

УДК 535.37, 544.72

Изготовление тонких слоев коллоидных квантовых точек на планарных субстратах с использованием полиметилметакрилата

© 2018 г. П. Н. Тананаев*, канд. хим. наук; И. А. Богинская**, канд. техн. наук; И. В. Быков***, И. В. Трофимов****, И. А. Родионов****, канд. техн. наук; И. А. Рыжиков***, канд. техн. наук; Г. М. Янковский****, канд. физ.-мат. наук; А. В. Барышев*****, доктор физ.-мат. наук

*Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва

**Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, Москва

***Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва

****Национальный исследовательский технический университет "МИСиС", Москва

*****Московский физико-технический институт, Москва

E-mail: peternt@gmail.com

Поступила в редакцию 05.10.2017

Демонстрируются возможности метода нанесения равномерных слоев коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS с гидрофобной оболочкой из жирных кислот и алифатических аминов на планарные субстраты. С помощью центрифугирования на плоские подложки нанесены отдельные тонкие слои полиметилметакрилата и квантовые точки с хорошей адгезией, а также дисперсии квантовых точек в полиметилметакрилате. Топология изготовленных слоев исследована с помощью атомно-силовой микроскопии и картирования люминесценции, изучены процессы агрегации и выделения квантовых точек в отдельную фазу. Нанесенные слои могут быть структурированы методом электронно-лучевой литографии для создания наноструктур на основе квантовых точек.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, полиметилметакрилат, тонкие пленки, наноплазмоника, нанофотоника, центрифугирование.

Коды OCIS: 160.2540, 160.4236, 240.2130, 300.6280, 350.4238

ВВЕДЕНИЕ

Растущий интерес к наноплазмоне и успехи в этой области связаны с развитием технологий создания наноструктур (НС) и устройств, структурный элемент которых имеет размер в несколько нанометров. Известно, что с помощью плазмонных НС можно локализовать электромагнитное излучение и управлять распространением плазмон-поляритонной волны [1]. Концепция активных плазмонных НС, когда управление плазмон-поляритонной волной может осуществляться с помощью внешней накачки активной среды (красители, квантовые точки), позволяет значительно улучшить свойства таких устройств как плазмонные сенсоры [2], волноводы [2] и спазеры [3, 4]. Квантовые точки (КТ) являются люминесцентными кристаллами полупроводников с характерным размером около 5–15 нм и обладают лучшей фотохимической ста-

бильностью, большим переходным дипольным моментом и меньшим самотушением люминесценции по сравнению с красителями. По этим причинам КТ являются перспективным материалом для использования в активных плазмонных устройствах.

Методы высокотемпературного коллоидного синтеза в гидрофобной среде позволяют получить нанокристаллические полупроводниковые ядра высокого качества и нарастить оболочки из широкозонного полупроводника, изолирующие КТ от внешней среды [5]. Такие КТ могут иметь квантовый выход фотолюминесценции до 95% и значительно подавленное «мерцание» [6], характерное для КТ без пассивирующих оболочек. Квантовые точки в качестве компонента усиливающего слоя активных плазмонных наноплазмонных устройств интересны из-за их стабильности и высокого коэффициента оптического усиления [7–8].

Полиметилметакрилат (ПММА) является многофункциональным резистом в электронной литографии и используется для изготовления планарных и объемных НС с разрешением порядка 5–10 нм [9]. Полиметилметакрилат является оптически прозрачным материалом и поэтому широко используется в структурах нанофотоники и плазмоники [10–12]. При создании относительно сложных структур в работах [13–15] демонстрируется возможность контроля расположения отдельных КТ и их ансамблей на масштабе 20–100 нм методами электронной литографии или усовершенствованной струйной печати [12]. Нанесение ПММА на планарные субстраты возможно с помощью центрифугирования, или спин-коатинга (англ. *spin-coating*), из растворов полимера в органических растворителях [17]. В литографии для повышения разрешения возможно нанесение нескольких слоев ПММА разной молекулярной массы друг на друга [18]. В литературе демонстрируются планарные НС, изготовленные методом электронной литографии, в которых КТ или случайно распределены в матрице ПММА [10–12, 19], или расположены на заданном расстоянии от поверхности металла — отделены буферным слоем прозрачного диэлектрика [20, 21].

При диспергировании частиц с размерами от нескольких нанометров с гидрофобными стабилизаторами, не совместимыми с более полярными мономерами в цепях ПММА, существует проблема агрегации [22]. В работах [10, 11, 23–26] авторы не обращают внимания на возможную агрегацию КТ в матрице ПММА (из-за низких концентраций) или специально отмечают ее отсутствие (в основном, для частиц небольшого размера 3–5 нм, меньших, чем глобулы использованного ПММА). Важно подчеркнуть, что агрегация влияет на оптические свойства из-за самопоглощения и резонансного переноса энергии на расстояниях между КТ менее 5–10 нм [27], приводит к преимущественной концентрации КТ в определенной части НС. Разделение фазы полимер–КТ проявляется в виде концентрации КТ на поверхности полимера («всплытие»), однако, оно может быть полезно, например, при создании светоизлучающего монослоя КТ в структурах органических светодиодов [28]. В ряде других работ агрегация КТ в ПММА наблюдалась при низких концентрациях порядка 0,1 масс % [22, 29], но анализировалась косвенно, в том числе по большему, чем в гомогенной среде с такой же концентрацией, смещению пика люминесценции в красную область из-за самопоглощения [29]. При высоких концентрациях агрегация КТ наблюдается с помощью оптического микроскопа [22]. Данной проблеме посвящены несколько работ [22, 30, 31]. В работе [30] изучена агрегация в тонкой (20 нм) пленке ПММА с концентрацией КТ от 0,1 до 2 масс % (расчет исходя из данных

