма вирощуваних НЧ також визначається поверхневою енергією. Якщо найнижчою поверхневою енергією характеризуються грані {100}, то термодинамічно стабільною буде кубічна форма нанокристалів, а якщо це будуть грані {111}, то вирощувані нанокристали будуть мати тетраедричну форму. Важливими для визначення форми нанокристалів є також дефекти упаковки. Остаточна морфологія нанокристалів часто залежить від кількості двійникових дефектів (окремого двійникового дефекту, циклічного двійникового дефекту з віссю п'ятого порядку або багатократних плоских двійникових дефектів) [13, 14]. На форму колоїдних металевих НЧ може впливати кожен з перерахованих факторів. Крім того, управління формою НЧ і отримання НЧ специфічної форми часто вимагає синергетичної дії різних чинників. Тому, незважаючи на те, що в інертному газі або вакуумі рівноважною формою графентрованих кубічних (ГЦК) металевих нанокристалів зазвичай є форма зрізаного октаедра, в розчині головним чином утворюються нанокристали, які обмежені гранями з високими індексами та з високою поверхневою енергією. Форма НЧ може бути остаточно застабілізована в результаті зміни поверхневої енергії за рахунок взаємодії між різними поверхнями НЧ, утворення захисного шару на поверхнях НЧ, домішок та розчинників. Таким чином, ріст НЧ у колоїдних розчинах має особливості, які можуть суттєво змінити форму вихідних зародків нанокристалів.

На рис. 1 як приклад продемонстровано, яким чином відбувається еволюція форми металевої НЧ у процесі її формування із зародка завдяки двом головним механізмам.

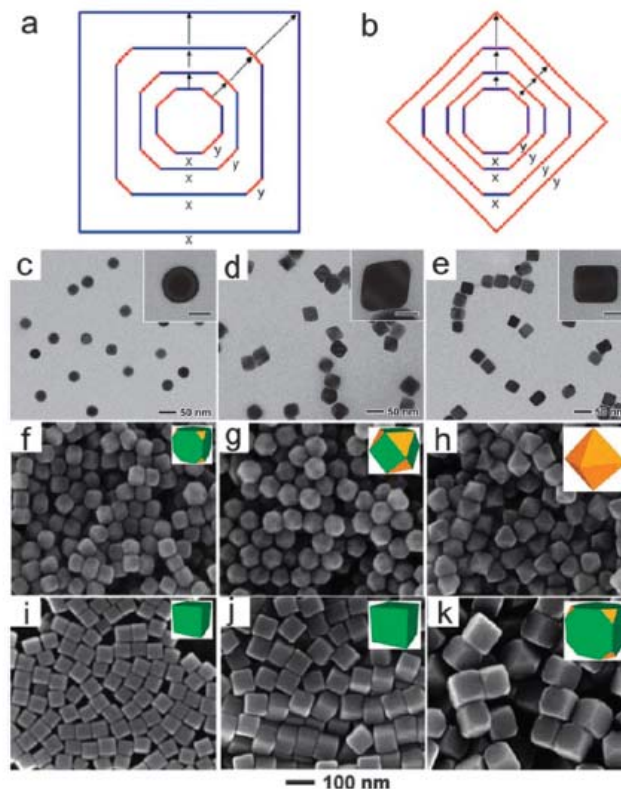


Рис. 1. Еволюція форми металевої НЧ у процесі росту [15, 16]. (a) Швидкість росту поверхні y більша, ніж поверхні x , що призводить до розширення поверхні x і фактичного зникнення поверхні y в кінцевому підсумку і (b) навпаки. Довжина стрілки прямо пропорційна швидкості росту відповідної поверхні y напрямку стрілки. Керований ріст срібних НЧ за участю поверхнево-активних молекул (c–k). Зображення отримані на просвічуючому електронному мікроскопі: (c) сферичні зародки монокристалічного срібла; (d) октаедричні НЧ срібла з молекулами цитрату натрію (Na_3CA) на поверхні; (e) кубічні НЧ срібла з молекулами ПВП полімеру на поверхні. Багатогранні НЧ срібла вирощено з 40-нм кубічних зародків у розчині з молекулами ПВП полімеру концентрацією 0,1 мМ протягом 5 (f), 10 (g) і 20 хв (h), а також концентрацією 1,0 мМ протягом 5 (i), 10 (j) і 20 хв (k).

Один з них базується на термодинамічній рівновазі, коли форма НЧ визначається найнижчою повною поверхневою енергією. Інший механізм пов'язаний з кінетикою росту, коли обмежуючим фактором є дифузія атомів по різних поверхнях. Більшість благородних металів кристалізуються у ГЦК ґратку, в якій поверхнями, що мають найнижчу поверхневу енергію, зазвичай, є грані з низькими індексами $\{111\}$, $\{110\}$ і $\{100\}$. Типовою термодинамічно рівноважною формою монокристалічної НЧ є зрізаний октаедр (багатогранники Вульфа). Ця морфологія утворюється головним чином гранями $\{111\}$ і $\{100\}$, зв'язок між якими виконують грані $\{110\}$. Якщо враховувати кінетичні чинники, то кінцева форма нанокристала буде визначатись характером його росту з первинного зародка. У загальному випадку, в процесі вирощування НЧ атоми спочатку осідають на поверхні і становляться таким чином адсорбованими атомами, а потім переміщуються вздовж поверхні до зайняття позицій з найменшою енергією. В ході цього процесу дифузія атомів більш інтенсивно відбувається на високоенергетичних поверхнях, що приводить до більш швидкого росту цих поверхонь порівняно з низькоенергетичними. Як видно з рис. 1a і 1b, неперервний ріст НЧ призводить до розширення повільно зростаючих граней за рахунок граней, які ростуть швидко, в результаті чого формується багатогранник, який в основному обмежений повільно зростаючими гранями.

Крім зміни поверхневої енергії, поверхнево-активні молекули, які утворюють хімічні або фізичні зв'язки з поверхнями НЧ, можуть заважати атомам металу осаджуватись на поверхню НЧ. Завдяки цьому збільшуються можливості керувати як розміром, так і формою

НЧ. У деяких випадках НЧ дуже малих розмірів можуть бути отримані за допомогою поверхнево-активних молекул, які сильно зв'язуються з поверхнею і таким чином стабілізують її. Наприклад, саме так поверхнево-активні молекули на базі тіолу зв'язуються з атомами золота, і тому розмір золотих НЧ можна легко контролювати за допомогою відносно великих концентрацій цих молекул у розчині. Ті поверхнево-активні молекули, які демонструють селективну адсорбцію на тих чи інших поверхнях, використовуються для анізотропного вирощування НЧ. Ще більше можливостей для анізотропного росту металевих НЧ дає одночасне використання двох або більше типів поверхнево-активних молекул. В ролі прикладу на рис. 2 продемонстровано вплив молярного співвідношення між поверхнево-активними молекулами додекандіолу $\text{HO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ і гексадециламіну $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ на кінцеву морфологію платинових НЧ.

2. ТИПИ ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУР

Останні 20 років ознаменувались вражаючим прогресом в колоїдній нанохімії. Сьогодні методами колоїдної хімії можуть бути синтезовані нанокристали різноманітних напівпровідникових матеріалів, металеві наночастинки та наночастинки оксидів самих різних розмірів, форм і складу [17, 18]. При цьому все більше уваги привертає об'єднання функціональних можливостей таких напівпровідникових нанокристалів (квантових точок (КТ)) і металевих НЧ в одній гібридній наносистемі. Зокрема, об'єднання магнітних і плазмонних властивостей в рамках єдиної системи є дуже перспективним для застосування в медицині для маркування уражених тканин за допомогою магнітної компоненти та їх подальшого локального плазмонного розігріву і знищення. Об'єднання флуоресцентних і магнітних властивостей відкриває нові можливості в отриманні біомедичних зображень і проведенні тонких маніпуляцій. Об'єднання флуоресцентних нанокристалів з плазмонними НЧ в одній наносистемі є цікавим з точки зору виникнення сильної взаємодії між плазмонами в плазмонній НЧ і екситонами (електрон-дірковими парами) у флуоресцентному нанокристалі.

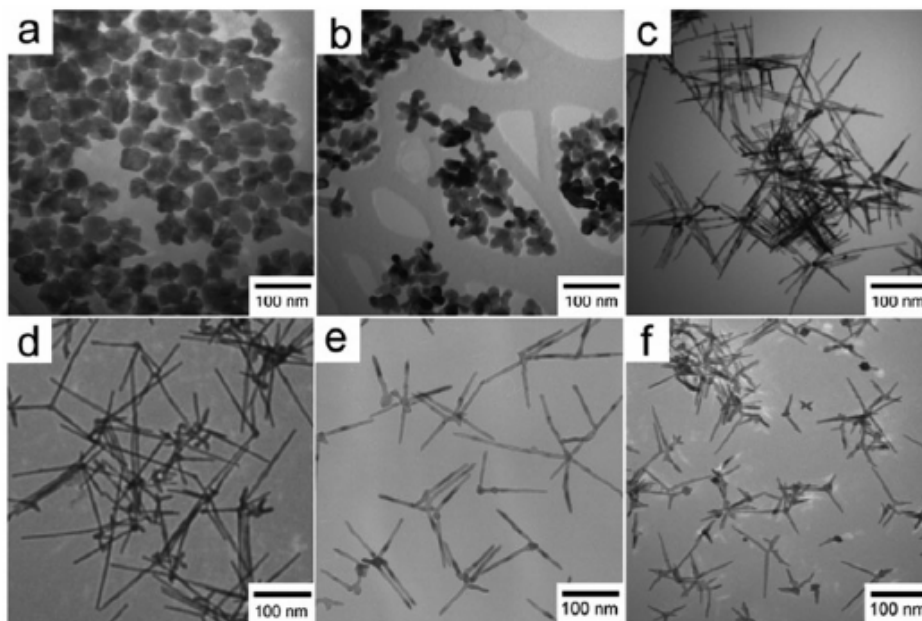


Рис. 2. Зображення отримано на просвічуючому електронному мікроскопі, які демонструють вплив молярного співвідношення між поверхнево-активними молекулами додекандіолу і гексадециламіну на формування багатовідросткових платинових наночастинок: 2,5:1 (a), 1,6:1 (b), 1,1:1 (c), 0,83:1 (d), 0,55:1 (e) і 0,27:1 (f) відповідно [16].

При резонансному збудженні плазмонні металеві НЧ сильно взаємодіють зі світлом. Резонанс з локалізованими поверхневими плазмонами (ЛПП) зумовлює дуже великі перетини поглинання і розсіювання металевих НЧ на довжині хвилі ЛПП. Співвідношення між перетинами екстинкції плазмонних металевих НЧ і аналогічними перетинами інших оптичних об'єктів ілюструє рис. 3.

Як перетини поглинання, так і перетини розсіювання зменшуються з розмірами наноб'єктів, але перетини розсіювання зменшуються швидше, ніж перетини поглинання. Тому для атомів (іонів), органічних барвників і напівпровідникових КТ перетини поглинання на порядки перевищують перетини розсіювання. Що стосується плазмонних металевих НЧ, то для них як перетини поглинання, так і перетини розсіювання є однаково суттєвими. Більш того, на відміну від інших наноб'єктів, плазмонні металеві НЧ мають оптичні перетини більші, ніж їх фізичні поперечні перетини (відповідні області на рис. 3 розташовані вище за штрихові прямі, які відповідають рівності оптичних і фізичних перетинів).

Іншою важливою властивістю плазмонних металевих НЧ є сильна локалізація електричного поля навколо НЧ. При резонансному збудженні ЛПП дифракційне обмеження не діє і електромагнітне поле концентрується на нанометрових відстанях біля НЧ. Це приводить до концентрації електричного поля. Підсилення поля відносно його значення на далеких відстанях має максимальне значення на поверхні НЧ і спадає з відстанню від поверхні НЧ приблизно за експоненціальним законом. Величина підсилення залежить від форми НЧ. Чим гострішою є форма НЧ (кривизна її поверхні), тим більшим є підсилення електричного поля в околі НЧ. Так, підсилення електричного поля на різких краях нанострижнів чи нанопластин є більшим, ніж біля поверхні сферичної НЧ такого ж об'єму. Як показали чисельні розрахунки методом скінченних різниць, фактор максимального підсилення електричного поля біля НЧ може досягати величин від 50 до 10^5 у залежності від розміру і форми НЧ.

Ще однією важливою рисою плазмонних металевих НЧ є те, що довжиною хвилі ЛПП у принципі можна управляти, змінюючи розмір і форму НЧ. Так, наприклад, у випадку золотих нанострижнів ЛПП резонанс для поздовжніх плазмонів (плазмонних коливань уздовж осі нанострижня) можна зміщувати з області видимого в область інфрачервоного світла, змінюючи відношення висоти нанострижня до його товщини (див. рис. 4).

