

На правах рукописи

БЕЛЯЕВ Кирилл Геннадьевич

ПЛАЗМОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В КОМПОЗИТНЫХ МЕТАЛЛ-
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ A_2B_6 И A_3N

специальность

01.04.10 - физика полупроводников

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (г. Санкт-Петербург) 194021, СПб, ул. Политехническая 26.

Научный руководитель: Торопов Алексей Акимович, доктор физико-математических наук, ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: Гиппиус Николай Алексеевич, доктор физико-математических наук, Сколковский институт науки и технологий (Московская обл.) 143025, Одинцовский рн., Сколково, Новая ул. 100, профессор
Шалыгин Вадим Александрович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» (г. Санкт-Петербург), 195251, СПб, ул. Политехническая 29, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Защита состоится 18 декабря 2014 года в ____ на заседании диссертационного совета

Д 002.205.02 при ФГБУН Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, СПб, ул. Политехническая 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Автореферат разослан «__» октября 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного _____ Сорокин Л.М.

Совета Д 002.205.02

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Перспективным направлением развития полупроводниковой оптоэлектроники является исследование и использование свойств композитных металл-полупроводниковых гетероструктур. Одним из эффектов, наблюдаемых в таких структурах и представляющих большой практический интерес, является эффект экситон-плазмонного взаимодействия (аналог эффекта Парселла [1], [2]), заключающийся в увеличении скорости спонтанной рекомбинации экситонов в полупроводниковых материалах вблизи металлических структур за счет ускоренного излучения в моду поверхностного плазмон-поляритона, распространяющегося вдоль плоского интерфейса металл-полупроводник, или моду поверхностного плазмона, локализованного в металлической наночастице. Практическая значимость данного эффекта заключается в возможности увеличения внутренней квантовой эффективности полупроводниковых светоизлучающих гетероструктур с достаточно большими собственными безызлучательными потерями [3].

Первые экспериментальные результаты по модификации скорости спонтанного излучения ионов Eu^{3+} вблизи металлической поверхности Ag [4] датируются 1970-1974 годами. С тех пор были достигнуты определенные успехи в увеличении эффективности излучения металл-полупроводниковых систем на основе органических полупроводников [5], а также коллоидных квантовых точек ZnSe/CdSe [6], квантовых ям InGaN [7] и AlGaIn [8] и металлических структур золота, серебра и алюминия. Наибольшее усиление квантового выхода люминесценции эпитаксиальных полупроводниковых гетероструктур было получено в квантовых ямах InGaIn с нанесенной шероховатой пленкой Ag [9], а также в системе нанокolonны InGaIn – наночастица Au при точном позиционировании наночастицы с помощью сканирующего ближнепольного оптического микроскопа [10]. Несмотря на растущий интерес к такому направлению оптики как наноплазмоника [11],

[12], список опубликованных работ по экспериментальному наблюдению плазмонного усиления люминесценции эпитаксиальных полупроводниковых гетероструктур в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазонах фактически ограничивается вышеупомянутыми работами.

Управление скоростью спонтанной рекомбинации экситонных переходов (электрон-дырочных пар) с помощью экситон-плазмонного взаимодействия дает потенциальную возможность увеличения внутренней квантовой эффективности полупроводниковых эпитаксиальных гетероструктур, эффективность которых в общем случае определяется соотношением скоростей излучательных и безызлучательных рекомбинационных процессов. Реализация этой возможности требует разработки относительно простых и дешевых способов создания металл-полупроводниковых (композитных) структур с необходимой функциональностью.

Для гетероструктур с квантовыми точками использование резонансного плазмонного эффекта имеет значение для создания однофотонных источников или эффективных источников с узким спектром излучения, имеющих размеры в несколько десятков нанометров и избирательно «выделенный» плазмонным резонансом диапазон излучения. В этом случае технология создания композитных металл-полупроводниковых структур представляет собой альтернативу технологии изготовления брэгговских микрорезонаторных гетероструктур, т.к. основная причина увеличения скорости спонтанной рекомбинации в том и в другом случае – увеличение плотности фотонных мод в окрестности излучателя. В частности, для эпитаксиальных гетероструктур ZnSe/ZnCdSe с квантовыми точками с эффективной толщиной вставки CdSe до 3 монослоев (МС), излучающих в диапазоне длин волн 440 – 530 нм и характеризующихся малой (по сравнению с АЗN материалами) плотностью кристаллических дефектов, интересной потенциальной возможностью является реализация режима однофотонной генерации при комнатной температуре, уже полученной в

системе коллоидных квантовых точек ZnSe/CdSe и серебряной наноструктуры [13]. Излучающие в диапазоне длин волн более 530 нм квантовые точки ZnSe/ZnCdSe с эффективной толщиной CdSe более толщины пластической релаксации ~ 3 МС [14] интересны с точки зрения возможности увеличения квантовой эффективности с помощью золотых композитных структур.

Особые интерес и перспективность с точки зрения возможности плазмонного усиления люминесценции представляют гетероструктуры на основе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с достаточно большим содержанием индия ($x > 20\%$), а также $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с достаточно большим содержанием Al ($x > 30\%$) вследствие малого квантового выхода данных полупроводниковых структур, вызванного большой плотностью протяженных кристаллических дефектов ($10^8 - 10^{10}$ см⁻²). Композитные структуры InGaN/Au и AlGaN/Al представляются перспективными для изготовления светоизлучающих приборов желто-красного и УФ диапазонов.

В диссертационной работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование плазмонных эффектов в вышеперечисленных типах композитных структур: InGaN/Au, AlGaN/Al и CdSe/ZnSe/Au с целью определения потенциала их использования в качестве эффективных светоизлучающих приборов желто-красного и УФ диапазонов, а также излучателей многокомпонентного белого света.

