Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 4, с. 245 – 249 © 2014 г. 25 февраля

Экситон-плазмонное взаимодействие в гибридных структурах квантовые точки–металлические кластеры, полученных методом МЛЭ

А. А. Лямкина[1)], *С. П. Мощенко, Д. В. Дмитриев, А. И. Торопов, Т. С. Шамирзаев*

Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 26 ноября 2013 г.

После переработки 22 января 2014 г.

Исследованы гибридные структуры, состоящие из InAs/AlGaAs квантовых точек и кластеров индия на поверхности, разделенных слоем диэлектрика AlGaAs заданной толщины. Обнаружено усиление сигнала фотолюминесценции в длинноволновой области, проявляющееся в виде узкого пика, который отсутствует в контрольной структуре с ансамблем квантовых точек без кластеров металла и пропадает при увеличении толщины диэлектрика между слоями. Полученные результаты объясняются в рамках модели резонансного взаимодействия экситонов в квантовых точках с локализованными поверхностными плазмонами в кластерах металла.

DOI: 10.7868/S0370274X14040092

1. Введение. Гибридные наноструктуры, сочетающие в себе квантовые излучатели, такие, как квантовые точки (КТ) и металлические частицы, которые действуют как плазмонные наноантенны, все чаще применяются для повышения эффективности этих излучателей [1–3]. В настоящее время основным методом получения подобных структур является нанесение на поверхность образца с КТ пленки золота с последующим формированием частиц с помощью электронной литографии [4, 5] или размещение коллоидных частиц золота над КТ иглой атомно-силового микроскопа [6].

Привлекательной является идея технологии, полностью совместимой с молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ), которая позволит улучшить качество структур (все операции проводятся в едином цикле в сверхвысоковакуумной камере) и даст дополнительные возможности, обсуждаемые ниже. Получение металлических наноструктур в установке МЛЭ возможно при использовании нанокапельной эпитаксии [7]. Этот метод получения КТ основан на последовательной подаче потоков элементов III и V групп на подложку. При миграции адатомов индия по поверхности на начальной стадии образуются линзовидные кластеры металла, из которых затем в потоке мышьяка формируются квантовые точки. Если процесс прервать на этой стадии, то полученные кластеры можно использовать как плазмонные наноструктуры. Таким образом, в едином ростовом процессе мы можем получать как квантовые точки, так и металлические кластеры.

Возможность использования металлов III группы для эффективного возбуждения плазмонов была исследована нами в статье [8]. В ней была изучена зависимость параметров плазмонного резонанса в металлических кластерах, имеющих форму линзы, от материала, размера и форм-фактора кластера. С учетом экспериментальных данных о геометрии кластеров на поверхности AlGaAs из [9] были определены их размеры, необходимые для подстройки локализованного плазмонного резонанса под излучение InAs/AlGaAs КТ. В данной работе для экспериментального получения кластеров нужного размера мы варьировали ростовые условия: температуру подложки и количество нанесенного материала.

2. Постановка задачи. Дополнительным преимуществом МЛЭ-совместимой технологии является возможность вертикального самосовмещения КТ и металлических кластеров. Как известно, при выращивании достаточно близких слоев квантовых точек происходит образование вертикальных столбцов КТ, т.е. вертикальное упорядочение точек, связанное с распределением упругих напряжений в матрице [10]. В отсутствие потока мышьяка формирование верхнего слоя КТ не завершается, но их зародыши в виде кластеров металла располагаются ровно над КТ из предыдущего слоя. Это позволяет прецизионно контролировать расстояние между КТ и класте-

[1)] e-mail: lyamkina@isp.nsc.ru

рами металла просто выбором толщины выращиваемого буферного диэлектрика, а значит, и точно задавать степень экситон-плазмонного взаимодействия. Такое упорядочение выгодно отличает кластеры металла, полученные по механизму самоорганизации в МЛЭ-камере, от металлических частиц, нанесенных литографически на подложку с КТ в постростовой обработке. Несмотря на большую точность поцизионирования последних и фиксированную толщину диэлектрической прослойки, расстояние между захороненными КТ и частицами на поверхности может неконтролируемо меняться в некотором диапазоне из-за случайного положения самих квантовых точек в плоскости. Все это имеет фатальные последствия для общей эффективности работы таких наноантенн из-за сильной зависимости величины экситон-плазмонного взаимодействия от расстояния.

