Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 4, с. 229 – 234

Плазмонное усиление интенсивности четырехчастичной излучательной рекомбинации в кремний-германиевых квантовых ямах

В. С. Кривобок[+*1)], *С. Н. Николаев*[+], *А. В. Новиков*[×○], *М. В. Шалеев*[×], *В. С. Багаев*[+], *Е. Е. Онищенко*[+], *В. С. Лебедев*[+*], *М. Л. Скориков*[+], *Е. В. Уцина*[+], *М. В. Кочиев*[+]

[+] *Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[*] *Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия*

[×] *Институт физики микроструктур РАН, 603950 Нижний новгород, Россия*

[○] *Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия*

Поступила в редакцию 28 июня 2016 г.

Исследовано влияние золотых наночастиц на спектры низкотемпературной фотолюминесценции кремний-германиевых гетероструктур с тонким покровным слоем кремния. Регистрация излучения биэкситонов и электронно-дырочной жидкости, локализованных в квантовой яме $Si_{0.95}Ge_{0.05}/Si$, проводилась в видимой и ближней инфракрасной областях спектра из двух различных областей, расположенных на внешней поверхности образца: 1) области без наночастиц и 2) области, покрытой частицами золота с регулируемой поверхностной плотностью. В результате было обнаружено значительное плазмонное усиление частицами золота интенсивности коллективных излучательных процессов, при которых в результате четырехчастичной рекомбинации двух дырок с двумя электронами в квантовой яме из симметрично расположенных электронных долин зоны проводимости энергия полностью передается одному кванту света видимого диапазона.

DOI: 10.7868/S0370274X16160049

1. Введение. В течение последних двух декад большое число работ было посвящено анализу роли разнообразных плазмонных явлений в нанооптике, в том числе экспериментальному и теоретическому исследованию эффекта аномально высокого пропускания света через систему нанометровых дырок в тонких металлических пленках [1], а также изучению влияния металлических стенок цилиндрических нановолноводов [2] и сужающихся оптических зондов ближнего поля [3, 4] на эффективность пропускания излучения в дальнюю зону. Наряду с этим в физике низкоразмерных структур интенсивно проводятся исследования влияния разнообразных плазмонных эффектов на оптические свойства гибридных систем, содержащих металлическую компоненту и неорганическую наноструктуру или органические молекулы красителей. Так, например, широким фронтом ведутся исследования спектров поглощения и рассеяния света и эффектов плазмон-экситонной связи в гибридных системах, построенных из металлических наноструктур различной формы и размеров (наношаров, наностержней, нанодисков, нанозвезд, нанопризм и др.) и упорядоченных молекулярных агрегатов цианиновых красителей (см. [5–9] и приведенные там ссылки). Аналогичные эффекты плазмон-экситонного взаимодействия интенсивно исследуются и в композитных системах различной геометрии, составленных из металлических наночастиц и полупроводниковых квантоворазмерных структур [10–12]. Здесь, в частности, имеется комплекс работ по исследованию эффектов плазмонного усиления фотолюминесценции и электролюминесценции в нанокомпозитах, составленных из металлических наночастиц и полупроводниковых квантоворазмерных структур (сферических квантовых точек, нанотетраподов и др. [13–16]).

В результате проведенных исследований к настоящему моменту времени во многих зарубежных и отечественных научных центрах для целого ряда композитных систем уверенно продемонстрирована возможность управления вероятностью спонтанного излучения за счет взаимодействия излучателя с плазменными колебаниями металлических наночастиц. Тем не менее, насколько извест-