Цели и задачи работы.

Дальнейший прогресс в области применения плазмонных эффектов для создания эффективных излучателей видимого диапазона, а также диапазона среднего и глубокого УФ требует решения следующих **задач**:

- разработка металл-полупроводниковых композитных структур, демонстрирующих резонансное увеличение скорости излучательной рекомбинации и внутреннего квантового выхода за счет взаимодействия

оптических переходов с модами поверхностных плазмонов;

- разработка технологии создания плазмонных металл-полупроводниковых структур и методик исследования их характеристик с высоким пространственным и временным разрешением;
- исследование эффектов плазмонного усиления люминесценции в металл-полупроводниковых структурах и расширение спектрального диапазона данного метода путем использования различных полупроводниковых соединений, различных металлов и оптимизации конструкции структур.

Основная цель настоящего исследования заключается в определении возможности повышения внутренней квантовой эффективности полупроводниковых гетероструктур на основе соединений InGaN и ZnCdSe, излучающих в диапазоне от 560 нм до ближнего ИК, и соединений AlGaIn с люминесценцией в среднем УФ диапазоне (280 — 300 нм) путем включения металлических элементов, выполненных из золота и алюминия. Достижение этой цели предполагает разработку конструкции и технологии композитных структур, выбор оптимальных материалов и конфигурации, экспериментальное подтверждение эффекта усиления и теоретическое обоснование результатов на основе современных моделей плазмонных систем, а также исследование параметров структур, влияющих на эффективность усиления люминесценции, и установление их оптимальных значений.

Научная новизна полученных результатов.

- Продемонстрировано, что в металл-полупроводниковых композитах эффективное усиление люминесценции в результате экситон-плазмонного взаимодействия возможно только в случае сильно развитой трехмерной морфологии поверхности полупроводниковой части структуры, формируемой методом МПЭ, что обеспечивает поддержание мод

локализованных поверхностных плазмонов в металлических частицах, внедряемых в полупроводниковую матрицу.

- Обнаружено явление стимулированного фазового распада твердого раствора InGaN при формировании методом МПЭ трехмерных наноклончатых структур, приводящее к однородному распределению индия в пределах одной колонки, и предложено его использование для реализации максимально полного совпадения резонансных частот оптических переходов в InGaN и поверхностных плазмонов в металлических включениях заданной формы.
- Обнаружена сильная зависимость характера и величины усиления люминесценции в композитной структуре InGaN/Au с трехмерной морфологией границы полупроводник—металл от параметров промежуточного слоя диэлектрика, варьирование толщины и формы которого позволяет модифицировать характер изменения интенсивности люминесценции от ослабления до существенного увеличения.
- Реализовано сильное локальное увеличение (до двух порядков величины) интенсивности фотолюминесценции в композитных структурах на основе InGaN за счет резонансного взаимодействия локализованных экситонов с мультипольными резонансами высших порядков поверхностных плазмонов в одиночных коллоидных наночастицах золота диаметром порядка 100 нм.
- Показано, что при оптимизации конструкции композитных InGaN/Au структур возможно интегральное усиление интенсивности фотолюминесценции в желто-красном и ближнем ИК спектральных диапазонах длин волн до 7 раз по сравнению с исходными полупроводниковыми структурами.

Практическая значимость работы заключается в разработке оптимальной конструкции композитной структуры InGaN/Au для получения

наибольшего возможного усиления внутренней квантовой эффективности исходной полупроводниковой структуры наноклончатого $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с большим составом по индию (более 20%). Усиление желто-красной люминесценции данного материала вплоть до значений, полученных для аналогичных структур с малым составом по индию, дает в перспективе возможность использования гибридных структур InGaN/Au в качестве основы для светодиодов практически всего видимого диапазона, обеспечивающих приемлемый уровень яркости излучения и обладающих большей эффективностью по сравнению со светодиодами с люминофорным покрытием. Благодаря увеличению квантовой эффективности в гибридных структурах, гетероструктуры на основе InGaN со стимулированным фазовым распадом и уширенным спектром люминесценции могут использоваться как источники белого света, работающие при комнатной температуре, даже без улучшения существующих эпитаксиальных технологий. Для получения композитных структур применяется технология напыления пленок золота, не требующая дополнительных постростовых процедур (фотолитографии).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Резонансное связывание экситонов с модами поверхностных плазмон-поляритонов, реализуемое в металл-полупроводниковых структурах на основе соединений A_3N и A_2B_6 , обуславливает значительное увеличение скорости рекомбинации, при этом направленное изменение морфологии структур от гладкой до наноклончатой при росте методом молекулярно-пучковой эпитаксии позволяет контролировать соотношение вкладов безызлучательной и излучательной рекомбинации.

2. Пространственное распределение индия в массивах наноклонн твердого раствора InGaN со средним составом, попадающим в область термодинамической нестабильности, выращиваемых методом молекулярно-пучковой эпитаксии при реализации условий стимулированного фазового

распада (азот-обогащенные условия и малая скорость роста), соответствует определенным дискретным значениям содержания In (выделенным фазам), реализуемым в отдельных наноклоннах.

3. Резонансное взаимодействие экситонов, локализованных в наноклоннах InGaN, с мультипольными резонансами высших порядков поверхностных плазмонов в одиночных коллоидных наночастицах золота диаметром порядка 100 нм позволяет получить локальное увеличение квантового выхода излучения в желто-красном спектральном диапазоне (540 - 650 нм) до двух порядков величины.

4. При возбуждении поверхностных плазмонов в золотых включениях в трехмерных композитных структурах на основе InGaN/Au достижение условий резонанса с переходами в полупроводниковой матрице реализуется за счет изменения величины эффективной диэлектрической проницаемости, зависящей от толщины и материала диэлектрической прослойки (обрамления), входящей в состав композита.

