

金纳米颗粒光散射提高 InAs 单量子点荧光提取效率

苏丹 窦秀明 丁琨 王海艳 倪海桥 牛智川 孙宝权

Extraction efficiency enhancement of single InAs quantum dot emission through light scattering on the Au nanoparticles

Su Dan Dou Xiu-Ming Ding Kun Wang Hai-Yan Ni Hai-Qiao Niu Zhi-Chuan Sun Bao-Quan

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 235201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.235201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.235201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

间接驱动内爆靶丸示踪元素 Ar 发射 X 光谱线的理论模拟研究

[Simulation of X-ray spectrum of Ar tracer in indirectly driven implosion](#)

物理学报.2015, 64(4): 045201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.045201>

中国联合球形托卡马克氦放电等离子体的碰撞辐射模型及其在谱线比法诊断的应用

[A collisional-radiative model for the helium plasma in the sino-united spherical tokamak and its application to the line intensity ratio diagnostic](#)

物理学报.2014, 63(12): 125203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.125203>

高功率微波与等离子体相互作用理论和数值研究

[Theoretical and numerical studies on interactions between high-power microwave and plasma](#)

物理学报.2014, 63(9): 095202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.095202>

信号在时变等离子体中的传播特性

[Propagation of electromagnetic signals in the time-varying plasma](#)

物理学报.2014, 63(8): 085201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.085201>

激光直接加热自背光法辐射不透明度测量方法探索

[Investigations on radiative opacity measurement by the method of direct laser-heating and self-backlighting](#)

物理学报.2013, 62(19): 195201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.195201>

金纳米颗粒光散射提高InAs单量子点 荧光提取效率*

苏丹 窦秀明 丁琨 王海艳 倪海桥 牛智川 孙宝权†

(中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

(2015年5月31日收到; 2015年7月15日收到修改稿)

采用光学方法确定 InAs/GaAs 单量子点在样品外延面上的位置坐标, 利用 AlAs 牺牲层把含有量子点的 GaAs 层剥离并放置在含有金纳米颗粒或平整金膜上, 研究量子点周围环境不同对量子点自发辐射寿命及发光提取效率的影响。实验结果显示, 剥离前后量子点发光寿命的变化小于 13%, 含有金纳米颗粒的量子点发光强度是剥离前的 7 倍, 含有金属薄膜的量子点发光强度是剥离前的 2 倍。分析表明在金纳米颗粒膜上的量子点发光强度的增加主要来自于金纳米颗粒对量子点荧光的散射效应, 从而提高量子点发光的提取效率。

关键词: 金纳米颗粒, InAs 单量子点, 光散射, 提取效率

PACS: 52.25.Os, 78.67.Hc, 42.25.Fx, 42.60.Lh

DOI: 10.7498/aps.64.235201

1 引言

半导体量子点(quantum dots, QDs)由于三维量子受限而表现出独特的光学性质, 在太阳能电池^[1,2]、发光器件等^[3-5]领域具有很好的应用前景。半导体单量子点被认为是最有希望的固态单光子源, 在量子信息领域具有潜在的应用前景^[6]。半导体量子点的本征发光寿命在 1 ns 量级, 预期量子点的发光速率达到 1 GHz。然而, 目前报道观测的量子点最大单光子发射速率仅为几 MHz^[7,8], 远低于期望的最大值。其主要原因是量子点嵌在较大折射率材料中, 如 InAs/GaAs 量子点(GaAs 的折射率为 3.5, $\lambda = 900$ nm), 估算最大的收集效率约 2%。因此, 如何提高量子点发光的提取效率是非常重要的。实验中一般采用光学微腔^[9]、微柱^[8,10]及金属纳米天线等^[11,12]方法来提高光的收集效率。金属纳米颗粒在太阳能电池^[13,14]、荧光增强^[15,16]、表面 Raman 散射增强等^[15,17]方面得到广泛的应用, 将金属纳米颗粒与量子点结合以提高量子点发光效率成为一种可能。例如, Schaffernak 等制备了金