статьи — концентрации КТ 0,1–2 мкмоль/л: количество КТ на 1 мкм² — от 250 до 5000). Во всех исследованных пленках обнаружены агрегаты, а их наличие коррелирует с оптическими свойствами пленок (спектр, время жизни люминесценции) [30]. Для борьбы с агрегацией известно решение, связанное с использованием сополимера ПММА и акриловой кислоты (АК) [22]. Использование сополимера ПММА-АК (отношение мономеров при синтезе 70:30) позволило избавиться от агрегации КТ при концентрациях менее 1 масс %. Аналогичное решение предложено другими авторами, которые использовали сополимер метакриловой кислоты с 1–2% карбоксильных групп [31].

В данной работе продемонстрирована возможность контролируемого нанесения КТ с использованием слоев ПММА. Показана возможность изготовления тонких пленок на основе КТ, внедренных внутрь или закрепленных на поверхности слоя ПММА, многослойных структур КТ/ПММА с толщиной слоя КТ вплоть до монослоя. Приведены экспериментальные факты, показывающие выделение и агрегацию КТ при нанесении композитов КТ–ПММА из их дисперсии, которым не уделяется внимание в ряде других работ.

РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

В работе была использована толуольная дисперсия коллоидных КТ типа ядро-оболочка CdSe/CdS/ZnS (ООО НТИЦ Нанотех-Дубна), анизол, хлорбензол (*Sigma Aldrich*, чистота выше 99,8%), ПММА $M_w \approx 350000$ г/моль (*Sigma Aldrich*), ПММА-МАК (сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты, отношение звеньев ММА:МАК $\approx 60:1$, $M_w \approx 35000$ г/моль, *Sigma Aldrich*), метанол, бутанол-1, тетрагидрофуран, хлороформ, гептан, октан, декан и додекан ОСЧ. Квантовые точки имели следующие характеристики: размер ядра CdSe составлял около 4 нм, размер КТ — 8–10 нм (по данным электронной микроскопии), поверхностными лигандами-стабилизаторами были олеиламин и олеиновая кислота, длина волны максимума люминесценции — 630 нм.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Резисты для нанесения слоев ПММА были приготовлены растворением порошков ПММА в хлорбензоле или анизоле при нагревании до 60 °С и перемешивании. Затем резисты были профильтрованы через нейлоновые шприцевые фильтры (0,22 мкм) и охлаждены до комнатной температуры.

Анизол и хлорбензол удобны в качестве растворителя ПММА ввиду разной диспергируемости используемых КТ в этих растворителях. Известно, что хлорбензол хорошо диспергирует КТ и ПММА, а более полярный анизол плохо диспергирует КТ с

гидрофобными лигандами-стабилизаторами. Это дает возможность нанесения ПММА поверх слоя КТ.

Квантовые точки были охарактеризованы методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии (*Lambda 1050, Cary Eclipse*). Перед замешиванием КТ в растворители и резисты было проведено многократное переосаждение КТ из дисперсии в толуоле добавлением трехкратной по объему смеси метанола и бутанола в соотношении 3:1. Осадок КТ был выделен центрифугированием и высушен в токе инертного газа, взвешен и редиспергирован в резисте на основе хлорбензола или в выбранном *n*-алкане в нужной концентрации.

Нанесение слоев ПММА и КТ проведено центрифугированием при фиксированной скорости 3500 об/мин. Для нанесения использованы гладкие подложки размером 1×1 см из боросиликатного стекла толщиной 1 мм, очищенные в горячем растворе «Пирания», или подложки такого же размера из кремния <100>. Для растровой электронной микроскопии (РЭМ) на несколько стеклянных подложек на установке вакуумного напыления ВУП5 был нанесен тонкий слой золота толщиной менее 50 нм. Перед нанесением проводилась очистка подложек фильтрованным хлорбензолом и сушка центрифугированием в течение 5–10 с. За исключением контрольных экспериментов, нагрев слоя ПММА до 160–180 °С после нанесения не проводился.

Процедура нанесения слоев ПММА (с КТ или без них) была следующей: на укрепленную в центрифуге подложку из шприца с фильтрующей насадкой наносился резист до полного покрытия площади подложки, далее резист распределялся вращением подложки на скорости 500 об/мин и затем следовало увеличение скорости вращения до 3500 об/мин на 60 с. Концентрация резиста ПММА для нанесения пленки толщиной около 100 нм составила 1,5 масс %.

Подложки до и после нанесения охарактеризованы с помощью оптического профилометра *Zygo NewView 7300i*, микроскопа комбинационного рассеяния (КР) *Wytec Alpha 500*, атомно-силового микроскопа (АСМ) *NT-MDT Solver 2*, растрового электронного микроскопа *Carl Zeiss Merlin*.