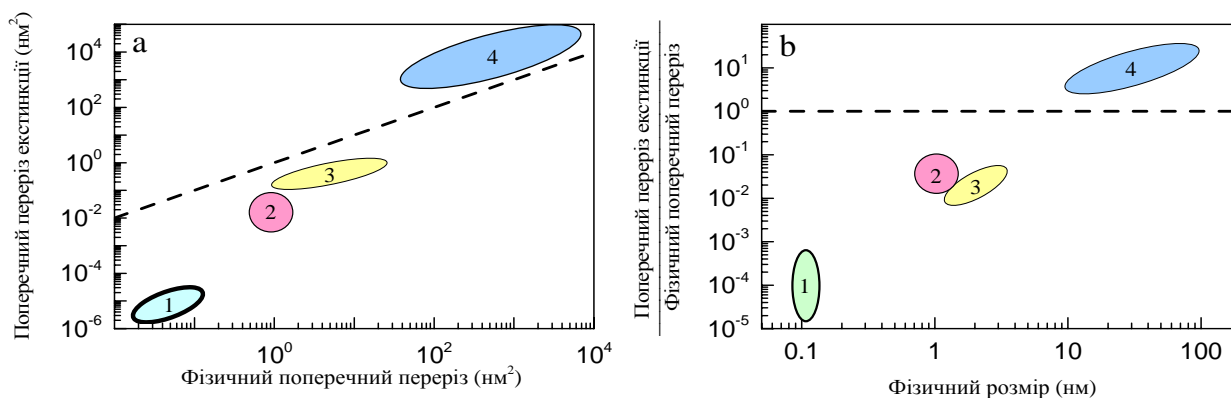


Рис. 3. Перетини екстинкції (a) і відношення перетинів екстинкції до відповідних фізичних поперечних перетинів (b) для різного типу наноб'єктів як функції їх фізичних поперечних перетинів (a) і розмірів (b). 1 – атоми і іони, 2 – органічні флуорофори, 3 – напівпровідникові КТ, 4 – плазмонні металеві НЧ (дані взято з роботи [19]).

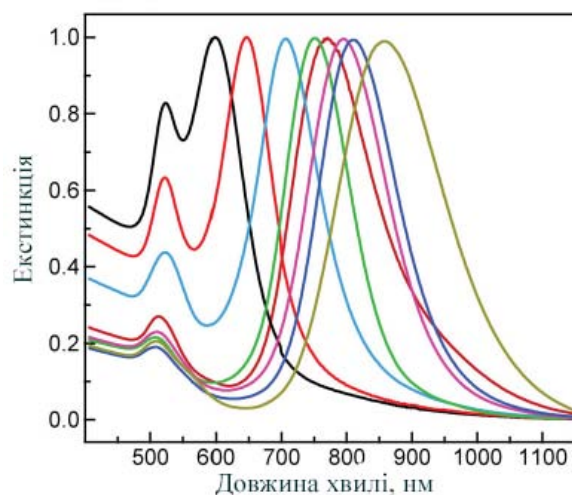


Рис. 4. Екстинкція нанострижнів золота при різних співвідношеннях між висотою і товщиною нанострижнів [20].

Протягом останнього десятиріччя було проведено багато досліджень аналогічної взаємодії у випадку молекулярних барвників, адсорбованих на металевих НЧ, або поверхні, вкритій плазмонними НЧ (див., наприклад, огляд [21]). Найбільш впливовими факторами, що визначають властивості гібридних плазмонних і колоїдних наноб'єктів, є відстань між плазмонною та люмінесцентною частинами цих наноб'єктів і речовина, що заповнює простір між ними. Оскільки плазмонна частина у таких гібридних наносистемах в основному є металевою, то безпосередній контакт або розташування люмінесцентної компоненти на малих відстанях від металевої частини зазвичай веде до сильного гасіння люмінесценції. Цей тип гасіння люмінесценції спостерігається, наприклад, коли напівпровідникові КТ або квантові стрижні знаходяться у тісному контакті з металевою складовою наносистеми (зокрема, у випадку квантових точок ZnS у контакті зі срібними НЧ, стрижнів CdSe із золотими вістрями і т.п. [22–24]) або коли молекулярні флюорофори знаходяться в прямому контакті з металевими НЧ [25]. Гасіння люмінесценції КТ CdSe при контакті з золотими НЧ в ролі інструменту зондування ДНК вивчалось також у [26].

Для спостереження іншого типу взаємодії між випромінюючою і плазмонною частинами гібридної наносистеми, ніж гасіння ФЛ, необхідний проміжний ізолюючий шар (або будь-який з'єднуючий елемент скінченної довжини замість ізолюючого шару), що відокремлює напівпровідникові КТ від металевих плазмонних НЧ. На відміну від напівпровідникових КТ і металевих НЧ, які є неорганічними за своєю природою (крім поверхневих лігандів, які забезпечують розчинність і стабілізацію цих наноб'єктів, а також їх функціонування), в ролі спейсера, що ізолює напівпровідникові КТ від металевих НЧ, може виступати як неорганічний, так і органічний (у більшості випадків полімерний) матеріал. У [27] відстань між поверхнею золотої плівки і КТ типу ядро/оболонка CdSe/ZnS регулювалась за допомогою вістря атомно-силового мікроскопа. Цей метод дозволяє досить точно маніпулювати КТ і контролювати відстань між КТ і плівкою золота. Найбільше підсилення ФЛ з піком при 620 нм було досягнуто при відстані 15 нм між КТ і плівкою золота. Залежна від відстані взаємодія між одиночною КТ CdSe/ZnS та одиночною золотою НЧ вивчалась також за допомогою наноманіпуляції методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) [28]. У цій роботі було показано, що при зближенні КТ CdSe/ZnS і золотої НЧ до мінімальних відстаней кардинально зменшується повний характеристичний час ФЛ (у деяких випадках з 30 до 1 нс) завдяки збільшенню нерадіаційних втрат енергії в гібридній наносистемі, а також зникає т.з. мерехтіння КТ. Обидва ці ефекти є дуже важливими для світловипромінюючих застосувань гібридних наносистем, оскільки дозволяють збільшити швидкість модуляції і покращити ефективність світловипромінюючих приладів.

Досить простим методом досягнення достатньої ізоляції ансамблю напівпровідникових КТ від металевих плазмонних НЧ є метод занурення КТ у полімер (ПММА) і подальшого його рівномірного нанесення за допомогою центрифуги (spin coating) на підкладку з регулярно розташованими металевими НЧ. Так, в області підкладки SiO_2 із золотими НЧ у вигляді трикутних нанопризм висотою ~ 40 нм і шириною ~ 200 нм, сформованими методом електронно-променевої літографії, фотолюмінесценція КТ CdSe/ZnS у нанесеній полімерній плівці збільшувалась у 30 разів (з піком при довжині хвилі $\lambda_{\text{max}} = 580$ нм) порівняно з областю підкладки, де золоті НЧ були відсутні [29]. Подібне ж дослідження показало значне (приблизно 50-кратне) підсилення інтегральної ФЛ занурених у полімерну плівку ПММА КТ CdSe/ZnS у випадку їх знаходження на близькій відстані від періодично розташованих острівців срібла розміром 100 нм [30].

Цікавим є метод формування гібридної наносистеми у вигляді рознесених на певну відстань КТ і металеві оболонки навколо неї. Так, в роботі [31] КТ покривалася амфіфільним полімером для забезпечення розчинності КТ у воді та додатковими поліелектролітними бішарами в ролі спейсера. Крім того, поверх цих шарів осаджувались полі-L-гістидин у ролі підкладки для металеві оболонки і власне сама металева (золота) оболонка. Таким чином, формувалась металева капсула з КТ усередині неї з регульованою відстанню між ядром (КТ) і металеві оболонкою. Поліелектролітні мультишари використовувались і як проміжок між плівкою золотих НЧ і плівкою КТ CdSe/ZnS [32], що забезпечувало максимальне підсилення ФЛ приблизно у 5 разів при товщинах проміжного шару 10–20 нм.

Існують також різноманітні методи формування наносистем типу металеве ядро/напівпровідникова оболонка. На рис. 5 зображено деякі з таких наносистем, отримані останніми роками.

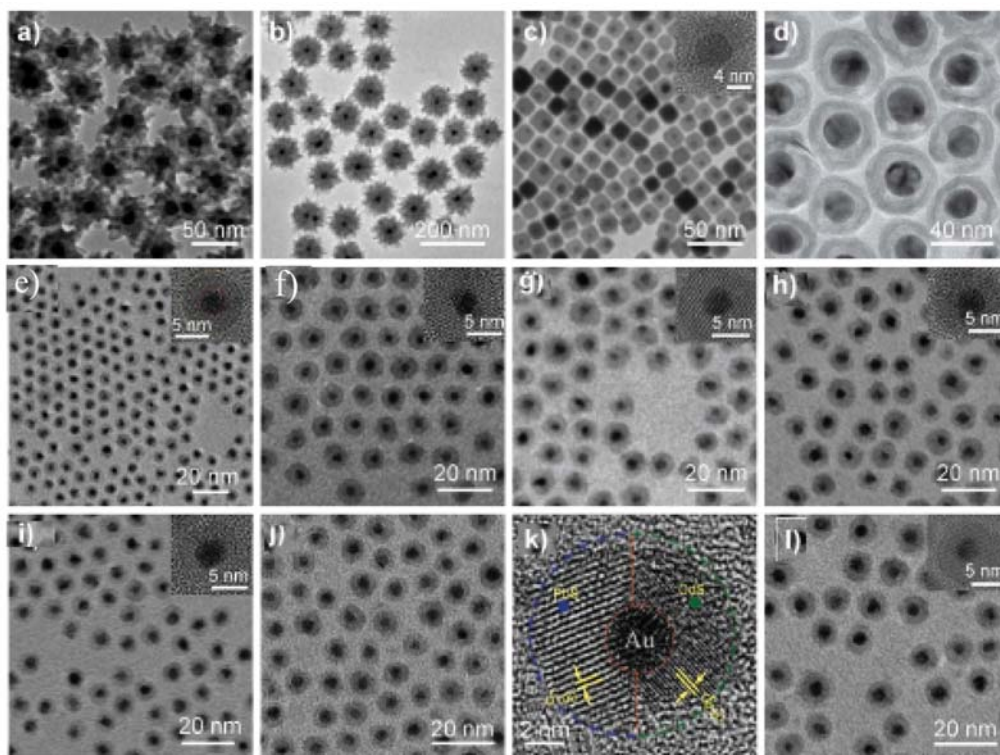


Рис. 5. Отримані різними шляхами наноструктури типу золоте ядро/халькогенідна оболонка. Зображення, отримані методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ): a) Au/CdS [33]; b) Au/ZnS [34]; c) Au/PbS, на вставці – зображення, отримане методом високороздільної ПЕМ [35]; d) Au/Co_xS [36]; e) Au/CdS [37]; f) Au/CdSe [37]; g) Au/CdTe [37]; h) Au/PbS [37]; i) Au/ZnS; j) Au/(CdS+PbS); k) зображення Au/(CdS+PbS) у збільшеному вигляді, отримане методом високороздільної ПЕМ [37]; l) Au/CdS_{1-x}Se_x [37]. Вставки на рис. e-j) та l) – зображення, отримані методом високороздільної ПЕМ.

Розроблено методи з'єднання окремих КТ і металевих НЧ за допомогою молекул з пептидними зв'язками [38], що забезпечує формування регульованого проміжку між ними.

Щодо повністю неорганічних гібридних наносистем, то досить часто як спейсер, що розділяє напівпровідникові КТ і металеві НЧ, використовується діоксид кремнію SiO_2 . Так, наприклад, у [39] досліджувались наносистеми, що складались з ансамблю КТ, нанесених на вкриту шаром SiO_2 золоту НЧ, у [40] аналогічне дослідження було проведене для одиночної КТ на поверхні вкритої шаром SiO_2 золотої НЧ. Вивчення наносистем, що складаються з одиночних КТ і НЧ, звичайно полегшує задачу інтерпретації отриманих результатів, оскільки в цьому випадку не треба брати до уваги додаткові ефекти, що проявляються у випадку ансамблю КТ чи/та НЧ.

3. ПІДСИЛЕННЯ ЕКСИТОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ В ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУРАХ

У гібридній наноструктурі збудження ФЛ може носити резонансний і нерезонансний характер у залежності від частоти збуджуючого зовнішнього світла. В умовах нерезонансного збудження поглинання квантів зовнішнього опромінювання частотою ω_{abs} відбувається тільки в напівпровідникових КТ. В умовах резонансного збудження поверхневих плазмонних коливань у НЧ зовнішнім збуджуючим (лазерним) опромінюванням (або в умовах близьких до резонансу) розсіяне електромагнітне поле плазмонів концентрується навколо НЧ на субхвильових відстанях, у тому числі і в області знаходження напівпровідникової КТ у разі гібридної наноструктури. І чим ближче знаходиться КТ до металевої НЧ, тим більш концентрованим є розсіяне збуджуюче поле в околі КТ, відповідно збільшується поглинання його енергії в КТ і, як наслідок, інтенсивність люмінесценції КТ. Фактор збільшення поглинання $P(\omega_{abs})$, який визначається відношенням спектральної густини фотонних станів у відповідному околі НЧ до спектральної густини фотонних станів у далекій від НЧ області [41,42], або, що теж саме, відношенням квадрата модуля розсіяного електромагнітного поля (ЕМП) в області КТ до квадрата модуля падаючого ЕМП виражено таким чином [43]:

$$P(\omega_{abs}) = \frac{\langle |\bar{\mathbf{E}}_{\text{actual}}(\omega_{abs})|^2 \rangle_{\Omega,t}}{\langle |\mathbf{E}_{\text{nometal}}(\omega_{abs})|^2 \rangle_t}. \quad (1)$$

Цей фактор визначається реальним електричним полем $\bar{\mathbf{E}}_{\text{actual}}(\omega_{abs})$ усередині КТ з урахуванням внеску концентрованого поля поверхневих локальних плазмонів металевої НЧ; $\bar{\mathbf{E}}_{\text{actual}}(\omega_{abs})$ є усередненим по об'єму КТ електричним полем, $\bar{\mathbf{E}}_{\text{actual}}(\omega_{abs}) = V_{QD}^{-1} \int_{QD} \bar{\mathbf{E}}_{\text{actual}}(\omega_{abs}) dV$, де V_{QD} – об'єм КТ, $\mathbf{E}_{\text{nometal}}(\omega_{abs})$ – поле лазерного збудження всередині КТ у відсутності металевої НЧ. Інше усереднення $\langle \dots \rangle_{\Omega,t}$ є усередненням по кутових змінних і по часу.