圆饼/量子点/金圆饼的金属纳米量子点组合结构, 通过控制两层金圆饼的间距来研究量子点的寿命以及增强量子点所处位置的局域电场^[18]; Wang 等制备了 Au 纳米颗粒/CdTe/CdS QDs 纳米复合结构, 使胶体量子点 CdTe/CdS 的荧光强度增强约 16 倍^[3]。

本文采用光学定位方法首先确定外延生长的 InAs/GaAs 单量子点在样品的位置, 对定位的同一个量子点在不同周围金属环境下, 研究量子点发光动力学及发光提取效率, 为制备高亮度单光子源寻找最佳的制备方案。研究的量子点分别为: 带 GaAs 衬底的外延量子点样品; 从外延衬底剥离下的 InAs/GaAs 量子点样品(厚度为 130 nm)放置在厚度为 200 nm 的含有金纳米颗粒的金膜上; 剥离的样品放置在平整的 200 nm 金薄膜上。实验结果显示量子点放置在金属纳米颗粒(金属薄膜)上, 量子点的发光强度是剥离前的 7(2) 倍。而量子点的荧光寿命基本没有变化。量子点发光强度的增加主要来自于金纳米颗粒对量子点荧光的散射(金属镜面反射)。

* 国家自然科学基金(批准号: 11204297)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: bqsun@semi.ac.cn

2 实验

InAs/GaAs量子点样品结构如图1(a)所示。通过分子束外延(MBE)的方法在砷化镓(GaAs)衬底上生长GaAs缓冲层,再生长100 nm的砷化铝(AlAs)层(作为化学剥离的牺牲层),30 nm的GaAs层、砷化铟(InAs)量子点及100 nm的GaAs覆盖层。然后通过光刻、电子束蒸发等工艺在量子点样品表面制作 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 金属钛(Ti, 宽度约为2 μm)网格,这些网格用来光学定位单量子点相对网格边框的XY坐标位置。详细的定位方法可以参考文献[19]。

将上述定位的样品用黑色蜡状物质Apiezon W保护样品的上表面,然后放在7.5%的氢氟酸(HF)溶液中,并在溶液中放置金属钛(Ti)加速HF酸与AlAs牺牲层的化学反应,在AlAs牺牲层被腐蚀后,将包含有InAs的130 nm厚的InAs/GaAs量子点样品通过范德瓦尔斯力的作用吸附在200 nm

厚的金膜上,形成了剥离后搁在金膜上的量子点样品,如图1(b)所示。在本实验中金膜分为两种:一种是上表面有金纳米颗粒的金膜,该金纳米颗粒膜是把200 nm金膜放置在7.5%的HF酸溶液中90 s形成的,如图1(c)金纳米颗粒膜的SEM图。可以看出金颗粒的形状及大小不同,尺寸在十纳米量级;另一种是经过去离子水处理90 s的金膜,其SEM图如1(d)所示,可以看出相对于有金纳米颗粒的金膜,其表面基本上为平整的平面。

单量子点的光致发光光谱(PL)测量是在无液氦低温系统中完成,样品温度为5 K,激发光波长为640 nm,半导体激光器(PicoQuant, LDH-640 nm)可以工作在连续或脉冲模式,脉冲重复频率为80 MHz。光谱测量采用共聚焦显微系统,其中物镜的数值孔径NA = 0.5,光谱测量由500 mm的光谱仪和Si-CCD探测器完成。时间分辨PL光谱采用时间关联单光子测量技术,单光子探测器为SPCM-AQR-14。测量系统的时间分辨率为300 ps。