Раман-микроскоп использовался для получения изображения поверхностей в видимой области и карт люминесценции КТ (возбуждение лазерным излучением с длиной волны 532 нм). Карты люминесценции получены интегрированием сигнала в спектральной области 600–660 нм. Следует отметить, что полученные в работе спектры люминесценции КТ отличались положением максимума люминесценции до 8 нм, что предположительно связано с самопоглощением в слоях КТ.

Атомно-силовой микроскоп (зонд с иглой 10 нм) в режиме полукасания использовался для анали-

за профиля высот поверхностей и для контроля поверхностных неоднородностей. Обработка полученных изображений проведена с использованием программы *Gwiddeon* [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе изучено нанесение слоев КТ и ПММА в следующей последовательности: нанесение отдельных материалов, нанесение КТ и ПММА из одного раствора (КТ-ПММА) и создание многослойных структур (ПММА/КТ).

Нанесение ПММА в обычных условиях при соблюдении описанной выше процедуры фильтрации приготовленного резиста и отмывки подложек дает ровную пленку без макро- и микродефектов. Шероховатость поверхности (*Ra*) после пробных нанесений слоя ПММА толщиной около 100 нм составляла $Ra \leq 1,5$ нм по результатам исследований с помощью АСМ и оптической профилометрии.

Далее была продемонстрирована возможность равномерного нанесения КТ из дисперсии в хлорбензоле или декане (или любом другом *n*-алкане). По сравнению с растворами, из которых наносится ПММА, дисперсии КТ обладают меньшей вязкостью; вместе с небольшой толщиной наносимых слоев КТ это приводит к заметному влиянию загрязнений. Загрязнения так же проявляют себя в виде областей с повышенной концентрацией КТ, более ярких при наблюдении на картах люминесценции (отмечено стрелками на рис. 1) и более

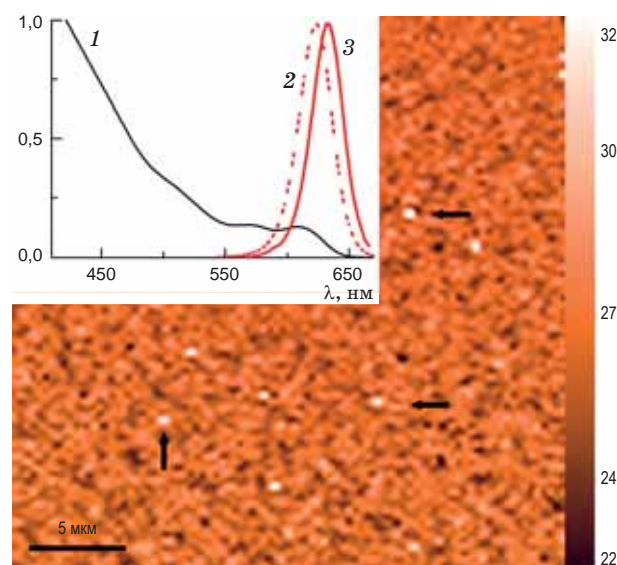


Рис. 1. Карта люминесценции слоя КТ толщиной 30 нм. Стрелками отмечены примеры загрязнений. Размерность шкалы карты люминесценции — тыс. отсчетов в секунду. На вставке спектры поглощения (1) и люминесценции (2) исходной дисперсии в толуоле, а также спектр люминесценции произвольно выбранного участка слоя КТ (3).

темных на оптических изображениях. Однако число таких областей не превышает нескольких штук на 100 мкм^2 , а интенсивность их люминесценции не более чем в 2 раза выше, чем у бездефектных участков слоя КТ (см. шкалу интенсивности). Следует отметить, что люминесценция слоя КТ несколько отличается от люминесценции разбавленных дисперсий из-за самопоглощения (см. вставку на рис. 1). С ростом концентрации КТ наблюдалось смещение пика люминесценции в длинноволновую область, в случае толстой сплошной пленки оно было максимальным. Исследования методами профилометрии и микроскопии КР позволили подобрать концентрации, при которых толщина наносимого слоя была равна толщине монослоя КТ, которая соответствует среднему размеру стабилизированных нанокристаллов, т.е. 10 нм. Подобранная концентрация составила 2–2,5 масс % в декане и додекане. При меньших концентрациях на карте люминесценции появлялись области со значительно более низкой интенсивностью или вовсе без люминесценции, а при повышении концентрации (5, 10, 15, 20 масс %) толщина наносимого слоя КТ резко увеличивалась и превышала 80–100 нм, вероятно, из-за увеличения вязкости дисперсии. Толщина наносимых слоев КТ слабо зависела от скорости вращения, значительного увеличения толщины наносимого слоя удалось добиться при использовании в качестве растворителей более легкокипящих октана и гептана, однако при этом ухудшалось качество и равномерность нанесения пленок. Нанесение слоев толщиной более 100–150 нм всегда приводило к постепенному увеличению количества трещин и прочих дефектов, связанных с высыханием остатков растворителя, вплоть до потери сплошности пленки.