Апробация работы. Результаты, вошедшие в диссертационную работу, опубликованы в авторитетных реферируемых российских и международных журналах и докладывались на следующих международных и российских конференциях и симпозиумах: XXXVI International school on the physics of semiconducting compounds (Jaszowiec, Poland, 2007), VIII-я Российская конференция по физике полупроводников (Екатеринбург, 2007), IX-я Российская конференция по физике полупроводников (Новосибирск, 2009), 30 International Conference on the Physics of Semiconductors (2010, Seoul, Korea), X Российская конференция по физике полупроводников «Полупроводники-2011» (Нижний Новгород, 2011), 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (Saint-Petersburg, 2012), XI-я Российская конференция по физике полупроводников (Санкт-Петербург, 2013), XVIII-й Международный симпозиум «Нанопизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2014).

Публикации. По результатам исследований, составляющих содержание диссертации, опубликовано 5 печатных работ в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 2 трудов конференций и 10 тезисов докладов. Список работ размещен в конце автореферата на странице 21.

Гранты.

Работа частично поддержана грантами: «Многофункциональные металл-полупроводниковые нанокompозиты», 2009 г., Программа фундаментальных исследований Президиума РАН "Квантовая физика конденсированных сред"; «Гетеровалентные полупроводниковые и композитные наноструктуры на основе широкозонных соединений A_3B_5 и A_2B_6 », 2008-2012 г., Программа фундаментальных исследований ОФН РАН «Новые материалы и структуры»; «Фотонные эффекты в гибридных наноструктурах полупроводник-металл-диэлектрик», 11-02-12220_офи-м-2011, 2011-2012 г., Междисциплинарные ориентированные проекты РФФИ; «Эффекты взаимодействия локализованных плазмонов в металлических наночастицах с экситонами в полупроводниковых структурах: исследования и нанofотонные применения», 09-02-01305-а, 2009-2011 г., Инициативные проекты РФФИ; «Экситонные и плазмонные эффекты в кристаллах и наноструктурах на основе соединений A_2 -оксидов и A_3 -нитридов», 10-02-00633-а, 2010-2012 г., Инициативные проекты РФФИ.

Личный вклад автора заключается в разработке и реализации новых конструкций композитных металл-полупроводниковых структур на основе соединений A_2B_6 и A_3N , выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, проведении экспериментов, направленных на исследование их оптических свойств, определении оптимальных для усиления люминесценции параметров композитных структур, а также в обработке экспериментальных данных, участии в обсуждении результатов, подготовке и написании статей.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы, содержит 156 страниц, включая 72 рисунка и 7 таблиц. Список цитированной литературы содержит 128 наименований.

Содержание работы.

Во **введении** обоснована актуальность проводимых исследований, сформулирована цель, научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные научные положения, выносимые на защиту, а также кратко изложено содержание диссертации.

Глава 1 посвящена обзору основных оптических и структурных свойств гетероструктур A_2B_6 и A_3N , используемых для плазмоники, а также оптических свойств металлов (Au, Al) и нанокompозитов на их основе. Большое внимание уделяется описанию оптических и структурных свойств сильно-напряженных наноструктур CdSe/ZnSe с квантовыми точками (КТ), образующимися путем самоформирования в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии [15]. Дано описание оптических и структурных свойств вюрцитных соединений группы A_3N [16], [17] и гетероструктур на их основе - наноклончатых слоев InGaN и квантовых ям AlGaN. Отмечено значение данного типа полупроводниковых соединений и структур для расширения спектрального диапазона оптоэлектроники видимого и УФ света. Рассмотрены особенности и основные закономерности явления фазового распада в гетероструктурах InGaN [18]. Выполнен обзор оптических свойств золота и алюминия, определяющих параметры поверхностных плазмон-поляритонов. Рассмотрены физические основы экситон-плазмонного взаимодействия и вопросы применимости эффектов усиления спонтанной рекомбинации излучателя в ближнем оптическом поле плазмонной моды композитной структуры к увеличению внутренней квантовой эффективности полупроводниковых гетероструктур.

Главы 2 — 5 посвящены изложению оригинальных результатов, полученных в диссертационной работе.

Глава 2. В ней представлены результаты исследований влияния экситон-плазмонного взаимодействия в композитных структурах Zn(Cd)Se/Au и AlGaN/Al на характеристики фотолюминесценции полупроводниковых гетероструктур Zn(Cd)Se с квантовыми точками и квантовых ям AlGaN.

Параметры полупроводниковых гетероструктур (толщина прикрывающего слоя, спектральный диапазон фотолюминесценции, эффективность люминесценции) подбирались, исходя из условий, необходимых для обеспечения экситон-плазмонного взаимодействия, а также условий, предпочтительных для усиления люминесценции. На основе расчетов в рамках модели усиления точечного диполя вблизи металлической пленки [19] выбиралась оптимальная толщина прикрывающего слоя (100 — 150 Å).

Основываясь на данных сканирующей атомно-силовой микроскопии, а также просвечивающей и растровой электронных микроскопий, были определены параметры шероховатости прикрывающих слоев гетероструктур и, соответственно, параметры шероховатостей пленок металлов композитных структур, которые оцениваются как: 5 нм – средняя амплитуда шероховатости, 20-200 нм – латеральные размеры. Пленки алюминия, напыленные в разных условиях (температура, толщина Al), имели дополнительный рельеф в виде пор (размер ~ 100 нм) разной поверхностной плотности, а также образовывали скопления в виде отдельных капель сложной формы (с размерами от 500 нм до нескольких мкм).

