

08

Влияние наночастиц, тонких пленок Ag, Au на генерацию носителей заряда в структурах с множественными квантовыми ямами на основе InGaN/GaN и в кристаллических пленках ZnO

© М.М. Мездрогина,¹ А.Я. Виноградов,¹ Ю.В. Кожанова,² В.С. Левицкий³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

³ ООО НТИ ТПТ,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: margaret.m@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 6 июля 2016 г. В окончательной редакции 3 сентября 2017 г.)

Показано, что влияние наночастиц и тонких пленок Ag, Au на генерацию носителей заряда в структурах с множественными квантовыми ямами (MQW) на основе InGaN/GaN и в кристаллических пленках ZnO определяется гетерогенностью морфологии поверхности полупроводниковых материалов. В структурах с MQW на основе InGaN/GaN с меньшими неоднородностями морфологии поверхности по сравнению с пленками ZnO при нанесении наночастиц с размерами $10 < d < 20$ nm наблюдается существенное увеличение интенсивности излучения вследствие реализации плазмонного резонанса с участием локализованных плазмонов. Нанесение пленок Ag, Au на поверхность структур приводит к существенному уменьшению интенсивности излучения. В кристаллических пленках ZnO, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления, вследствие большей гетерогенности морфологии поверхности не наблюдается существенного увеличения интенсивности излучения при нанесении наночастиц Ag, Au в коротковолновой области спектра.

DOI: 10.21883/JTF.2018.04.45725.1975

Введение

Интенсивные исследования влияния наночастиц благородных металлов, нанесенных на поверхность полупроводниковых материалов, обусловлены возможностью наблюдения линейных и нелинейных оптических эффектов, в частности, связанных с реализацией поверхностного плазмонного резонанса, что может приводить к увеличению интенсивности излучения видимой и ИК областях спектра [1].

В настоящей работе исследовано влияние наночастиц, слоев Au, Ag на параметры спектров фотолюминесценции (интенсивность излучения I , длину волны максимального излучения λ_{\max} , величину ширины спектра на полувысоте FWHM) полупроводниковых материалов: структур с множественными квантовыми ямами (MQW) на основе InGaN/GaN и кристаллических пленок ZnO. Влияние наночастиц благородных металлов на оптические свойства полупроводниковых соединений ZnO, LiF исследовалось в ряде работ [2,3].

Структуры с MQW на основе InGaN/GaN широко используются в настоящее время как источники света для освещения и подсветки зданий, панелей дисплеев. Основной проблемой при использовании светоизлучающих приборов (LED) на основе III-нитридов является недостаточно высокая эффективность их работы, обусловленная, в частности, малым коэффициентом поглощения

вследствие отражения падающего света поверхностью структур [4,5].

Интенсивные исследования широкозонного полупроводника ZnO в будущем приведут к успешному решению проблем по созданию светоизлучающих приборов, лазеров для коротковолновой (УФ), видимой и длинноволновой (ИК) областей спектра. ZnO является более радиационно и температуростойким полупроводником по сравнению с Si, GaAs, GaN, поскольку энергия свободного экситона для ZnO равна 60 meV по сравнению с аналогичной величиной для GaN, равной 27 meV. ZnO — перспективный материал для создания на его основе приборов для спинтроники [6–11].

Пространственные неоднородности в пленках ZnO определяются кинетикой роста и процессами самоорганизации [12].

В настоящей работе для роста структур с MQW на основе InGaN/GaN использовался метод газотранспортных реакций (MOCVD), для роста пленок ZnO использовался метод высокочастотного магнетронного распыления. Однако несмотря на разницу в температурах роста: для ZnO- ($500 < T < 700$) °C, для MQW на основе InGaN/GaN ($980 < T < 1050$) °C рост пленок происходит по механизму пар-кристалл, т.е. 3D-рост по механизму Фольмера-Вебера, вследствие чего подобны морфологии поверхности согласно данным исследования с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Существенная разница в температурах роста исследуемых материалов приводит к изменению отношения высоты неоднородностей морфологии поверхности к их диаметру, характеризующего гетерогенности в морфологии. Для структур с MQW на основе InGaN/GaN величина отношения высоты неоднородностей к диаметру не превышает 0.02–0.03. Параметры спектра фотолюминесценции (ФЛ) вышеуказанных структур: (интенсивность излучения I , длина волны максимальной интенсивности излучения — λ_{\max} , (величина FWHM, равная ширине спектра на полувысоте) определяются концентрацией In [5] и не коррелируют с гетерогенностью морфологии поверхности.

