

Оптический журнал

Физическая оптика
Physical optics

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-01-3-13

УДК 535.3

Синтез и оптические свойства гибридных наноструктур на основе плазмонных наночастиц серебра и нитевидных нанокристаллов InGaN

Талгат Шугабаев^{1✉}, Владислав Олегович Гридчин², Иван Алексеевич Мельниченко³,
Вера Вадимовна Лендышова⁴, Кристина Николаевна Новикова⁵,
Константин Павлович Котляр⁶, Анастасия Сергеевна Кулагина⁷,
Наталья Владимировна Крыжановская⁸, Георгий Эрнстович Цырлин⁹

^{1, 2, 4, 6, 7, 9}Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9}Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, Россия

⁴Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

^{3, 8}Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Санкт-Петербург, Россия

^{2, 9}Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

⁹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

¹talgashugabaev@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-4110-1647>

²gridchinvo@yandex.ru <https://orcid.org/0000-0002-6522-3673>

³imelnichenko@hse.ru <https://orcid.org/0000-0003-3542-6776>

⁴erilerican@gmail.com <https://orcid.org/0000-0001-8192-7614>

⁵novikova_k@spbau.ru <https://orcid.org/0000-0001-8440-494X>

⁶konstantin21kt@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-0305-0156>

⁷a.s.panfutova@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-9668-6398>

⁸nataliakryzh@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-4945-9803>

⁹cirlin.beam@mail.ioffe.ru <https://orcid.org/0000-0003-0476-3630>

Аннотация

Предмет исследования. Интеграция нитевидных нанокристаллов нитрида индия-галлия InGaN с серебряными наночастицами и исследование фотолюминесцентных свойств полученных гибридных наноструктур. **Цель работы.** Улучшение люминесцентных характеристик нитевидных нанокристаллов InGaN с помощью декорирования их поверхности коллоидными наночастицами серебра. **Метод.** Синтез серебряных наночастиц различных размеров и наночастиц со структурой ядро/оболочка серебро/оксид кремния осуществлялся методом коллоидной химии. Нитевидные нанокристаллы InGaN получены технологией молекулярно-пучковой эпитаксии. Морфология и размеры полученных образцов исследовались методом растровой электронной микроскопии. Изучение оптических свойств осуществлялось спектральными методами. **Основные результаты.** Продемонстрировано красное смещение длины волны локализованного плазмонного резонанса наночастиц при увеличении диаметра и пассивации поверхности наночастиц оболочкой оксида кремния. Синтезированы нитевидные нанокристаллы со спонтанно образованной структурой ядро-оболочки InGaN/GaN, обладающие фотолюминесценцией при комнатной температуре в желто-оранжевой области спектра. Впервые показано, что осаждение коллоидных наночастиц серебро/оксид кремния на поверхность нитевидных нанокристаллов InGaN приводит к возрастанию интенсивности фотолюминесценции исходных структур в 2,2 раза.

Практическая значимость. Нитевидные нанокристаллы InGaN являются перспективными твердотельнымиnanoструктурами для создания светоизлучающих устройств видимого спектра, интегрированных с кремниевой платформой. Создание гибридных nanoструктур на основе нитевидных нанокристаллов InGaN и наночастиц серебра является одним из методов повышения эффективности люминесценции исходных нитевидных нанокристаллов. В частности, предложенная в данной работе гибридная nanoструктура может быть использована для создания субволновых лазеров с оптической накачкой на основе нитевидных нанокристаллов InGaN.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, нитрид индия-галлия, наночастицы серебра, гибридные nanoструктуры, плазмоника, увеличение интенсивности фотoluminesценции

Благодарность: работа по росту структур выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в части Государственного задания № 0791-2023-0004. Исследования структурных свойств образцов выполнены при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета в рамках исследовательского гранта № 94033852. Синтез наночастиц и моделирование выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект 075-15-2021-1349). Исследования оптических свойств осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

Ссылка для цитирования: Шугабаев Т., Гридчин В.О., Мельниченко И.А., Лендяшова В.В., Новикова К.Н., Котляр К.П., Кулагина А.С., Крыжановская Н.В., Цырлин Г.Э. Синтез и оптические свойства гибридных nanoструктур на основе плазмонных наночастиц серебра и нитевидных нанокристаллов InGaN // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 1. С. 3–13. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-01-3-13>

Коды OCIS: 160.4236, 160.2540, 160.4760

Synthesis and optical properties of hybrid nanostructures based on plasmonic silver nanoparticles and InGaN nanowires

TALGAT SHUGABAEV^{1✉}, VLADISLAV O. GRIDCHIN², IVAN A. MELNICHENKO³, VERA V. LENDYASHOVA⁴, KRISTINA N. NOVIKOVA⁵, KONSTANTIN P. KOTLYAR⁶, ANASTASIA S. KULAGINA⁷, NATALYA V. KRYZHANOVSKAYA⁸, GEORGE E. CIRLIN⁹

^{1, 2, 4, 6, 7, 9}Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9}Alferov University, St. Petersburg, Russia

⁴Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

^{3, 8}National Research University Higher School of Economics, St. Petersburg, Russia

^{2, 9}Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

⁹ITMO University, St. Petersburg, Russia

¹[*talgashugabaev@mail.ru*](mailto:talgashugabaev@mail.ru) [*https://orcid.org/0000-0002-4110-1647*](https://orcid.org/0000-0002-4110-1647)

²[*gridchinvo@yandex.ru*](mailto:gridchinvo@yandex.ru) [*https://orcid.org/0000-0002-6522-3673*](https://orcid.org/0000-0002-6522-3673)

³[*imelnichenko@hse.ru*](mailto:imelnichenko@hse.ru) [*https://orcid.org/0000-0003-3542-6776*](https://orcid.org/0000-0003-3542-6776)