Для изучения нанесения КТ в матрице ПММА при разных концентрациях были приготовлены дисперсии КТ известной массы в 1,5%-ном хлорбензольном растворе ПММА. Концентрация КТ варьировалась от 0,3 до 45% по отношению к массе ПММА. В таблице представлены параметры растворов и вычисленные значения, характеризующие концентрацию КТ в ПММА в предположении равномерного распределения по слою полимера; также дана оценка поверхностной концентрации КТ при полном выделении КТ из ПММА в отдельную фазу.

Результаты исследования свойств образцов 1–7 приведены на рис. 2 (см. также таблицу). По данным оптической микроскопии, нанесение КТ в ПММА с концентрацией более 2–8 масс % приводит к агрегации КТ с образованием плотных структур с размерами в плоскости более 350–500 нм. Их размер и количество увеличиваются при концентрации КТ выше 14 масс %. При концентрации менее 2–8 масс % на профилометре или в оптиче-

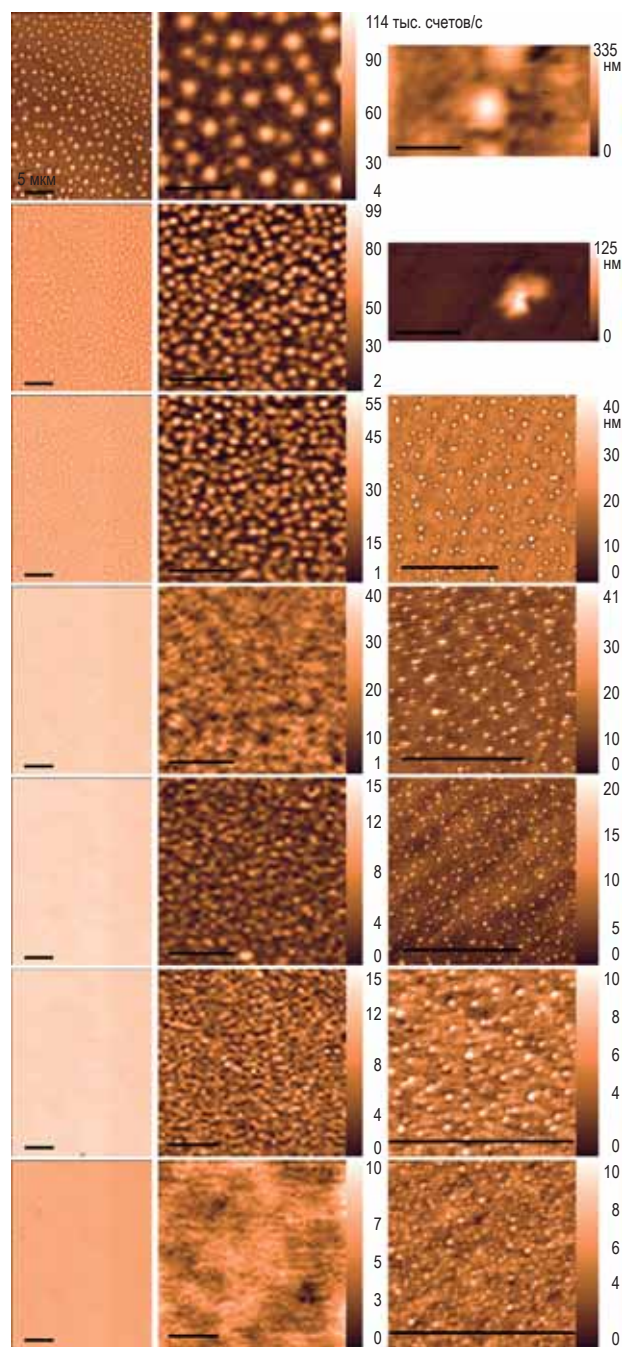


Рис. 2. Оптические изображения (столбец а), карты люминесценции (столбец б) и изображения, полученные на АСМ, участка поверхности образцов 1–7 (столбец в), порядок образцов — сверху вниз. Масштабная линейка на всех изображениях — 5 мкм. Шкала карты люминесценции — тыс. отсчетов в секунду. Шкала АСМ — нм.

ском микроскопе агрегаты малозаметны, однако на картах люминесценции различимы субмикронные области неравномерной интенсивности. Значения величины, характеризующей неравномерность люминесценции — отношение макси-

Образцы из экспериментов по нанесению полимера вместе с КТ

Образец	1	2	3	4	5	6	7	ПММА	8	9	10	11
Заданная концентрация КТ, масс % (в нанесенном слое)	45	14	7	3,5	1,8	0,9	0,3	0	14	1,8	0,5	5
Полимер	ПММА									Сополимер ПММА-МАК		
Оценка концентрации КТ в резисте, мкмоль/л	12,5	3,9	1,9	1,0	0,5	0,2	0,1	0	3,9	0,5	0,14	1,4
Доля КТ на поверхности при 100% всплытии*	более 7	2,3	1,2	0,58	0,3	0,15	0,05	0	0,6	0,1	0,06	0,6
Доля поверхности, занятой монослоем КТ, по данным АСМ	–	–	–	–	0,13	0,08	0,07	–	0,16	0,1	0,04	0,4
h^{**} , нм	80–100							100	30		70	
I_{\max}/I_{\min}^{***}	более 100	20	10	2–3	2–3	2–3	2–3	–	2–3	–	2	2–3
Агрегаты, $z \times d$, нм****	(100–500) × (более 500–1500)	100 × 500	(10–40) × (150–500)	(10–40) × (50–500)	10 × (100–300)	(5–10) × (100–300)	(5–10) × (100–300)	–	10 × (100–300)	(5–10) × (менее 50)	5 × (25–50)	5–10 × (25–50)