Для пленок ZnO величина отношения высоты неоднородностей к диаметру значительно больше, чем в структурах с MQW на основе InGaN/GaN и составляет 0.1–0.25, что в значительной степени определяет вид спектров ФЛ: I , положение λ_{\max} , величину FWHM [12].

Цель работы

Исследование влияния наночастиц, тонких пленок Ag, Au на механизм увеличения интенсивности излучения в структурах с MQW на основе InGaN/GaN и в кристаллических пленках ZnO, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления.

Известно, что влияние локализованных плазмонов [1] на генерацию носителей заряда определяется размерами Ag, Au частиц при реализации механизма взаимодействия с поверхностными состояниями полупроводников. Увеличение интенсивности излучения при введении Ag, Au происходит вследствие того, что адатомы Ag, Au, способные к пространственному перемещению, имея малые величины межфазного поверхностного натяжения, при реализации поверхностного плазмонного резонанса увеличивают интенсивность излучения вследствие коллективного возбуждения электронов проводимости наночастиц Ag, Au электромагнитной волной [12,13].

Эксперимент

Структуры с MQW на основе InGaN/GaN, полученные методом MOCVD, включали набор из пяти квантовых ям $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.1 < x < 0.4$)/GaN, выращенных на подложке из сапфира. Ширина квантовых ям составляла (2.0–2.5) nm с барьером из GaN толщиной 7 nm.

Пленки и наночастицы из благородных металлов Ag, Au с чистотой не менее 99.99% получены методом термического напыления из вольфрамового тигля при оптимизации температуры и угла наклона подложки с нанесенными структурами с MQW или пленками ZnO.

Оптические измерения структур с MQW на основе InGaN/GaN проводились на установке, собранной на базе дифракционного спектрометра СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 nm/mm, обеспечивающей спектральное распределение 0.26 nm. Для возбуждения ФЛ

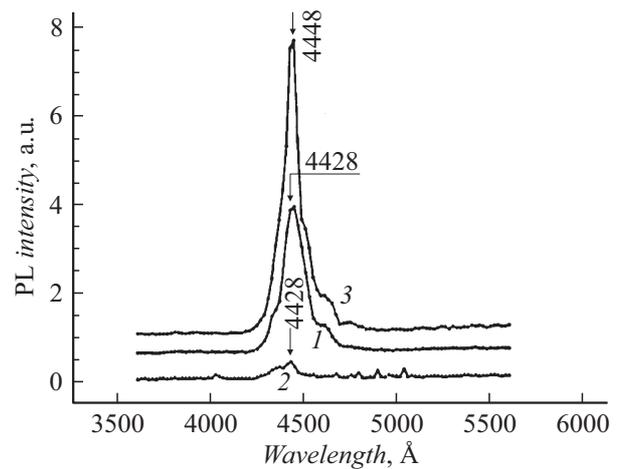


Рис. 1. Вид БКФЛ структуры N1: 1 — спектр БКФЛ исходной структуры, 2 — с нанесенной тонкой пленкой Au, 3 — с нанесенными наночастицами Au.

использовались следующие типы лазеров:

1) непрерывный He-Cd-лазер с $\lambda = 325$ nm.

Для измерения ФЛ пленок ZnO использовали

2) Ar^+ -лазер с удвоением частоты ($\lambda = 244$ nm).

Температура измерений $T = (77, 300)$ K.

Известно, что положение максимума длины волны излучения (λ_{\max}) в структурах с MQW на основе InGaN/GaN определяется концентрацией In. Структуры, исследованные в настоящей работе, имели различную концентрацию In в слоях InGaN, т.е. отличались положением λ_{\max} и далее обозначены как структура N1 ($\lambda_{\max} = 442.8$ nm), N2 ($\lambda_{\max} = 443.9$ nm) структура N3 ($\lambda_{\max} = 457.0$ nm).