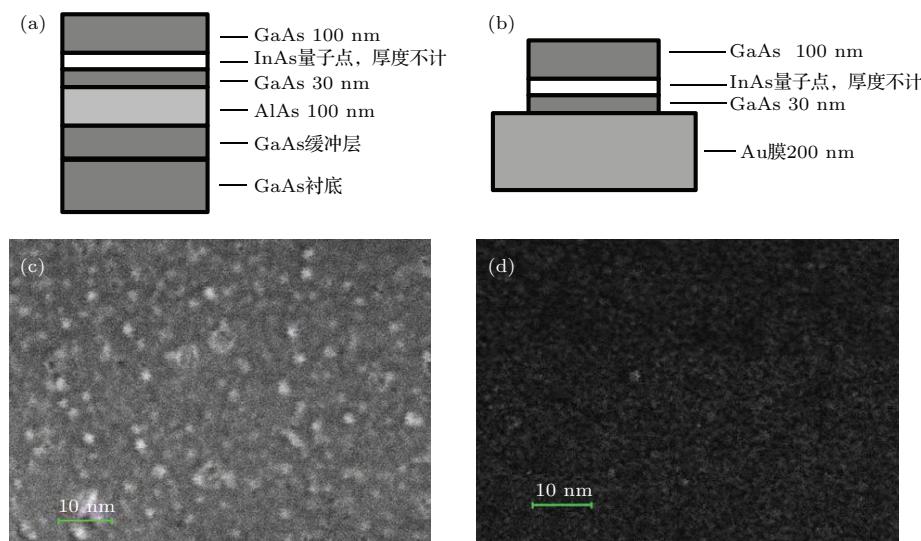


图1 (网刊彩色) (a) 剥离前外延InAs/GaAs量子点样品结构示意图, AlAs层为剥离的牺牲层; (b) 剥离后量子点样品放置在金膜上示意图; (c) 和(d) 为金膜表面SEM图, 分别为含有金纳米颗粒和平整金膜

Fig. 1. (color online) (a) Sample structure of the InAs/GaAs quantum dots before the lift-off, and the AlAs layer was the sacrificial layer; (b) sample structure of the InAs/GaAs QDs that placed on the Au film after the lift-off of the AlAs sacrificial layer, (c) and (d) were the SEM images of Au films with or without Au nanoparticles, respectively.

3 实验结果及分析

本实验共做了两组对比PL光谱测量:一组是样品表面做了金属网格后的定位测量,与定位的样品剥离后放置在有金纳米颗粒的金膜上的对比;另一组与第一组测量类似,仅是把剥离后的样品放置

在平整的金膜上。为了使测量的量子点光谱强度有可比性,每次光谱测量均以同一参考量子点的发光强度为标准。图2(a)–(c)为第一组样品的测量结果,图2(d)–(f)为第二组样品的测量结果。其中黑色的谱线或数据点代表的是定位量子点的测量数据;红色的代表的是样品剥离后放置在有金纳米颗粒或平整金膜上的测量数据。