Теоретичні моделі, що використовуються на даний час для опису гібридних наноструктур, є недосконалими. Це стосується навіть такого класичного випадку, як напівпровідникова КТ в околі металевої НЧ, коли за аналогією з флуоресцентними молекулами КТ вважається точковим диполем (несферична наносистема у такому підході перетворюється на сферично-симетричну), і всі добре відомі результати, отримані для випадку випромінюючого точкового диполя, автоматично переносяться на випадок КТ. Це зумовлено, найбільш імовірно, тим фактом, що скалярний потенціал електричного поля зовні КТ, спричинений збудженим екситонним станом у КТ (потенціал, що є сумою відповідних потенціалів усіх елементарних комірок, з яких складається КТ, з ваговими коефіцієнтами у

вигляді обвідної хвильової функції екситонного стану), дійсно має типовий вигляд потенціалу точкового диполя $\varphi_i(\mathbf{r}) = ed_{exc} \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\alpha}_i / (\varepsilon_{eff} r^3)$ (див., наприклад, [43]), де e – елементарний заряд, d_{exc} – довжина екситонного диполя, яка набуває значень від кількох десятих до кількох ангстрем у залежності від напівпровідника, $\boldsymbol{\alpha}_i$ – орти вздовж трьох кристалічних напрямків ($i = 1, 2, 3$). Таке представлення КТ як точкового диполя цілком виправдане при розгляді прямої резонансної передачі енергії екситонного збудження в КТ локальним поверхневим плазмонам у металевій НЧ внаслідок обміну віртуальними фотонами (Förster-type resonant energy transfer (FRET)). Але в процесі екситон-плазмонної взаємодії і випромінювання наносистеми КТ+НЧ головним чином беруть участь реальні фотони (поперечне ЕМП, що випромінює екситонний стан у КТ), і тому представлення КТ у вигляді випромінюючого точкового диполя, як буде показано нижче, є хибним, оскільки відповідне ЕМП випромінювання КТ має тільки дипольні і октупольні компоненти електричного типу і квадрупольні компоненти магнітного типу (на відміну від нескінченного ряду мультиполів усіх порядків у випадку випромінювання точкового диполя).

У роботі [44] розвинуто більш строгий метод для розрахунку ЕМП, що випромінює наносистема КТ+НЧ. У цій роботі ми отримали вирази для всіх ЕМП в системі «випромінюючий точковий диполь у напівпровідниковій КТ + металева НЧ». Було показано також, що для розрахунку ЕМ полів у випадку екситонного випромінювання КТ в цілому необхідно проінтегрувати внески в ЕМ поля від усіх точкових диполів усередині КТ (тобто внески від усіх елементарних комірок кристала, з яких сформована КТ). Цей метод розрахунку ЕМП фактично є аналогічним методу розрахунку скалярного потенціалу КТ, тобто відповідні внески визначаються обвідною екситонною хвильовою функцією в КТ. Він дозволяє врахувати структуру валентної зони кристала КТ та обчислити всі ЕМ поля і квантовий вихід випромінювання в гібридній наносистемі КТ+НЧ. Таким чином, для подальшого розгляду необхідно конкретизувати модель КТ і записати обвідні екситонні хвильові функції розмірного квантування. При такій конкретизації задачі на додаток до двох сферичних систем координат, зсунутих одна відносно одної на відстань D між центрами КТ і НЧ, необхідно ввести третю розгорнуту систему координат $\{X_{cr}, Y_{cr}, Z_{cr}\}$, осі якої визначаються орієнтацією кристалічної ґратки всередині КТ (див. рис. 6). Відмітимо, що у роботі [44] було встановлено зв'язок між мультипольними складовими ЕМ полів, записаних в цих двох системах координат, що дає змогу використати окремо сферичну симетрію КТ і НЧ, незважаючи на несферичність повної системи КТ+НЧ. Вихідні екситонні хвильові функції розмірного квантування в КТ стандартно виражаються саме в цій кристалічній системі координат (коректні вирази для екситонних хвильових функцій у випадку напівпровідника кубічної модифікації і чотирикратно виродженої валентної зони Γ_8 наведено в роботі [45]). Але кінцеві екситонні хвильові функції, які необхідно використовувати при розрахунку внеску всього об'єму КТ ЕМ поля, а також дипольні моменти осцилюючих точкових диполів мають бути записані в системі координат $\{\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}\}$ з віссю \tilde{Z} , напрямленою вздовж лінії, що з'єднує центри НЧ і КТ, а не у власній (кристалічній) системі координат з осями $\{X_{cr}, Y_{cr}, Z_{cr}\}$ (рис. 6). Усі відповідні перетворення описано в роботі [45]. Вони дозволяють розрахувати ЕМ поля, що випромінює КТ, у вигляді їх мультипольних розкладів з мультипольними коефіцієнтами, які є функціями кутів Ейлера $\{\Psi_e, \theta_e, \varphi_e\}$ (кути Ейлера характеризують орієнтацію кристалічної ґратки в КТ).

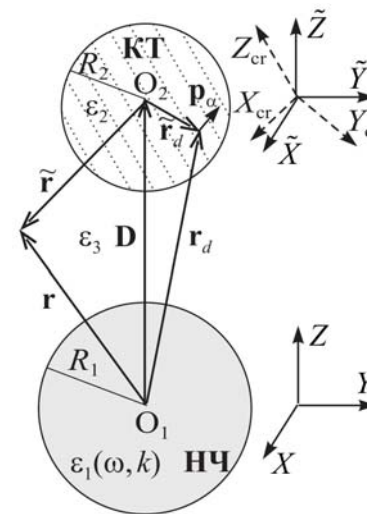


Рис. 6. Схематичний вигляд наносистеми КТ+НЧ.

3.1. Електромагнітне поле екситонного випромінювання, що генерується на внутрішній поверхні КТ

При розрахунку ЕМ поля випромінювання п'ятикратно виродженого стану темних екситонів у КТ, що характеризується квантовим числом повного моменту імпульсу екситону $F = 2$ [45, 46], необхідно користуватись такою «ефективною» хвильовою функцією:

$$\Psi_{ex,2}(\mathbf{r}_e^{cr}, \mathbf{r}_h^{cr}) = \left[a_L \Psi_{ex}^{el-el}(2, 0; \mathbf{r}_e^{cr}, \mathbf{r}_h^{cr}) + b_L \Psi_{ex}^{el-el}(2, 1; \mathbf{r}_e^{cr}, \mathbf{r}_h^{cr}) + c_L \Psi_{ex}^{el-el}(2, -1; \mathbf{r}_e^{cr}, \mathbf{r}_h^{cr}) + d_L \Psi_{ex}^{el-el}(2, 2; \mathbf{r}_e^{cr}, \mathbf{r}_h^{cr}) + f_L \Psi_{ex}^{el-el}(2, -2; \mathbf{r}_e^{cr}, \mathbf{r}_h^{cr}) \right] / \sqrt{5}, \quad (2)$$

де $\Psi_{ex}^{el-el}(F, F_z; \mathbf{r}_e^{cr}, \mathbf{r}_h^{cr})$ є хвильовою функцією в електрон-електронному представленні [45, 46] екситонного стану, що характеризується квантовими величинами повного моменту імпульсу екситону F і його проекції F_z на вісь Z_{cr} ; a_L, b_L, c_L, d_L і f_L є довільними фазовими множниками. Такий вигляд ефективної хвильової функції зумовлено однаковою імовірністю утворення екситону в кожному з п'яти вироджених станів при зовнішньому збудженні; наявність довільних фазових множників зумовлено некогерентним характером заселення цих екситонних станів.

Відповідно при розрахунку ЕМ поля випромінювання трикратно виродженого стану яскравих екситонів у КТ, що характеризується квантовим числом повного моменту імпульсу екситону $F = 1$, «ефективна» екситонна хвильова функція набуває вигляду:

$$\Psi_{ex,1}(\tilde{\mathbf{r}}_e, \tilde{\mathbf{r}}_h) = \left[a_U \Psi_{ex}^{el-el}(1, 0; \tilde{\mathbf{r}}_e, \tilde{\mathbf{r}}_h) + b_U \Psi_{ex}^{el-el}(1, 1; \tilde{\mathbf{r}}_e, \tilde{\mathbf{r}}_h) + c_U \Psi_{ex}^{el-el}(1, -1; \tilde{\mathbf{r}}_e, \tilde{\mathbf{r}}_h) \right] / \sqrt{3}, \quad (3)$$

де a_U, b_U і c_U так само є довільними фазовими множниками.

У випадку екситонної емісії з екситонних станів з квантовим числом повного моменту імпульсу екситону F ЕМП, що генерується на внутрішній поверхні КТ, згідно з [47] повинно мати такий загальний вигляд:

$$\mathbf{E}_{QD,2}^i(\tilde{\mathbf{r}}; F) = \sum_{l,m} \left\{ i / (k_0 \varepsilon_2) \tilde{a}_{2,E}^{i,F}(l, m) \left[\text{rot} \left(h_l(k_2 \tilde{r}) \mathbf{X}_{lm}(\tilde{Q}) \right) \right] + \tilde{a}_{2,M}^{i,F}(l, m) h_l(k_2 \tilde{r}) \mathbf{X}_{lm}(\tilde{Q}) \right\}, \quad (4)$$

$$\mathbf{B}_{QD,2}^i(\tilde{\mathbf{r}}; F) = \sum_{l,m} \left\{ \tilde{a}_{2,E}^{i,F}(l, m) h_l(k_2 \tilde{r}) \mathbf{X}_{lm}(\tilde{Q}) - \frac{i}{k_0} \tilde{a}_{2,M}^{i,F}(l, m) \left[\text{rot} \left(h_l(k_2 \tilde{r}) \mathbf{X}_{lm}(\tilde{Q}) \right) \right] \right\}, \quad (5)$$

де $\tilde{r} = R_2$ є радіусом КТ, нижній індекс 2 в $\mathbf{E}_{QD,2}^i$ і $\mathbf{B}_{QD,2}^i$ вказує на те, що це є внутрішні поля КТ (див. рис. 6), верхній індекс i вказує на те, що ці поля «падають» зсередини на внутрішню границю КТ (incident fields) $k_0 = \omega / c$, ω – частота випромінювання, $k_2 = k_0 \sqrt{\varepsilon_2}$, $\tilde{a}_{2,E}^{i,F}(l, m)$ і $\tilde{a}_{2,M}^{i,F}(l, m)$ є коефіцієнтами мультипольного розкладу полів електричного і магнітного типів, що випромінюються екситонним станом з повним моментом імпульсу F , ε_2 – фонові діелектрична стала напівпровідника в області частот, в якій відбувається випромінювання (у випадку CdTe $\varepsilon_2 \approx 13$ в області $\hbar\omega$ 1,5–3,0 eV [48]), $\mathbf{X}_{lm}(\tilde{Q})$ – векторні сферичні гармоніки [47], $h_l(k_2 \tilde{r})$ – сферична функція Ханкеля першого роду. Це поле формується внесками усіх вузлових точкових диполів, що осцилюють усередині КТ, з відповідними ваговими коефіцієнтами у вигляді обвідної екситонної функції розмірного квантування [44, 45]. Явні вирази для електричних полів (4), які було отримано, використовуючи підхід, розвинутий у роботі [45], наведено в Додатку А для полів, що випромінюють темні екситонні стани КТ, і в

Додатку Б для полів, що випромінюють яскраві екситонні стани КТ. Потужності випромінювання як темних, так і яскравих екситонів окремої КТ розраховані на основі ЕМ полів (4) і (5), не залежать від кутів Ейлера $\{\Psi_e, \theta_e, \varphi_e\}$ [45], що свідчить про коректність виразів, наведених у Додатках А і Б. Усі інші ЕМ поля, у тому числі і ті, що проходять в оточуючу матрицю $\mathbf{E}_{\text{QD},3}^t(\vec{\mathbf{r}}; F)$ і $\mathbf{B}_{\text{QD},3}^t(\vec{\mathbf{r}}; F)$ та генеруються в металевій НЧ, знаходяться за допомогою формул роботи [46].