Экспериментально продемонстрировано увеличение скорости рекомбинации как минимум в 10 раз (уменьшение времени жизни ФЛ до 20 и менее пикосекунд) в композитных структурах Zn(Cd)Se/Au (см. рис. 1, а). На основе анализа данных измерений ФЛ с временным разрешением и температурных зависимостей ФЛ, а также сопоставления экспериментальных значений фактора Парселла F_p , полученных по формуле (1), исходя из

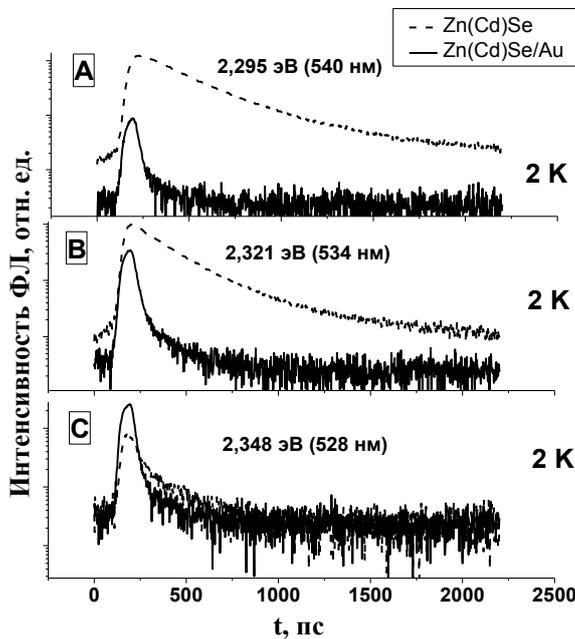
измеренных времен затухания ФЛ, и значений, рассчитанных в рамках модели усиления точечного диполя вблизи металлической пленки [19] (см. рис. 1, б), увеличение скорости рекомбинации интерпретируется как результат ближнепольного взаимодействия экситонов в квантовых точках и поверхностных плазмон-поляритонов, возникающих на границе ZnSe/Au.

Величина фактора Парселла определялась, как

$$F_p = \frac{\Gamma^*}{\Gamma} = \frac{\Gamma_{rad}^* + \Gamma_{nr}^*}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr}} = \frac{t}{t^*}, \quad (1)$$

где t , Γ_{rad} и Γ_{nr} - времена затухания ФЛ и скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации исходной гетероструктуры, а t^* , Γ_{rad}^* и Γ_{nr}^* - времена затухания ФЛ и скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации композитной структуры.

а)



б)

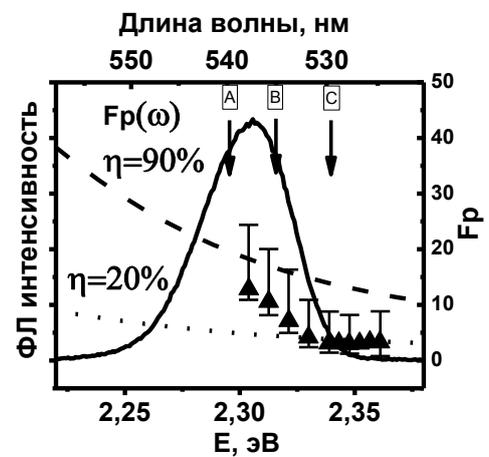


Рисунок 1 а) Кривые затухания фотолуминесценции Zn(Cd)Se/Au и реперной структуры Zn(Cd)Se для трех значений энергии, измеренные при 2 К. б) Спектр ФЛ квантовых точек Zn(Cd)Se при 2К – сплошная кривая. Пунктирной кривой и точками отмечены рассчитанные спектры фактора Парселла $F_p(\omega)$ для композитных структур Zn(Cd)Se/Au с квантовой эффективностью 20 и 90%. Маркерами показаны экспериментальные данные значений $F_p(\omega)$.

На основе обнаруженной корреляции величины ослабления ФЛ и поверхностной плотности пор и рельефа пленки алюминия модификация ФЛ композитных структур AlGaN/Al по сравнению с реперными КЯ AlGaN интерпретировалась, как результат экситон-плазмонного взаимодействия экситонов в КЯ и поверхностных плазмон-поляритонов на границе AlGaN—Al. В композитных структурах со сплошной пленкой наблюдалось полное гашение ФЛ, тогда как в случае формирования капель алюминия регистрировалось незначительное усиление ФЛ.

Глава 3. В ней рассмотрены результаты исследований микроструктурных особенностей распределения индия в наноклончатых слоях InGaN, используемых в качестве основы композитных структур. Оказалось, что перераспределение In и образование In-обогащенных кластеров определяют микроструктуру InGaN и критическим образом влияют на эффективность плазмонного механизма усиления.

С помощью спектроскопии микро-фотолюминесценции были исследованы слои InGaN, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) на подложке c-Al₂O₃ с буферным слоем GaN. Слои InGaN имели большой градиент концентрации In в латеральном направлении (от 7% до 35%), что позволило определить свойства областей тройного раствора разного состава, выращенных в почти идентичных условиях (за исключением температуры роста). В распределении максимумов микро-ФЛ с пространственным разрешением 1 мкм по длине волны выделены три диапазона («зеленый» — 490 – 540 нм, «оранжевый» — 550 – 590 нм, «красный» — 600 – 660 нм), в которых преимущественно происходит люминесценция материала. На основе анализа распределений сделан вывод о дискретности характера распределения флуктуаций состава тройного раствора и фактической независимости выделенных составов микро-областей (размером 1 мкм и менее) от температуры роста.