⁴[*erilerican@gmail.com*](mailto:erilerican@gmail.com) [*https://orcid.org/0000-0001-8192-7614*](https://orcid.org/0000-0001-8192-7614)

⁵[*novikova_k@spbau.ru*](mailto:novikova_k@spbau.ru) [*https://orcid.org/0000-0001-8440-494X*](https://orcid.org/0000-0001-8440-494X)

⁶[*konstantin21kt@gmail.com*](mailto:konstantin21kt@gmail.com) [*https://orcid.org/0000-0002-0305-0156*](https://orcid.org/0000-0002-0305-0156)

⁷[*a.s.panfutova@gmail.com*](mailto:a.s.panfutova@gmail.com) [*https://orcid.org/0000-0002-9668-6398*](https://orcid.org/0000-0002-9668-6398)

⁸[*nataliakryzh@gmail.com*](mailto:nataliakryzh@gmail.com) [*https://orcid.org/0000-0002-4945-9803*](https://orcid.org/0000-0002-4945-9803)

⁹[*cirlin.beam@mail.ioffe.ru*](mailto:cirlin.beam@mail.ioffe.ru) [*https://orcid.org/0000-0003-0476-3630*](https://orcid.org/0000-0003-0476-3630)

Abstract

Subject of study. Integration of indium gallium nitride InGaN nanowires with silver nanoparticles and study of the photoluminescent properties of the resulting hybrid nanostructures. **Aim of study.** Improving the luminescent characteristics of InGaN nanowires by decorating their surface with colloidal silver nanoparticles. **Method.** The synthesis of various sizes silver nanoparticles and nanoparticles with a silver/silicon oxide core/shell structure was carried out by colloidal chemistry.

Indium gallium nitride nanowires were obtained by molecular beam epitaxy technology. The morphology and dimensions of the obtained samples were studied using scanning electron microscopy. The optical properties were characterized by spectral methods. **Main results.** A red shift in the wavelength of localized plasmon resonance of nanoparticles was demonstrated with increasing diameter and passivation of the nanoparticle surface by a silicon oxide shell. Nanowires with a spontaneously formed InGaN/GaN core-shell structure exhibiting photoluminescence at room temperature in the yellow-orange region were synthesized. It was shown for the first time that the deposition of colloidal silver/silicon oxide nanoparticles onto the surface of InGaN nanowires leads to an increase in the PL intensity of the initial structures by a factor of 2,2. **Practical significance.** InGaN nanowires are promising solid-state nanostructures for creating visible light-emitting devices integrated with a silicon platform. The creation of hybrid nanostructures based on InGaN nanowires and silver nanoparticles is one of the methods for increasing the luminescence efficiency of the original nanowires. In particular, the hybrid nanostructure proposed in this work can be used to create optically pumped subwavelength lasers based on InGaN nanowires.

Keywords: nanowires, indium gallium nitride, silver nanoparticles, hybrid nanostructures, plasmonics, increase in photoluminescence intensity

Acknowledgment: the work on the growth of structures was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education in part of State Assignment № 0791-2023-0004. Studies of the structural properties of the samples were carried out with the financial support of the St. Petersburg State University within the framework of research grant № 94033852. The synthesis of NPs and modeling were carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project 075-15-2021-1349). Studies of optical properties were carried out within the framework of the Fundamental Research Program of the HSE University.

For citation: Shugabaev T., Gridchin V.O., Melnichenko I.A., Lendyashova V.V., Novikova K.N., Kotlyar K.P., Kulagina A.S., Kryzhanovskaya N.V., Cirlin G.E. Synthesis and optical properties of hybrid nanostructures based on plasmonic silver nanoparticles and InGaN nanowires [in Russian] // Opticheskii Zhurnal. 2024. V. 91. № 1. P. 3–13. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-01-3-13>

OCIS codes: 160.4236, 160.2540, 160.4760

ВВЕДЕНИЕ

Совмещение материалов A_3B_5 с кремниевой платформой остается одной из главных задач современной полупроводниковой индустрии. Однако рассогласование параметров решетки большинства материалов A_3B_5 (GaAs, GaN, AlN, AlAs, InN и др.) с параметром решетки кремния, главным образом, не позволяет синтезировать эпитаксиальные слои высокого кристаллического совершенства. Поэтому в последнее время активно исследуются нитридные нанокристаллы (ННК), развитая боковая поверхность которых и небольшая площадь их контакта с подложкой обеспечивают эффективную релаксацию упругих напряжений без образования структурных дефектов, что позволяет сохранять высокое качество растущих ННК на подложках с отличающимися параметрами решетки [1].

Значительный интерес в настоящее время представляет синтез ННК нитрида индия-галлия InGaN методом «снизу-вверх». Как было

показано ранее [2, 3], такой подход позволяет выращивать тройные соединения InGaN с высоким содержанием In, что потенциально можно использовать для создания светодиодов Red Green Blue на основе одной группы материалов. Более того, при выращивании методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота такие ННК могут спонтанно формироваться в структуре «ядро-оболочка» InGaN/GaN [2, 3].