3.2. Порівняння ефективностей випромінювання точкового диполя і КТ, що знаходяться в околі металеві НЧ

Використовуючи наведені в Додатках А і Б вирази для ЕМ полів, що випромінює КТ, можна розрахувати відносні ефективності випромінювання $\eta_{\text{rel}}^{\text{QD+NP}} = \eta_{\text{QD+NP}} / \eta_{\text{QD}}$ наносистеми КТ+НЧ як функції відстані між поверхнями КТ і НЧ [45], де $\eta_{\text{QD+NP}}$ – ефективність екситонного випромінювання гібридної наносистеми КТ+НЧ, η_{QD} – ефективність випромінювання окремої КТ.

Коректне порівняння ефективностей випромінювання точкового диполя і КТ в околі металеві НЧ слід проводити для еквівалентного точкового диполя (еквівалентність означає, що параметри диполя збігаються з аналогічними параметрами КТ, тобто диполь знаходиться на тій же відстані s від поверхні металеві НЧ, що і центр КТ, частота випромінювання диполя збігається з частотою екситонного випромінювання відповідної КТ, темп безвипромінювальних втрат $\gamma_{\text{nr}}^{\text{dip}}$ і ефективність η_{dip} випромінювання окремим диполем збігаються з аналогічними величинами $\gamma_{\text{nr}}^{\text{QD}}$ і η_{QD} екситонного випромінювання окремої КТ). Аналогічно [49], потужності випромінювання $P_{\text{dip+NP}}^\perp$ і $P_{\text{dip+NP}}^\parallel$ точкового диполя \mathbf{p} , розташованого на відстані D від центра металеві НЧ і орієнтованого перпендикулярно і паралельно поверхні НЧ відповідно, виражаються таким чином:

$$P_{\text{dip+NP}}^\perp = W_R \frac{3}{2} \frac{1}{(k_3 D)^2} \sum_{l=1}^{\infty} l(l+1)(2l+1) \left| j_l(k_3 D) + V_{E,33}^{\text{NP}}(l) h_l(k_3 D) \right|^2, \quad (6)$$

$$P_{\text{dip+NP}}^\parallel = W_R \frac{3}{4} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left\{ \left| j_l(k_3 D) + V_{M,33}^{\text{NP}}(l) h_l(k_3 D) \right|^2 + \frac{1}{(k_3 D)^2} \left| [y j_l(y)]'_{y=k_3 D} + V_{E,33}^{\text{NP}}(l) [y h_l(y)]'_{y=k_3 D} \right|^2 \right\}, \quad (7)$$

де $W_R = \omega |p|^2 k_0^3 \sqrt{\varepsilon_3} / 3$ – класична потужність випромінювання осцилюючого точкового диполя в середовищі з діелектричною сталою ε_3 ; $k_3 = k_0 \sqrt{\varepsilon_3}$; $j_l(y)$ є сферичною функцією Бесселя, штрих означає похідну функції по аргументу; $V_{M,33}^{\text{NP}}(l)$ і $V_{E,33}^{\text{NP}}(l)$ – амплітуди відбиття ЕМ поля від металеві НЧ (див. [44]). Потужність випромінювання, усереднена по орієнтації точкового диполя, може бути записана як $\langle P_{\text{dip+NP}} \rangle = (P_{\text{dip+NP}}^\perp + 2P_{\text{dip+NP}}^\parallel) / 3$.

Відповідні потужності дисипації енергії ЕМ поля в металеві НЧ набувають вигляду:

$$Q_{\text{dip+NP}}^\perp = W_R \frac{3}{2} \frac{(k_0 R_1)^3}{(k_3 D)^2} \varepsilon_3^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} l(l+1)(2l+1) \left| h_l(k_3 D) \right|^2 t_l^E, \quad (8)$$

$$Q_{\text{dip+NP}}^\parallel = W_R \frac{3}{4} (k_0 R_1)^3 \varepsilon_3^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left\{ \frac{1}{(k_3 D)^2} \left| [y h_l(y)]'_{y=k_3 D} \right|^2 t_l^{E\perp} + \frac{1}{\varepsilon_3} \left| h_l(k_3 D) \right|^2 t_l^M \right\}, \quad (9)$$

де вирази для величин t_i^E , $t_i^{E,L}$ і t_i^M наведено в [45]. Усереднена потужність дисипації енергії ЕМ поля в металевій НЧ може бути аналогічно записана як $\langle Q_{\text{dip+NP}} \rangle = (Q_{\text{dip+NP}}^\perp + 2Q_{\text{dip+NP}}^\parallel) / 3$.

Очевидно, що потужність випромінювання W_R пропорційна темпу радіаційних втрат γ_r^{dip} окремого осцилюючого точкового диполя, тобто $W_R / \hbar\omega = A_r^{\text{dip}} \gamma_r^{\text{dip}}$. З цього співвідношення можна визначити константу пропорційності A_r^{dip} . У результаті можна визначити ефективність $\eta_{\text{dip+NP}}$ і відносну ефективність $\eta_{\text{rel}}^{\text{QD+NP}}$ випромінювання точкового диполя в околі металеві НЧ аналогічно знаходженню ефективностей $\eta_{\text{QD+NP}}$ і $\eta_{\text{rel}}^{\text{QD+NP}}$ екситонного випромінювання в наносистемі КТ+НЧ [45]. Рис. 7 ілюструє розраховані залежності відносних ефективностей (квантового виходу) екситонного випромінювання системою «КТ CdTe + металева НЧ» і випромінювання світла системою «еквівалентний точковий диполь + металева НЧ» від відстані s між центром КТ (точковим диполем) і поверхнею металеві НЧ при $T = 300$ К, $\gamma_{\text{nr}}^{\text{dip}} = \gamma_{\text{nr}}^{\text{QD}} = 3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $\eta_{\text{dip}} = \eta_{\text{QD}} = 10\%$.

Немонотонний характер залежностей, зображених на рис. 7, пояснюється змаганням між радіаційними і нерадіаційними втратами при збільшенні відстані s (у випадку системи «КТ CdTe + металева НЧ» залежності відповідних швидкостей втрат від відстані між поверхнями КТ і НЧ наведено в [45]). Як видно з рис. 7, квантовий вихід екситонного випромінювання в гібридній наносистемі падає до нуля при малих відстанях s , якщо КТ помилково вважати точковим диполем (криві $1'$ і $2'$). Фізика такої поведінки зумовлена тим, що чим менша відстань s між точковим диполем і поверхнею металеві НЧ, тим більшою є кількість локалізованих мультиполів, які реально беруть участь у додатковій дисипації енергії металеві НЧ завдяки збудженню відповідних локалізованих поверхневих плазмонів (на відміну від випадку реальної КТ, коли навіть при найменших відстанях s додаткова дисипація енергії обмежена внеском малої кількості мультиполів). Унаслідок цього, у випадку наносистеми КТ+НЧ ефективність випромінювання наносистеми КТ+НЧ є вищою, ніж системи «еквівалентний точковий диполь + НЧ», особливо при малих відстанях s між центром КТ (точковим диполем) і поверхнею металеві НЧ.

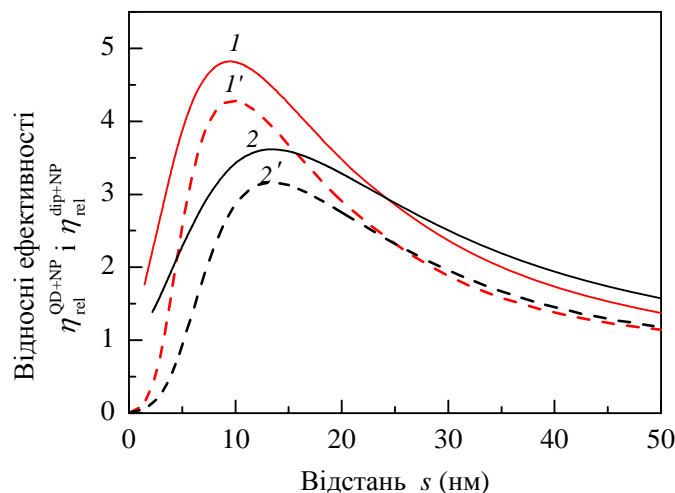


Рис. 7. Відносні ефективності випромінювання наносистемою «КТ CdTe + металева НЧ» (1, 2) і еквівалентним точковим диполем, що знаходиться в околі металеві НЧ (1', 2'), як функції відстані s між поверхнею металеві НЧ і центром КТ (точковим диполем): срібна НЧ діаметром 60 нм і КТ CdTe діаметром 2,5 нм (1, 1'), золота НЧ діаметром 90 нм і КТ CdTe діаметром 4 нм (2, 2').

3.3. Екситонна фотолюмінесценція гібридної наноструктури КТ+НЧ

Рівняння генераційно-рекомбінаційного балансу для окремої КТ набуває вигляду:

$$\frac{d\bar{n}_x(D_{QD})}{dt} + \frac{\bar{n}_x(D_{QD})}{\tau_x(D_{QD})} = cD_{QD}^3 \int \alpha(D_{QD}, \omega) I_{ex}(\omega) d\omega, \quad (10)$$

де $D_{QD} = 2R_2$ – діаметр КТ, c – формфактор ($c \sim 1$ для кубічної КТ, $c \sim \pi/6$ для сферичної КТ), $\bar{n}_x(D_{QD})$ – середня заселеність екситонних станів у КТ ($0 < \bar{n}_x \leq 1$), $I_{ex}(\omega)$ – спектральна густина збуджуючого освітлення (кількість квантів, що падають на одиницю площі за одиницю часу в одиничному інтервалі частот; $I_{ex}(\omega) = I_0 \delta(\omega - \omega_{ex})$ у випадку одномодового збудження), $\alpha(D_{QD}, \omega)$ – коефіцієнт поглинання, $\tau_x(D_{QD})$ – повний час життя екситонів, $\tau_x = 1/(\gamma_r^{QD} + \gamma_{nr}^{QD})$ у випадку окремої КТ і $\tau_x = 1/(\gamma_r^{QD+NP} + \gamma_{nr,TOT}^{QD+NP})$ у наносистемі КТ+НЧ ($\gamma_{nr,TOT}^{QD+NP}$ – темп нерадіаційних втрат у наносистемі КТ+НЧ, який включає і FRET компоненту, пов'язану з резонансною передачею енергії). У стаціонарному випадку маємо

$$\bar{n}_x(D_{QD}) = cD_{QD}^3 \tau_x(D_{QD}) \int \alpha(D_{QD}, \omega) I_{ex}(\omega) d\omega. \quad (11)$$

Відповідно інтегральна інтенсивність смуги екситонної ФЛ (кількість квантів, що випромінюється за одиницю часу), яка відповідає енергії екситонного переходу $E_x(D_{QD})$ [45], дорівнює

$$\mathfrak{S}_{PL}(E_x) = cD_{QD}^3 \frac{\tau_x(D_{QD})}{\tau_{rx}(D_{QD})} \int \alpha(D_{QD}, \omega) I_{ex}(\omega) d\omega, \quad (12)$$

де $\tau_{rx}(D)$ – характеристичний час випромінювального екситонного переходу ($\tau_{rx} = 1/\gamma_r^{QD}$ у наноструктурі з КТ, $\tau_{rx} = 1/\gamma_r^{QD+NP}$ у гібридній наноструктурі з напівпровідниковими КТ і металевими НЧ).

Будемо вважати, що наноструктура з КТ характеризується розподілом розмірів КТ навколо середнього розміру \bar{D}_{QD}^{QD} . Тоді, з урахуванням фононних реплік (наприклад, у випадку КТ CdTe), чий внесок у спектр ФЛ добре описується розподілом Пуассона, і додаткового розширення, пов'язаного з квантово-мезоскопічними флуктуаціями (зростаючим впливом неконтрольованих домішок, власних дефектів, різноманітних порушень на поверхні КТ і т.п. на енергію екситонних переходів зі зменшенням розміру КТ), спектральна густина екситонної ФЛ з одиниці площі наноструктури може бути записана таким чином:

$$I_{PL}(E) = N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD}) \int \sum_{n=0}^4 \frac{[S(D_{QD})]^n}{n!} e^{-S(D_{QD})} \mathfrak{S}_{PL}(E_x(D_{QD})) f_G(D_{QD}, \bar{D}_{QD}^{QD}, \sigma_{QD}^{QD}) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi} \gamma(D_{QD})} \exp\left(-\frac{[E - E_x(D_{QD}) + n\hbar\omega_{LO}]^2}{2[\gamma(D_{QD})]^2}\right) dD_{QD}, \quad (13)$$

де $f_G(D_{QD}, \bar{D}_{QD}, \sigma_{QD}) = \exp[-(D_{QD} - \bar{D}_{QD})^2 / 2\sigma_{QD}^2] / (\sqrt{2\pi} \sigma_{QD})$ – гауссова функція розподілу КТ за їх розмірами, σ_{QD} – середньоквадратичне відхилення діаметрів КТ від середнього діаметра \bar{D}_{QD} , $N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD})$ – планарна густина КТ з середнім розміром КТ \bar{D}_{QD}^{QD} у наноструктурі з

одними лише КТ, $\gamma = \gamma_0 (D_{\text{QD}}^0 / D_{\text{QD}})^k$ – параметр квантово-мезоскопічного розширення ($\gamma_0 \approx 170$ меВ, $D_{\text{QD}}^0 = 3$ нм, $k \approx 2$), $\hbar\omega_{\text{LO}}$ – енергія поздовжнього оптичного фонона ($\hbar\omega_{\text{LO}} \approx 21$ меВ в CdTe [50, 51]), S – фактор Хуанга–Ріс, який визначається з умови $\Delta(D_{\text{QD}}) = 2S\hbar\omega_{\text{LO}}$, де $\Delta(D_{\text{QD}})$ – розщеплення станів темних і яскравих екситонів. Беручи до уваги значення Δ , розраховані в роботі [45], фактор Хуанга–Ріс лежить у діапазоні значень 0,02–0,17 у випадку КТ CdTe. Верхня межа цього діапазону відповідає даним роботи [52] для верхніх меж 0,1–0,2 фактора Хуанга–Ріс для найнижчих за енергією екситонних станів сферичних КТ напівпровідників A_2B_6 .