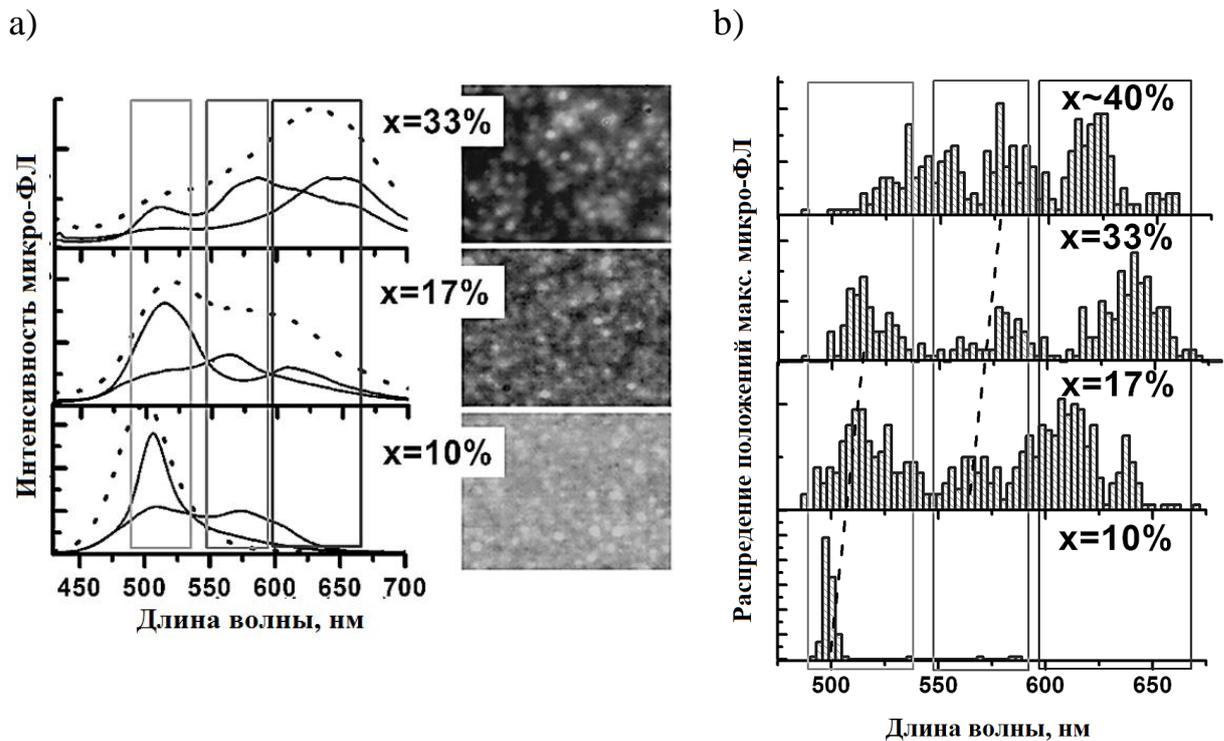


Рисунок 2 а) Микро-ФЛ спектры, измеренные в структуре в пределах трех областей InGaN со средними составами 10%, 17% и 33%. Пунктирные кривые представляют спектры ФЛ, измеренные с пространственным разрешением 50 $\mu\text{м}$. б) Распределение максимумов спектров микро-ФЛ областей со средними составами 10%, 17%, 33% и 40%. Прямоугольниками выделены диапазоны с преимущественной ФЛ. Пунктирные линии демонстрируют относительно слабый красный сдвиг диапазонов с увеличением содержания In.

Измерения микро-ФЛ с разрешением 1 $\mu\text{м}$ показывают наличие флуктуаций положения линий микро-ФЛ практически во всем диапазоне ширины спектра ФЛ, измеренного с разрешением 50 $\mu\text{м}$. При этом полуширина спектров микро-ФЛ (<150 мэВ) оказывается существенно меньше полуширины линии интегральной ФЛ (см. рис. 2, а). Это говорит о том, что в InGaN, полученном методом МПЭ ПА, происходит образование In-обогащенных кластеров с размерами не более 1 $\mu\text{м}$ с более однородным составом по сравнению со значением состава слоя, усредненного по области 50 $\mu\text{м}$.

Глава 4. В ней экспериментально показана возможность локального усиления люминесценции наноклончатых гетероструктур InGaN в десятки раз при прецизионном позиционировании наночастицы золота сферической

формы диаметром 100 нм в промежутках между наноколоннами с помощью низкотемпературного ближнепольного сканирующего оптического микроскопа Nanonics CryoView 2000, работающего в прерывисто-контактной моде (см. рис. 3, а). Экспериментально показана возможность управления скоростью спонтанной рекомбинации локализованных экситонов, а также выделения и усиления линий отдельных экситонов в результате их взаимодействия с одиночным плазмоном, локализованным в наночастице золота. Точное позиционирование наночастицы золота обеспечивало локальное усиление люминесценции InGaN до двух порядков величины.

Исследуемые структуры представляли собой слои InGaN толщиной до 300 нм, выращенные на GaN буферных слоях на подложке с-Al₂O₃ с помощью технологии МПЭ ПА в слабых азот-обогащенных условиях [20], а также квантовые точки Zn(Cd)Se, описание которых дано в **Главе 2**. Люминесценция слоев InGaN с содержанием индия 20 – 30% соответствует желто-красной области спектра (530 – 700 нм), перекрывающейся с областью плазмонных мультипольных резонансов в золотых наночастицах. Использование наноколончатой структуры позволило детектировать значительное усиление ФЛ в соответствии с поляризационными правилами отбора излучения различным образом ориентированных излучающих диполей в полупроводниковом материале. С другой стороны, позиционирование наночастицы в промежутках между наноколоннами увеличивает эффективную диэлектрическую проницаемость среды, окружающей частицу. Преимущественное усиление при помещении золотой частицы в промежутках между наноколоннами было объяснено на основе модели усиления излучения диполя в ближнем поле металлической наночастицы как следствие оптимизации условий возбуждения мультипольных резонансов высших порядков.