Известно, что наличие локализованного плазмонного резонанса (ЛПР), связанного с наночастицами (НЧ) благородных металлов, и его чувствительность к окружающей среде, форме и размерам НЧ находит широкое применение в сенсорике [4–6] и медицине [7, 8]. В то же время локальное усиление электрического поля в НЧ на частоте ЛПР обеспечивает увеличение оптической накачки и скорости излучательной рекомбинации исходной полупроводниковой структуры, а плазмон-индукционная генерация горячих электронов в металлических НЧ

обеспечивает дополнительный транспорт и накопление носителей заряда в полупроводнике [9–11]. Таким образом, интеграция металлических НЧ с полупроводниковыми соединениями позволяет повысить эффективность последних. Так, в работе [12] было показано, что гибридные nanoструктуры (НС) на основе ННК Si и золотых НЧ показывают многократное увеличение фототока и комбинационного рассеяния. В работе [13] продемонстрировано повышение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) наностержней GaN/InGaN в синей области спектра излучения с помощью НЧ Ag [13]. Однако гибридные НС на основе ННК InGaN со структурой ядро-оболочки и НЧ Ag, методы их синтеза и свойства на сегодняшний день остаются практически не изученными и представляют большой интерес для многих приложений [10].

Целью настоящей работы является улучшение люминесцентных характеристик ННК InGaN с помощью декорирования их поверхности коллоидными НЧ серебра. Для достижения цели были выращены ННК InGaN методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках Si(111) и исследованы условия синтеза крупных НЧ Ag и Ag/SiO_x с различной длиной волн ЛПР (λ_{LPR}). Впервые показано, что нанесение НЧ Ag/SiO_x на поверхность ННК InGaN со структурой ядро-оболочка позволяет увеличить интенсивность ФЛ образцов по отношению к исходным ННК в 2,2 раза.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Наночастицы Ag и Ag/SiO_x

Синтез исходных серебряных НЧ малого диаметра проводился в водной среде с использованием аскорбиновой кислоты (Ленреактив, C₆H₈O₆, чистота 98%), цитрата натрия (Sigma-

Aldrich, Na₃C₆H₅O₇, чистота 99%), нитрата серебра (Ленреактив, AgNO₃, чистота 99%) в качестве веществ-восстановителей, стабилизаторов и источников серебра методом, описанным в публикациях [14, 15]. Полученные таким образом НЧ со средним диаметром около 30 нм использовались в качестве зародышей для синтеза более крупных НЧ Ag. Для этого в водную среду с температурой 80 °C при активном перемешивании инжектировалось 10 мл исходного раствора НЧ. Далее в полученную смесь добавлялся водный раствор источника серебра (1,25 мл раствора цитрата натрия (27 мМ) и 0,25 мл раствора нитрата серебра (60 мМ)). Синтез проводился в течение 30 мин. Сформированные НЧ использовались для получения других более крупных НЧ. Данная операция повторялась 3 раза. Нанесение оболочки оксида кремния SiO_x проводилось модифицированным методом Штобера [15, 16]: к 2 мл водного раствора НЧ серебра без оболочки (ядро) при активном перемешивании добавлялось 8 мл этанола и 5,4 мкл тетраэтоксисилана (Ленреактив, SiC₈H₂₀O₄, чистота 99%). Через 5 мин к этой смеси добавлялось 0,25 мл 10%-го водного раствора аммиака (Невареактив, NH₄OH, чистота 25%). Время синтеза оболочки оксида кремния составило 1 час при комнатной температуре. Во всех экспериментах по синтезу НЧ полученные золи подвергали центрифугированию на установках *Microspin 12 (Biosan)* и *Eppendorf 5804 R (Eppendorf)* для удаления побочных продуктов реакций. Определение λ_{LPR} полученных НЧ осуществлялось с помощью спектрофотометра *Thermo Scientific multiskan GO (Thermo Fisher Scientific)*, работающего в ультрафиолетовом и видимом диапазонах.

На рис. 1 представлена принципиальная схема синтеза крупных НЧ серебра и НЧ ядро-оболочки Ag/SiO_x на основе исходных малых НЧ.

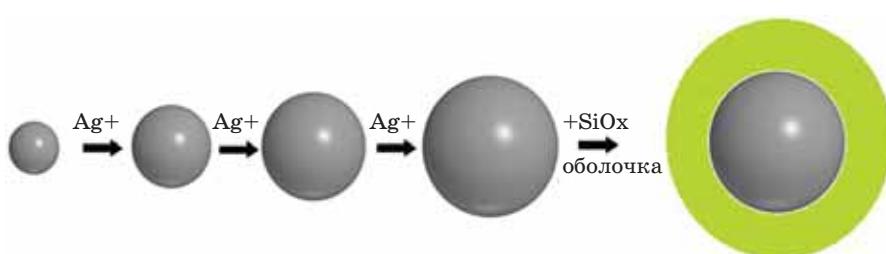


Рис. 1. Схема синтеза крупных НЧ Ag и Ag/SiO_x
Fig. 1. Scheme for the synthesis of large Ag and Ag/SiO_x nanoparticles

Нитевидные нанокристаллы InGaN

Нитевидные нанокристаллы InGaN были выращены на подложке Si(111) *p*-типа с использованием установки молекулярно-пучковой эпитаксии *Riber Compact 12*, оснащенной эффузионными ячейками In, Ga и источником азотной плазмы. Перед загрузкой в ростовую камеру подложки обрабатывались в растворе плавиковой кислоты и деионизированной воды в соотношении 1:3 (по объему) для удаления оксида кремния с поверхности. Затем подложки загружались в ростовую камеру, нагревались до 900 °C и отжигались в течение 20 мин. После этого температуру подложек снижали до 655 °C. С помощью *in-situ* дифракции быстрых электронов на отражение наблюдалась атомарно-чистая ростовая поверхность Si с реконструкцией (7×7).

После стабилизации температуры подложки активировался источник азотной плазмы и одновременно открывались заслонки источников Ga и In. Поток азота и мощность источника азотной плазмы устанавливались на уровне 0,33 см³/мин и 450 Вт соответственно. Эквивалентные давления потоков In и Ga, измеренные вакуумметром Байярда–Альперта у ростовой поверхности, были равны между собой и составляли 1×10⁻⁷ Торр. Синтез ННК проводился в азот-обогащенных условиях, что подтверждалось наблюдением трехмерной картины дифракции быстрых электронов на отражение во время всего ростового процесса. Время синтеза составило 21 час.