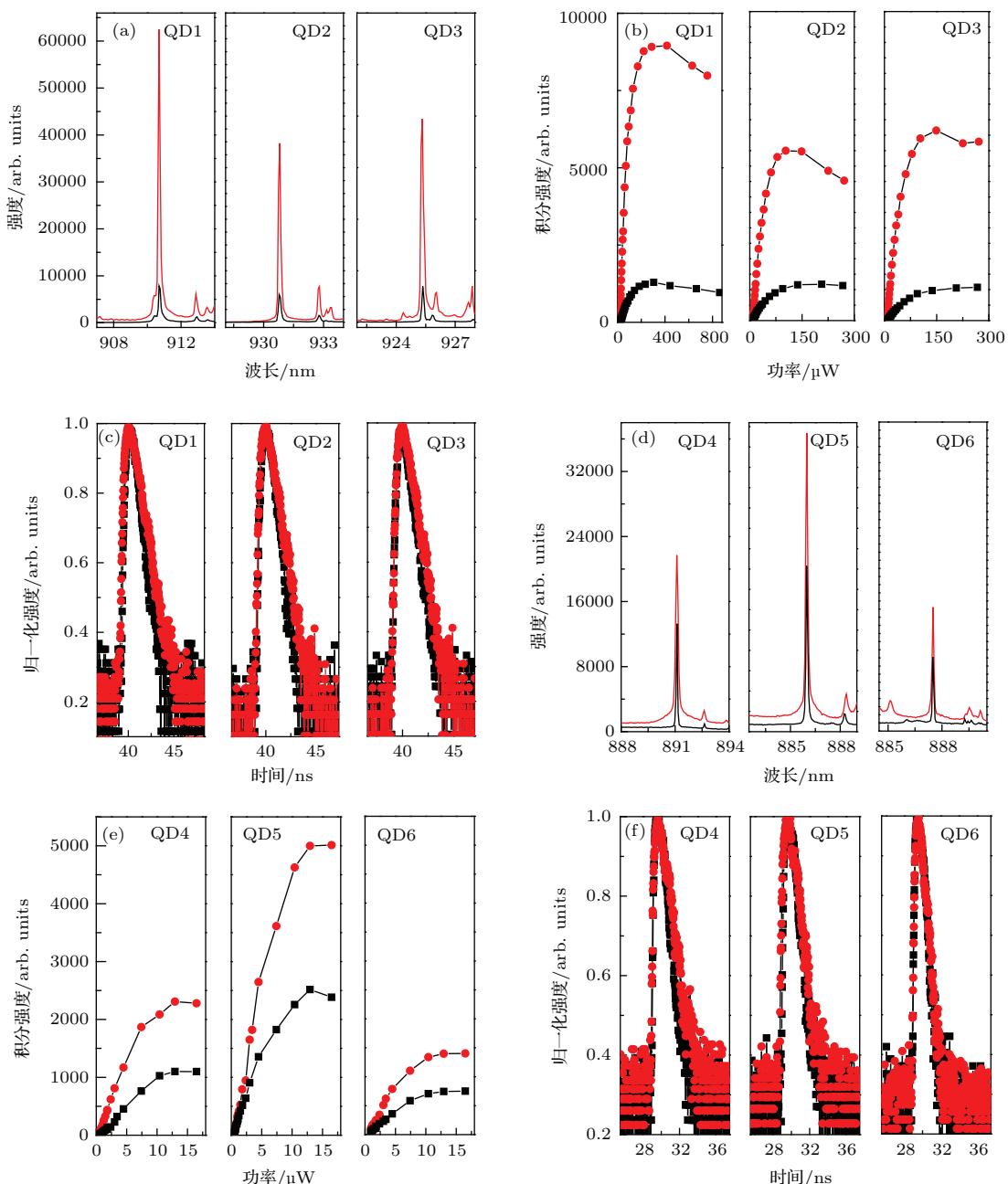


图2 (网刊彩色) (a)—(c) 显示量子点样品 PL 光谱、PL 光谱积分强度随激发功率变化和 PL 光谱寿命的测量结果, 黑(红)色的谱线或数据点分别代表剥离前(后)放置在有金纳米颗粒的金膜上的测量数据; (d)—(f) 显示量子点样品 PL 光谱、PL 光谱积分强度随激发功率变化和 PL 光谱寿命的测量结果, 黑(红)色的谱线或数据点分别代表剥离前(后)放置在平整金膜上的测量数据

Fig. 2. (color online) (a) The PL spectra for QD1–QD3, (b) the excitation power dependences of PL integrated intensities and (c) temporal dependences of PL intensities for QD1–QD3, where the black curves or dots correspond to the data before the lift-off (the red curves or dots correspond to the data that placed on the Au film with Au nanoparticles after the lift-off). (d) The PL spectra for QD4–QD6, (e) the excitation power dependences of PL integrated intensities and (f) temporal dependences of PL intensities for QD4–QD6, where the black curves or dots correspond to the data before the lift-off (the red curves or dots correspond to the data placed on the Au film without the Au nanoparticles after the lift-off).

