

## Эпитаксиальные квантовые точки InGaAs в матрице Al<sub>0.29</sub>Ga<sub>0.71</sub>As: интенсивность и кинетика люминесценции в ближнем поле серебряных наночастиц

© А.Н. Косарев<sup>1,2,4</sup>, В.В. Чалдышев<sup>1,2,3</sup>, А.А. Кондииков<sup>1,3</sup>, Т.А. Вартамян<sup>3,¶</sup>, Н.А. Торопов<sup>3</sup>, И.А. Гладских<sup>3</sup>, П.В. Гладских<sup>3</sup>, И. Акимов<sup>1,4</sup>, М. Вауер<sup>1,4</sup>, В.В. Преображенский<sup>5</sup>, М.А. Путьято<sup>5</sup>, Б.Р. Семягин<sup>5</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе,

194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Университет ИТМО,

197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund,

44221 Dortmund, Germany

<sup>5</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова,

630090 Новосибирск, Россия

¶ e-mail: Tigran.Vartanyan@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2018 г.

В окончательной редакции 27.12.2018 г.

Принята к публикации 09.01.2019 г.

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращены квантовые точки арсенида индия-галлия, захороненные в тонком слое арсенида алюминия-галлия. Изучено влияние серебряных наночастиц, выращенных на поверхности полупроводниковой структуры методом термического испарения в вакууме, на фотолюминесценцию квантовых точек. Получены спектры фотолюминесценции при стационарном и импульсном возбуждении квантовых точек. Исследовано влияние серебряных наночастиц, обладающих плазмонными резонансами на спектральное распределение и кинетику люминесценции эпитаксиальных квантовых точек.

DOI: 10.21883/OS.2019.05.47655.382-18

### Введение

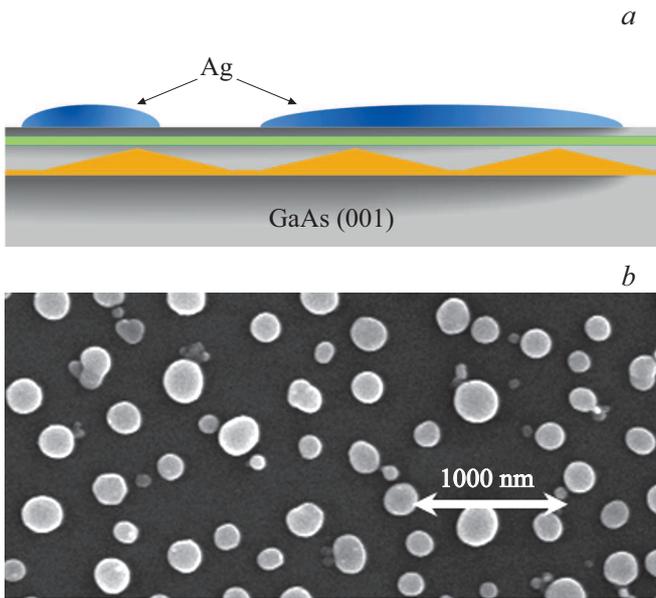
Эпитаксиальные квантовые точки (КТ) находят широкое применение в современных оптоэлектронных приборах [1], в частности в лазерах [2], светодиодах [3], солнечных элементах [4], ячейках памяти [5], оптоволоконных усилителях [6] и других устройствах. Преимущества КТ состоят в основном в усиленном взаимодействии света с локализованными в них экситонами. Связь излучения с КТ может быть усилена еще больше за счет эффекта Парселла. В работе [7] этот подход был реализован для КТ арсенида индия, связанных с таммовскими плазмонами. Локализованный плазмонный резонанс в металлических наночастицах, ведущий к усилению ближнего поля [8], также был многократно использован для усиления связи излучения с КТ [9–13].

Перспективы применения эпитаксиальных КТ основаны на относительной простоте их получения. Так, КТ InAs получают по хорошо отработанной технологии, основанной на механизме послойного-плюс-островкового роста Странского-Крастанова. При этом КТ нанометровых размеров получают на подложке из GaAs в результате самоорганизации без применения фотолитографии. Образующиеся КТ люминесцируют в ближней инфракрасной (ИК) области спектра за счет радиационного распада экситонов.