Одиночные нитевидные нанокристаллы и гибридныеnanoструктуры

Для отделения массива ННК InGaN от Si исходный образец обрабатывался в водном растворе плавиковой кислоты (3:1 по объему) в течение 30 мин. Далее массив переносился в изопропиловый спирт (Невареактив, C₃H₈O, чистота 99%) с последующей обработкой в ультразвуковой ванне. Полученная суспензия с одиночными ННК покапельно наносилась на стеклянную подложку, покрытую тонким слоем оксида индия-олова (100 нм) с золотыми метками. Для создания гибридных НС на данную подложку с ННК наносился коллоидный раствор НЧ Ag/SiOx объемом 15 мкл.

Спектры микро-фотолюминесценции одиночных нитевидных нанокристаллов и гибридных nanoструктур

Карты и спектры ФЛ получены с использованием конфокального микроскопа *Integra Spectra* (NT-MDT) при комнатной температуре. Для возбуждения использовался YLF:Nd-лазер, работающий в непрерывном режиме (длина волны 527 нм). Луч возбуждающего лазера фокусировался с помощью 100× объектива (*Mitutoyo, M Plan APO NIR*) с числовой апертурой 0,5. Тот же объектив использовался для сбора сигнала ФЛ. Излучение направлялось зеркалами на входные щели монохроматора (*Sol Instruments MS5204i*), детектирование осуществлялось с помощью охлаждаемой кремниевой матрицы ПЗС (*iVac*).

Морфология и размеры nanoструктур

Для исследования размеров и формы синтезированных образцов использовалась установка растровой электронной микроскопии (РЭМ) *Supra 25 Carl Zeiss AG*.

Моделирование

Расчет карты распределения электрического поля вблизи НЧ Ag/SiOx проводился с помощью специализированного программного пакета COMSOL Multiphysics 5.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные свойства синтезированных нитевидных нанокристаллов InGaN

Исходный образец представляет собой массив ННК со средней высотой 2,7 мкм и диаметром около 50 нм у основания и около 100 нм у вершин (рис. 2а). В средней части ННК срастаются. Как было показано ранее [2, 17], в сросшейся части ННК содержание In относительно Ga составляет от 10 до 20%; в пространственно-разделенных ННК, сформированных выше сросшейся части, спонтанно формируется структура ядро-оболочка. Содержание In внутри ядер составляет 30–40%, в оболочках — около 4%.

Оптические свойства и морфология коллоидных наночастиц Ag и Ag/SiOx

Результаты синтеза НЧ Ag/SiOx на основе крупных НЧ Ag продемонстрированы на рис. 3.

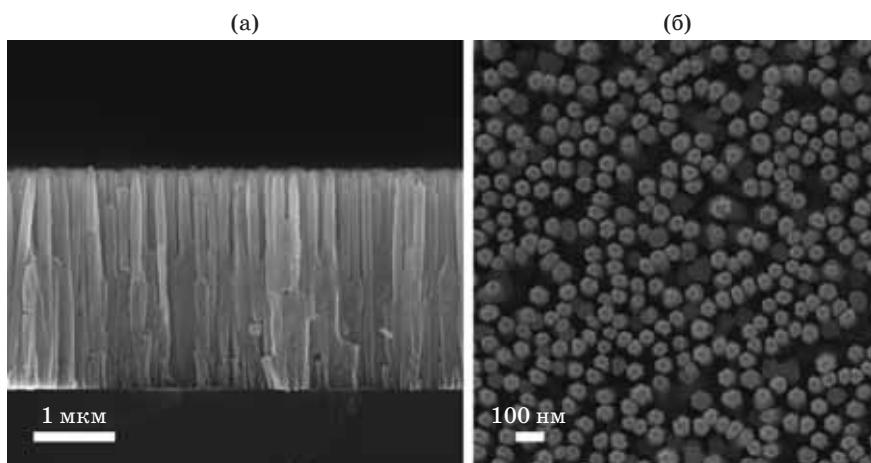


Рис. 2. Характерное РЭМ-изображение ННК InGaN на Si — вид сбоку (а) и вид сверху (б)

Fig. 2. Typical scanning electron microscopy image of an InGaN nanowires on Si (a) cross-section and (b) plan view

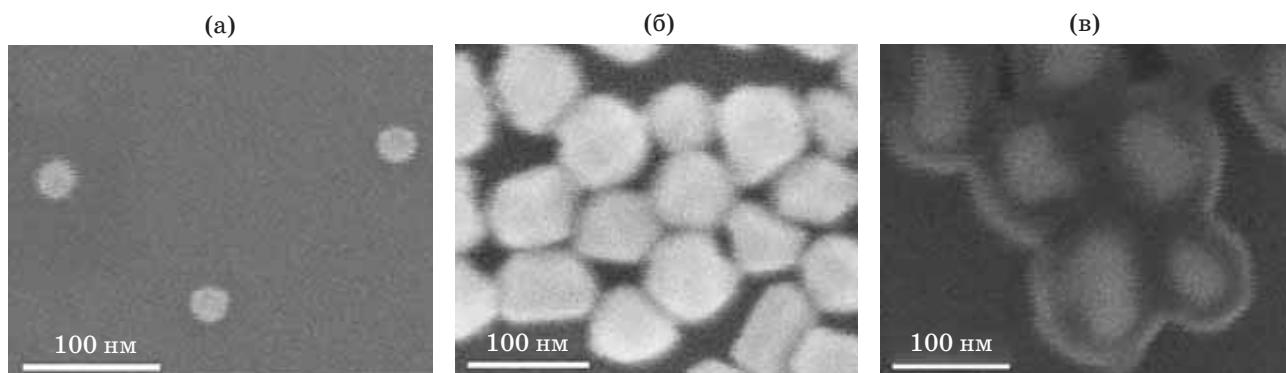


Рис. 3. Результаты синтеза крупных НЧ Ag и Ag/SiOx. Исходные НЧ Ag (а), НЧ Ag после трех итераций синтеза (б), НЧ Ag/SiOx на основе крупных Ag НЧ (в)