На рис. 1 представлены спектры близкраевой фотолюминесценции (БКФЛ). Как видно из рис. 1, не наблюдается изменения положения λ_{\max} в результате нанесения пленок, но при нанесении наночастиц Au — наблюдается сдвиг положения λ_{\max} в длинноволновую область спектра на 2 nm и изменения величины FWHM при нанесении пленок и наночастиц. Для исходной структуры величина FWHM = 81 meV, при нанесении слоев Au величина FWHM = 91 meV, при нанесении наночастиц Au — FWHM = 57 meV. Увеличение интенсивности излучения — I после нанесения наночастиц — по сравнению с I для исходной структуры — в 2 раза, после нанесения пленок — уменьшение I более, чем на порядок величины по сравнению с интенсивностью излучения исходной структуры.

Спектры ФЛ структуры N2 с ($\lambda_{\max} = 443.9$ nm), представлены на рис. 2: кривая 1 — спектр исходной структуры, при нанесении пленки Au ($\lambda_{\max} = 438.1$ nm) — кривая 2, при нанесении частиц Au — кривая 3 ($\lambda_{\max} = 441.8$ nm). После нанесения наночастиц имеет место незначительный сдвиг положения λ_{\max} в коротковолновую область спектра на 2 nm, при этом величина I увеличивается более, чем в 7 раз.

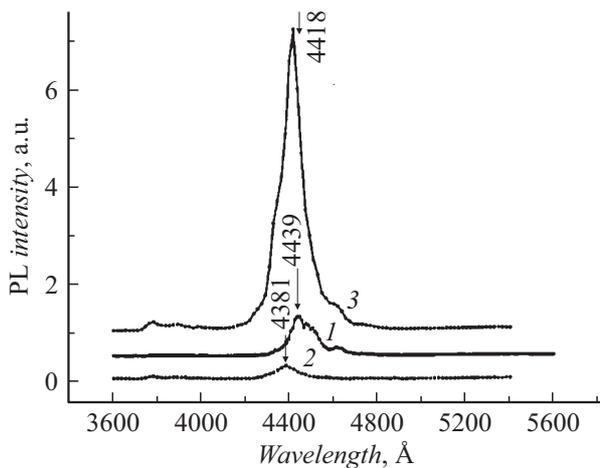


Рис. 2. Вид БКФЛ структуры N2: 1 — спектр БКФЛ исходной структуры, 2 — с нанесенной тонкой пленкой Au, 3 — с нанесенными наночастицами Au.

После нанесения слоев Au наблюдается сдвиг положения λ_{\max} на 5.8 nm ($\lambda_{\max} = 438.1$ nm) в коротковолновую область, но имеется существенное уменьшение I .

На рис. 3, *a* представлены спектры ФЛ структуры N3. В результате нанесения наночастиц спектр излучения кардинально меняется — появляются 2 пика излучения ($\lambda_{\max} = 426$ nm, $\lambda_{\max} = 418.5$ nm), максимумы которых сдвинуты в коротковолновую область спектра по сравнению с положением ($\lambda_{\max} = 457$ nm) исходной структуры (кривая 1). Изменение величины FWHM незначительно: от FWHM = 89 meV в исходной структуре до FWHM = 84 meV в структуре с нанесенными наночастицами Au. При нанесении наночастиц Au на структуру N3 величина I увеличилась незначительно, в 1.6 раза.

Таким образом, существенное увеличение размеров наночастиц вплоть до реализации существования пленок приводит к существенному уменьшению I , положение λ_{\max} может меняться незначительно.

На рис. 3, *b* приведен спектр электролюминесценции структуры N3 с нанесенными частицами Au. В спектре имеется лишь один пик с $\lambda_{\max} = 420$ nm, т.е. подобен спектру ФЛ той же структуры N3 после нанесения наночастиц (рис. 3, *a*). По всей вероятности, спектр ЭЛ структуры обусловлен механизмом излучения квантовой ямы, ближайшей к p - n -переходу.

Согласно данным АСМ, влияние наночастиц сводится к изменению морфологии поверхности структур, к большей дисперсии высот неоднородностей (рис. 4). При нанесении наночастиц наличие неоднородностей способствует увеличению интенсивности излучения вследствие реализации взаимодействия локализованных плазмонов с носителями заряда, захваченными на неоднородности.

Для нанесения пленок ZnO использовали метод высокочастотного магнетронного распыления. Были использованы мишени из ZnO, газовая смесь Ag + O₂.