图2(a)为样品剥离前与剥离后放置在有金纳米颗粒的金膜上3个单量子点(QD1—QD3)的荧光PL光谱,其中QD1, QD2, QD3对应的激发功率分别为0.17, 0.1和0.078 mW。从图中可以看出,

对于同一量子点,在同一激发功率下,放置在金纳米颗粒膜上样品的荧光强度与剥离前的荧光强度相比有明显的增加。为定量给出不同环境下量子点发光的收集效率,图2(b)给出了样品剥离前(后)

量子点PL光谱的积分强度随激发功率的变化,可以看出,剥离前(后)同一量子点的饱和激发功率基本相同,但放置在金纳米颗粒膜上的量子点PL光谱的强度比剥离前的样品明显增加,其中QD1 PL强度达到~7.3倍,QD2 PL强度达到~4.8倍,QD3 PL强度达到~5.8倍。图2(c)为量子点样品剥离前(后)的时间分辨PL光谱,单指数拟合得到的量子点发光寿命分别为QD1:730(800) ps,QD2:860(868) ps,QD3:670(760) ps,则同一量子点剥离前(后)搁在金颗粒膜上寿命变化在13%之内。

图2(d)—(f)分别为样品剥离前与剥离后放置在平整金膜上的量子点PL光谱、PL光谱积分强度随激发功率变化和PL时间分辨光谱。图2(d)显示在相同激发功率0.013 MW下,量子点放置在平整金膜上的PL光谱强度明显增强。图2(e)给出了样品剥离前(后)量子点PL光谱的积分强度随激发功率的变化,可以看出,剥离前(后)同一量子点的饱和激发功率基本相同,但放置在金膜上的量子点PL光谱的强度达到约2倍。图2(f)为量子点样品剥离前(后)的时间分辨PL光谱,单指数拟合得到的量子点发光寿命分别为QD4:770(810) ps,QD5:700(750) ps,QD6 550(590) ps,可以看出,同一量子点剥离前(后)寿命变化在7%之内。

上述实验结果显示,量子点样品放置在金纳米颗粒上的PL强度是剥离前的5—7倍,而放置在平整金膜上的量子点的PL强度在2倍左右。而量子点的发光寿命基本不变(变化小于13%),说明量子点位置处的光子态密度没有明显受到底面金膜的调制,即没有形成光学微腔效应。因此,量子点PL光强的增加应主要来自于金膜对量子点荧光外提取效率的影响,以下我们给出详细的分析。

在量子点PL光谱测量中,量子点样品的三种放置情况及物镜收集的截面示意图如图3(a)—(c)所示。图3(a)为定位单量子点的发光及被物镜收集的示意图,可以看出量子点在130 nm厚的GaAs层辐射出各方向的荧光,其中仅小部分荧光离开GaAs被物镜收集,实验中物镜的数值孔径NA = 0.5,可以估算对应的最大收集角度为 $\theta = 30^\circ$,此时GaAs中的出射角度为 $\alpha = 8.2^\circ$ 。量子点位置为距离GaAs上表面100 nm,可以算出在GaAs上表面的对应的可收集圆的直径为L = 29 nm。在GaAs/AlAs交界面,我们可以估算有多少光被反射重新被物镜收集,在波