Fig. 3. Results of the synthesis of large nanoparticles Ag and Ag/SiOx nanoparticles. (a) Initial Ag nanoparticles, (b) Ag nanoparticles after three iterations of synthesis, (c) Ag/SiOx nanoparticles based on large Ag nanoparticles

На первом этапе синтеза НЧ Ag имеют сферическую форму со средним диаметром 30 нм (рис. 3а), после проведения трех итераций добавления водного раствора источника ионов серебра образуются крупные НЧ со средним размером 70 нм (рис. 3б). На рис. 3в представлено РЭМ-изображение НЧ после применения модифицированного метода Штобера для формирования оболочки SiOx на поверхности крупных НЧ Ag: средний диаметр увеличивается на 10–20 нм и наблюдается заметный контраст РЭМ-изображения НЧ, что свидетельствует об образовании структуры ядро-оболочка.

На рис. 4 представлены спектры оптической плотности коллоидных растворов НЧ на всех этапах синтеза.

Исходные сферические НЧ серебра малого диаметра (спектр 1 на рис. 4) обладают ЛПР на длине волны 404 нм с полушириной пика 50 нм, что свидетельствует о малой дисперсии НЧ по размерам [18]. После синтеза крупных НЧ Ag (спектр 4 на рис. 4), ЛПР смещается в длинноволновую область с $\lambda_{LPR} = 450$ нм и сопровождается значительным уширением резонанса до 145 нм. Энергия ЛПР в НЧ при его возбуждении внешним электромагнитным полем описывается силой электростатического

взаимодействия зарядов, локализованных на противоположных концах НЧ [18]. При увеличении диаметра НЧ степень этого взаимодействия уменьшается, что приводит к сдвигу плазмонного резонанса в длинноволновую область. Формирование оболочки SiOx на поверхности крупных НЧ также приводит к увеличению λ_{LPR} до значения 468 нм (спектр 5 на рис. 4). Данное явление объясняется сильной зависимостью λ_{LPR} от диэлектрического окружения металлической НЧ, которое описывается эффектами поляризации окружающей среды под действием собственного электрического поля НЧ при возбуждении ЛПР [18]. Поскольку НЧ Ag/SiOx обладают значительной полушириной резонанса и наибольшей близостью λ_{LPR} к длине волны изучения лазера, возбуждающего ФЛ в ННК, именно эти частицы были использованы для исследования их влияния на люминесцентные свойства ННК InGaN.

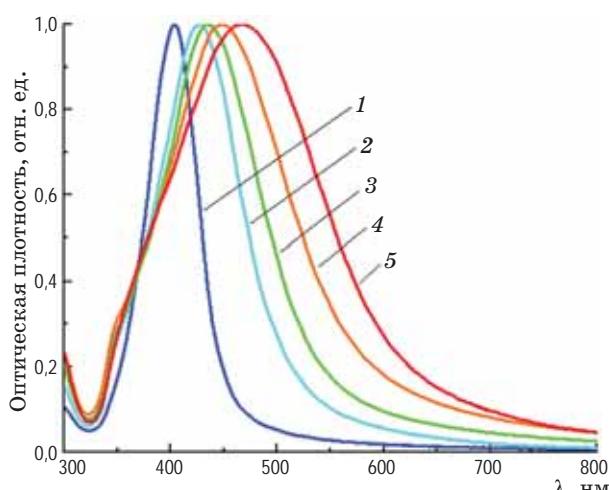


Рис. 4. Спектры оптической плотности коллоидных растворов с НЧ Ag и НЧ Ag/SiOx. Исходные НЧ Ag малого диаметра (1), НЧ Ag после первой итерации увеличения диаметра (2), НЧ Ag после второй итерации (3), НЧ Ag после третьей итерации (4), крупные НЧ Ag после нанесения оболочки SiOx (5)

Fig. 4. Optical density spectra of colloidal solutions with Ag nanoparticles and Ag/SiOx nanoparticles. (1) Initial Ag nanoparticles of small diameter, (2) Ag nanoparticles after the first iteration of increasing the diameter, (3) Ag nanoparticles after the second iteration, (4) Ag nanoparticles after the third iteration, (5) large Ag nanoparticles after deposition of the SiOx shell

Оптические свойства и морфология гибридных наноструктур на основе наночастиц Ag/SiOx и нитевидных нанокристаллов InGaN

Представленное на рис. 5 РЭМ-изображение демонстрирует наличие НЧ Ag/SiOx вблизи поверхности ННК. Наночастицы распределены неоднородно и преимущественно расположены вдоль боковых границ ННК.

При измерениях карты микро-ФЛ исследуемых образцов ННК с нанесенными НЧ были выбраны точки с максимальной амплитудой ФЛ, спектры ФЛ в этих точках представлены на рис. 6. Видно, что ННК сами по себе и гибридная НС излучали в желто-оранжевой области спектра с длиной волны максимума ФЛ около 573 нм. После нанесения НЧ на ННК не наблюдалось значительного изменения полуширины исходного спектра, но амплитуда и интегральная интенсивность ФЛ увеличились в 2,2 раза. Асимметричная и уширенная форма спектра предположительно связана с двумя фактами: с измерением микро-ФЛ сразу от нескольких ННК, как видно на рис. 5, и с неравномерным распределением In в ННК InGaN, что будет исследовано в дальнейшем.