Для реализации одиночных самоупорядоченных пар кластер–квантовая точка необходимо использовать массивы точек низкой плотности, соответствующей типичным значениям для массива металлических кластеров (10^8 см$^{-2}$). При этом величина сигнала, а также возможность обнаружения таких пар в просвечивающей электронной микроскопии невелики. Поэтому в данной работе были сформированы гибридные структуры с большой плотностью КТ (10^{10} см$^{-2}$), где под каждым кластером заведомо находится несколько КТ. В такой системе можно ожидать большего сигнала от плазмон-экситонного взаимодействия. Мы рассматриваем ее как первый необходимый шаг для изучения гибридных МЛЭ-совместимых структур. Может показаться, что при этом описанное выше преимущество нашей системы – прецизионность контроля расстояния – не реализуется, а такая структура тождественна по геометрии полученной стандартным способом литографического нанесения золота, но проигрывает ей по плазмонным потерям в индии. Однако ниже будет показано, что из-за упругих напряжений сохраняется высокая степень корреляции кластера металла и самой крупной точки. Эта пара по-прежнему является выделенной. Более же мелкие точки, случайно расположенные под кластером, дают вклад в усиление сигнала ФЛ благодаря переносу энергии.

Кроме того, взаимодействие сразу нескольких КТ с одной плазмонной частицей представляет значительный самостоятельный интерес. Недавно было показано [11, 12], что при наличии сильного короткодействующего взаимодействия даже между неоднородными по энергии КТ возможно формирование коллективных мод, аналогичное эффекту Дике [13]. Эти моды имеют огромный потенциал в квантовой информатике, так как могут быть использованы в виде кубитов. Субрадиантные моды из-за малого взаимодействия со средой рассматриваются как перспективные кандидаты для хранения информации [12]. Однако в типичной InAs/AlGaAs системе такое взаимодействие обеспечить трудно. Так, потенциал, например, туннельного или ферстеровского взаимодействия сильно зависит от расстояния между КТ, которое меняется случайным образом. Одним из возможных подходов здесь является создание вертикально коррелированных КТ [14, 15]. Вместе с тем для получения достаточной эффективности процесса переноса требуется стек большой толщины. Это приводит к дополнительному неоднородному уширению спектра квантовых точек из-за сегрегации индия (см. ниже).

В то же время квантовые излучатели, расположенные рядом с металлической частицей, могут взаимодействовать за счет возбуждения и перепоглощения локализованного плазмона. Это тоже приводит к появлению коллективных состояний [16]. Использование данного механизма взаимодействия представляется нам особенно перспективным для твердотельной системы КТ. При этом расстояния между соседними КТ не имеют значения. Расстояние же между КТ и плазмонной частицей легко контролировать с помощью толщины буфера.

3. Описание эксперимента. Исследованные структуры выращивались методом МЛЭ на установке Riber 32P. На подложке GaAs выращивался буферный слой $Al_{0.38}Ga_{0.62}As$. На его поверхность при температуре 500 °C наносилось 2 монослоя (МС) InAs. Методом Странского–Крастанова был сформирован слой КТ. Высота КТ контролировалась во время заращивания методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Она составила 5 нм. Квантовые точки были закрыты слоем материала матрицы $Al_{0.38}Ga_{0.62}As$ толщиной 8 нм. Затем на Ga-обогащенную поверхность с реконструкцией [4×2] наносилось 2 МС индия и формировались металлические кластеры. Ниже эта структура обозначена как МК.

В тех же ростовых условиях был выращен контрольный образец, в котором в верхнем слое вместо капель методом Странского–Крастанова были выращены КТ. Обе структуры схематически изображены на рис. 1. Таким образом, исследуемые образцы полностью аналогичны по ростовым процедуре и условиям, за исключением верхнего слоя (кластеры металла для образца МК и квантовые точки для контрольного образца). На рис. 1 представлены полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

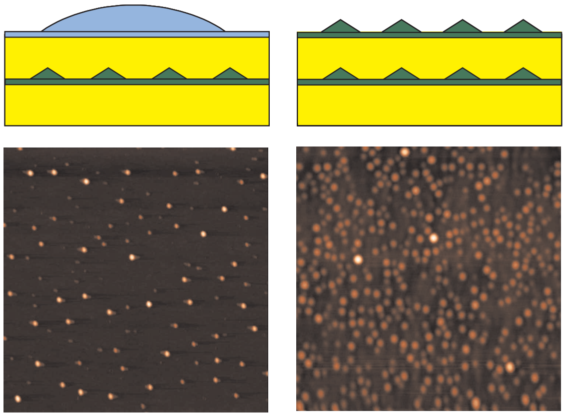

Рис. 1. Схематичные изображения структуры МК (слева) и контрольного образца (справа) и соответствующие АСМ-изображения. Для МК размер изображения 10×10 мкм^2, шкала высот 45 нм, для контрольного образца – 1×1 мкм^2 и 6 нм