Примечание. * оценка поверхностной концентрации КТ при гипотетическом 100% «всплытии» всех КТ из слоя, в долях от концентрации в монослое, ** толщина слоя полимера без учета агрегатов КТ, *** I_{\max}/I_{\min} — приблизительное отношение минимальной и максимальной интенсивностей люминесценции на десятизигментной гистограмме, полученной с карты люминесценции. В случае образца 9 минимальная интенсивность люминесценции значительной части областей равна 0. **** z — средняя высота и d — средний латеральный размер агрегатов. Расчетные значения выделены курсивом. Принятые допущения для расчетов: объем одной КТ — 200 нм³, размер — 10 нм, расстояние между КТ — 3 нм, плотность материала КТ CdSe/CdS/ZnS около 4,5 г/см³, высота слоя ПММА — 100 нм, объемная доля КТ равна половине массовой доли КТ. Плотность КТ в сплошном монослое с гексагональной упаковкой оценена в 15000 штук на 1 мкм².

мального уровня к минимальному — приведены в таблице. С понижением концентрации неравномерность уменьшалась до $I_{\max}/I_{\min} \approx 2$. Данные, полученные с помощью АСМ, так же подтверждают, что наблюдаемые агрегаты (или «островки») КТ находятся на поверхности; их характерные размеры приведены в таблице. Оказалось, что у образцов 5–7 высота островков равна среднему диаметру одной КТ. Вероятно, в ходе испарения растворителя и образования пленки ПММА КТ всплывают вверх и образуют «островки» с высотой, равной высоте монослоя КТ, а при увеличении концентрации КТ много больше 1000 шт/мкм² — агрегаты большего размера. Эксперименты с более легкокипящими растворителями (тетрагидрофураном и хлороформом) тоже приводили к всплытию КТ на поверхность пленки ПММА. Оказалось, что всплывшие КТ обладают хорошей адгезией к слою ПММА: их не удалось смыть растворителями, использованными при изготовлении образцов.

Для проверки поведения КТ в более тонком слое была подобрана концентрация ПММА в хлор-

бензоле (0,5 масс %), позволяющая получить слой толщиной 25–30 нм. Для изготовления образцов 8 и 9 были выбраны концентрации КТ такие же, как в случае образцов 2 и 5. Существенными отличиями образца 8 от образца 2 являются много меньшая высота агрегатов КТ и их трансформация в островки (см. рис. 3). Уменьшение толщины ПММА в образце 9 привело к уменьшению агрега-

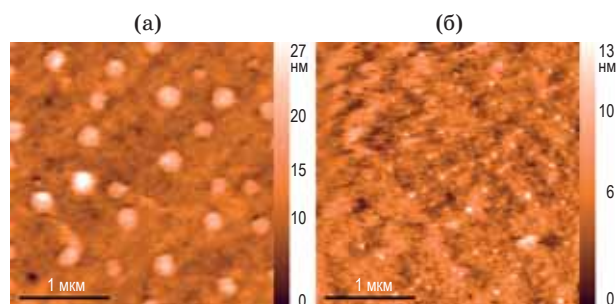


Рис. 3. Изображения АСМ поверхности образцов 8 (а) и 9 (б), толщина слоя ПММА 30 нм. Шкала АСМ — нм.

тов КТ до 50 нм в плоскости или их исчезновению, так же значительно снизилась интенсивность люминесценции КТ и появились области без люминесценции, т.е. без КТ.

Наконец, для проверки поведения КТ в сополимере ПММА, содержащем карбоксильные группы (которые по литературным данным обеспечивают химическую адгезию с поверхностью КТ), порошок ПММА-МАК был растворен в хлорбензоле при нагревании до 50 °С, в раствор была добавлена дисперсия КТ и продолжено перемешивание при нагревании. На рис. 4 приведены изображения поверхности образцов 10 и 11, полученных нанесением растворов с концентрацией КТ 0,5 и 5%. На образце с малой концентрацией заметны неоднородности — островки на поверхности размером менее 50 нм и с высотой 5 нм, т.е. монослой КТ, погруженные наполовину в слой полимера. На поверхности второго образца с большей концентрацией КТ неоднородности и агрегаты заметны явно. Однако по сравнению с похожими образцами 3 и 4 агрегация выражена слабее: агрегаты меньше по высоте и по размерам в плоскости. Оценка площади поверхности, занятой КТ, в сравнении с расчетным значением числа КТ, которые могут выйти на поверхность, показывает, что до половины КТ может быть в толще сополимера. В случае равномерного распределения КТ по толще полимера доля КТ на поверхности была бы в разы меньше. Таким образом, использование сополимера частично позволяет решить проблему выделения КТ в отдельные агрегаты, но не решает ее полностью ни в случае малых, ни в случае больших концентраций.