Моделирование усиления электрического поля вблизи наночастиц Ag/SiOx

Полученные экспериментальные результаты по увеличению амплитуды ФЛ ННК с помощью НЧ Ag/SiOx могут быть связаны с увеличением плотности мощности электрического поля вблизи НЧ. На рис. 7 представлена карта распределения напряженности электрического поля вблизи НЧ Ag/SiOx. Внешнее электрическое поле (электрическое поле излучения лазера, возбуждающего ФЛ), действующее

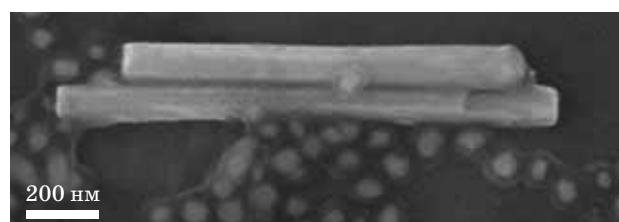


Рис. 5. РЭМ-изображение ННК после нанесения НЧ Ag/SiOx

Fig. 5. Scanning electron microscopy image of nanowires after Ag/SiOx nanoparticles deposition

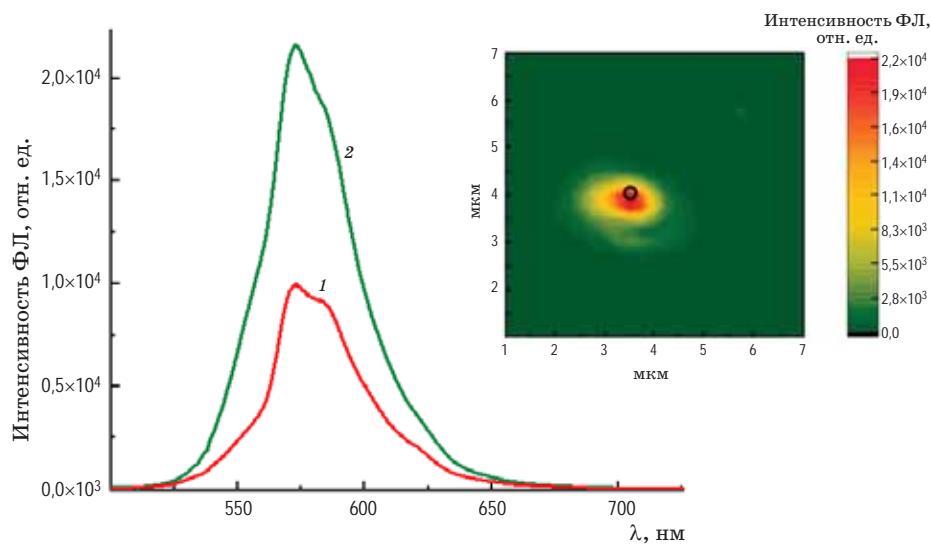


Рис. 6. Спектры интенсивности ФЛ. 1 — ННК InGaN, 2 — гибридная НС ННК-НЧ. На вставке продемонстрирована карта микро-ФЛ гибридной НС

Fig. 6. Photoluminescence intensity spectra. (1) InGaN nanowires, (2) hybrid nanowire-nanoparticle. The inset shows the micro-photoluminescence map of the hybrid nanostructure

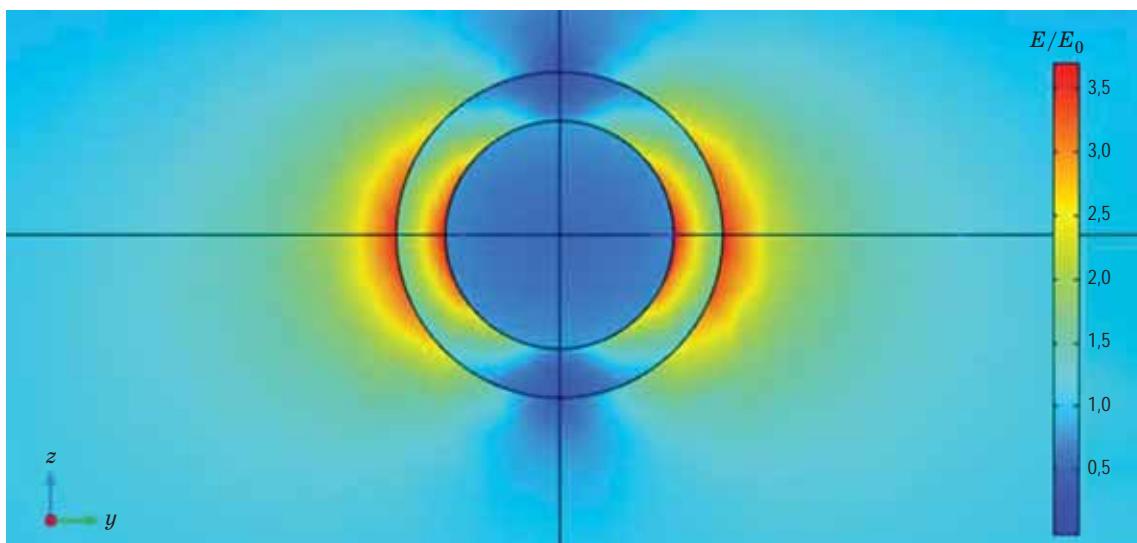


Рис. 7. Распределение напряженности электрического поля вблизи НЧ Ag/SiO_x. E_0 — напряженность внешнего электрического поля, E — напряженность рассеянного электрического поля вблизи НЧ

Fig. 7. Electric field strength distribution near Ag/SiO_x nanoparticle. E_0 is external electric field strength, E is scattered electric field strength near nanoparticle

на НЧ, представляет собой y -поляризованную монохроматическую волну ($\lambda = 527$ нм), распространяющуюся в z -направлении.