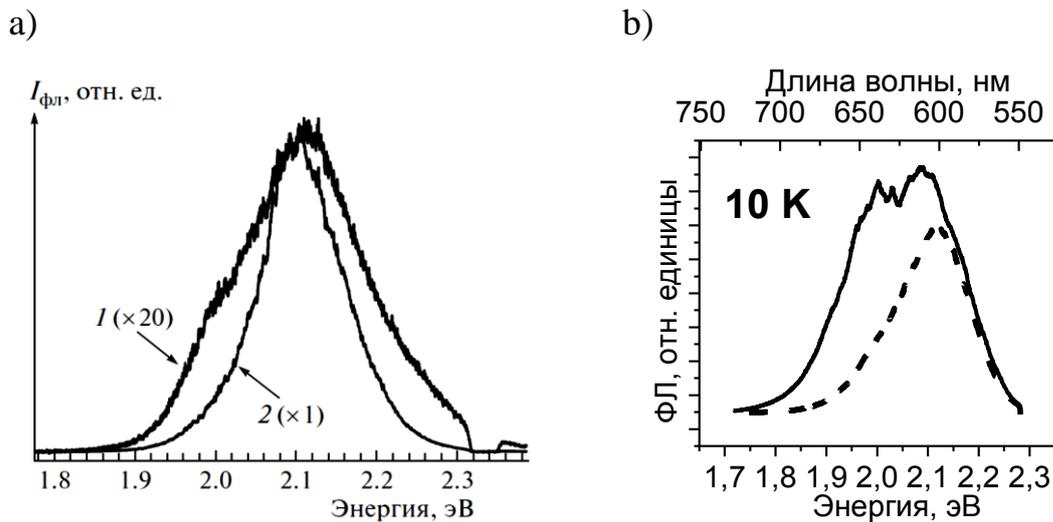


Рисунок 3 а) Типичные спектры микро-ФЛ, измеренные в образце $In_{0.25}Ga_{0.75}N$ при 295 К. Кривая 1 измерена при отведенном зонде ближнепольного микроскопа, тогда как кривая 2 измерена при помещении золотой наночастицы вблизи поверхности в пределах пятна возбуждающего света. Кривая 1 умножена на коэффициент 20. б) Спектры микро-ФЛ при 10 К наноклончатого $In_xGa_{1-x}N$ с $20 < x < 30$: сравнение спектров двух микро-областей с наночастицами (сплошная кривая) и без них (пунктир).

Аналогичные исследования с позиционированием золотой наночастицы размером 100 нм, проведенные в $Zn(Cd)Se$ гетероструктурах, не выявили существенного изменения основной линии ФЛ квантовых точек в зависимости от положения наночастицы (на поверхности и вдали от нее). Такое поведение вполне соответствует расчету максимального усиления для системы $Zn(Cd)Se$ с плоской поверхностью и наночастицы Au (100 нм), не превышающего 1.5.

Также в **Главе 4** приведены результаты экспериментов по усилению локальной и интегральной ФЛ коллоидными наночастицами золота размером 60 нм. Наночастицы золота сфероидной формы осаждались на поверхность $InGaN$ из водного коллоидного раствора путем испарения воды при нагреве до $100^\circ C$.

Возможность и особенности усиления катодоллюминесценции (КЛ) исследовались в композитных структурах на основе коллоидных наночастиц золота и наноклончатого $InGaN$. На основе измерений КЛ был сделан вывод о неэффективности использования композитных структур с осажденными коллоидными наночастицами золота для увеличения интегральной интенсивности ФЛ в связи с отсутствием возможности контролируемого

расположения наночастиц в оптимальных позициях (например, между наноколоннами).

Глава 5. В ней представлены результаты по экспериментальному наблюдению и объяснению эффекта усиления интегральной ФЛ в композитных структурах на основе наноколончатых слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, пленок Au и слоев Si_3N_4 .

Слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ толщиной 100 – 150 нм выращивались поверх буферных слоев $\text{GaN}(000\bar{1})$ на подложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом МПЭ ПА [20]. Вследствие отрицательного градиента температуры роста в латеральном направлении к центру подложки ($\Delta T = -30^\circ\text{C}$) среднее содержание индия в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ плавно изменялось в пределах одного образца от $x=0.2$ до $x=0.4$ [20]. Таким образом, наличие температурного градиента позволило в рамках одного эпитаксиального процесса получить набор образцов слоев InGaN с различным средним составом твердого раствора.

Спектры ФЛ измерялись при двух температурах (77 и 300 К) с обратной стороны подложки Al_2O_3 , прозрачной в видимом диапазоне длин волн. Спектр коэффициента усиления ФЛ ($K_{\text{ФЛ}}(\lambda)$) определялся как отношение интенсивностей спектра, измеренного в структуре с напыленным золотом, и спектра той же структуры без золота:

$$K_{\text{ФЛ}}(\lambda) = \frac{J_{\text{Au}}(\lambda)}{J(\lambda)}. \quad (2)$$

Спектры коэффициента усиления были также измерены в композитных наноструктурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$, представляющих собой включения золота неправильной формы с характерным размером ~ 100 нм, окруженные полупроводником $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и диэлектриком Si_3N_4 , имеющими близкие показатели преломления. Сравнительные исследования ФЛ композитных наноструктур и реперных образцов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ показали, что внедрение интрузий золота может приводить как к ослаблению, так и к усилению ФЛ (см. рис. 4) в зависимости от среднего состава твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$,

эффективной толщины напыленного золота и температуры измерений. Максимальное усиление (до 7 раз при 300 К) наблюдалось в образце $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ с эффективной толщиной золота ~ 50 нм (см. рис. 4). Эффект усиления носит резонансный характер и достигает максимума в красной области спектра вблизи 650 нм.