[1)] e-mail: krivobok@lebedev.ru

но авторам, ранее не сообщалось об экспериментальном наблюдении эффектов плазмонного усиления для коллективных процессов фоторекомбинации, при которых испущенному кванту передается энергия высвободившаяся после аннигиляции нескольких электронно-дырочных пар. При отсутствии плазмонного усиления простейшим примером таких фоторекомбинационных процессов является слабая люминесценция кремния (Si) и гетероструктур на его основе, наблюдаемая в желто-зеленом спектральном диапазоне [17, 18]. Это излучение, называемое обычно $2E_g$-люминесценцией, возникает, если в результате одновременной рекомбинации двух дырок с двумя электронами из симметрично расположенных электронных долин зоны проводимости энергия полностью передается одному кванту света. В настоящей работе продемонстрировано увеличение квантового выхода $2E_g$-люминесценции биэкситонов и электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) [19], вызванное их взаимодействием с плазмонной подсистемой золотых наночастиц. Возможность плазмонного усиления интенсивности четырехчастичной излучательной рекомбинации (прямой в пространстве волновых векторов) представляет интерес для разработки устройств кремниевой фотоники, функционирующих на новых физических принципах. Существенно также, что в результате варьирования концентрации металлических наночастиц появляется потенциальная возможность управления интенсивностью фоторекомбинационного излучения в такого рода нанофотонных устройствах, созданных на основе кремний-германиевых гетероструктур.

2. Описание эксперимента. Для формирования системы (см. рис. 1), в которой реализовано взаимодействие многочастичных электронно-дырочных состояний с плазмонами, локализованными в золотых наночастицах, мы использовали мелкую квантовую яму (КЯ) $Si_{0.95}Ge_{0.05}/Si$ с тонким покровным слоем кремния, выращенную методом молекулярно пучковой эпитаксии. Номинальная ростовая толщина покровного слоя кремния составляла 30 нм, толщина слоя $Si_{0.95}Ge_{0.05}$ – 5 нм, а буферного слоя Si – 100 нм. Часть поверхности КЯ покрывалась водным коллоидным раствором сферических наночастиц золота, пассивированных циклодекстрином. После высыхания раствора на поверхности формировался слой наночастиц, поверхностную плотность которых можно было варьировать за счет изменения их концентрации в исходном растворе. Средний диаметр наночастиц составлял 11 нм при дисперсии около 1 нм. При таких параметрах золотые наночастицы формируют хорошо выраженный плазмонный резонанс, расположенный в диапазоне 2.0–2.5 эВ. Этот резонанс иллюстрирует верхняя кривая на рис. 2, которая представляет собой отношение спектров пропускания водных растворов циклодекстрина (концентрация 1 ммоль/л) с наночастицами золота ($1.9 \cdot 10^{15}$ на литр) и без них. Сравнение спектров низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ), записанных из областей образца без наночастиц и

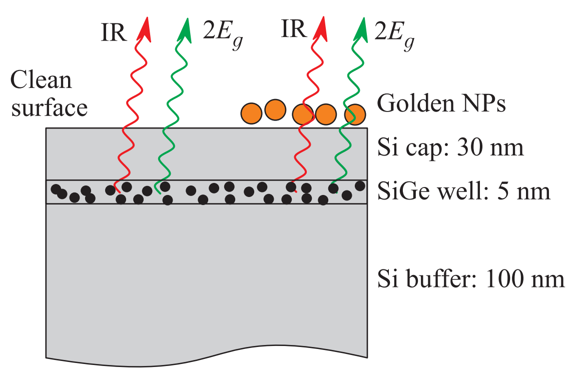

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схематическое изображение гетероструктуры $Si_{0.95}Ge_{0.05}$ с тонким покровным слоем кремния, на части поверхности которого размещены золотые наночастицы (справа), а часть поверхности (слева) является пустой