长~900 nm时,GaAs的折射率为 $n_1 \sim 3.5$,AlAs的折射率为 $n_2 \sim 2.9$,则对应最大光强反射率 $R = (n_1 - n_2)^2 / (n_1 + n_2)^2 \sim 1\%$,因此测量的PL光强主要是量子点向上表面辐射,在直径~29 nm的圆盘内的出射光被物镜收集。对于量子点剥离放置在平整金属膜上的情况,图3(b)显示光谱收集示意图。相当于上面分析,向上 2α 角度内的发光被物镜收集。在波长~890 nm,金膜的反射率大于~97%,则向下辐射的光将在 2α 角度内经金膜的反射后再从上表面出射被物镜收集,说明在这种情况下量子点PL光强的收集应达到之前的2倍。在这里讨论中,一个近似条件是量子点离金属的距离为30 nm,近3倍小于量子点离上表面的距离,则向下在 2α 角度内的反射光从近似覆盖直径为L~29 nm圆的区域出射。图3(c)显示剥离后的量子点层放置在金纳米颗粒的金膜上,相当于上面的分析,向上 2α 角度内的发光被物镜收集。向下辐射的光将被金纳米颗粒散射或形成增强的表面等离局部场(共振波长与纳米颗粒的尺度相关),入射的电磁波(量子点的发光)以金纳米颗粒为散射中心(等效为一个点光源)向周围辐射,使原来大于收集角($>2\alpha$)的发光具有一定概率从上表面出射后被物镜收集。上面分析说明,由于量子点嵌在GaAs高折射率材料中,物镜(NA = 0.5)的有效收集区域仅为直径L = 29 nm所覆盖的区域。而所用物镜聚光斑为直径~2 μm(也对应可以收集发光区域直径),远大于直径29 nm的区域。因此以量子点为中心,2 μm区域内的金纳米颗粒作为新的散射中心向上散射荧光,部分散射的荧光到达GaAs上表面出射被物镜收集。从而大大增加量子点发光的提取效率,如实验所观察。同时我们也注意到,量子点在剥离前以及剥离后放置在金纳米颗粒或金膜上,最大发光强度对应的激发光功率相同,说明到达量子点的激发光没有受到金膜的影响。此外,量子点的寿命变化小于13%,即Purcell因子~1(Purcell因子为,QD1 :0.91, QD2 : 0.99, QD3 :0.88),不是导致荧光强度增加的主要因素。而实验测量最大量子点荧光强度是剥离前的7.3倍,扣除剥离前量子点荧光强度,光散射贡献5.9倍。可以认为金纳米颗粒或金膜对量子点的自发辐射率没有影响,荧光强度的增强主要是由于金纳米颗粒的散射增加荧光的提取效率。

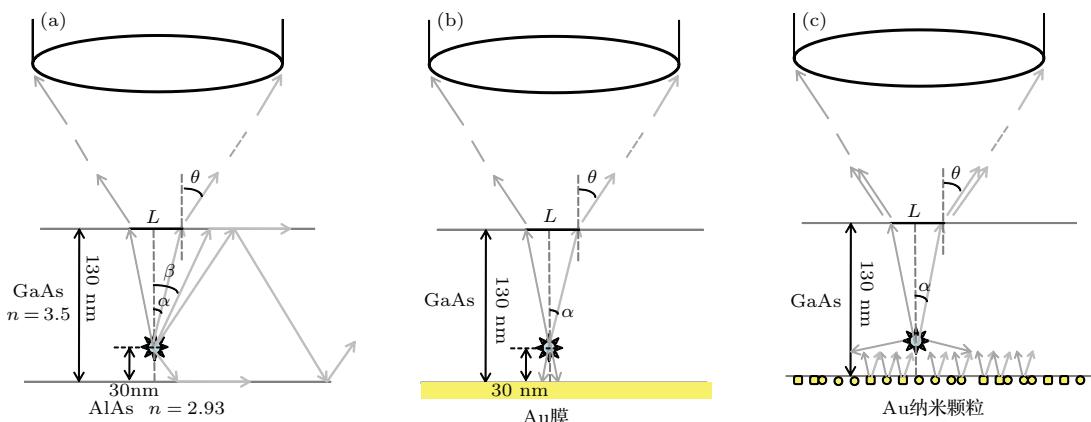


图3 (网刊彩色) InAs/GaAs量子点嵌在GaAs介质及存在金属薄膜情况下PL光谱收集的样品截面示意图 (a) 剥离前量子点PL光谱收集示意图, β 对应全反射角度, α 为对应物镜收集角度 θ 的荧光出射角度; (b) 剥离样品放置在平整金膜上量子点PL光谱收集示意图; (c) 剥离样品放置在金纳米颗粒膜上量子点PL光谱收集示意图