Результаты исследований, обсуждаемых выше, показывают, что для равномерного (контролируемого) распределения КТ лучше наносить их без матрицы ПММА прямо на поверхность образца. Но поверхности, с которыми приходится работать исследователям, принципиально разные как по геометрии неровностей, так и по физико-химическим свойствам, а нанесение КТ без ПММА лишает нас дальнейшей возможности структурирования таких пленок с помощью электронной литографии. Выходом является нанесение КТ на зара-

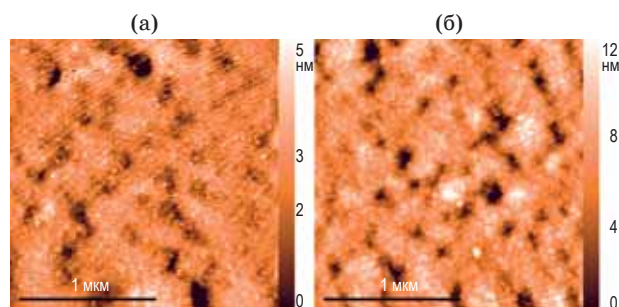


Рис. 4. Изображения АСМ поверхности образцов 10 и 11, полученных из сополимера ПММА-МАК, концентрации КТ 0,5% (а) и 5% (б). Шкала АСМ — нм.

нее нанесенный подслоем ПММА из растворителя, который не реагирует с ПММА.

На основании результатов исследований, проведенных с помощью оптической и микроскопии КР, можно заключить, что нанесение КТ на подслой ПММА с использованием ранее определенной оптимальной концентрации 2–2,5 масс % в н-декане и н-додекане дало ровную и гладкую поверхность с равномерно распределенными КТ. Также стоит отметить хорошую растекаемость н-алканов по поверхности подслоя, что экономит дисперсию КТ. Изображение АСМ на рис. 5а следует интерпретировать, вероятно, как не сплошной монослой КТ. Расстояния между участками с КТ не превышают 100 нм, кроме того, заметны отдельные КТ. Около 10–20% площади может быть занято вторым слоем КТ. Последующими экспериментами была показана высокая воспроизводимость нанесений. Вариации интенсивности люминесценции между образцами сравнимы с вариациями интенсивности люминесценции на разных участках одного и того же образца и не превышают $I_{\max}/I_{\min} \approx 2$. После нанесения монослоя КТ на ПММА наблюдается незначительное смывание КТ н-алканами только при нагревании на границе жидкость–воздух, где есть постоянные конвективные потоки и активное перемешивание. Это говорит о хорошей адгезии КТ к подслою ПММА аналогично наблюдению в статье [10]. Нанесение КТ из более концентрированной дисперсии в декане или додекане закономерно приводит к образованию слоя большей толщины. Возможен смыв лишних КТ тем же деканом или гептаном с оставлением на поверхности ПММА слоя высотой 10–20 нм, однако предпочтительным с точки зрения качества и воспроизводимости является однократное нанесение, так как

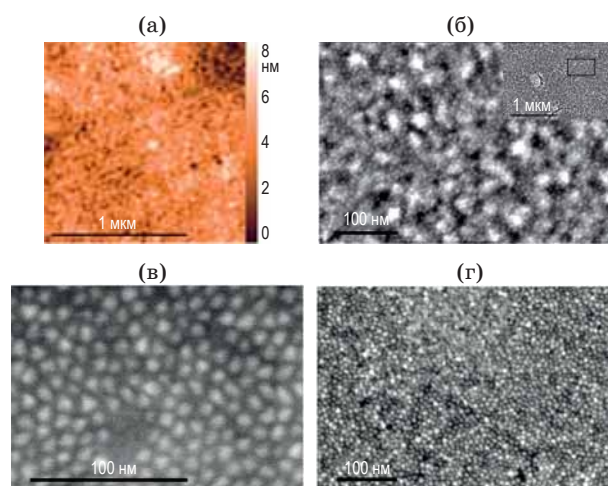


Рис. 5. Изображение АСМ образца стекло/Аu/ПММА/КТ (а), изображение РЭМ того же образца (б), изображение монослоя КТ на поверхности кремний/ПММА (в), изображение толстого слоя КТ (80 нм), нанесенного из 5% дисперсии в додекане на поверхность ПММА (г).

в течение десятков минут начинается неконтролируемое и маловоспроизводимое «старение» слоя — потеря диспергируемости КТ.

Для подтверждения выводов о толщине слоев и их сплошности методом РЭМ проведены исследования нескольких участков поверхности образцов размером 10×10 мкм с ускоряющим напряжением 5 кВ. Образец на рис. 5а, б содержит напыленную на подложку пленку золота, сверху которой нанесен подслой ПММА 100 нм. Кристаллиты золота видны в виде крупных (20–30 нм) частиц, на фоне которых заметны отдельные КТ размером 10 нм. Следующий образец (рис. 5в) — кремниевая пластинка с тонким подслоем ПММА 10–20 нм. На оба образца был нанесен монослой КТ. По изображениям видно, что монослой сплошной с незначительными дефектами. На рис. 5г представлено изображение РЭМ слоя КТ толщиной 80 нм с подслоем ПММА. Видна высокая равномерность распределения КТ и вариации высоты отдельных областей. Слой имеет весьма низкую шероховатость — $R_a < 5$ нм.