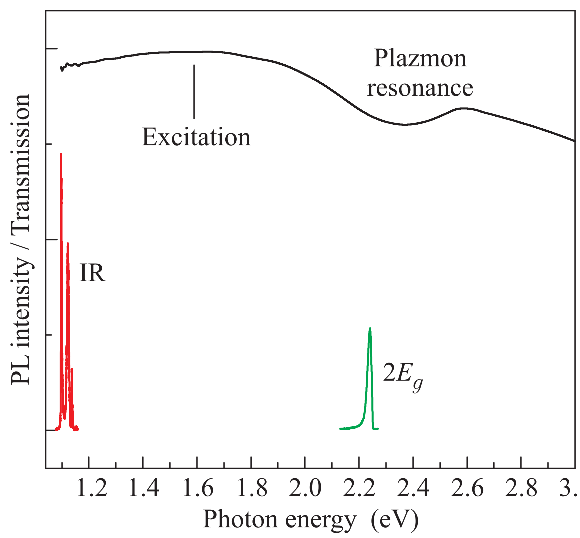

Рис. 2. (Цветной онлайн) Энергетическая схема основных радиационных процессов. Верхняя кривая – спектр пропускания коллоидного раствора золотых наночастиц, иллюстрирующий энергетическое положение и ширину плазмонного резонанса. Внизу приведены спектры излучения квантовой ямы в ИК (слева) и видимом (справа) диапазонах. Энергия квантов возбуждающего лазера помечена стрелкой

покрытых наночастицами с заданной поверхностной плотностью, позволило определить влияние наночастиц на рекомбинационное излучение многочастичных состояний в КЯ.

Измерения спектров НФЛ в геометрии "на отражение" проводились при температуре 5 К. Образец размещался в криостате в потоке газообразного гелия. Для возбуждения ФЛ использовался непрерывный одномодовый лазер Toptica DL PRO, работающий на длине волны 800 нм. Рекомбинационное излучение анализировалось решеточным спектрометром Prinston Instruments SPL 2500, оснащенным многоканальным ПЗС-приемником Pylon, охлаждаемым жидким азотом. Высокочувствительный ПЗС приемник необходим для регистрации слабого сигнала $2E_g$-люминесценции. В отобранной структуре при температуре 5 К данное излучение возникает за счет одновременной рекомбинации двух электронно-дырочных пар в квазидвумерной ЭДЖ или излучательного распада многоэкситонных комплексов [18, 20, 21]. Содержание германия ~ 5 % и ширина ямы 5 нм были подобраны так, чтобы бесфононная линия излучения КЯ в ИК диапазоне попадала на край чувствительности многоканального ПЗС приемника. Таким образом, была обеспечена возможность измерять спектры ИК и $2E_g$-люминесценции в одном эксперименте.

3. Влияние золотых наночастиц на интенсивность $2E_g$-излучения. Рис. 2 иллюстрирует энергетическую схему процессов, которые будут обсуждаться далее. Как отмечалось выше, в структурах SiGe/Si при гелиевых температурах возможны два механизма излучательной рекомбинации: обычная ИК-люминесценция, спектр которой представлен в левой нижней части рис. 2, и $2E_g$-люминесценция, спектр которой приведен в нижней центральной части рис. 2. Как видно из рис. 2, спектральное положение $2E_g$-люминесценции близко к максимуму плазмонного резонанса, в то время как ИК люминесценция и энергия возбуждающих квантов (помечена стрелкой) располагаются вдали от него. Кванты возбуждения попадают в существенно антистоксовую область по отношению к регистрируемому спектру $2E_g$-излучения. При такой постановке эксперимента следует ожидать, что: (1) лазерное излучение напрямую не возбуждает плазмонную подсистему наночастиц; (2) плазменные колебания оказывают наиболее сильное влияние именно на $2E_g$-люминесценцию, а не на ИК-люминесценцию; (3) процессы горячей люминесценции и возможное многофонное комбинационное рассеяние света не дают вклад в области, в которой регистрируется $2E_g$-излучение. Таким образом, при наличии связи с плазмонами, основное влияние наночастиц должно сводиться к изменениям спектров и/или интенсивности $2E_g$-люминесценции при слабых модификациях спектров рекомбинации в ИК диапазоне.