У гібридній наноструктурі, яка характеризується додатковими розподілами розмірів НЧ $D_{\text{NP}} = 2R_1$ навколо середнього розміру НЧ \bar{D}_{NP} і відстаней h між поверхнями КТ і НЧ навколо середньої відстані \bar{h} , спектральна густина екситонної ФЛ з одиниці площі наноструктури має вигляд:

$$I_{\text{PL}}(E) = N_{\text{QD}} \left(\bar{D}_{\text{QD}}^{QD+NP} \right) \iiint \sum_{n=0}^4 \frac{[S(D_{\text{QD}})]^n}{n!} e^{-S(D_{\text{QD}})} \mathfrak{Z}_{\text{PL}}(E_x, D_{\text{NP}}, h) \times f_{\text{G}}(D_{\text{QD}}, \bar{D}_{\text{QD}}^{QD+NP}, \sigma_{\text{QD}}^{QD+NP}) f_{\text{G}}(D_{\text{NP}}, \bar{D}_{\text{NP}}, \sigma_{\text{NP}}) f_{\text{G}}(h, \bar{h}, \sigma_h) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi} \gamma(D_{\text{QD}})} \exp\left(-\frac{[E - E_x(D_{\text{QD}}) + n\hbar\omega_{\text{LO}}]^2}{2[\gamma(D_{\text{QD}})]^2}\right) dD_{\text{QD}} dD_{\text{NP}} dh, \quad (14)$$

де $N_{\text{QD}}(\bar{D}_{\text{QD}}^{QD+NP})$ – концентрація КТ із середнім розміром $\bar{D}_{\text{QD}}^{QD+NP}$ у гібридній наноструктурі.

На рис. 8 зображено експериментально виміряні [53] і теоретично розраховані спектри ФЛ двох частин наноструктури, яка складається з КТ CdTe нанесених на (а) скляну підкладку і (б) скляну підкладку з плівкою срібних НЧ, на яку, в свою чергу, нанесено дев'ять поліелектролітних шарів (сумарною товщиною $\approx 11,7$ нм) для просторового розділення КТ і НЧ.

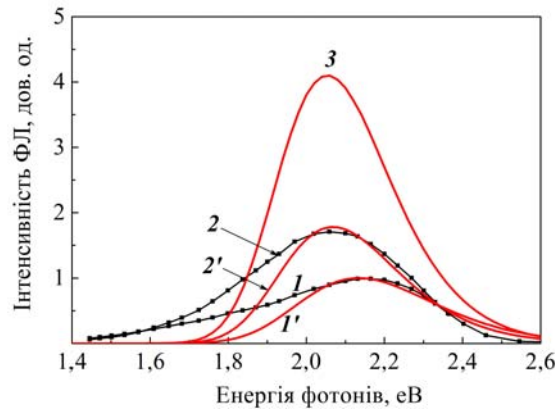


Рис. 8. Виміряні спектри ФЛ КТ CdTe, нанесених на скляну підкладку (1) і на плівку срібних НЧ, вкритих дев'ятьма поліелектролітними шарами (сумарною товщиною 11,7 нм) (2). Розраховані спектри фотолюмінесценції наноструктури з КТ CdTe; середній діаметр КТ $\bar{D}_{\text{QD}}^{QD} = 3,2$ нм і середньоквадратичне відхилення діаметрів КТ $\sigma_{\text{QD}} = 0,4$ нм (1'). Розраховані спектри ФЛ наноструктури з КТ CdTe і срібними НЧ; середній діаметр КТ $\bar{D}_{\text{QD}}^{QD+NP} = 3,5$ нм, $\sigma_{\text{QD}} = 0,4$ нм, середній діаметр НЧ $\bar{D}_{\text{NP}} = 40$ нм, середньоквадратичне відхилення діаметрів НЧ $\sigma_{\text{NP}} = 5$ нм, середня відстань між поверхнями КТ і НЧ $\bar{h} = 11,7$ нм і середньоквадратичне відхилення відстаней $\sigma_h = 1$ нм (2'). Розраховані спектри ФЛ гібридної наноструктури, параметри: $\bar{D}_{\text{QD}}^{QD+NP} = 3,5$ нм, $\bar{D}_{\text{NP}} = 90$ нм, $\bar{h} = 9,5$ нм (3).

Як видно з рис. 8, експериментально виміряні спектри ФЛ мають досить довгі низькоенергетичні хвости. Найбільш імовірно, вони пов'язані з частковою агрегацією КТ і переходом екситонного збудження з менших до більших за розмірами КТ. Цей багаточастинковий ефект приводить до відносного збільшення внеску в екситонну ФЛ більших за розмірами КТ. Крім того, рис. 8 свідчить про те, що середній розмір КТ у гібридній наноструктурі є дещо більшим, ніж у наноструктурі з окремими КТ. Для коректного порівняння розрахованих спектрів ФЛ цих двох наноструктур враховано таку додаткову умову:

$$\begin{aligned} N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD}) \int D_{QD}^3 f_G(D_{QD}, \bar{D}_{QD}^{QD}, \sigma_{QD}^{QD}) dD_{QD} \\ = N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD+NP}) \int D_{QD}^3 f_G(D_{QD}, \bar{D}_{QD}^{QD+NP}, \sigma_{QD}^{QD+NP}) dD_{QD}, \end{aligned} \quad (15)$$

яка означає, що загальний об'єм, який займають КТ в обох наноструктурах, є один і той же (що фактично відповідає експериментальним умовам). Це дає змогу визначити співвідношення між концентраціями $N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD+NP})$ і $N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD})$ (інакше при розрахунку довільні $N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD+NP})$ призведуть до довільного підсилення ФЛ в гібридній частині наноструктури порівняно з частиною з окремими КТ). Рис. 8 свідчить також про те, що гібридні наноструктури, які досліджувались в [53], не є оптимальними з точки зору підсилення ФЛ. Підсилення ФЛ могло би бути значно більшим, якби відстань між поверхнями НЧ і КТ була приблизно 9,5 нм, а не 11,7 нм (яка є оптимальною у випадку золотих НЧ [54]), а діаметр срібних НЧ був приблизно 90 нм, а не 40 нм.

4. МЕРЕХТІННЯ ОКРЕМИХ КТ

Ще з 1997 року [55, 56], завдяки розвитку мікроскопії окремих нанорозмірних частинок, почалися інтенсивні дослідження флуоресценції окремих емітерів (КТ, нанострижнів, нанодротів, деяких органічних барвників, протеїнів тощо). Але й досі мерехтіння окремих емітерів лишається загадковим і універсальним явищем. Явище мерехтіння полягає в тому, що при неперервному збудженні зовнішнім світлом нанорозмірні люмінофори раптово перестають випромінювати світло, переходячи у т.з. вимкнений *off*-стан, а потім також раптово знову починають світитися, переходячи з *off*-стану у т.з. увімкнений *on*-стан, причому як часи відсутності випромінювання, так і часи випромінювання можуть досягати секунд і навіть хвилин. Цей випадковий процес неодноразово повторюється під час неперервного зовнішнього збудження (див. рис. 9). Головним поясненням *off*-стану є наявність акцептороподібного стану (або станів) на границі або поблизу нанорозмірних частинок, відокремленого (відокремлених) потенціальним бар'єром від електронних станів усередині таких нанооб'єктів. При збудженні таких нанорозмірних частинок зовнішнім світлом електрон з утвореної електрон-діркової пари може перейти на цей зовнішній акцептороподібний рівень, залишивши при цьому всередині нанооб'єкта некомпенсовану дірку. При утворенні наступної електрон-діркової пари всередині нанооб'єкта відбувається швидка безвипромінювальна електрон-діркова оже-рекомбінація за участю надлишкової дірки. Цей процес повторюється, доки електрон, локалізований на межі або поблизу нанооб'єкта, не повернеться всередину нанорозмірної частинки.

Інтригуючою є статистика цього процесу. Якщо в ранніх теоретичних роботах (див., наприклад, [55]) прогнозувались експоненціальні розподіли часів перебування наносистеми в *off*- і *on*-станах, то наступні експериментальні роботи однозначно засвідчили степеневі розподіли типу

$$p(t) \sim t^{-\alpha_{on/off}}, \text{ де } 1 < \alpha_{on/off} < 2, \quad (16)$$

де $p(t)$ – густина імовірності знаходження наносистеми в *on/off*-станах протягом часу t .

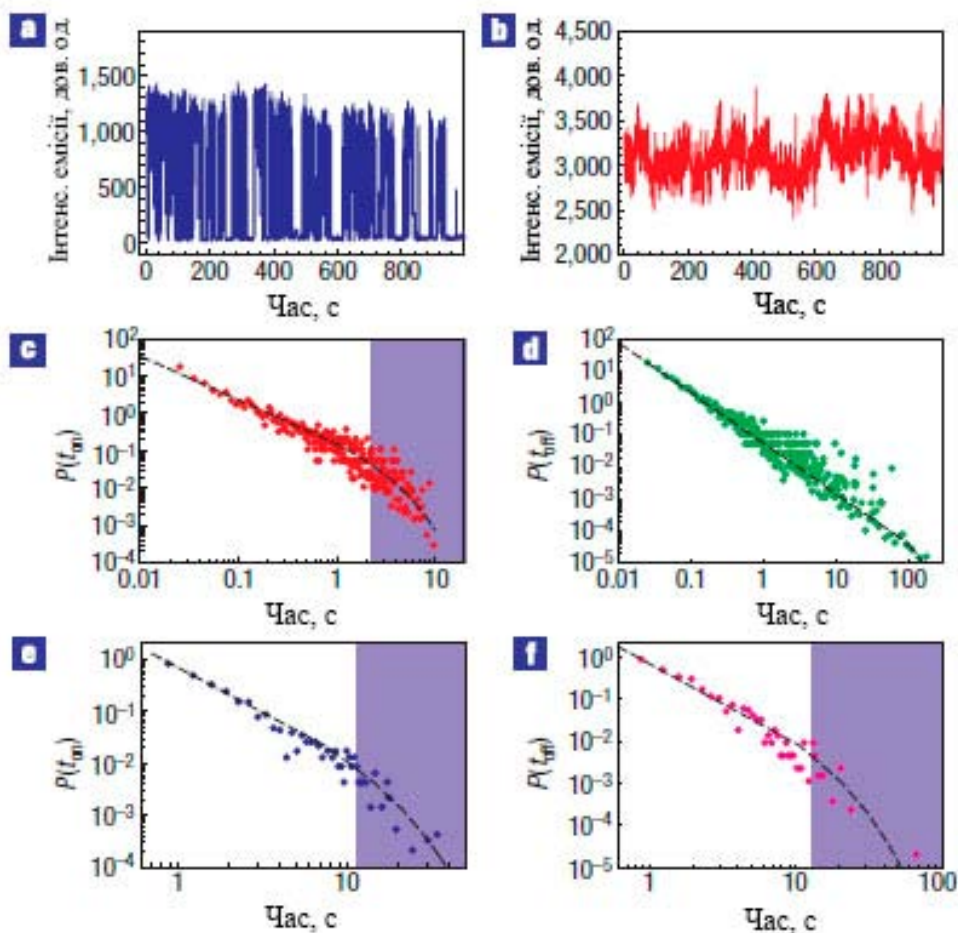


Рис. 9. Розподіл мерехтіння в часі (a, b). Емісійна траєкторія окремої квантової точки (a) і окремого нанодоту (b). Подвійний логарифмічний розподіл імовірності часів *on*-станів (c) і *off*-станів (d) окремої квантової точки. Подвійний логарифмічний розподіл імовірності часів *on*-станів (e) і *off*-станів (f) окремого нанодоту. Згідно з даними роботи [57].

Теоретично це пояснюється тим, що перехід електрона крізь потенціальний бар'єр на поверхні відбувається не надбар'єрно, а шляхом стрибкового механізму або тунелювання крізь бар'єр. Для колоїдних КТ цей універсальний степеневий розподіл розповсюджується на дивовижно широку область густин імовірностей, яка сягає дев'яти порядків по $p(t)$ і п'яти або шести порядків по часах t знаходження в *on*- і *off*-станах. Ще однією особливістю є незалежність нахилів подвійних логарифмічних розподілів імовірності часів *on*- та *off*-станів (рис. 9с-f) від температури в області 10–400 К. Це є підтвердженням того факту, що процес переходу електрона на зовнішні рівні відбувається тунельним чином або за іншим механізмом, що не залежить від температури. Тим не менш, на відміну від *off*-станів температура впливає на положення відсічки *on*-станів (початок фіолетової області з боку великих часів на рис. 9с, е, f), де степеневий розподіл $p(t)$ (16) переходить у більш складний.