В качестве подложек использовали монокристаллический сапфир (Al₂O₃), монокристаллический кремний (c -Si) с дырочным типом проводимости, ZnO объемные кристаллы (c -ZnO), полученные гидротермальным и газофазным методами роста. Температуру подложек варьировали в пределах ($500 < T < 6700^\circ\text{C}$).

Вид спектров ФЛ кристаллических пленок ZnO определяется как типом, так и концентрацией точечных и протяженных дефектов.

Основными дефектами пленок, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления при реализации механизма Фольмера–Вебера–3D-роста паракристалл, являются протяженные дефекты, появление которых связано с наличием напряжений несоответствия из-за разницы параметров кристаллических решеток подложки и пленки, прораствание протяженных дефектов из подложки, с диффузией примесей как из подложки, так и в процессе осаждения, в частности, водородосодержащих примесей (ОН) группы. Точечные дефекты: вакансии цинка и кислорода обусловлены несохранением стехиометрического состава, неоднородностью состава

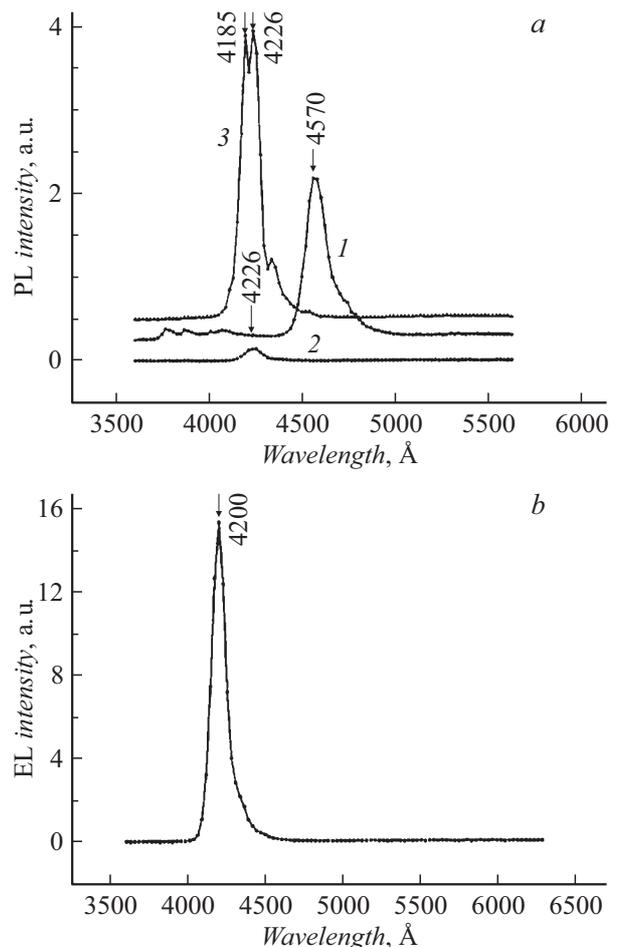


Рис. 3. *a* — вид БКФЛ структуры N3: 1 — спектр БКФЛ исходной структуры, 2 — с нанесенной тонкой пленкой Au, 3 — с нанесенными наночастицами Au; *b* — спектр ЭЛ структуры N3.