Сравнение спектров ИК-излучения и $2E_g$-излучения для областей без золотых наночастиц (рис. 3, черная кривая) и с наночастицами, поверхностная плотность которых $3 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$ (рис. 3, зеленая кривая), иллюстрирует рис. 3. В условиях эксперимента доминирующий вклад в спектры в видимом и ИК диапазоне определяется широкими

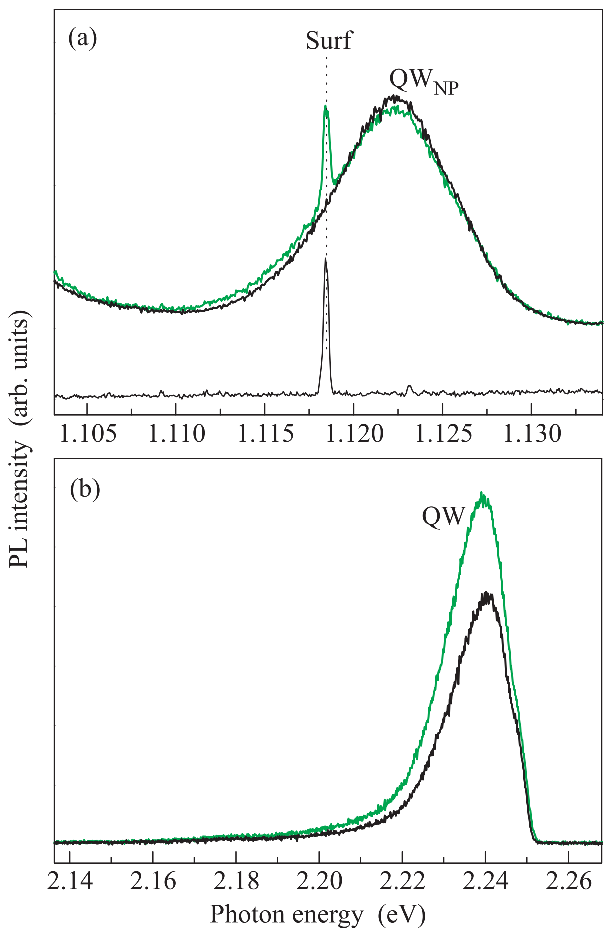

Рис. 3. (Цветной онлайн) Изменение спектров бесфононной линии ИК-люминесценции (a) и $2E_g$-люминесценции (b) квантовой ямы при нанесении раствора с золотыми наночастицами. Черные кривые соответствуют области без наночастиц, зеленые – области с наночастицами, поверхностная плотность которых составляет $3 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$. Серая кривая на панели (a) иллюстрирует артефакт, связанный с люминесценцией фоновой органики, присутствующей в растворе наночастиц. Плотность мощности возбуждения 0.25 Вт/см^2, температура – 5 К

полосами, которые соответствуют излучательной рекомбинации в квазидвумерной ЭДЖ. На коротковолновом крыле этих полос может наблюдаться слабое плечо, соответствующее люминесценции многоэкситонных комплексов [20, 21]. Как видно из рис. 3a, единственное значимое изменение ИК спектра КЯ сводится к появлению узкой линии в районе 1.1185 эВ (Surf), которая связана с люминесценцией фоновой органики в растворе циклодекстрина. В частности, нижняя серая кривая (рис. 3a) иллюстрирует спектр излучения наночастиц с поверхностной плотностью $3 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, осажденных на кварцевую подложку, в котором также присутствует линия Surf с близкой интенсивностью. Это, как и ожидалось, означает, что осаждение наночастиц не оказывает заметного влияния на спектр ИК-люминесценции. Качественно иная ситуация имеет место для спектров $2E_g$-люминесценции (см. рис. 3b). Интенсивность $2E_g$-люминесценции монотонно возрастает во всем диапазоне, где присутствует отличный от нуля сигнал. Пространственный анализ интенсивности $2E_g$-НФЛ показал, что обнаруженное увеличение интенсивности резко пропадает при смещении из области, содержащей золотые наночастицы. Таким образом, полученные данные определенно указывают на плазмонное усиление интенсивности $2E_g$-излучения при отсутствии заметных изменений в спектрах ИК-люминесценции.