Металлические наночастицы, обладающие плазмонными резонансами и расположенные на малых расстояниях от эпитаксиальных КТ, также могут быть получены путем самоорганизации по механизму островкового роста Волмера-Вебера. Спектральное положение локализованного плазмонного резонанса зависит от материала, из которого состоит наночастица, ее размера и формы, а также от диэлектрической проницаемости окружающей среды. Все эти факторы благоприятствуют сдвигу плазмонного резонанса серебряной наночастицы в ближнюю ИК область спектра. Действительно, арсенид галлия в области прозрачности обладает большой диэлектрической проницаемостью, а металлические островки, образующиеся в результате самоорганизации на поверхности подложки, имеют сплюснутую форму [14,15]. Это позволило провести подробное исследование влияния серебряных наночастиц на фотолюминесценцию КТ InGaAs в матрице Al<sub>0.29</sub>Ga<sub>0.71</sub>As.

### Приготовление образцов

Образцы, содержащие КТ, были получены по методу молекулярно-лучевой эпитаксии на промышленных подложках GaAs с ориентацией (001). Вслед за буферным слоем арсенида галлия, позволяющим устранить дефек-



**Рис. 1.** (а) Схематичное представление структуры образцов. Пирамидальные КТ InGaAs погружены в слой состава  $\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.71}\text{As}$ . Серебряные наночастицы округлой формы лежат на тонком слое GaAs, который защищает слой, содержащий алюминий, от нежелательно контакта с атмосферой. Более подробно строение и получение образцов описано в тексте; (b) изображение серебряных наночастиц на поверхности арсенида галлия, полученное в сканирующем электронном микроскопе.

ты, вызванные полировкой, был осажден слой арсенида индия толщиной 100 нм, на котором был выращен слой арсенида алюминия-галлия состава  $\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.71}\text{As}$  толщиной 200 нм. После осаждения 7 монослоев InGaAs по механизму Странского-Крастанова образовались КТ. Полученные КТ были зарощены слоем арсенида алюминия-галлия указанного выше состава толщиной 15 нм и дополнительным буферным слоем арсенида галлия толщиной 5 нм. Последняя операция гарантировала отсутствие прямого контакта слоя, содержащего алюминий, с воздухом, что было необходимо для обеспечения стабильности образца.

Формирование серебряных наночастиц начиналось с термического напыления серебра на поверхность полупроводниковой структуры. Эквивалентная толщина серебряного слоя составляла 25 нм при скорости роста 0.05 нм/с. Обе величины контролировались по показаниям кварцевых микровесов. После отжига серебряная пленка распадалась на островки, представляющие собой серебряные наночастицы. Ниже представлены результаты измерений на двух образцах, отличающихся режимами отжига. Один образец (2855-1) был отожжен на воздухе при 220°C в течение 40 min. Второй образец (2855-2) был отожжен в вакууме при температуре 250°C в течение 40 min и затем медленно охлажден.

На рис. 1, а схематично представлена полупроводниковая структура с эпитаксиальными КТ и серебряными наночастицами, сформированными поверх буферного слоя. Изображение серебряных наночастиц, образовавшихся на поверхности арсенида галлия, приведено на рис. 1, b.

## Методы измерений

Для возбуждения фотолюминесценции использовались как непрерывные, так и импульсные источники света. Стационарная фотолюминесценция возбуждалась при помощи лазера мощностью 90 мВт, работающего на длине волны 532 нм.

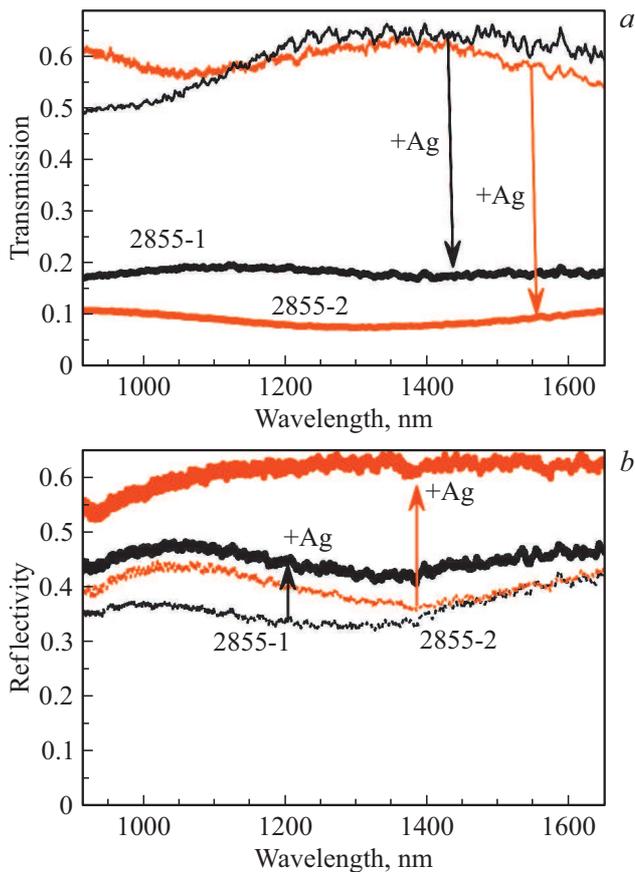
Для исследования кинетики фотолюминесценции образцы возбуждались импульсным излучением на длине волны 405 нм длительностью несколько сотен фемтосекунд. Энергия отдельного импульса составляла 65 пДж. Для записи спектров фотолюминесценции с разверткой по времени использовалась стрик-камера фирмы Hamamatsu. Измерения проводились в режиме счета фотонов.