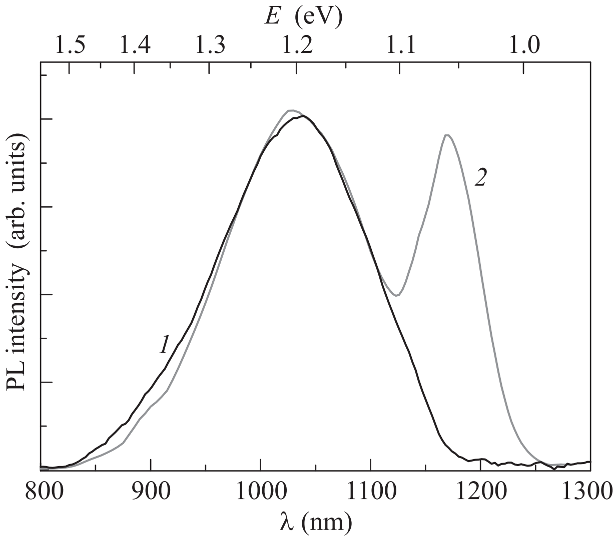

Рис. 2. Спектры ФЛ контрольного образца (*1*) и структуры МК (*2*). Для наглядности спектры совмещены по оси y

изображения структур МК и КТ. Для наглядности они приведены в различных масштабах, так как массив металлических капель имеет плотность 10^7 см$^{-2}$, а плотность КТ в контрольном образце составила 10^{10} см$^{-2}$.

Верхний слой КТ в контрольном образце можно считать оптически неактивным. Поверхность этого слоя не закрыта и огромная скорость поверхностной безызлучательной рекомбинации доминирует над излучательными каналами рекомбинации в нем [17]. Таким образом, возможный перенос энергии по механизму Ферстера из нижнего слоя КТ в верхний с последующей безызлучательной релаксацией в нем в этом случае будет приводить только к дополнительному тушению фотолюминесценции [15].

4. Обсуждение результатов. Согласно АСМ-анализу в структуре МК под одним металлическим кластером оказывается около 16 КТ. Таким образом, можно ожидать выполнения резонансных условий экситон-плазмонного взаимодействия, т.е. перекрытия спектров излучения КТ, находящихся под кластером, и плазмонного резонанса металлической частицы.

Спектры ФЛ структур МК и КТ, измеренные при возбуждении HeCd лазером ($h\nu = 3.81$ эВ) с плотностью накачки 10 Вт/см^2 при $T = 5$ K, приведены на рис. 2. Для наглядности спектры совмещены по оси ординат. Отметим, что полученный сигнал является интегральным по всей площади пятна лазера (около $7 \cdot 10^{-5}$ см$^{-2}$), а согласно АСМ-анализу площадь металлических кластеров составляет менее 5 % от площади образца. Высокое совпадение контуров широких пиков КТ подтверждает, что внутренние слои точек в контрольном образце и структуре МК формировались в одинаковых ростовых условиях. В то же время нанесение металлического индия, который собрался в кластеры, занимающие менее 5 % площади образца и, соответственно, пятна возбуждения, привело к появлению узкого длинноволнового пика на крыле ФЛ КТ. Возникновение этого дополнительного пика мы связываем с плазмон-экситонным взаимодействием. Тот факт, что интегральная интенсивность (ИИ) новой полосы сравнима с ИИ, собираемой с остальных 95 % площади в ФЛ-измерениях, свидетельствует о высокой степени данного взаимодействия. При увеличении расстояния между слоями КТ и кластеров металла с 8 до 50 нм новый пик, как и ожидалось, пропадает, так как величина указанного взаимодействия сильно зависит от расстояния.

Одним из возможных объяснений появления нового пика служит резонансное усиление излучения КТ с энергией, совпадающей с плазмонной частотой в кластерах индия. Однако, как показано в нашей работе [8], ширина пика плазмонного резонанса составляет около 300 мэВ. Это значение превышает как ширину пика КТ (200 мэВ), так и (более чем в 4 раза) ширину наблюдаемого нами узкого пика в гибридной структуре (70 мэВ). Поэтому такое резонансное усиление не может быть причиной появления указанного узкого пика и данный механизм можно исключить.