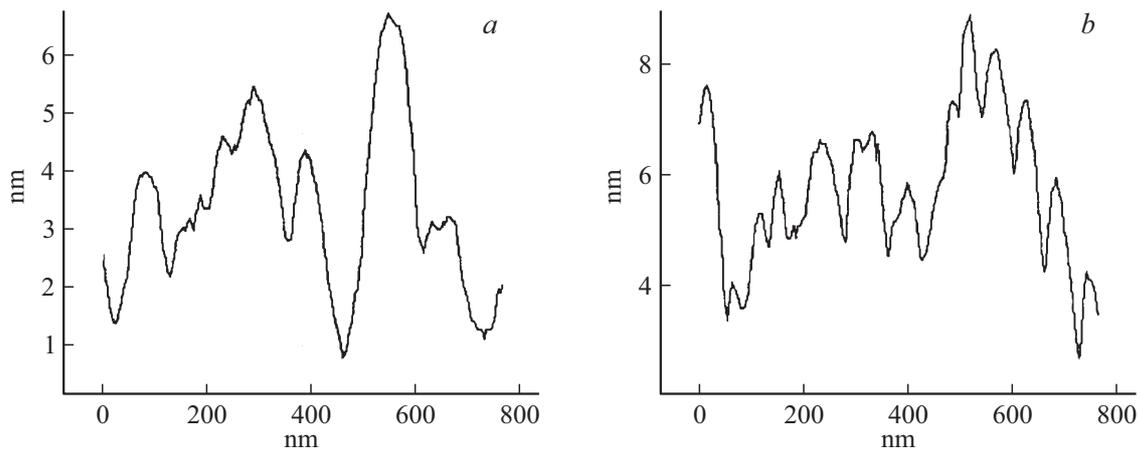


Рис. 4. Профиль морфологии поверхности структуры N3: *a* — профиль исходной структуры, *b* — после нанесения наночастиц Au.

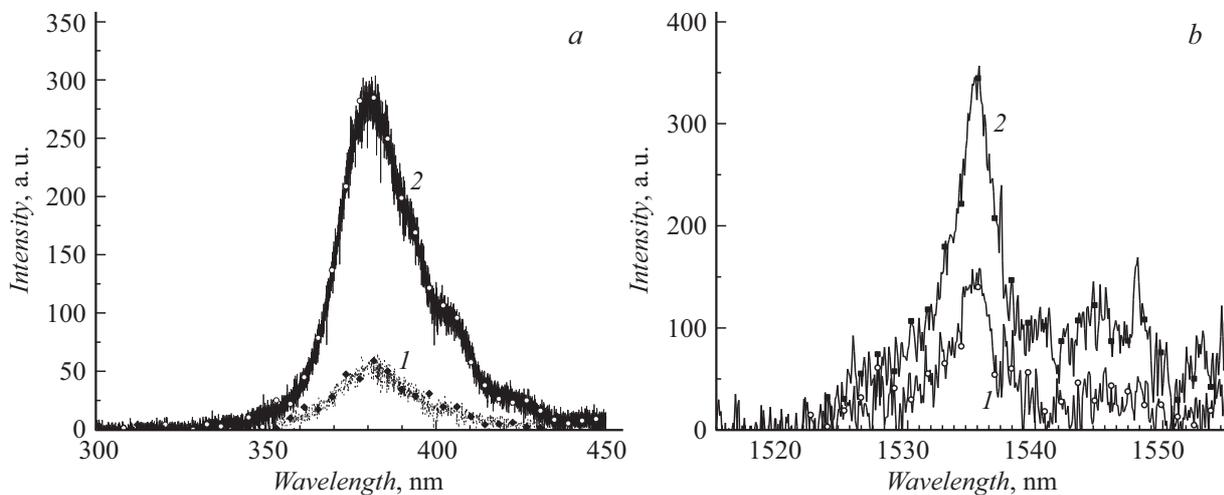


Рис. 5. *a* — влияние легирования Ag на вид спектров БКФЛ пленок ZnO: 1 — спектр БКФЛ исходной пленки ZnO, 2 — спектр БКФЛ легированной Ag пленки ZnO; *b* — спектр ФЛ пленок ZnO, легированных Er, в длинноволновой области ($1525 < \lambda < 1545$) nm, $T = 300$ K: 1 — без легирования Ag, 2 — при легировании Ag.

вследствие процессов временной или пространственной самоорганизации на поверхности пленки [12].

В настоящей работе пленки ZnO получены при широком варьировании технологических параметров: скорости осаждения, температуры и материала подложки, а также нанесения тонких слоев Eu, Er, используемых в качестве геттеров для уменьшения концентрации дефектов полупроводниковой матрицы ZnO.

Было показано [7], что для пленок ZnO, нелегированных и вне зависимости от легирования одной (Sm), двумя (Ce + Yb), или тремя примесями (Ce + Yb + Er), морфология поверхности пленок, осажденных на монокристаллический сапфир, практически не меняется, что, по всей вероятности, определяется, в основном, не только скоростью и температурой роста, но и неоднородностью поверхности подложек из сапфира.

В случае пленок ZnO для увеличения интенсивности излучения в УФ и особенно ИК-области спектра рассмотрено влияние как слоев, так и наночастиц Ag, Au.