Fig. 3. (color online) The cross-sectional schematic diagram of fluorescence collection by the microscopy objective with the InAs/GaAs quantum dots embedded in the GaAs materials on the Au film: (a) The cross-sectional schematic diagram of fluorescence collection by the microscopy objective before the lift-off, where β is the total reflection angle and α is the fluorescent emission angle corresponding to the emission angle of θ ; (b) and (c) was the cross-sectional schematic diagram of fluorescence collection by microscopy objective for QDs that placed on the Au film with or without the nanoparticles after the lift-off.

4 结 论

制备了剥离前定位的InAs/GaAs量子点样品及剥离后放置在金纳米颗粒膜或平整金膜上的量子点样品。在低温5 K下测试3组量子点样品的荧光光谱, 时间分辨光谱和发光强度的变激发功率光谱。对同一量子点对比研究的实验结果显示, 荧光寿命的变化小于13%, 说明量子点自发辐射受附近的金纳米颗粒或金膜的影响很小。量子点放置在金膜上, 测量的发光强度是剥离前的2倍; 当量子点放置在金纳米颗粒上, 测量的发光强度达到7倍。分析表明, 金纳米颗粒对量子点发光的散射作用使量子点发光的提取效率增加。进一步优化金纳米颗粒的尺度、均匀性及最佳结构设计, 使量子点辐射的荧光与局域金属表面等离激元共振, 期望增加量子点发光的自发辐射率、收集效率和发光的方向性。

参考文献

- [1] Chang J, Kuga Y, Mora-Seró I, Toyoda T, Ogomi Y, Hayase S, Bisquert J, Shen Q 2015 *Nanoscale* **7** 5446
- [2] Luther J M, Gao J B, Lloyd M T, Semonin O E, Beard M C, Nozik A J 2010 *Adv. Mater.* **22** 3704
- [3] Wang H, Xu L, Zhang R, Ge Z, Zhang W, Xu J, Ma Z, Chen K 2015 *Nanoscale Research Letters* **10** 128
- [4] Gao X Q, Zhuo N Z, Wang H B, Cui Y P, Zhang J Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 137801 (in Chinese) [高小钦, 卓宁泽, 王海波, 崔一平, 张家雨 2015 物理学报 **64** 137801]
- [5] Matsumoto K, Zhang X X, Kishikawa J, Shimomura K 2015 *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** 030208
- [6] Shields A J 2007 *Nat. Photon.* **1** 215
- [7] Strauf S, Stoltz N G, Rakher M T, Coldren L A, Petroff P M, Bouwmeester D 2007 *Nat. Photon.* **1** 704
- [8] Nowak A K, Portalupi S L, Giesz V, Gazzano O, Dal-Savio C, Braun P F, Karrai K, Arnold C, Lanca L, Sagnes I, Lemaître A, Senellart P 2014 *Nat. Commun.* **5** 3240
- [9] Badolato A, Hennessy K, Atatüre M, Dreiser J, Hu E, Petroff P M, Imamoğlu A 2005 *Science* **308** 1158
- [10] Santori C, Fattal D, Vučković J, Solomon G S, Yamamoto Y 2002 *Nature* **419** 594
- [11] Akselrod G M, Argyropoulos C, Hoang T B, Ciraci C, Fang C, Huang J N, Smith D R, Mikkelsen M H 2014 *Nat. Photon.* **8** 835
- [12] Esteban R, Teperik T V, Greffet J J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 026802
- [13] Shahin S, Gangopadhyay P, Norwood R A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 053109
- [14] Wang D H, Kim D Y, Choi K W, Seo J H, Im S H, Park J H, Park O O, Heeger A J 2011 *Angew. Chem.* **123** 5633
- [15] Fang P P, Lu X H, Liu H, Tong Y X 2015 *Trends in Analytical Chemistry* **66** 103
- [16] Pfeiffer M, Lindfors K, Atkinson P, Rastelli A, Schmidt O G, Giessen H, Lippitz M 2012 *Phys. Status Solidi B* **249** 678
- [17] Liang H Y, Li Z P, Wang W Z, Wu Y S, Xu H X 2009 *Adv. Mater.* **21** 4614
- [18] Schaffernak G, Gruber C, Krenn J R, Krug M K, Gašpari M, Belitsch M, Hohenau A 2015 *Proc. of SPIE* **9450** 94501S-1
- [19] Wang H Y, Dou X M, Yang S, Su D, Jiang D S, Ni H Q, Niu Z C, Sun B Q 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 123104