4. Эффективность плазмонного усиления. Дополнительным подтверждением наличия эффекта плазмонного усиления для $2E_g$-люминесценции является зависимость интегральной интенсивности $2E_g$-излучения от поверхностной плотности золотых наночастиц (см. рис. 4). Как видно из рис. 4, по мере роста поверхностной плотности золотых наночастиц линия $2E_g$-излучения демонстрирует монотонный рост интенсивности. При поверхностной плотности золотых наночастиц $3 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, что соответствует расстоянию между ними $\sim 50-60$ нм, интенсивность $2E_g$-излучения возрастает всего лишь на ~ 10 %, в то время как при максимальной нанесенной концентрации $\sim 10^{12}$ см$^{-2}$ интенсивность полосы возрастает примерно в 2.5 раза.

Существующие теоретические представления о плазмонном усилении вероятности спонтанного излучения и некоторые экспериментальные данные указывают на то, что величина эффекта усиления должна зависеть от матричного элемента дипольного момента, который характеризует излучающий переход. Поэтому еще одним аргументом в пользу именно плазмонного механизма усиления $2E_g$-люминесценции может быть разная величина коэффициента усиления для переходов, относящихся к многочастичным состояниям различного типа. Как отмечалось выше, в мелких SiGe/Si КЯ основную роль играют два типа многочастичных состояний – двумерная ЭДЖ и многоэкситонные комплексы. В спектрах на рис. 4, записанных при температуре 5 K, излучение ЭДЖ определяет основную полосу, в то время как многоэкситонные комплексы, предположительно биэкситоны, проявляются в виде особенности на ее коротковолновом плече [20, 21].

Верхняя кривая на рис. 5 иллюстрирует спектральную зависимость коэффициента плазмонного

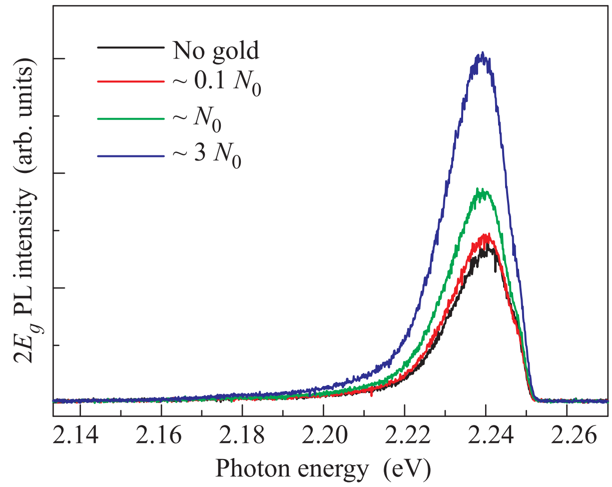

Рис. 4. (Цветной онлайн) Изменение спектра $2E_g$-люминесценции по мере увеличения концентрации золотых наночастиц. Плотность мощности возбуждения 0.25 Вт/см^2, температура – 5 K

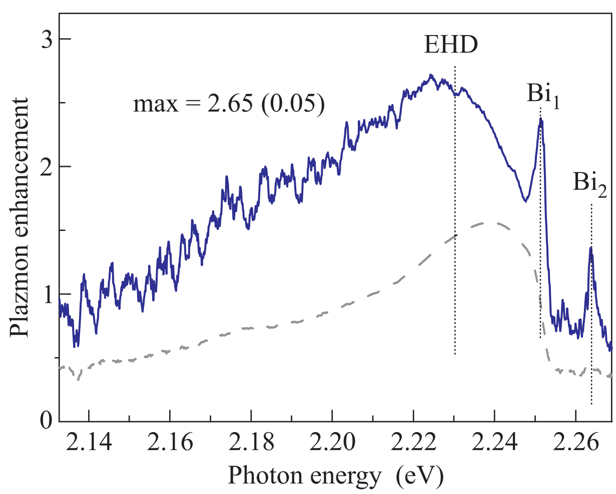

Рис. 5. (Цветной онлайн) Изменение спектра $2E_g$-люминесценции по мере увеличения концентрации золотых наночастиц. Плотность мощности возбуждения 0.25 Вт/см^2, температура – 5 K