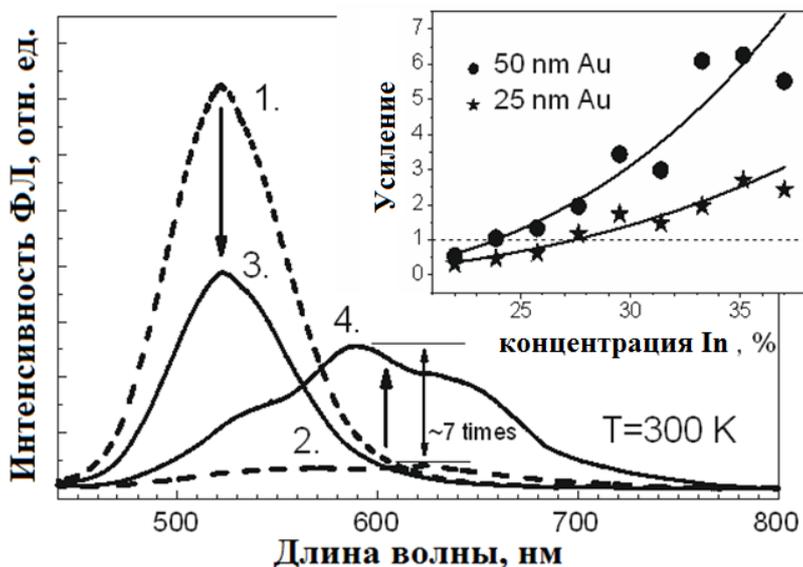


Рисунок 4 Спектры ФЛ, измеренные при 300 К в контрольных структурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ($x=0.22$ и 0.35 - пунктирные линии 1 и 2, соответственно) и композитных гетероструктурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ с пленками золота толщиной 50 нм и Si_3N_4 толщиной 50 нм ($x=0.22$ и 0.35 - сплошные линии 3 и 4, соответственно). На вставке показаны максимальные значения коэффициента усиления ФЛ, измеренные при 300 К в структурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ для двух эффективных толщин золота (25 и 50 нм), в зависимости от среднего состава $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

На основе резонансного характера спектров усиления, а также факта увеличения усиления ФЛ при росте температуры структуры от 77 до 300 К изменение ФЛ в композитных структурах интерпретировано как результат экситон-плазмонного взаимодействия и увеличения скорости излучательной рекомбинации электрон-дырочных пар в гетероструктуре в ближнем поле металлической пленки.

В заключении сформулированы общие результаты работы:

1. Увеличение скорости рекомбинации на порядок в композитных структурах $\text{Zn}(\text{Cd})\text{Se}/\text{Au}$ в результате ближнепольного взаимодействия экситонов в квантовых точках и поверхностных плазмон-поляритонов, а также

экситон-плазмонное взаимодействие в исследуемых композитных структурах AlGaN/Al заключается преимущественно в увеличении скорости безызлучательной рекомбинации. Наличие шероховатости границы металл-полупроводник порядка 5 нм, обусловленной естественной шероховатостью эпитаксиальных гетероструктур, и шероховатости поверхности плёнки золота порядка 7 нм не приводит к эффективному выводу излучения поверхностных плазмон-поляритонов, что проявляется в частичном ослаблении или полном гашении ФЛ. Однако, как показывают результаты экспериментов с AlGaN/Al структурами с различной морфологией плёнки алюминия, эффективный вывод излучения плазмонной моды возможен, но только при размерах неоднородностей плёнки в 10 и более раз превосходящих естественную шероховатость полупроводниковых структур AlGaN с двумерной морфологией поверхности.

2. Исследования микро-ФЛ наноклончатых пленок InGaN показывают, что в InGaN, полученном методом МПЭ ПА в слабо азот-обогащенных условиях, происходит самопроизвольное образование In-обогащенных кластеров с размерами не более 1 $\mu\text{м}$ с полушириной спектров микро-ФЛ (60 – 150 мэВ) меньшей полуширины интегрального спектра ФЛ, измеренного с пространственным разрешением более 10 $\mu\text{м}$, и, соответственно, более однородным составом по сравнению со средним значением состава слоя. Статистические измерения микро-ФЛ выявили существование нескольких (как минимум — трех) диапазонов, в которых с большей вероятностью наблюдается люминесценция In-обогащенных кластеров. Существование таких фиксированных диапазонов, не зависящих от среднего состава InGaN, связывается с преимущественным образованием нескольких фаз разного, но фиксированного состава, слабо зависящего от среднего состава и температуры подложки. Изменение среднего состава при изменении ростовой температуры в латеральном направлении структуры происходит в основном за счет изменения соотношения объемов трех выделенных фаз.

3. Экспериментально показана возможность управления скоростью спонтанной рекомбинации локализованных экситонов, а также выделения и усиления линий отдельных экситонов в результате их взаимодействия с поверхностным плазмоном, локализованным в коллоидной наночастице золота. Однако применение коллоидных наночастиц золота для усиления интегральной ФЛ композитных структур оказалось малоэффективным вследствие отсутствия возможности контролируемого позиционирования наночастиц при их осаждении.