Модельные представления о НЧ Ag/SiO_x задаются следующим образом: серебряное

ядро радиусом 35 нм и оболочка SiO_x толщиной 15 нм. Значения диэлектрических проницаемостей и показателей преломления Ag и SiO_x представлены в работах [19, 20] соответственно.

Для представленной модели наблюдается увеличение электрического поля вблизи НЧ в 3,7 раза (рис. 7). Известно, что интенсивность электромагнитного излучения пропорциональна квадрату напряженности электрического поля E_0 [21]. Таким образом, использование НЧ Ag/SiO_x позволяет локально увеличить интенсивность падающего электромагнитного излучения, возбуждающего ФЛ в ННК, в 1–14 раз. Однако, как видно из рис. 7, наибольшее увеличение напряженности электрического поля наблюдается на полюсах НЧ. Поэтому для достижения максимальной амплитуды ФЛ ННК необходимо контролировать не только форму и размер НЧ, но и их расположение на поверхности ННК.

ВЫВОДЫ

Продемонстрирована возможность получения методом коллоидной химии стабильных НЧ серебра с λ_{LPR} от 405 до 468 нм за счет изменения их размера и диэлектрического окружения. С использованием технологии молекулярно-пучковой эпитаксии синтезированы ННК InGaN на Si, демонстрирующие ФЛ при комнатной температуре в видимой области спектра. Декорирование поверхности ННК InGaN НЧ Ag/SiO_x позволило увеличить амплитуду ФЛ исходных структур в 2,2 раза. Полученные результаты свидетельствуют о том, что развитие методов контролируемого нанесения НЧ Ag и дальнейшая модификация плазмонных свойств может значительно улучшить люминесцентные свойства ННК InGaN.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения. Обзор // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 12. С. 1585–1628. Dubrovskii V.G., Cirlin G.E., Ustinov V.M. Semiconductor nanowhiskers: Synthesis, properties, and applications // Semiconductors. 2009. V. 43. № 12. P. 1539–1584. <http://dx.doi.org/10.1134/S106378260912001X>
2. Gridchin V.O., Kotlyar K.P., Reznik R.R., et al. Multi-colour light emission from InGaN nanowires monolithically grown on Si substrate by MBE // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 33. P. 335604. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac0027>
3. Pan X., Hong H., Deng R., et al. In desorption in InGaN nanowire growth on Si generates a unique light emitter: From In-rich InGaN to the intermediate core-shell InGaN to pure GaN // Cryst. Growth Des. 2023. V. 23. № 33. P. 6130–6135. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00622>
4. Liu W., Li Z., Jia H., et al. Shell surface sulfidation mediated the plasmonic response of Au@Ag NPs for colorimetric sensing of sulfide ions and sulfur // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 481. P. 678–683. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.175>
5. Pan Z., Yang J., Song W., et al. Au@Ag nanoparticle sensor for sensitive and rapid detection of glucose // New J. Chem. 2021. V. 45. № 6. P. 3059–3066. <https://doi.org/10.1039/D0NJ04489J>
6. Guo Y., Li D., Zheng S., et al. Utilizing Ag–Au core–satellite structures for colorimetric and surface-enhanced Raman scattering dual-sensing of Cu (II) // Biosens. Bioelectron. 2020. V. 159. P. 112192. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112192>
7. Husen A. Medicinal plant-product based fabrication nanoparticles (Au and Ag) and their anticancer effect. Plants that fight Cancer, 2nd edn. Taylor & Francis/CRC Press, 2019. P. 133–147.
8. Kalaiyani R., Maruthupandy M., Muneeswaran T., et al. Synthesis of chitosan mediated silver nano-
- particles (Ag NPs) for potential antimicrobial applications // Frontiers in Laboratory Medicine. 2018. V. 2. № 1. P. 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.flm.2018.04.002>
9. Jia C., Li X., Xin N., et al. Interface-engineered plasmonics in metal/semiconductor heterostructures // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 17. P. 1600431. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600431>
10. Pescaglini A., Iacopino D. Metal nanoparticle-semiconductor nanowire hybrid nanostructures for plasmon-enhanced optoelectronics and sensing // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 45. P. 11785–11800. <https://doi.org/10.1039/C5TC01820J>
11. Gu X., Qiu T., Zhang W., et al. Light-emitting diodes enhanced by localized surface plasmon resonance // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. P. 1–12. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-199>
12. Chen R., Li D., Hu H., et al. Tailoring optical properties of silicon nanowires by Au nanostructure decorations: Enhanced Raman scattering and photodetection // J. Mater. Chem. C. 2012. V. 116. № 7. P. 4416–4422. <https://doi.org/10.1021/jp210198u>
13. Shin D.Y., Kim T., Akyuz O., et al. Ag@SiO₂-embedded InGaN/GaN nanorod array white light-emitting diode with perovskite nanocrystal films // J. Alloys Compd. 2022. V. 898. P. 162974. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162974>
14. Li H., Xia H., Wang D., et al. Simple synthesis of monodisperse, quasi-spherical, citrate-stabilized silver nanocrystals in water // Langmuir. 2013. V. 29. № 16. P. 5074–5079. <https://doi.org/10.1021/la400214x>
15. Матюшкин Л.Б., Перцова А., Мoshников В.А. Усиление люминесценции квантовых точек вблизи слоя наночастиц Ag/SiO₂ // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 8. С. 35–41. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.08.45964.17142>
Matyushkin L.B., Pertsova A., Moshnikov V.A. Enhanced luminescence of quantum dots near a layer of Ag/SiO₂ nanoparticles // Tech. Phys. Lett. 2018. V. 44. P. 331–333. <https://doi.org/10.1134/S1063785018040211>