усиления. Данная зависимость получена в результате деления спектра $2E_g$-люминесценции, записанного из области с поверхностной плотностью наночастиц $\sim 10^{12}$ см$^{-2}$ (верхняя кривая на рис. 4) на спектр $2E_g$-люминесценции, записанный из области без наночастиц (нижняя кривая на рис. 4). Для сравнения пунктирная линия на рис. 4 иллюстрирует зависимость логарифма интенсивности $2E_g$-люминесценции от энергии кванта (логарифмический масштаб используется для иллюстрации слабых особенностей на краях линии). Как видно из рис. 5, коэффициент усиления существенно зависит не только от типа многочастичного состояния, но и заметно меняется для различных областей линии ЭДЖ. Также в спектральной зависимости коэффициента усиления проявляется дополнительный узкий пик (Bi_2), которому соответствует слабая особенность в исходном $2E_g$-спектре. Данный пик, сдвинутый на 12 мэВ относительно основной биэкситонной линии (Bi_1), соответствует, по-видимому, биэкситонным состояниям с участием легкой дырки. Таким образом, экспериментальные данные на рис. 5 демонстрируют резкое изменение коэффициента усиления для различных многочастичных состояний электронно-дырочной системы, обладающих разной величиной матричного элемента дипольного момента применительно к $2E_g$-люминесценции. Это подтверждает именно плазмонный механизм усиления $2E_g$-излучения.

В заключение кратко остановимся на обсуждении спектральной зависимости коэффициента усиления на рис. 5. К ожидаемому результату следует отнести значительную величину эффективности усиления для состояний вблизи дна биэкситонных зон. Эти состояния с квазиимпульсом близким к нулю, аналогично медленным экситонам в прямозонных полупроводниках, обладают большой силой осциллятора [22]. В свою очередь, большая сила осциллятора определяет значительную эффективность увеличения сигнала люминесценции для состояний именно вблизи дна биэкситонных зон. К неожиданным результатам следует отнести немонотонный характер увеличения интенсивности для линии квазидвумерной ЭДЖ. Максимальный коэффициент усиления ~ 2.65 достигается для области, соответствующей длинноволновой части линии, которой соответствуют электронные состояния расположенных вдали от поверхностей Ферми конденсированной фазы. Данный эффект не находит объяснения в рамках существующих представлений о двумерной ЭДЖ и требует проведения дальнейших исследований. Отметим также, что обнаруженную спектральную зависимость увеличения интенсивности $2E_g$-люминесценции можно рассматривать как новый метод выявления тонкой структуры, связанной с существованием в электронно-дырочной системе разных многочастичных состояний.

5. Выводы. В работе экспериментально продемонстрировано увеличение интенсивности коллективных излучательных процессов в квантовых ямах SiGe/Si с малой толщиной покровного слоя кремния за счет взаимодействия многочастичных состояний квантовых ям с плазменными колебаниями золотых наночастиц. Показано, что величина эффекта плазмонного усиления интенсивности $2E_g$-фотолюминесценции зависит от типа многочастичных состояний, формирующихся в неравновесной электронно-дырочной системе квантовой ямы. Максимально достигнутое в данной работе увеличение интенсивности фоторекомбинационного излучения соответствует низкочастотным состояниям квазидвумерной электронно-дырочной жидкости и составляет 2.65 ± 0.5 при температуре 5 К. Полученные результаты важны для развития альтернативных методов кремниевой фотоники, в основе которых лежат не использованные ранее физические принципы.

Работа В.С.К. (разделы 2 и 4) выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант # 14-22-00273). Работа С.Н.Н., В.С.Б. и В.С.Л. (разделы 1 и 3) выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты # 15-32-21036, 15-02-08540, 14-02-01098, 15-02-07777).

1. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, Nature (London) **391**, 667 (1998).
2. T. I. Kuznetsova and V. S. Lebedev, Phys. Rev. E **78**, 016607 (2008).
3. L. Novotny, D. W. Pohl, and B. Hecht, Opt. Lett. **20**, 970 (1995).
4. T. Yatsui, M. Kourogi, and M. Ohtsu, Appl. Phys. Lett. **73**, 2090 (1998).
5. В. С. Лебедев, А. С. Медведев, Д. Н. Васильев, Д. Н. Чубич, А. Г. Витухновский, Квантовая электроника **40**, 246 (2010).
6. В. С. Лебедев, А. С. Медведев, Квантовая электроника **42** 701 (2012); **43**, 1065 (2013).
7. D. Melnikau, D. Savateeva, A. Susha, A. L. Rogach, and Yu. P. Rakovich, Nanoscale Res. Lett. **8**, 134 (2013).
8. B. G. DeLacy, O. D. Miller, C. W. Hsu, Z. Zander, S. Lacey, R. Yagloski, A. W. Fountain, E. Valdes, E. Anquillare, M. Soljačić, S. G. Johnson, and J. D. Joannopoulos, Nanocomposites Nano Lett. **15**, 2588 (2015).
9. Б. И. Шапиро, Е. С. Тышкунова, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, Квантовая электроника **45**, 1153 (2015).

10. A. Govorov, G. W. Bryant, W. Zhang, T. Skeini, J. Lee, N. A. Kotov, J. M. Slocik, and R. R. Naik, Nano Lett. **6**, 984 (2006).
11. M.-T. Cheng, S.-D. Liu, H.-J. Zhou, Z.-H. Hao, and Q.-Q. Wang, Opt. Lett. **32**, 2122 (2007).
12. H. Wei, D. Ratchford, X.(E.) Li, H. Xu, and C.-K. Shih, Nano Lett. **9**, 4168 (2009).
13. H. Mertens, A. F. Koenderink, and A. Polman, Phys. Rev. B **76**, 115123 (2007).
14. K. Saravanan, B. K. Panigrahi, R. Krishnan, and K. G. M. Nair, J. Appl. Phys. **113**, 033512 (2013).
15. M. Sakurai, K. Wei Liu, R. Ceolato, and M. Aono, Key Eng. Mater. **547**, 4 (2013).
16. G. Bertoni, F. Fabbri, M. Villani, L. Lazzarini, S. Turner, G. Van Tendeloo, D. Calestani, S. Gradečak, A. Zappettini, and G. Salviati, Scientific Rep. **6**, 19168 (2016).
17. T. Steiner, L. Lenchyshyn, M. Thewalt, J.-P. Noël, N. Rowell, and D. Houghton, Sol. State Comm. **89**, 429 1994.
18. V. S. Bagaev, V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, A. V. Novikov, E. E. Onishchenko, and M. L. Skorikov, Phys. Rev. B **82**, 1153131 (2010).
19. Н. Н. Сибельдин, ЖЭТФ **149**, 678 (2016).
20. В. С. Багаев, В. С. Кривобок, С. Н. Николаев, Е. Е. Онищенко, М. Л. Скориков, А. В. Новиков, Д. Н. Лобанов, Письма в ЖЭТФ **94**, 63 (2011).
21. Т. М. Бурбаев, М. Н. Гордеев, Д. Н. Лобанов, А. В. Новиков, М. М. Рзаев, Н. Н. Сибельдин, М. Л. Скориков, В. А. Цветков, Д. В. Шепель, Письма в ЖЭТФ **92**, 341 (2010).
22. В. С. Багаев, Э. Т. Давлетов, В. С. Кривобок, С. Н. Николаев, А. В. Новиков, Е. Е. Онищенко, А. А. Пручкина, М. Л. Скориков, ЖЭТФ **148**, 1198 (2015).