Возможно ли закрытие КТ на подслое ПММА еще одним слоем ПММА сверху, аналогично нанесению ПММА поверх слоя ПММА [18]? Напрямую, т.е. нанесением второго слоя ПММА из анизолы поверх слоя КТ, эта задача не решается — КТ не держатся на размягченном слое ПММА и уносятся с потоками жидкости при раскручивании. Одним из вариантов решения является использование насыщенного раствора ПММА в о-ксилоле, так как последний плохо растворяет полимер [18]. Однако это бы ограничило нас в выборе толщины наносимого слоя (более 1 мкм). Другим возможным решением является использование м-ксилола, который лучше растворяет ПММА, но значительно медленнее [33]. Действительно, нанесение ПММА из м-ксилола дает агрегаты меньшего размера, однако проблема со смытием КТ остается, лишь нанесение толстых слоев КТ (более 100 нм) позволило частично решить ее. Вероятно, в ряде случаев можно использовать промежуточные слои другого полимера, наносимого из растворителя, не диспергирующего КТ и ПММА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На подложках из боросиликатного стекла были изготовлены пленки на основе гидрофобных КТ размером 8–10 нм и ПММА (и его сополимера с метакриловой кислотой) толщиной 30–100 нм, а именно — стекло/ПММА/КТ и стекло/КТ/ПММА. Нанесение КТ выполнено в виде агрегатов субмикронного размера, островков толщиной в один слой, сплошного монослоя и более толстых слоев.

Изготовление пленок из раствора ПММА-КТ приводит к «всплыванию» КТ на поверхность формирующейся тонкой пленки ПММА. Эксперименты показали, что использование вместо ПММА сополимера ПММА-МАК, позволяющего избавиться от агрегации КТ в концентрациях до 1–2 масс % [30], лишь частично решило проблему концентрации КТ сверху пленки ПММА. Данный факт следует учитывать в контексте работы [34], где с помощью электронной литографии изготавливались НС на основе пленок ПММА-КТ. Отметим, что в работе [34] авторами не обсуждается распределение КТ внутри слоя ПММА.

Наиболее структурно совершенными, изготовленными в нашей работе можно считать пленки ПММА/КТ, когда КТ осаждаются с образованием монослоя или нескольких слоев с небольшим числом дефектов. Важно отметить, что КТ с гидрофобным стабилизатором, оказавшиеся на поверхности подслоя ПММА, имеют хорошую адгезию. Это свойство может позволить изготовление НС на основе пленок ПММА/КТ с помощью электронной литографии, так как в процессе обработки резиста проявителем будут удалены экспонированные области ПММА/КТ, а КТ на неэкспонированных областях не смываются.

Выражаем благодарность А.В. Звереву за подбор условий съемки на РЭМ. Исследования выполнены с использованием материально-технической базы ЦКП Научно-образовательного центра «Функциональные микро/наносистемы» МГТУ им. Н.Э. Баумана (ID 74300).

Работа выполнена при поддержке Фонда перспективных исследований (договор № 7/004/2013-2018 от 23.12.2013).

ЛИТЕРАТУРА

1. Krasavin A.V., Zayats A.V., Zheludev N.I. Active control of surface plasmon–polariton waves // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2005. V. 7. P. 85–89.
2. Maier S.A. *Plasmonics: Fundamentals and applications*. Springer-Verlag, 2007. 224 p.
3. Bergman D.J., Stockman M.I. Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: Quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. 027402-1–4.
4. Stockman M.I. Spasers explained // *Nature Photonics*. 2008. V. 2. P. 327–329.
5. Klimov V.I. *Semiconductor and metal nanocrystals: Synthesis and electronic and optical properties*. CRC Press, 2003. 484 p.
6. Chen Ou, Zhao J., Chauhan V.P., Cui J., Wong C., Harris D.K., Wei He, Han H.-S., Fukumura D., Jain R.K., Bawendi M.G. Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking // *Nature Materials*. 2013. V. 12. P. 445–451.
7. Klimov V.I., Ivanov S.A., Nanda J., Achermann M., Bezel I., McGuire J.A., Piryatinski A. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals // *Nature*. 2007. V. 447. P. 441–446.