Для измерения спектров отражения использовалась лампа фирмы OSRAM со стабилизированным источником питания. Спектры фотолюминесценции были записаны на спектрофотометре фирмы OceanOptics NIR Quest-512 и OceanOptics HR4000, оснащенных линейками фотоприемников из InGaAs и Si соответственно. Первый из этих приборов был использован в диапазоне от 900 до 1700 нм, в то время как второй был чувствителен к излучению в диапазоне от 200 до 1100 нм. Заметное перекрытие диапазонов измерения двух приборов позволило совместить результаты измерений и получить спектры флуоресценции в расширенном спектральном диапазоне.

При измерениях фотолюминесценции температура образцов варьировалась от 80 до 2 К.

## Характеризация образцов

Прежде всего были измерены спектры пропускания (рис. 2, а) и отражения (рис. 2, b) всех образцов. В присутствии серебряных наночастиц отражение увеличивается, а пропускание уменьшается. На основе этих данных были рассчитаны спектры поглощения серебряных наночастиц, представленные на рис. 3. Видно, что серебряные наночастицы, образовавшиеся на поверхности арсенида галлия, поглощают в полосе от 1200 до 1600 нм. Такой большой сдвиг плазмонного резонанса серебра в длинноволновую сторону относительно его обычного положения в синей области спектра объясняется совместным действием двух факторов: формой частиц и их диэлектрическим окружением. Размеры серебряных наночастиц, образующихся на поверхности арсенида галлия в результате самоорганизации, в плоскости подложки значительно больше, чем их разме-



**Рис. 2.** Спектры пропускания (а) и отражения (б) образцов с серебряными наночастицами и без них. В присутствии серебряных наночастиц отражение увеличивается, а пропускание уменьшается.

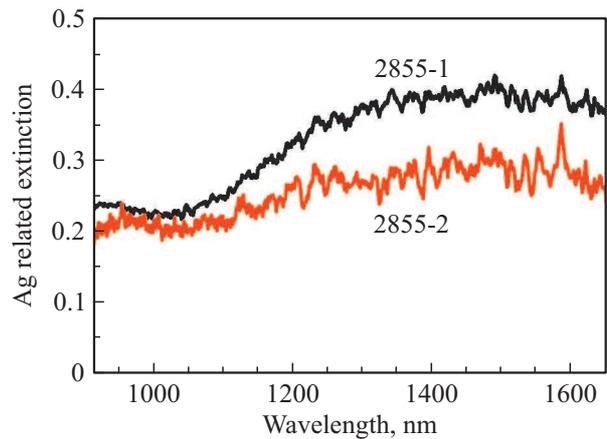
ры в направлении, перпендикулярном к подложке. По аналогии с известными результатами квазистатического расчета частот плазмонных резонансов в эллипсоидальных частицах можно заключить, что резонанс в плазмонных колебаниях, параллельных подложке, будет сдвинут в длинноволновую сторону. Дополнительный сдвиг в длинноволновую сторону связан с тем, что арсенид галлия в актуальном диапазоне длин волн обладает большой диэлектрической проницаемостью, равной 12.