Рис. 10 ілюструє основні теоретичні моделі, які існують на даний момент для пояснення явища мерехтіння. Ці моделі дають різні значення $\alpha_{on/off}$, тобто різні нахили подвійних логарифмічних розподілів імовірності часів *on*- та *off*-станів (в основному $\alpha_{on/off} = 3/2$). У моделі [58], див. рис. 10b, значення α_{off} виявилися залежними від діелектричних властивостей оточуючої матриці. У моделі [59], див. рис. 10с, головним передбаченням є зміна $\alpha_{on/off}$ з $3/2$ при великих часах на $1/2$ при малих часах знаходження КТ в *on*- та *off*-станах.

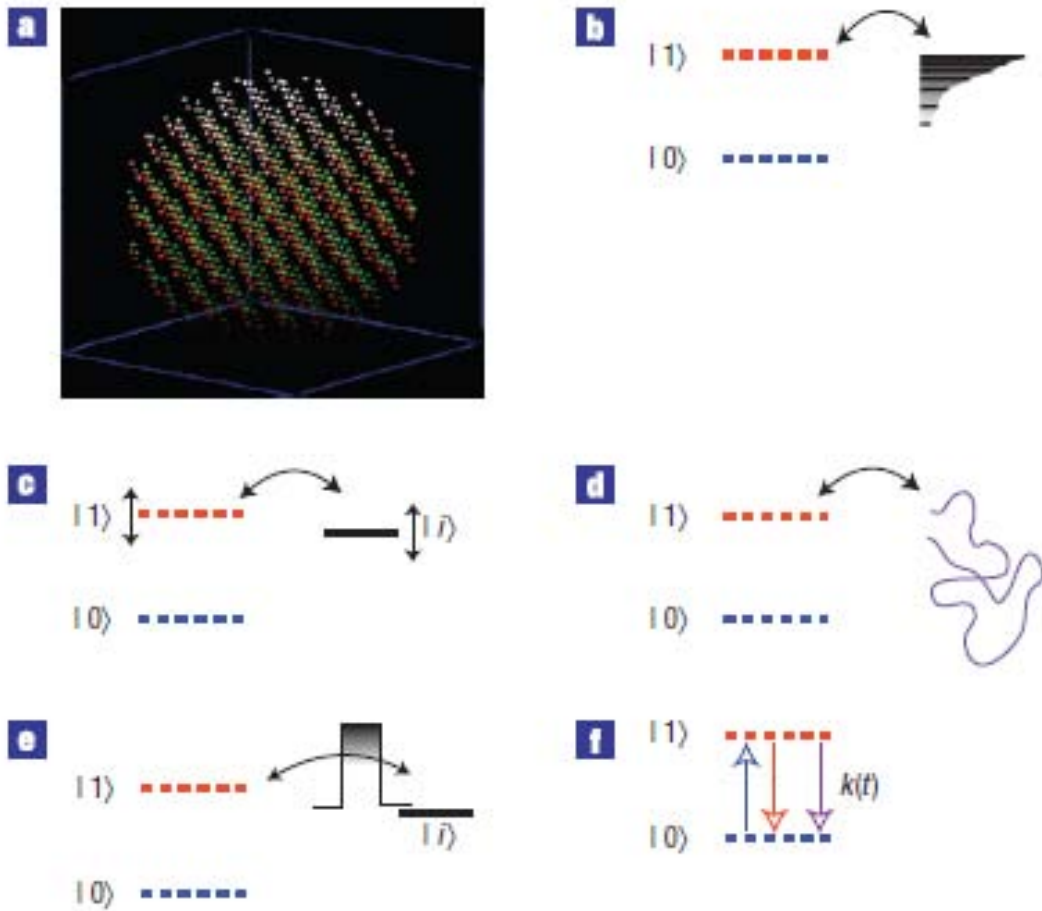


Рис. 10. Схематичні діаграми моделей мерехтіння. Тривимірна структура колоїдної КТ CdSe (a). Стрибки електрона зі збудженого стану КТ на одну з багатьох пасток за межами КТ і обернені стрибки (b). Тунелювання електрона на пастку (пастки) у випадку резонансу рівня пастки з рівнем збудженого стану всередині КТ (c). Емітований назовні електрон перш ніж повернутися в КТ деякий час дифундує в 3D-просторі зовні КТ (d). Тунельний бар'єр між станами КТ і пастки випадково змінюється завдяки стрибку електрона (e, f).

У теоретичній роботі [60] було доведено, що при експериментальному знаходженні показників $\alpha_{on/off}$ вони не можуть перевищувати значення 1,6 (особливо, коли $\alpha_{on} \neq \alpha_{off}$), якщо використовуються певні скінченні інтервали часів, протягом яких визначається траєкторія зміни інтенсивності випромінювання, і порогове значення відсічки інтенсивностей між *on*- та *off*-станами, нижче за яке можна виключити внесок флуктуацій і віднести інтенсивності до *off*-стану, а вище – до *on*-стану.

Найбільшим бажанням науковців є отримання дуже малого за розміром (нанорозмірного) випромінювача, який би безперервно випромінював яскраве світло при неперервному зовнішньому збудженні і міг би вмикатись і вимикатись за бажанням, а не спонтанно. Як виявилось, однією з можливостей отримання такого стійкого випромінювання окремої напівпровідникової КТ без небажаного мерехтіння є використання КТ типу ядро/оболонка не з різким, а з розмитим переходом між ядром і оболонкою [61]. Теоретичне обґрунтування неефективності безвипромінювальної оже-рекомбінації в таких КТ з розмитим переходом між ядром і оболонкою наведено в роботі [62].

5. МЕРЕХТІННЯ КТ В ОКОЛІ МЕТАЛЕВИХ НЧ

Багато експериментальних робіт у попередні роки були присвячені вивченню модифікації спаду ФЛ і динаміки мерехтіння КТ у випадку, коли КТ є частиною гібридної наносистеми, що складається з напівпровідникової КТ і металеві НЧ в її безпосередньому околі. Але результати цих експериментальних робіт було важко порівняти, і якісного узгодження з теоретичними передбаченнями не було досягнуто. Для того, щоб отримати надійну інформацію стосовно електрон-фотонного об'єднання, необхідно було провести дуже ретельні експерименти на відокремлених гібридних наносистемах, що включали б окрему КТ і окрему металеву НЧ, з добре визначеною конфігурацією (розмірами КТ і НЧ, міжчастинковою відстанню між КТ і НЧ). Такі експерименти були проведені в роботі [63], де наноманіпуляції здійснювались за допомогою методу силової електронної мікроскопії (СЕМ). За допомогою таких наноманіпуляцій золота НЧ переміщувалась до (або віддалялась від) КТ CdSe/ZnS. Спостерігались поступові і зворотні зміни в характеристичному часі життя ФЛ і в динаміці мерехтіння. У деяких випадках час життя ФЛ змінювався від 30 нс до часів значно менших за наносекунду. При цьому зміна часів ФЛ майже на 2 порядки супроводжувалась фактично зникненням мерехтіння, оскільки безвипромінювальний канал передачі енергії екситону у КТ у металеву НЧ стає значно ефективнішим за канал безвипромінювальної оже-рекомбінації всередині КТ за рахунок її зарядки додатковою діркою. Рис. 11 ілюструє отримані в [63] результати.

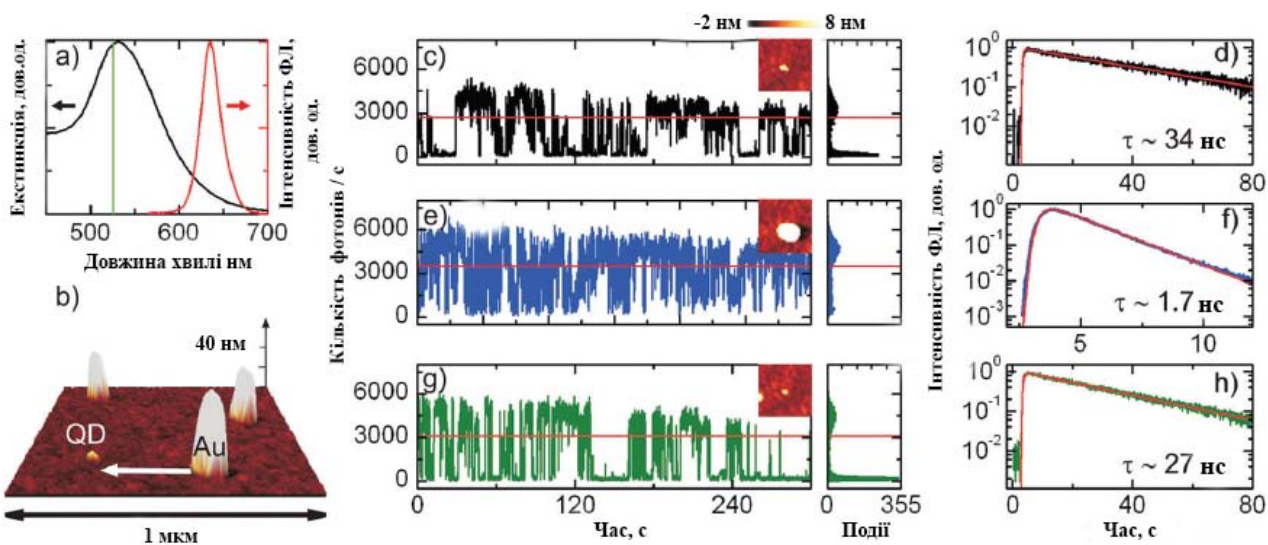


Рис. 11. Оптичні спектри ансамблю КТ CdSe/ZnS і золотих НЧ. Спектр екстинкції золотої НЧ (чорна крива з піком ~ 530 нм), спектр ФЛ КТ (сіра крива з піком ~ 640 нм), довжина хвилі лазерного збудження (пряма з піком ~ 525 нм) (a). СЕМ-зображення КТ і НЧ з білою стрілкою, що вказує на шлях переміщення металеві НЧ (b). Емісійні траєкторії і відповідні спади ФЛ для окремої КТ (c, d), КТ в околі НЧ (e, f) і КТ після того, як металеву НЧ, що знаходиться поблизу КТ, знову перемістити на велику відстань від КТ (g, h). При отриманні всіх емісійних траєкторій було використано часові інтервали довжиною 50 мс, горизонтальні червоні лінії на графіках (c, e, g) – лінії порогових відсічок, нижче за які стан вважається як *off*-стан, а вище – як *on*-стан. СЕМ зображення структур (розміром 250×250 нм) наведено на вставках.

6. ВИСНОВКИ

Розглянуто основні досягнення в області створення і дослідження гібридних наноструктур із взаємодіючих плазмонних металевих наночастинок і напівпровідникових квантових точок, у тому числі, що стосується особливостей екситонного випромінювання, безвипромінювальних втрат, фотолюмінесценції, статистики мерехтіння випромінювання в таких наноструктурах тощо. Незважаючи на те, що в розробці методів колоїдної хімії отримання гібридних наноструктур і різноманітних високочутливих інструментів їх характеристикації з високою роздільною здатністю на даний час існує низка досягнень, дослідження в цій області фактично все ще знаходяться на ранній стадії. Внаслідок суттєвих відмінностей у природі зв'язків і кристалічній структурі двох типів матеріалів, що утворюють гібридну наноструктуру, морфологія загальної наноструктури і інтерфейс між цими двома компонентами не контролюється надто добре. Таким чином, головним напрямком у майбутніх дослідженнях гібридних наноструктур є кращий контроль як розміру і форми наноструктур в цілому, так і кожної з їх компонент за рахунок поліпшення існуючих методів створення гібридних наноструктур або розробки нових методів. На основі глибокого розуміння накопичених експериментальних результатів мають бути побудовані прості моделі для знаходження оптимального дизайну гібридних наноструктур з різних матеріалів і прогнозування їх властивостей. Таке розуміння і відповідні моделі є важливими для досягнення плазмонного підсилення поглинання збуджуючого світла, плазмонно-модульованого люмінесцентного випромінювання, інжекції гарячих електронів, а також фототермічних і фотоелектричних перетворень в оптиці, оптоелектроніці, фотокаталізі і в сонячних елементах.

Надзвичайно велике значення будуть мати зусилля, спрямовані на розробку гібридних наноструктур з краще контрольованими геометричними параметрами та інтерфейсними зв'язками і на розуміння складних взаємодій між металевою і напівпровідниковою компонентами таких наноструктур. Немає жодних сумнівів у тому, що такі зусилля з розробки і вивчення різного типу гібридних напівпровідниково-металевих наноструктур приведуть до багатьох проривів в оптоелектроніці, магнітооптиці, біомедичних технологіях, збиранні і перетворенні енергії сонячного випромінювання, каталізі тощо.

Yu.V. Kryuchenko, D.V. Korbutyak

HYBRID NANOSTRUCTURES WITH QUANTUM DOTS A_2B_6 AND METAL NANOPARTICLES (REVIEW)

The current state of development of various hybrid semiconductor-metal nanostructures and studying their luminescent properties have been analyzed. These structures exhibit extraordinary optical characteristics caused by simultaneous existence of localized surface plasmons in metallic nanoparticles and excitons in semiconductor quantum dots and their resonant interaction. The current state of investigating the blinking of single quantum dots and quantum dots in the vicinity of metal nanoparticles has been also reviewed.