8. Dang C., Lee J., Breen C., Steckel J.S., Coe-Sullivan S., Nurmikko A. Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films // *Nature Nanotechnology*. 2012. V. 7. P. 335–339.
9. View C., Carcenac F., Pepin A., Chen Y., Mejias M., Lebib A., Manin-Ferlazzo L., Couraud L., Launois H. Electron beam lithography: Resolution limits and applications // *Appl. Surf. Sci.* 2000. V. 164(1–4). P. 111–117.
10. Radko I., Nielsen M.G., Albrechtsen O., Bozhevolnyi S.I. Stimulated emission of surface plasmon-polaritons by lead-sulphide quantum dots at near infra-red wavelengths // *Opt. Exp.* 2010. V. 18. № 18. P. 18633–18641.
11. Tanaka K., Plum E., Ou J.Y., Uchino T., Zheludev N.I. Multifold enhancement of quantum dot luminescence in plasmonic metamaterials // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105. P. 227403.
12. Berini P., De Leon I. Surface Plasmon-polariton amplifiers and lasers // *Nature Photonics*. 2012. V. 6. P. 16–24.
13. Manfrinato V.R., Wanger D.D., Strasfeld D.B., Han H.S., Marsili F., Arrieta J.P., Mentzel T.S., Bawendi M.G., Berggren K.K. Controlled placement of colloidal quantum dots in sub-15 nm clusters // *Nanotechnology*. 2013. V. 24. P. 125302.
14. Mentzel T.S., Wanger D.D., Ray N., Walker B.J., Strasfeld D., Bawendi M.G., Kastner M.A. Nanopatterned electrically conductive films of semiconductor nanocrystals // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 4404–4408.
15. Rabouw F.T., Frimmer M., Mohtashami A., Koenderink A.F. Nanoscale lithographic positioning of fluorescing quantum dot nanocrystals on planar samples // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. P. 1342–1347.
16. Kress S.J.P., Richner P., Jayanti S.V., Galliker P., Kim D.K., Poulikakos D., Norris D.J. Near-field light design with colloidal quantum dots for photonics and plasmonics // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 5827–5833.
17. Walsh C.B., Franses E.J. Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions // *Thin Solid Films*. 2003. V. 429. № 1–2. P. 71–76.
18. Rooks M.J., Wind S., McEuren P., Prober D.E. Fabrication of 30-nm-scale structures for electron transport studies using a polymethylmethacrylate bilayer resist // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1987. V. 5(1). P. 318–321.
19. Decker M., Staude I., Shishkin I.I., Samusev K.B., Parkinson P., Sreenivasan V.K.A., Minovich A., Miroshnichenko A.E., Zvyagin A., Jagadish C., Neshev D.N., Kivshar Y.S. Dual-channel spontaneous emission of quantum dots in magnetic metamaterials // *Nature Commun.* 2013. V. 4. P. 2949.
20. Akimov A.V., Mukherjee A., Yu C.L., Chang D.E., Zibrov A.S., Hemmer P.R., Park H., Lukin M.D. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots // *Nature*. 2007. V. 450. P. 402–406.
21. Jin S., DeMarco E., Pellin M.J., Farha O.K., Wiederrecht G.P., Hupp J.T. Distance-engineered plasmon-enhanced light harvesting in CdSe quantum dots // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. P. 3527–3533.
22. Tamborra M., Striccoli M., Curri M.L., Alducin J.A., Mecerreyes D., Pomposo J.A., Kehagias N., Reboud V., Torres S., Clivia M., Agostiano A. Nanocrystal-based luminescent composites for nanoimprinting lithography // *Small*. 2007. V. 3. № 5. P. 822–828.
23. Pompa P.P., Martiradonna L., Della Torre A., Della Sala F., Manna L., De Vittorio M., Calabi F., Cingolani R., Rinaldi R. Metal-enhanced fluorescence of colloidal nanocrystals with nanoscale control // *Nature Nanotechnology*. 2006. V. 1. P. 126–130.
24. Grandidier J., des Francs J.C., Massenot S., Bouhelier A., Markey L., Weeber J.-C., Finot C., Dereux A. Gain-assisted propagation in a plasmonic waveguide at telecom wavelength // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 2935–2939.
25. Chen Y., Munekchika K., Jen-La Plante I., Munro A.M., Skrabalak S.E., Xia Y., Gingera D.S. Excitation enhancement of CdSe quantum dots by single metal nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 053106.
26. Kim J.-M., Lee D.-H., Jeun J.-H., Yoon T.-S., Lee H.-H., Lee J.-W., Kim Y.-S. Non-volatile organic memory based on CdSe nanoparticle/PMMA blend as a tunneling layer // *Synthetic Metals*. 2011. V. 161. P. 1155–1158.
27. Sun L., Choi J.J., Stachnik D., Bartnik A.C., Hyun B.-R., Malliaras G.G., Hanrath T., Wise F.W. Bright infrared quantum-dot light-emitting diodes through inter-dot spacing control // *Nature Nanotechnology*. 2012. V. 7. P. 369–373.
28. Coe-Sullivan S., Steckel J.S., Woo W.-K., Bawendi M.G., Bulovic V. Large-area ordered quantum-dot monolayers via phase separation during spin-casting // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. P. 1117–1124.
29. Suarez I., Gordillo H., Abargues R., Albert S., Martinez-Pastor J. Photoluminescence waveguiding in CdSe and CdTe QDs-PMMA nanocomposite films // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. P. 435208.
30. Reitingner N., Hohenau A., Kostler S., Krenn J.R., Leitner A. Radiationless energy transfer in CdSe/ZnS quantum dot aggregates embedded in PMMA // *Phys. Status Solidi A*. 2001. V. 208. № 3. P. 710–714.
31. Chen C.-J., Lin C.-C., Lien J.-Y., Wang S.-L., Chiang R.-K. Preparation of quantum dot/polymer light conversion films with alleviated Forster resonance energy transfer redshift // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. P. 196–203.
32. Necas D., Klapetek P. Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis // *Cent. Eur. J. Phys.* 2012. V. 10(1). P. 181–188.
33. Evchuk I.Yu., Musii R.I., Makitra R.G., Pristanskii R.E. Solubility of polymethyl methacrylate in organic solvents // *Russian J. Appl. Chem.* 2005. V. 78. № 10. P. 1576–1580.
34. Hwang E., Smolyaninov I.I., Davis C.C. Surface plasmon polariton enhanced fluorescence from quantum dots on nanostructured metal surfaces // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 813–820.