16. Mine E., Yamada A., Kobayashi Y., et al. Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 264, № 2. P. 385–390. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00422-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00422-3)
17. Сошников И.П., Котляр К.П., Резник Р.Р. и др. Особенности структурных напряжений в нитевидных нанокристаллах InGaN/GaN // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. № 9. С. 785–788. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.09.51295.25>
- Soshnikov I.P., Kotlyar K.P., Reznik R.R., et al. Specific features of structural stresses in InGaN/GaN nanowires // *Semiconductors*. 2021. V. 55. № 10. P. 795–798. <https://doi.org/10.1134/S1063782621090207>
18. García M.A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: Fundamentals and applications // *J. Phys. D*. 2011. V. 44. № 28. P. 283001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/283001>
19. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 6. P. 4370.
20. Malitson I.H. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica // *JOSA*. 1965. V. 55. № 10. P. 1205–1209. <https://doi.org/10.1364/JOSA.55.001205>
21. Hohenester U. Nano and quantum optics. Berlin: Springer, 2020. 665 p.

АВТОРЫ

Талгат Шугабаев — аспирант, Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, 194021, Санкт-Петербург, Россия; лаборант-исследователь, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-4110-1647>, talgashugabaev@mail.ru

Владислав Олегович Гридчин — кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник, Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, 194021, Россия; младший научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, 198095, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-6522-3673>, gridchinvo@yandex.ru

Иван Алексеевич Мельниченко — аспирант, лаборант, Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, 194021, Россия; стажер-исследователь, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Санкт-Петербург, 190008, Россия; <https://orcid.org/0000-0003-3542-6776>, imelnichenko@hse.ru

Вера Вадимовна Лендишова — студент, Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, 194021, Россия; инженер, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; лаборант, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Россия; <https://orcid.org/0000-0001-8192-7614>, erilerican@gmail.com

Кристина Николаевна Новикова — аспирант, лаборант, Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, 194021, Россия; <https://orcid.org/0000-0001-8440-494X>, kriskriskriskris92@gmail.com

Константин Павлович Котляр — кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник, Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, 194021, Россия; младший научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-0305-0156>, konstantin21kt@gmail.com

Анастасия Сергеевна Кулагина — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, 194021, Россия; научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-9668-6398>, a.s.panfutova@gmail.com

Наталья Владимировна Крыжановская — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией,

AUTHORS

Talgal Shugabaev — PhD Student, Alferov University, 194021, St. Petersburg, Russia; Research Laboratory Assistant, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-4110-1647>, talgashugabaev@mail.ru

Vladislav O. Gridchin — PhD (Physics and Mathematics), Junior Researcher, Alferov University, St. Petersburg, 194021, Russia; Junior Researcher, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; Institute for Analytical Instrumentation of the RAS, St. Petersburg, 198095, Russia; <https://0000-0002-6522-3673>, gridchinvo@yandex.ru

Ivan A. Melnichenko — PhD Student, Laboratory Assistant, Alferov University, St. Petersburg, 194021, Russia; Research Intern, HSE University, St. Petersburg, 190008, Russia; <https://orcid.org/0000-0003-3542-6776>, imelnichenko@hse.ru

Vera V. Lendyashova — Student, Alferov University, St. Petersburg, 194021, Russia; Engineer, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; Research Laboratory Assistant, Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021, Russia; <https://orcid.org/https://orcid.org/0000-0001-8192-7614>, erilerican@gmail.com

Kristina N. Novikova — PhD Student, Research Laboratory Assistant, Alferov University, St. Petersburg, 194021, Russia; <https://orcid.org/0000-0001-8440-494X>, kriskriskriskris92@gmail.com

Konstantin P. Kotlyar — PhD (Physics and Mathematics), Junior Researcher, Alferov University, St. Petersburg, 194021, Russia; Junior Researcher, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; <https://0000-0002-0305-0156>, konstantin21kt@gmail.com

Anastasia S. Kulagina — PhD (Physics and Mathematics), Researcher, Alferov University, St. Petersburg, 194021, Russia; Researcher, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-9668-6398>, a.s.panfutova@gmail.com

Natalya V. Kryzhanovskaya — Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Full Professor, Head of Lab., HSE University, St. Peters-

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Санкт-Петербург, 190008, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-4945-9803>, nataliakryzh@gmail.com

Георгий Эрнестович Цырлин — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, Санкт-Петербург, 194021, Россия; ведущий научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; главный научный сотрудник, Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, 198095, Россия; ведущий научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Россия; <https://orcid.org/0000-0003-0476-3630>, cirlin.beam@mail.ioffe.ru

Статья поступила в редакцию 28.02.2023
Одобрена после рецензирования 20.09.2023
Принята к печати 24.11.2023

burg, 190008, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-4945-9803>, nataliakryzh@gmail.com

George G. Cirlin — Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Full Professor, Head of Lab., Alferov University, St. Petersburg, 194021, Russia; Leading Researcher, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; Chief Researcher, the Institute of Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 198095, Russia; Leading Researcher, ITMO University, St. Petersburg, 197101, Russia; <https://orcid.org/0000-0003-0476-3630>, cirlin.beam@mail.ioffe.ru

The article was submitted to the editorial office 28.02.2023
Approved after review 20.09.2023
Accepted for publication 24.11.2023