### Фотолюминесценция при непрерывном возбуждении

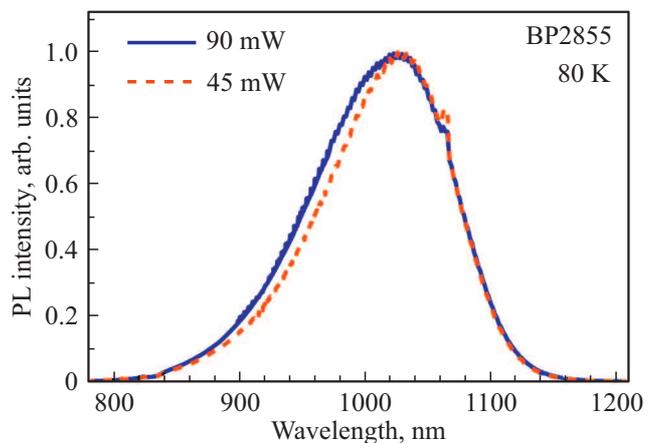
На рис. 4 представлены спектры фотолюминесценции КТ, не подверженных влиянию серебряных наночастиц, под действием непрерывного излучения на длине волны 532 нм. Измерения были проведены при температуре 80 К в криостате с жидким азотом.

На рис. 5 приведены нормированные (в области 1000 нм) спектры стационарной фотолюминесценции образцов, как содержащих серебряные наночастицы, так

и свободных от них. Широкая полоса люминесценции КТ InGaAs достигает максимума около 1000 нм. Узкий пик на длине волны 825 нм и плечо в районе 900 нм естественно связать с фотолюминесценцией подложки, состоящей из GaAs. Важно отметить, что в отличие от наблюдавшегося в других экспериментах увеличения интенсивности фотолюминесценции КТ в ближнем поле серебряных наночастиц в образце 1 присутствие серебряных наночастиц привело к уменьшению интенсивности флуоресценции в 2 раза, а в образце 2 — в 4 раза.



**Рис. 3.** Спектры поглощения серебряных наночастиц на поверхности арсенида галлия, рассчитанные из данных, приведенных на рис. 2. Поглощение в интервале от 1200 до 1600 нм обусловлено локализованным плазмонным резонансом в серебряных наночастицах. Сдвиг локализованного плазмонного резонанса серебра из видимой области в инфракрасный диапазон обусловлен большой диэлектрической проницаемостью арсенида галлия, равной 12, и сплюснутой формой серебряных наночастиц, образовавшихся в результате самоорганизации.



**Рис. 4.** Стационарные спектры фотолюминесценции КТ в отсутствие серебряных наночастиц при температуре 80 К. Возбуждение на длине волны 532 нм. Небольшой выброс на длине волны 1060 нм связан с неполной фильтрацией основной гармоники лазера, вторая гармоника которого была использована для возбуждения люминесценции КТ.

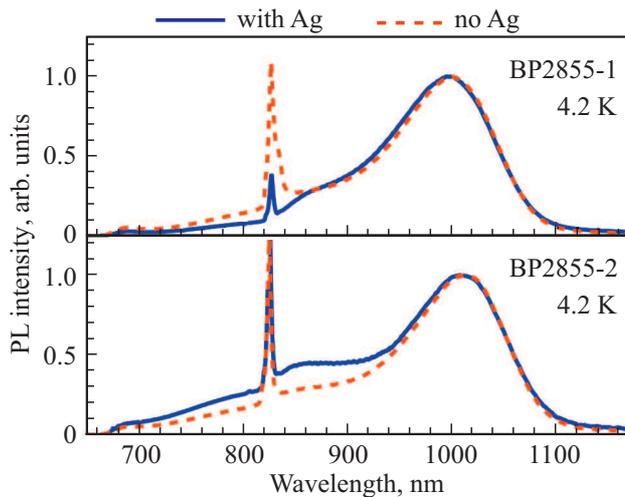


Рис. 5. Стационарные спектры фотолюминесценции образцов 1 и 2 в присутствии и в отсутствие серебряных наночастиц.