Для рассматриваемого массива точек из-за большого расстояния между соседними КТ взаимодействием между ними можно пренебречь. Однако формирование кластера металла над несколькими КТ приводит к выделению некоторого подансамбля точек, в котором согласно [16] может происходить взаимодействие за счет медиатора в виде плазмонной моды. Такое взаимодействие приводит к безызлучательному переносу возбуждения КТ на акцептор – излучатель с самой низкой энергией [18, 19]. В нашей системе таким акцептором является самая крупная КТ в подансамбле. Перед нанесением металла расстояние от вершины этой точки до поверхности подложки оказывается наименьшим. Поэтому упругие напряжения над ней максимальны. На рис. 3a приведено изображение поперечного сечения структуры с 5 слоями InAs/AlGaAs КТ и кластерами индия на поверхности, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Видно, что из-за сегрегации индия размер квантовой точки в каждом следующем слое увеличивается. Это, с одной стороны, приводит к дополнительному неоднородному уширению спектра ФЛ всего ансамбля КТ. С другой стороны, из-за сильной зависимости от расстояния только точки ближнего к кластеру слоя стека могут взаимодействовать с плазмоном. Оба указанных фактора приводят к падению общей эффективности экситон-плазмонного взаимодействия в ансамбле.

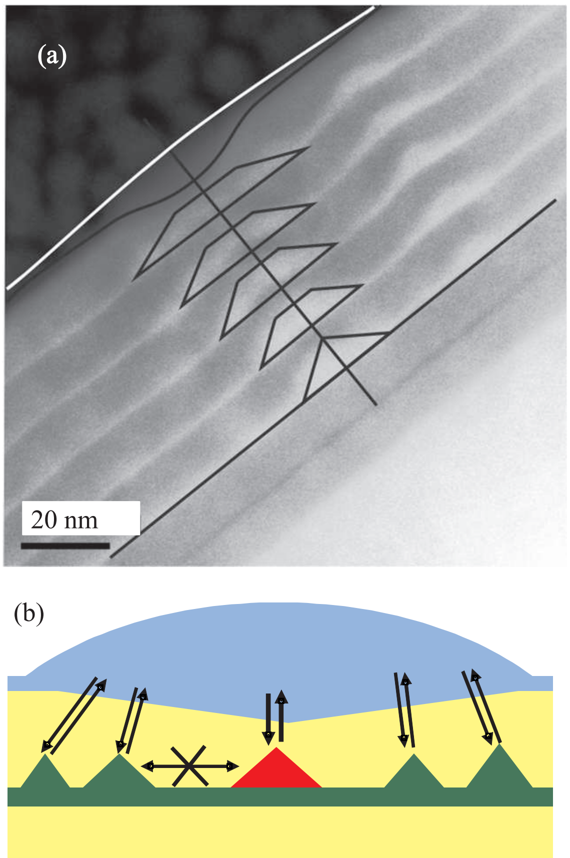

Рис. 3. (a) – Изображение поперечного сечения образца с КТ и кластером индия на поверхности, полученное просвечивающей электронной микроскопией. Кластер и КТ под ним выделены для наглядности. (b) – Схематическое изображение подансамбля КТ, взаимодействующего через плазмонную моду кластера. Стрелками показан перенос возбуждения в центральную точку-акцептор через плазмон в отсутствие (перечеркнутая стрелка) прямого взаимодействия между соседними КТ

Также видно, что кластер действительно сформировался строго над крупной КТ. Расстояние между этой КТ и кластером – наименьшее во взаимодействующем подансамбле. Значит, здесь плазмон-экситонное взаимодействие – самое сильное. Как известно, это взаимодействие может приводить к уменьшению времени излучательной рекомбинации [20]. Тогда при наличии переноса энергии от соседних КТ центральная крупная точка представляет собой канал рекомбинации, через который проходят возбуждения всего взаимодействующего подансамбля, как схематически изображено на рис. 3b. Это приведет к увеличению сигнала ФЛ от длинноволновой части распределения КТ, сильно взаимодействующих с кластерами металла, которое и наблюдается в нашем эксперименте. Таким образом, модель взаимодействующего подансамбля КТ с крупной точкой-акцептором позволяет объяснить возникновение узкого пика в спектре ФЛ гибридной металл-полупроводниковой структуры. Механизм взаимодействия экситонов КТ и плазмона требует детального изучения. Однако на основании полученных результатов можно ожидать, что в подобной структуре с подансамблем КТ и металлическим кластером реализуются коллективные состояния КТ, представляющие огромный интерес для квантовой информатики.

Интересно сравнить полученные результаты с совсем недавней работой [21]. В ней методом спектроскопии анизотропного отражения исследуется плотный массив кластеров индия, полученных электрохимическим методом на подложке арсенида индия. При этом их форма и размеры существенно отличаются от нашего случая. Варьируя ростовые параметры, мы выбрали средний размер кластеров так, чтобы частота их плазмонного резонанса была близка к полосе фотолюминесценции слоя квантовых точек, находящихся на расстоянии 8 нм, которое задается в процессе эпитаксиального роста и является оптимальным для экситон-плазмонного взаимодействия. Все эти меры и привели к наблюдению в нашей работе столь значительного эффекта существования плазмонов в кластерах индия.