Влияние наночастиц в структурах с MQW на основе InGaN/GaN сводится к изменению морфологии поверхности структур (рис. 4), к большей дисперсии высот неоднородностей, поскольку введение наночастиц Ag, Au приводит к появлению напряжений растяжения в структурах. Размеры наночастиц, Ag, Au, существенно увеличивающие интенсивность излучения структур с MQW на основе InGaN/GaN, составляют по данным исследований АСМ от 10 до 20 nm. Размеры частиц, измеренные в настоящей работе в исследованных структурах, соответствуют реализации максимального излучения при введении наночастиц в полупроводниковую матрицу согласно данным работ [1,13].

В случае пленок ZnO не наблюдается изменений в морфологии поверхности в случае нанесения слоев Ag, Au, а размеры неоднородностей, зависящие от интенсивности бомбардировки поверхности пленки ионами высокочастотного разряда, могут превышать 200 nm [7,12].

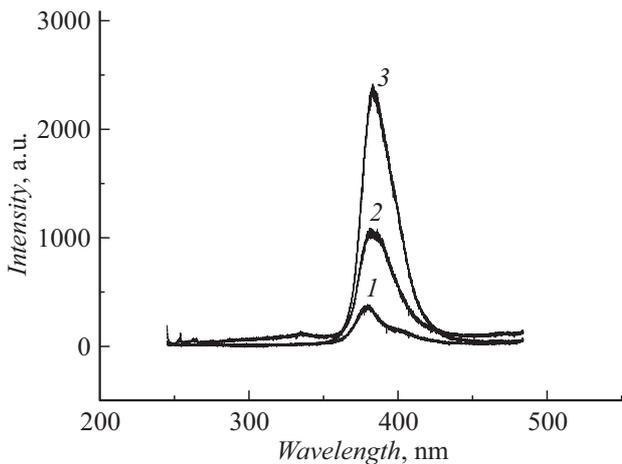


Рис. 6. Спектр БКФЛ пленок ZnO с нанесенными слоями Ag, Au с наночастицами Au: 1 — спектр БКФЛ исходной пленки ZnO, 2 — спектр БКФЛ пленки с нанесенными тонкими слоями Ag, Au, 3 — спектр БКФЛ пленки с нанесенными наночастицами Au.

На рис. 5 приведено влияние слоев Ag, Au на вид спектров ФЛ пленок ZnO в коротковолновой БКФЛ и ИК областях спектра. На рис. 6 приведено влияние наночастиц Au на вид спектров пленок ZnO.

Вне зависимости от нанесения слоев или наночастиц благородных металлов имеет место увеличение центров излучательной рекомбинации носителей: увеличение I , но при этом положение λ_{\max} не меняется, величина FWHM меняется незначительно. Следует отметить, что нанесение наночастиц Au на пленки ZnO в отличие от наноструктур с MQW на основе InGaN/GaN (структуры N 1,2) не приводит к существенному увеличению I , к изменению положения λ_{\max} .

Влияние наночастиц Ag, Au на формирование спектров излучения слабо зависит от морфологии поверхности исходных пленок ZnO, скорости роста пленок, поскольку [12] велики размеры неоднородностей в вертикальном направлении, в направлении роста пленок.

Использование дополнительно введенных примесей Ag, Au в пленках ZnO, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления, при малой скорости роста, легированных Et, дает возможность увеличения интенсивности излучения в ИК области линии с $\lambda = 1535\text{--}1540\text{ nm}$ (рис. 6).

Обсуждение результатов

Вид спектров ФЛ структур с MQW на основе InGaN/GaN определяется неоднородным пространственно-энергетическим распределением неравновесных носителей, обусловленным различием пространственного распределения и типом структурных неоднородностей, эффективным электрическим полем и процессами

переноса возбуждения как к излучающим состояниям, так и от них к диссипативной системе.

Известно, что концентрация In определяет профили потенциального барьера между барьерным слоем $n\text{-GaN}$ и слоями InGaN, формирующими квантовые ямы [7]. В настоящей работе показано, что изменение величины λ_{\max} в структурах с постобработкой по нанесению наночастиц по сравнению с положением λ_{\max} в исходной структуре определяется концентрацией In. Показано, что изменение величины λ_{\max} от единиц до десятков нанометров может иметь как положительные, так и отрицательные значения. Наиболее существенным фактом является увеличение интенсивности излучения (от 2 до 7 раз) ФЛ в исследуемых структурах по сравнению с величинами I в исходной структуре, что может быть связано со следующими причинами:

- 1) с увеличением коэффициента поглощения структур вследствие уменьшения коэффициента отражения при нанесении наночастиц,
- 2) с эффективным диполь-дипольным механизмом взаимодействия носителей заряда наночастиц Au, Ag и носителей заряда из квантовых ям,
- 3) с усилением взаимодействия локализованных поверхностных плазмонов с носителями, захваченными на антиотражающие поверхности, что является основным аргументом при объяснении данных экспериментальных результатов.