Keywords: semiconductor quantum dots, metal nanoparticles, hybrid nanostructures, excitons, local surface plasmons, radiation efficiency, photoluminescence.

1. Kamarulzaman N., Chayed N.F., Badar N. MgO nanoparticles via a simple solid-state reaction, *AIP Conf. Proc.* 2016. **1711**. P. 040004.
2. Sotiriou G.A., Blattmann C.O., Pratsinis S.E. Gas-phase synthesis of silver nanoparticles for plasmonic biosensors, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2013. **1509**. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.527>.
3. Grammatikopoulos P., Steinhauer S., Vernieres J., Singh V., Sowwan M. Nanoparticle design by gas-phase synthesis. *Adv. Phys.: X*. 2016. **1**. P. 81–100.
4. Feldman M. *Nanolitography*. Cambridge: Woodhead publishing, 2013. 592 p.
5. Rouleau C.M., Shih C.-Y., Wu C., Zhigilei L.V., Poretzky A.A., Geohegan D.B. Nanoparticle generation and transport resulting from femtosecond laser ablation of ultrathin metal films: Time-resolved measurements and molecular dynamics simulations. *Appl. Phys. Lett.* 2014. **104**. P. 193106.
6. Levi D., Zasyat M. *The Sol-Gel Handbook – Synthesis, Characterization, and Applications*. Berlin: Wiley-VCH, 2015. 1616 p.
7. Groeneveld E., Donega C.M. The Challenge of Colloidal Nanoparticle Synthesis, Chapter 6 in: *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*, Celso de Mello Donegá (ed.). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. P. 145–189.
8. Donega C.M. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* 2011. **40**. P. 1512–1546.
9. Gong K., Martin J.E., Shea-Rohwer L.E., Lu P., Kelley D.F. Radiative lifetimes of zincblende CdSe/CdS quantum dots. *J. Phys. Chem. C*. 2015. **119**. P. 2231–2238.
10. Pradhan N., Sarma D.D. Advances in light-emitting doped semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. **2**. P. 2818–2826.
11. Pereira R.N., Almeida A.J. Doped semiconductor nanoparticles synthesized in gas-phase plasmas. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. **48**. P. 314005.
12. Kwon S.G., Chattopadhyay S., Koo B. et al. Oxidation induced doping of nanoparticles revealed by in situ X-ray adsorption studies. *Nano Lett.* 2016. **16**, No. 6. P. 3738–3747.
13. Peng Z., Yang H. Designer platinum nanoparticles: control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. *Nano Today*. 2009. **4**. P. 143–164.
14. Niu W., Xu G. Crystallographic control of noble metal nanocrystals. *Nano Today*. 2011. **6**. P. 265–285.
15. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. **48**. P. 60–103.
16. You H., Yang S., Dinga B., Yang H. Synthesis of colloidal metal and metal alloy nanoparticles for electrochemical energy applications. *Chem. Soc. Rev.* 2013. **42**. P. 2880–2904.
17. Parak W.J. Complex colloidal assembly, *Science*. 2011. **334**. P. 1359–1360.
18. González E., Arbiol J., Puentes V.F. Carving at the nanoscale: sequential galvanic exchange and kirkendall growth at room temperature. *Science*. 2011. **334**. P. 1377–1380.
19. Ming T., Chen H.J., Jiang R.B., Li Q., Wang J.F. Plasmon-controlled fluorescence: beyond the intensity enhancement. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. **3**. P. 191–202.
20. Jiang R., Li B., Fang C., Wang J. Metal/semiconductor hybrid nanostructures for plasmon-enhanced applications. *Adv. Mater.* 2014. **26**. P. 5274–5309.
21. Chen H., Ming T., Zhao L., Wang F., Sun L.D., Wang J., Yan C.-H. Plasmon–molecule interactions, *Nano Today*. 2010. **5**. P. 494–505.
22. Jaiswal A., Sanpui P., Chattopadhyay A., Ghosh S.S. Investigating fluorescence quenching of ZnS quantum dots by silver nanoparticles. *Plasmonics*. 2011. **6**. P. 125–132.
23. Mokari T., Rothenberg E., Popov I., Costi R., Banin U. Selective growth of metal tips onto semiconductor quantum rods and tetrapods. *Science*. 2004. **304**. P. 1787–1790.
24. Menagen G., Mocatta D., Salant A., Popov I., Dorfs D., Banin U. Selective gold growth on CdSe seeded CdS nanorods. *Chem. Mater.* 2008. **20**. P. 6900–6902.
25. Kang K.A., Wang J., Jasinski J.B., Achilefu S. Fluorescence manipulation by gold nanoparticles: from complete quenching to extensive enhancement. *J. Nanobiotechnology*. 2011. **9**. P. 16.
26. Dyadyusha L., Yin H., Jaiswal S., Brown T., Baumberg J.J., Booy F.P., Melvin T. Quenching of CdSe quantum dot emission, a new approach for biosensing. *Chem. Commun.* 2005. P. 3201–3203.
27. Lee S.Y., Nakaya K., Hayashi T., Hara M. Quantitative study of the gold-enhanced fluorescence of CdSe/ZnS nanocrystals as a function of distance using an AFM probe. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. **11**. P. 4403–4409.
28. Ratchford D., Shafiei F., Kim S., Gray S.K., Li X.Q. Manipulating coupling between a single semiconductor quantum dot and single gold nanoparticle. *Nano Lett.* 2011. **11**. P. 1049–1054.
29. Pompa P.P., Martiradonna L., Torre A. Della et al. Metal-enhanced fluorescence of colloidal nanocrystals with nanoscale control. *Nat. Nanotechnol.* 2006. **1**. P. 126–130.
30. Song J.H., Atay T., Shi S., Urabe H., Nurmikko A.V. Large enhancement of fluorescence efficiency from CdSe/ZnS quantum dots induced by resonant coupling to spatially controlled surface plasmons. *Nano Lett.* 2005. **5**. P. 1557–1561.
31. Jin Y.D., Gao X.H. Plasmonic fluorescent quantum dots. *Nanotechnol.* 2009. **4**. P. 571–576.

32. Kulakovich O., Strelak, N., Yaroshevich A. et al. Enhanced luminescence of CdSe quantum dots on gold colloids. *Nano Lett.* 2002. **2**. P. 1449–1452.
33. Chen W.-T., Yang T.-T., Hsu Y.-J. Au-CdS core-shell nanocrystals with controllable shell thickness and photoinduced charge separation property. *Chem. Mater.* 2008. **20**. P. 7204–7206.
34. Chen W.-T., Lin Y.-K., Yang T.-T., Pu Y.-C., Hsu Y.-J. Au/ZnS core/shell nanocrystals as an efficient anode photocatalyst in direct methanol fuel cells. *Chem. Commun.* 2013. **49**. P. 8486–8488.
35. Lee J.-S., Shevchenko E.V., Talapin D.V. Au-PbS core-shell nanocrystals: plasmonic absorption enhancement and electrical doping via intra-particle charge transfer. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. **130**. P. 9673–9675.
36. Wang D.S., Li X.Y., Li H., Li L.S., Hong X., Peng Q., Li Y.D. Semiconductor-noble metal hybrid nanomaterials with controlled structures. *J. Mater. Chem. A*. 2013. **1**. P. 1587–1590.
37. Zhang J.T., Tang Y., Lee K., Ouyang M. Nonepitaxial growth of hybrid core-shell nanostructures with large lattice mismatches. *Science*. 2010. **327**. P. 1634–1638.
38. Chang E., Miller J.S., Sun J., Yu W.W., Colvin V.L., Drezek R., West J.L. Protease-activated quantum dot probes. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2005. **334**. P. 1317–1321.
39. Liu N.G., Prall B.S., Klimov V.I. Hybrid gold/silica/nanocrystal-quantum-dot superstructures: Synthesis and analysis of semiconductor-metal interactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. **128**. P. 15362–15363.
40. Ma X.D., Fletcher K., Kipp T. et al. Photoluminescence of individual Au/CdSe nanocrystal complexes with variable interparticle distances. *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. **2**. P. 2466–2471.
41. Sun G., Khurgin J.B., Soref R.A. Plasmonic light-emission enhancement with isolated metal nanoparticles and their coupled arrays. *J. Opt. Soc. Am. B*. 2008. **25**. P. 1748–1755.
42. Sun G., Khurgin J.B., Soref R.A., Practical enhancement of photoluminescence by metal nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 2009. **94**. P. 101103.
43. Govorov A.O., Bryant G.W., Zhang W., Skeini T., Lee J., Kotov N.A., Slocik J.M., Naik R.R. Exciton-plasmon interaction and hybrid excitons in semiconductor-metal nanoparticle assemblies. *Nano Letters*. 2006. **6**. P. 984–994.
44. Kryuchenko Yu.V., Korbutyak D.V. Light emission by point dipole located inside spherical (semiconductor) particle in a vicinity of spherical metal particle. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2013. **16**. P. 227–239.
45. Kryuchenko Yu.V., Korbutyak D.V. Excitonic emission of hybrid nanosystem “spherical semiconductor quantum dot + spherical metal nanoparticle. *Ukr. J. Phys.* 2015. **60**. P. 633–647.
46. Efros A.L., Rosen M., Kuno M., Nirmal M., Norris D.J., Bawendi M. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B*. 1996. **54**. P. 4843–4856.
47. Джексон Дж. *Классическая электродинамика*. М.: Мир, 1965. 703 с.
48. Madelung O., *Semiconductors: Data Handbook*. Berlin: Springer, 2004. 691 p.
49. Ruppin R. Decay of an excited molecule near a small metal sphere. *J. Chem. Phys.* 1982. **76**. P. 1681–1684.
50. Dzhagan V., Loktev I., Himcinschi C., Jin X., Kolny-Olesia J., Zahn D. Phonon Raman spectra of colloidal CdTe nanocrystals: effect of size, non-stoichiometry and ligand exchange. *Nanoscale Res. Lett.* 2011. **6**. P. 79.
51. Donegan J.F., Rakovich Yu.P. *Cadmium Telluride Quantum Dots: Advances and Applications*. Pan Stanford Publishing, 2013. 248 p.
52. Vasilevskiy M.I., Anda E.V., Makler S.S. Electron-phonon interaction effects in semiconductor quantum dots: A nonperturbative approach. *Phys. Rev. B*. 2004. **70**. P. 035318.
53. Kulakovich O.S., Korbutyak D.V., Kalytchuk S.M. et al. Influence of conditions for synthesis of CdTe nanocrystals on their photoluminescence properties and plasmon effects. *J. Appl. Spectroscopy*. 2012. **79**. P. 765–772.
54. Caruso F. Nanoengineering of particle surfaces *Adv. Mater.* 2001. **13**. P. 11–22.
55. Efros A.L., Rosen M. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. *Phys. Rev. Lett.* 1997. **7**. P. 1110–1113.
56. Dickson R.M., Cubitt A.B., Tsien R.Y., Moerner W.E. On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein. *Nature*. 1997. **388**. P. 355–358.
57. Frantsuzov P., Kuno M., Janko B., Marcus R.A. Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires. *Nature*. 2008. **4**. P. 520–522.
58. Verberk R., van Oijen A.M., Orrit M. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B*. 2002. **66**. P. 233202.
59. Shimizu K.T., Neuhauser R.G., Leatherdale C.A., Empedocles S.A., Woo W.K., Bawendi M.G. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. *Phys. Rev. B*. 2001. **63**. P. 205316.
60. Amecke N., Heber A., Cichos F. Distortion of power law blinking with binning and thresholding. *J. Chem. Phys.* 2014. **140**. P. 114306.
61. Ha T. How nanocrystals lost their blink. *Nature*. 2009. **459**. P. 649–650.
62. Wang X., Ren X., Kahen K. et al. Non-blinking semiconductor nanocrystals. *Nature*. 2009. **459**. P. 686–689.
63. Ratchford D., Shafiei F., Kim S., Gray S.K., Li X. Manipulating coupling between a single semiconductor quantum dot and single gold nanoparticle. *Nano Lett.* 2011. **11**. P. 1049–1054.