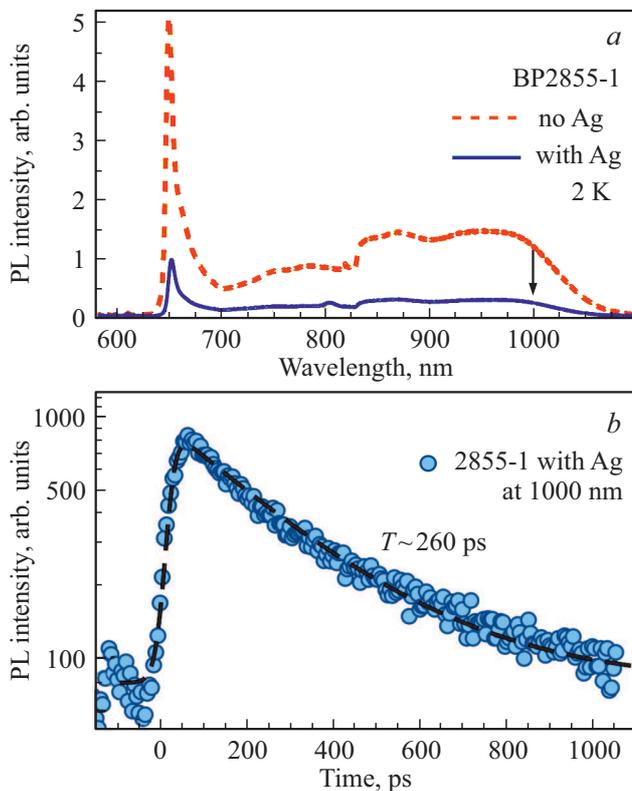


Рис. 6. (а) Спектры люминесценции эпитаксиальных КТ в образце 1 при температуре 2 К в присутствии и в отсутствие серебряных наночастиц. Стрелкой показана длина волны, кинетика люминесценции на которой приведена на рис. 6, б. (б) Пример измеренной кинетики люминесценции эпитаксиальных квантовых точек InGaAs в полосе длин волн 30 нм вблизи 1000 нм в присутствии серебряных наночастиц. Энергия возбуждающих импульсов длительностью несколько сотен фемтосекунд на длине волны 405 нм составляла 65 пДж, частота повторения 75.75 МГц. Штриховая линия соответствует экспоненциальной аппроксимации кинетики люминесценции с постоянной времени 260 пс. Узкий пик на длине волны 660 нм обусловлен люминесценцией матрицы  $\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.71}\text{As}$ .

## Кинетика фотолюминесценции

Временная эволюция интенсивности люминесценции была измерена на нескольких длинах волн в пределах спектральной полосы люминесценции КТ, как показано стрелками на рис. 6, а. Пример измерения кинетики фотолюминесценции приведен на рис. 6, б.

Кинетика люминесценции образца 1 на всех длинах волн хорошо описывалась экспоненциальной зависимостью с постоянной времени 260 пс как в отсутствие, так и в присутствии серебряных наночастиц. Интенсивность люминесценции в присутствии наночастиц была уменьшена, но форма спектра люминесценции при этом не изменялась. В образце 2 влияние серебряных наночастиц оказалось более значительным. Постоянная времени люминесценции сократилась в 2 раза, а интенсивность люминесценции в присутствии серебряных наночастиц оказалась в 4 раза меньше, чем в их отсутствие.

## Заключение

В отличие от исследованных ранее эпитаксиальных КТ InAs в матрице из GaAs, люминесценция которых была усилена в присутствии серебряных наночастиц [15–20], эпитаксиальные КТ InGaAs, погруженные в матрицу из  $\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.71}\text{As}$ , испытывают тушение люминесценции в присутствии серебряных наночастиц. В зависимости от степени отжига серебряных наночастиц интенсивность люминесценции КТ уменьшалась в образце 1 в 2 раза, а в образце 2 в 4 раза. Исследование кинетики люминесценции показало, что длительность люминесценции в образце 1 не изменилась, а в образце 2 сократилась в 2 раза. Таким образом, разная степень уменьшения интенсивности флуоресценции в образцах 1 и 2 находит естественное объяснение, связанное с открытием дополнительных нерадиационных каналов релаксации экситонов в случае образца 2. Общей же причиной уменьшения интенсивности люминесценции, которая актуальна для обоих образцов, является увеличение отражения при нанесении серебряных наночастиц.

В то же время ранее наблюдавшееся увеличение выхода люминесценции КТ InAs сопровождалось увеличением длительности люминесценции из-за уменьшения вероятности безызлучательной релаксации экситонов. При этом увеличение отражения было не столь значительным, чтобы нивелировать эффект увеличения квантового выхода фотолюминесценции. Вопрос о столь различном действии серебряных наночастиц на в целом сходные КТ требует дальнейшего исследования.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-02-00932 и 17-02-01168), Минобрнауки РФ (3.4903.2017/6.7) и Программы Президиума РАН „Современные проблемы фотоники, зондирование неоднородных сред и материалов“, а также DFG ICRC 160 (project C5).