Extraction efficiency enhancement of single InAs quantum dot emission through light scattering on the Au nanoparticles*

Su Dan Dou Xiu-Ming Ding Kun Wang Hai-Yan Ni Hai-Qiao
Niu Zhi-Chuan Sun Bao-Quan[†]

(State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 31 May 2015; revised manuscript received 15 July 2015)

Abstract

Single semiconductor quantum dots (QDs) have been considered as the promising solid-state single photon sources. To obtain bright quantum sources, the key issue is to enhance extraction efficiency of the QD emission, which is challenging since QDs normally emit isotropically in a high refractive index material. In this article, we investigate the influence of Au nanoparticles on the QD photoluminescence (PL) extraction efficiency based on the techniques of optically positioned QDs and single QD emission detection. The InAs QD samples studied are grown using the molecular beam epitaxy on a (001) GaAs substrate. The sample consists of, in sequence, a 200 nm GaAs buffer layer, a 100 nm AlAs sacrificed layer, a 30 nm GaAs, a QD layer, and a 100 nm GaAs cap layer. The QD sample is mounted in a cryostat cooled down to 5 K, and excited by illumination of a 640 nm diode laser (CW or pulsed with a repetition frequency of 80 MHz). Excitation laser beam is focused to an approximately 2 μm spot on the sample using a microscope objective (NA : 0.5) which is mounted on a nanocube XYZ piezo nanopositioning stage with a scanning range of $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$. The QD PL is collected using the same objective and measured using a 0.5 m focal length monochromator equipped with a silicon charge-coupled device (CCD). The PL decay measurements are performed using a silicon avalanche photodiode (APD) and a time-correlated single-photon counting (TCSPC) board.

In order to study the influence of different environments surrounding the QDs on the spontaneous emission rate and the extraction efficiency, the same QD emissions are measured under the conditions that: (1) A typical QD is at first chosen and optically positioned and then its emission is measured. (2) A GaAs layer containing the QDs is lifted off from the as-grown sample by an AlAs sacrificed layer and placed on the Au film with or without Au nanoparticles. (3) Optical measurements are carried out to obtain the QD emission intensity. This technique enables us to compare the same QD emission intensity for the as-grown QD sample, which is placed on the Au film or on the Au nanoparticles.

In summary, it is found that the measured QD emission intensity increases up to 6 times that of the original for the QD placed on the Au nanoparticles, otherwise it is only doubled for the QD placed on the Au film. The time-resolved PL measurements show that the QDs have nearly the same decay time for the QDs in different environments, implying that the QD spontaneous emission rate has not been changed. Therefore, the enhanced PL is due to the increase of extraction efficiency. The physical mechanism underlying the Au nanoparticles-induced PL enhancement is attributed to the trapped QD emission light within the sample and scattered again by Au nanoparticles and collected by the microscopy objective.

Keywords: Au nanoparticles, single InAs quantum dots, light scattering, extraction efficiency

PACS: 52.25.Os, 78.67.Hc, 42.25.Fx, 42.60.Lh

DOI: 10.7498/aps.64.235201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand No. 11204297)

† Corresponding author. E-mail: bqsun@semi.ac.cn