5. Заключение. Итак, нами методом МЛЭ были синтезированы структуры, состоящие из слоя квантовых точек и слоя кластеров индия на поверхности, разделенных диэлектриком заданной толщины. На длинноволновом крыле ФЛ КТ обнаружена новая полоса, интегральная интенсивность которой сравнима с интегральной интенсивностью основного пика ФЛ. Так как кластерами металла покрыто около 5 % площади, яркость свечения областей с кластерами более чем на порядок превышает яркость обычных квантовых точек. По нашему мнению, это свидетельствует, о сильном экситон-плазмонном взаимодействии. В образцах без кластеров индия, а также в образцах с увеличенным до 50 нм расстоянием между слоями кластеров и точек эта полоса ФЛ отсутствует. Предложена модель взаимодействия ансамбля КТ с плазмонной модой, за счет которого возникают перенос энергии в крупную точку-акцептор и усиление длинноволновой ФЛ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты # 12-07-31133 и 13-02-00959). А.А.Л. выражает благодарность за предоставление финансовой поддержки в виде стипендии Президента РФ СП-805.2013.3. Авторы признательны Д.С. Абрамкину за помощь в проведении ФЛ-измерений и М.А. Неклюдовой за исследования методом ПЭМ.

1. N. Horiuchi, Nat. Photonics **6**, 353 (2012).
2. X. Su, W. Zhang, L. Zhou, X.-N. Peng, and Q.-Q. Wang, Apll. Phys. Lett. **96**, 043106 (2010).
3. H. Giessen and M. Lippitz, Science **329**(5994), 910 (2010).
4. C.-C. Chang, Y. D. Sharma, Y.-S. Kim, J. A. Bur, R. V. Shenoi, S. Krishna, D. Huang, and S.-Y. Lin, Nano Lett. **10**, 1704 (2010).
5. G. Bracher, K. Schraml, M. Blauth, C. Jakubeit, K. Muller, G. Koblmuller, M. Bichler, M. Kaniber, and J. J. Finley, Proc. of SPIE **8269**(1), 826920 (2012).
6. M. Pfeiffer, K. Lindfors, C. Wolpert, P. Atkinson, M. Benyoucef, A. Rastelli, O. G. Schmidt, H. Giessen, and M. Lippitz, Nano Lett. **10**, 4555 (2010).
7. N. Koguchi, S. Takahashi, and T. Chikyow, J. Cryst. Growth **111**, 688 (1991).
8. A. A. Lyamkina and S. P. Moshchenko, J. Phys. Chem. C **117**, 16564 (2013).
9. A. A. Lyamkina, D. V. Dmitriev, Y. G. Galitsyn, V. G. Kesler, S. P. Moshchenko, and A. I. Toropov, Nanoscale Res. Lett. **6**, 42 (2011).
10. V. A. Shchukin, D. Bimberg, V. G. Malyshkin, and N. N. Ledentsov, Phys. Rev. B **57**, 19 (1998).
11. Н. С. Аверкиев, М. М. Глазов, А. Н. Поддубный, ЖЭТФ **135**, 958 (2009).
12. M. Kozub, L. Pawicki, and P. Machnikowski, Phys. Rev. B **86**, 121305(R) (2012).
13. R. H. Dicke, Phys. Rev. **93**, 99 (1954).
14. Т. С. Шамирзаев, Д. В. Дмитриев, Л. Л. Свешникова, П. Тронк, Письма в ЖЭТФ **94**, 828 (2011).
15. T. S. Shamirzaev, D. S. Abramkin, D. V. Dmitriev, and A. K. Gutakovskii, Appl. Phys. Lett. **97**, 263102 (2010).
16. V. N. Pustovit and T. V. Shahbazyan, Phys. Rev. Lett. **102**, 077401 (2009).
17. В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников, *Физика полупроводников*, Наука, М. (1977).
18. V. N. Pustovit and T. V. Shahbazyan, Phys. Rev. B **83**, 085427 (2011).
19. V. N. Pustovit, A. M. Urbas, and T. V. Shahbazyan, arXiv:1308.4693.
20. S. Palombaa and R. E. Palmer, J. Appl. Phys. **104**, 094316 (2008).
21. В. Л. Берковиц, В. А. Кособукин, В. П. Улин, А. Б. Гордеева, В. Н. Петров, Письма в ЖЭТФ **98**, 687 (2013).