При сравнении с результатами, полученными при нанесении слоев или наночастиц Ag, Au на пленки, ZnO следует отметить следующие особенности.

- 1) Гетерогенность морфологии пленок ZnO значительно больше, чем в вышеназванных структурах с квантовыми ямами,
- 2) изменение спектров ФЛ было получено как для БКФЛ, так и для ИК-области в случае нанесения слоев,
- 3) увеличение интенсивности излучения не превышало в 1.3–1.4 раза по сравнению с величиной I в исходной пленке при нанесении как наночастиц, так и слоев Au, Ag,
- 4) размеры наночастиц Au, Ag, по всей вероятности, определяются величиной дисперсии размеров пленок в вертикальном направлении,
- 5) можно предположить, что в пленках ZnO наличие локализованных плазмонов, определенное большей, чем в структурах с MQW на основе InGaN/GaN, степенью гетерогенности морфологии, не приводят к столь существенному по сравнению со структурами, увеличению интенсивности излучения ФЛ,

6) путем уменьшения размеров неоднородностей и, следовательно, уменьшением размеров наночастиц возможно существенное увеличение интенсивности излучения ФЛ в пленках ZnO. В таком случае необходимо использование более высоких температур осаждения и, вероятно, другие материалы подложек, например, плавный кварц, при магнетронном распылении на переменном токе.

Выводы

Полупроводниковые материалы с наночастицами Au, Ag, являющиеся объектами интенсивных исследований в последнее время, могут обладать практически важными оптическими свойствами.

Особая роль благородных металлов Ag, Au обусловлена коллективным резонансным возбуждением электронов проводимости частиц под действием электромагнитной волны, а также существенного усиления локального электромагнитного поля вблизи наночастиц.

Увеличение интенсивности излучения в пленках возможно при оптимизации размеров гетерогенностей морфологии и размеров наночастиц.

Список литературы

- [1] *Maier S.A.* Plasmonics: Fundamental and Applications. Berlin: Springer, 2007. 223 p.
- [2] *Wiere J.J., Kramers M.R., Epler J.E., Gardner N.F., Kraford M.G., Wendt J.R., Simmons J.A., Sigals M.M.* // Appl. Phys. Lett., Vol. 84 (2004). P. 855.
- [3] *Yamado M., Mitani T., Nakamura S., Shioji S., Niki T., Saniba S., Sano N., Mikai T.* // Jap. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002). P. 431.
- [4] *Бочкарева Н.И., Ребане И.Г., Шретер Ю.Г.* // ФТП. Т. 48. Вып. 4 (2014). С. 165.
- [5] *Криволапчук В.В., Мездрогина М.М.* // ФТП. Т. 48. Вып. 11 (2006). С. 2067.
- [6] *Мездрогина М.М., Еременко М.В., Смирнов А.Н., Петров В.Н., Теруков Е.И.* // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 8. С. 1016.
- [7] *Ivanova S., Pelle F.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2009. Vol. 26. N 10. P. 1930.
- [8] *Klingshirn B.K., Meyer S.A., Waag A., Hoffman A., Geurts J.* // Zinc Oxide, N.Y.: Springer, 2010.
- [9] *Xue X., Liu L., Wang Zh., Wu Y.* // J. Appl. Phys., 2014. Vol. 115. P. 033902.
- [10] *Calwa S., Saroha M., Kotnala R.K.* // Electron Mater.Lett. (2014). Vol. 10. N 1. P. 63.
- [11] *Мездрогина М.М., Еременко М.В., Левицкий В.С., Петров В.Н., Теруков Е.И., Кайдашев Е.М., Лянгузов Н.В.* // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 11. С. 1521.
- [12] *Климов В.В.* //УФН. 2008. Т. 178. Вып. 8. С. 875.
- [13] *Raether H.* Surface Plasmons on Smooth and Rough Surface and on Gratings. Berlin: Springer –Verlag, 1988.