## Список литературы

- [1] Wu J., Chen S., Seeds A., Liu H. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. P. 36300.
- [2] Ledentsov N.N. // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26. P. 014001.
- [3] Kim T., Cho K., Lee E.K., Lee S.J., Chae J., Kim J.W., Kim D.H., Kwon J., Amaratunga G., Lee S.Y., Choi B.L., Kuk Y., Kim J.M., Kim K. // Nature Photonics. 2011. V. 5. P. 176.
- [4] Wu J., Makableh Y.F.M., Vasan R., Manasreh M.O., Liang B., Reyner C.J., Huffaker D.L. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 051907.
- [5] Marent A., Nowozin T., Geller M., Bimberg D. // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26. P. 014026.
- [6] Song Hai-Zhi, Hadi M., Zheng Y., Shen B., Zhang L., Ren Zh., Gao R., Wang Z.M. // Nanoscale Research Lett. 2017. V. 12. P. 129.
- [7] Salewski M., Poltavtsev S.V., Kapitonov Yu.V., Vondran J., Yakovlev D.R., Schneider C., Kamp M., Höfling S., Oulton R., Akimov I.A., Kavokin A.V., Bayer M. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 035312.
- [8] Zhang W., Govorov A.O., Bryant G.W. // Phys Rev. Lett. 2006. V. 91. P. 146804.
- [9] Lyamkina A., Moshchenko S., Dmitriev D., Toropov A., Shamirzaev T. // JETP Lett. 2014. V. 99. P. 219.
- [10] Nevedomskii V., Bert N., Chaldyshev V., Preobrazhenskii V., Putyato M., Semyagin B. // Semiconductors. 2009. V. 43. P. 1617.
- [11] Nevedomskii V., Bert N., Chaldyshev V., Preobrazhenskii V., Putyato M., Semyagin B. // Semiconductors. 2011. V. 45. P. 1580.
- [12] Nevedomskii V., Bert N., Chaldyshev V., Preobrazhenskii V., Putyato M., Semyagin B. // Semiconductors. 2013. V. 47. P. 1185.
- [13] Kosarev A., Chaldyshev V., Preobrazhenskii V., Putyato M., Semyagin B. // Semiconductors. 2016. V. 50. P. 1499.
- [14] Sun Y. // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 3646.
- [15] Gladskikh P.V., Gladskikh I.A., Toropov N.A., Baranov M.A., Vartanyan T.A. // J. Nanopart. Res. 2015. V. 17. P. 424.
- [16] Торопов Н.А., Гладских И.А., Гладских П.В., Косарев А.Н., Преображенский В.В., Путьато М.А., Семягин Б.Р., Чалдышев В.В., Вартамян Т.А. // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 7. С. 37–40; Торопов Н.А., Gladskikh I.A., Gladskikh P.V., Kosarev A.N., Preobrazhenskii V.V., Putyato M.A., Semyagin B.R., Chaldyshev V.V., Vartanyan T.A. // J. Optical Technology. 2017. V. 84. P. 459.
- [17] Kosarev A., Chaldyshev V., Toropov N.A., Gladskikh I.A., Gladskikh P.V., Baryshnikova K.V., Preobrazhenskii V.V., Putyato M.A., Semyagin B.R., Vartanyan T.A. // Proc. SPIE. 2017. V. 10346. P. 1034613.
- [18] Vartanyan T. // Proc. Int. Conf. „On New Trends in Quantum and Mesoscopic Physics“, 27 June–3 July 2018. Yerevan, Armenia: RAU Publishing House Yerevan, 2018. P. 32–33.
- [19] Торопов Н.А., Гладских И.А., Гладских П.В., Кондииков А.А., Косарев А.Н., Преображенский В.В., Путьато М.А., Семягин Б.Р., Чалдышев В.В., Вартамян Т.А. // Сборник трудов X Международной конференции „Фундаментальные проблемы оптики — 2018“. СПб. 15–19 октября 2018. / Под ред. Беспалова В.Г., Козлова С.А. СПб.: Университет ИТМО, 2018. С. 286–287.
- [20] Кондииков А.А., Чалдышев В.В., Косарев А.Н., Торопов Н.А., Гладских И.А., Гладских П.В., Вартамян Т.А., Преображенский В.В., Путьато М.А., Семягин Б.Р. // Сборник трудов X Международной конференции „Фундаментальные проблемы оптики — 2018“. СПб. 15–19 октября 2018. / Под ред. Беспалова В.Г., Козлова С.А. СПб.: Университет ИТМО, 2018. С. 341–343.