ДОДАТОК А

Електричне поле $\mathbf{E}_{QD,2}^i(\tilde{\mathbf{r}};2)$ складається з п'яти компонент за кількістю компонент ефективної хвильової функції (2). Поле $\mathbf{E}_{QD,2}^i(\tilde{\mathbf{r}};2,0)$, зумовлене першою компонентою $a_L \Psi_{ex}^{el-el}(2,0;\tilde{\mathbf{r}}_e, \tilde{\mathbf{r}}_h) / \sqrt{5}$ ефективної хвильової функції (2), є полем виключно магнітного типу:

$$\mathbf{E}_{QD,2}^i(\tilde{\mathbf{r}};2,0) = -a_L \sum_{l,m} \left\{ \left(7pk_0^3 \sqrt{\pi\epsilon_2} I_2 / 25 \right) \delta_{l,2} \times \left[\delta_{m,0} \sqrt{2} (1 - 3 \cos^2 \theta_e) + \delta_{m,\pm 1} 2\sqrt{3} i \sin \theta_e \cos \theta_e e^{\mp i\psi_e} + \delta_{m,\pm 2} \sqrt{3} \sin^2 \theta_e e^{\mp 2i\psi_e} \right] h_l(k_2 \tilde{r}) \mathbf{X}_{lm}(\tilde{\mathcal{Q}}) \right\}, \quad (A1)$$

де p є модулем вузлового дипольного моменту (однаковим для всіх трьох напрямків кубічної ґратки у випадку кубічного кристала),

$$I_2 = \int_0^{R_2} \rho_0^e(\tilde{r}) \rho_2^h(\tilde{r}) j_2(k_2 \tilde{r}) \tilde{r}^2 d\tilde{r}, \quad (A2)$$

$\rho_0^e(\tilde{r})$ є радіальною обвідною функцією основного розмірно-квантованого електронного стану в КТ, $\rho_2^h(\tilde{r})$ є радіальною обвідною функцією основного розмірно-квантованого діркового стану в КТ, що відповідає несферичній частині діркової хвильової функції [46], $j_2(x)$ – сферична функція Бесселя другого порядку.

Електричне поле $\mathbf{E}_{QD,2}^i(\tilde{\mathbf{r}};2,\pm 1)$, зумовлене двома наступними складовими $\left[b_L \Psi_{ex}^{el-el}(2,1;\tilde{\mathbf{r}}_e, \tilde{\mathbf{r}}_h) + c_L \Psi_{ex}^{el-el}(2,-1;\tilde{\mathbf{r}}_e, \tilde{\mathbf{r}}_h) \right] / \sqrt{5}$ ефективної хвильової функції (2), виражається наступним чином:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{QD,2}^i(\tilde{\mathbf{r}};2,1) = & \sum_{l=1}^3 \sum_{m=-l}^l \left\{ \frac{i}{k_0 \epsilon_2} \left(-\frac{2ipk_0^3 \epsilon_2 \sqrt{\pi} I_2}{15} \right) \right\} \delta_{l,1} \left\{ \delta_{m,0} \sqrt{\frac{3}{20}} (3+i) \sin \theta_e \left[-b_L e^{i\varphi_e} + c_L e^{-i\varphi_e} \right] + \right. \\ & + \delta_{m,\pm 1} \sqrt{\frac{3}{10}} \frac{\mp 1 \pm 3i}{2} e^{\mp i\psi_e} \left[b_L e^{i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e) + c_L e^{-i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e) \right] \left. \right\} + \\ & + \delta_{l,3} \left\{ \delta_{m,0} \sqrt{\frac{6}{35}} (2-i) \sin \theta_e (1 - 5 \cos^2 \theta_e) \left[-b_L e^{i\varphi_e} + c_L e^{-i\varphi_e} \right] + \right. \\ & + \delta_{m,\pm 1} \sqrt{\frac{1}{70}} (1+2i) e^{\mp i\psi_e} \left[\pm b_L e^{i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e) (1 \mp 10 \cos \theta_e - 15 \cos^2 \theta_e) \pm \right. \\ & \left. \pm c_L e^{-i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e) (1 \pm 10 \cos \theta_e - 15 \cos^2 \theta_e) \right] + \\ & + \delta_{m,\pm 2} \frac{(2-i)}{\sqrt{7}} e^{\mp 2i\psi_e} \sin \theta_e \left[-b_L e^{i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e) (1 \mp 3 \cos \theta_e) + c_L e^{-i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e) (1 \mp 3 \cos \theta_e) \right] \\ & \left. + \delta_{m,\pm 3} \sqrt{\frac{3}{14}} (1+2i) e^{\mp 3i\psi_e} \sin^2 \theta_e \left[\pm b_L e^{i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e) + c_L e^{-i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e) \right] \right\} \times \left[\nabla_{\tilde{\mathbf{r}}} \times \left(h_l(k_2 \tilde{r}) \mathbf{X}_{lm}(\tilde{\mathcal{Q}}) \right) \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{7ipk_0^3 \sqrt{\pi \varepsilon_2} I_2}{75\sqrt{2}} \delta_{l,2} \left\{ \delta_{m,0} \sqrt{6} (1+i) \sin \theta_e \cos \theta_e \left[b_L e^{i\varphi_e} + c_L e^{-i\varphi_e} \right] + \right. \\
& + \delta_{m,\pm 1} (1-i) e^{\mp i\varphi_e} \left[b_L e^{i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e) (1 \pm 2 \cos \theta_e) + c_L e^{-i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e) (1 \mp 2 \cos \theta_e) \right] + \\
& \left. + \delta_{m,\pm 2} (1+i) e^{\mp 2i\varphi_e} \sin \theta_e \left[\mp b_L e^{i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e) + c_L e^{-i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e) \right] \times h_l(k_2 \tilde{r}) \mathbf{X}_{lm}(\tilde{\Omega}) \right\}. \tag{A3}
\end{aligned}$$

Електричне поле $\mathbf{E}_{QD,2}^i(\tilde{\mathbf{r}}; 2, \pm 2)$, зумовлене двома останніми складовими $\left[d_L \Psi_{ex}^{el-el}(2, 2; \tilde{\mathbf{r}}_e, \tilde{\mathbf{r}}_h) + f_L \Psi_{ex}^{el-el}(2, -2; \tilde{\mathbf{r}}_e, \tilde{\mathbf{r}}_h) \right] / \sqrt{5}$ ефективної хвильової функції (2), набуває вигляду:

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_{QD,2}^i(\tilde{\mathbf{r}}; 2, 2) = & \sum_{l,m} \left\{ \frac{i}{k_0 \varepsilon_2} \left(-\frac{ipk_0^3 \varepsilon_2 \sqrt{2\pi} I_2}{15\sqrt{7}} \right) \delta_{l,3} \right. \\
& \times \left\{ \delta_{m,0} \sqrt{60} (1+i) \sin^2 \theta_e \cos \theta_e \left[-d_L e^{2i\varphi_e} + f_L e^{-2i\varphi_e} \right] \right. \\
& + \delta_{m,\pm 1} \sqrt{5} (1-i) e^{\mp i\varphi_e} \sin \theta_e \left[-d_L e^{2i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e) (1 \pm 3 \cos \theta_e) \right. \\
& \quad \left. + f_L e^{-2i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e) (1 \mp 3 \cos \theta_e) \right] \\
& + \delta_{m,\pm 2} \sqrt{2} (1+i) e^{\mp 2i\varphi_e} \left[\pm d_L e^{2i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e)^2 (2 \pm 3 \cos \theta_e) \right. \\
& \quad \left. \pm f_L e^{-2i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e)^2 (2 \mp 3 \cos \theta_e) \right] \\
& \left. + \delta_{m,\pm 3} \sqrt{3} (1-i) e^{\mp 3i\varphi_e} \sin \theta_e \left[d_L e^{2i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e)^2 - f_L e^{-2i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e)^2 \right] \right\} \\
& \times \left[\nabla_{\tilde{\mathbf{r}}} \times \left(h_l(k_2 \tilde{r}) \mathbf{X}_{lm}(\tilde{\Omega}) \right) \right] \\
& + \left(\frac{7i pk_0^3 \sqrt{\pi \varepsilon_2} I_2}{75\sqrt{2}} \right) \delta_{l,2} \\
& \times \left\{ \delta_{m,0} \sqrt{6} (2-i) \sin^2 \theta_e \left[d_L e^{2i\varphi_e} + f_L e^{-2i\varphi_e} \right] \right. \\
& + \delta_{m,\pm 1} 2(1+2i) e^{\mp i\varphi_e} \sin \theta_e \left[\mp d_L e^{2i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e) \pm f_L e^{-2i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e) \right] \\
& \left. + \delta_{m,\pm 2} (-2+i) e^{\mp 2i\varphi_e} \left[d_L e^{2i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e)^2 + f_L e^{-2i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e)^2 \right] \right\} \\
& \times h_l(k_2 \tilde{r}) \mathbf{X}_{lm}(\tilde{\Omega}) \left. \right\}. \tag{A4}
\end{aligned}$$

ДОДАТОК Б

Електричне поле $\mathbf{E}_{QD,2}^i(\tilde{\mathbf{r}}; 1)$ випромінювання яскравих екситонів на базі ефективної хвильової функції (3) має такий вигляд:

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_{QD,2}^i(\tilde{\mathbf{r}}; 1) = & \sum_{l,m} \left\{ \frac{i}{k_0 \varepsilon_2} \left(\frac{pk_0^3 \varepsilon_2 \sqrt{2\pi}}{3\sqrt{3}} \right) \right. \\
& \times \left[\delta_{l,1} I_0 \left\{ -i\delta_{m,0} \left(a_U 4 \cos \theta_e + b_U \sqrt{2} \sin \theta_e e^{i\varphi_e} I + c_U \sqrt{2} \sin \theta_e e^{-i\varphi_e} I \right) \right. \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \delta_{m,\pm 1} e^{\mp i\Psi_e} \left(-a_U 2\sqrt{2} \sin \theta_e \mp b_U e^{i\varphi_e} (1 \mp \cos \theta_e) I \pm c_U e^{-i\varphi_e} (1 \pm \cos \theta_e) I \right) \Big\} \\
& + \delta_{l,3} \sqrt{3/28} (1+i) I_2 \left\{ \delta_{m,0} \sqrt{12} \sin \theta_e (1-5 \cos^2 \theta_e) (b_U e^{i\varphi_e} + c_U e^{-i\varphi_e}) \right. \\
& \quad + \delta_{m,\pm 1} i e^{\mp i\Psi_e} \left(\mp b_U (1 \mp \cos \theta_e) (1 \mp 10 \cos \theta_e - 15 \cos^2 \theta_e) e^{i\varphi_e} \right. \\
& \quad \quad \quad \left. \pm c_U (1 \pm \cos \theta_e) (1 \pm 10 \cos \theta_e - 15 \cos^2 \theta_e) e^{-i\varphi_e} \right) \\
& \quad + \delta_{m,\pm 2} \sqrt{10} \sin \theta_e e^{\mp 2i\Psi_e} \left(b_U (1 \mp \cos \theta_e) (1 \pm 3 \cos \theta_e) e^{i\varphi_e} \right. \\
& \quad \quad \quad \left. + c_U (1 \pm \cos \theta_e) (1 \mp 3 \cos \theta_e) e^{-i\varphi_e} \right) \\
& \quad \left. + \delta_{m,\pm 3} \sqrt{15} i \sin^2 \theta_e e^{\mp 3i\Psi_e} \left(\mp b_U (1 \mp \cos \theta_e) e^{i\varphi_e} \pm c_U (1 \pm \cos \theta_e) e^{-i\varphi_e} \right) \right\} \\
& \quad \times \left[\nabla_{\tilde{\mathbf{r}}} \times \left(h_l(k_2 \tilde{\mathbf{r}}) \mathbf{X}_{lm}(\tilde{\mathcal{Q}}) \right) \right] \\
& + \left(\frac{7 p k_0^3 \sqrt{\pi \varepsilon_2} I_2}{15 \sqrt{10}} \right) \delta_{l,2} \\
& \quad \times \left[\delta_{m,0} \sqrt{6} \left(-a_U \sqrt{2} (1-3 \cos^2 \theta_e) \right. \right. \\
& \quad \quad \left. \left. - b_U (1-2i) \sin \theta_e \cos \theta_e e^{i\varphi_e} + c_U (1-2i) \sin \theta_e \cos \theta_e e^{-i\varphi_e} \right) \right. \\
& \quad + \delta_{m,\pm 1} e^{\mp i\Psi_e} \left(-a_U 6\sqrt{2} i \sin \theta_e \cos \theta_e + b_U (2+i) (1 \mp \cos \theta_e) (1 \pm 2 \cos \theta_e) e^{i\varphi_e} \right. \\
& \quad \quad \left. - c_U (2+i) (1 \pm \cos \theta_e) (1 \mp 2 \cos \theta_e) e^{-i\varphi_e} \right) \\
& \quad + \delta_{m,\pm 2} \sin \theta_e e^{\mp 2i\Psi_e} \left(-a_U 3\sqrt{2} \sin \theta_e \pm b_U (1-2i) (1 \mp \cos \theta_e) e^{i\varphi_e} \right. \\
& \quad \quad \left. \pm c_U (1-2i) (1 \pm \cos \theta_e) e^{-i\varphi_e} \right) \Big] \\
& \quad \quad \quad \times h_l(k_2 \tilde{\mathbf{r}}) \mathbf{X}_{lm}(\tilde{\mathcal{Q}}) \Big\}, \tag{B1}
\end{aligned}$$

де інтеграл I_2 визначено формулою (A2),

$$I_0 = \int_0^{R_2} \rho_0^e(\tilde{\mathbf{r}}) \rho_0^h(\tilde{\mathbf{r}}) j_0(k_2 \tilde{\mathbf{r}}) \tilde{\mathbf{r}}^2 d\tilde{\mathbf{r}}, \tag{B2}$$

$\rho_0^h(\tilde{\mathbf{r}})$ є радіальною обвідною функцією основного розмірно-квантованого діркового стану в КТ, що відповідає сферичній частині діркової хвильової функції [46], $j_0(x)$ – сферична функція Бесселя нульового порядку,

$$I = 1 - (2 + 3i) I_2 / (4I_0). \tag{B3}$$