4. Образование интрузий золота неправильной формы с характерным размером ~ 100 нм в композитных наноструктурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ на основе нанокolonчатого $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ может приводить как к ослаблению, так и к усилению ФЛ в зависимости от среднего состава твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, эффективной толщины напыленного золота и температуры измерений. Максимальное усиление (до 7 раз при 300 К) наблюдалось в образце $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ с эффективной толщиной золота ~ 50 нм. Эффект усиления носит резонансный характер и достигает максимума в красной области спектра вблизи 650 нм, а также проявляется только при наличии слоя диэлектрика Si_3N_4 , что согласуется с электродинамической моделью композитной системы, в которой усиление ФЛ определяется резонансным взаимодействием излучателей (экситонов или электронно-дырочных пар в $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) с мультипольными модами локализованных поверхностных плазмонов, приводящим к увеличению скорости спонтанной рекомбинации и внутреннего квантового выхода излучения. При этом точное количественное описание исследуемых композитных структур затруднено неопределенностью формы золотых включений, определяемой случайным характером формирования нанокompозита.

Публикации по теме диссертации

Публикации в периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК:

- A1. A.A. Toropov, T.V. Shubina, K.G. Belyaev, S.V. Ivanov, P.S. Kop`ev, Y. Ogawa, F. Minami, Enhancement of excitonic emission in semiconductor heterostructures due to resonant coupling to multipole plasmon modes in a gold particle, *Phys. Rev. B* 84 (8), 085323 (2011).
- A2. V.N. Jmerik, T.V. Shubina, A.M. Mizerov, K.G. Belyaev, A.V. Sakharov, M.V. Zamoryanskaya, A.A. Sitnikova, V.Yu. Davydov, P.S. Kop`ev, E.V. Lutsenko, N.V. Rzhetskii, A.V. Danilchik, G.P. Yablonskii and S.V. Ivanov, AlGaN quantum well structures for deep-UV LEDs grown by plasma-assisted MBE using sub-monolayer digital-alloying technique, *J. Crystal growth* 311 (7), 2080 (2009).
- A3. V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, T.V. Shubina, A.A. Toropov, K.G. Belyaev, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, P.S. Kop'ev, E.V. Lutsenko, A.V. Danilchik, N.V. Rzhetskii, G.P. Yablonskii, B. Monemar, S.V. Ivanov, Optically pumped lasing at 300.4 nm in AlGaN MQW structures grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on c-Al₂O₃, *Phys. Stat. Sol. A* 207, 1313 (2010).
- A4. Belyaev K.G., Rakhlin M.V., Jmerik V.N., Mizerov A.M., Kuznetsova Ya.V., Zamoryanskaya M.V., Ivanov S.V., Toropov A.A., Phase separation in In_xGa_{1-x}N (0.10 < x < 0.40), *Phys. Stat. Sol. C* 10, 527 (2013).
- A5. A.A. Торопов, К. Г. Беляев, В.Х. Кайбышев, Т.В. Шубина, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Плазмонное усиление одиночных экситонных переходов в InGaN, *Изв. РАН, сер. физ.* 74 (1), 66 (2010).

Труды конференций и тезисы докладов:

- A6. K.G. Belyaev, A.A. Toropov, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, A.A. Usikova, S.V. Ivanov, Enhancement of the spontaneous recombination rate in CdSe/ZnSe quantum dots by exciton-surface plasmon coupling, *Abstracts of XXXVI International school on the physics of semiconducting compounds, Jaszowiec, Poland*, p. 97 (2007).
- A7. К. Г. Беляев, А. А. Торопов, И. В. Седова, С. В. Сорокин, А. А. Усикова, С. В. Иванов, J. P. Bergman, B. Monemar, Увеличение скорости

- спонтанной рекомбинации в CdSe/ZnSe квантовых точках при экситон-плазмонном взаимодействии, Тез. докл. на VIII-й Российской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, стр. 129 (2007).
- A8. K.G Belyaev, M.V. Rakhlin, V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, Ya. V. Kuznetsova, M.V. Zamoryanskaya, S.V. Ivanov, and A.A. Toropov, Microphotoluminescence studies of phase separation in InGaN solid alloys, Abstracts of 4 International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-2012), St. Petersburg, Russia, July 16-19, 2012, p. 165 (2012).
- A9. К.Г. Беляев, А.А. Торопов, В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, С.В. Иванов, Микро-фотолюминесцентные исследования нанокколонок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.2 < x < 0.5$), Тезисы X Российской конференции по физике полупроводников, 19-23 сентября, 2011, Нижний Новгород, Россия, стр. 19 (2011).
- A10. V.N. Jmerik, A.A. Toropov, A.M. Mizerov, K.G. Belyaev, D.V. Nechaev, S.I. Troshkov, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, Phase separation in $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ nanocolumns grown by catalyst free PA MBE at an extremely low growth temperature ($< 500^\circ\text{C}$), Abstracts of the 9 International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS 9), Glasgow, Scotland, July 10-15, 2011, D 1.5 (2011).
- A11. К.Г. Беляев, В.Х. Кайбышев, А.А. Торопов, Т.В. Шубина, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Эффекты экситон-плазмонного взаимодействия в InGaN с наночастицами золота, осажденными из коллоидного раствора, Тез. докл. на IX-й Российской конференции по физике полупроводников, Новосибирск, стр. 156 (2009).
- A12. А.А. Торопов, Т.В. Shubina, K.G .Belyaev, V.Kh. Kaibyshev, V.N. Jmerik, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, Y. Ogawa, and F. Minami, Site-selective plasmonic enhancement of emission in semiconductors, Proceedings of 18 International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology", June 21 - June 26, St. Petersburg, Russia, p. 229 (2010).

- A13. A.A. Toropov, T.V. Shubina, K.G. Belyaev, V.Kh. Kaibyshev, V.N. Jmerik, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, Y. Ogawa, and F. Minami, Site-selective plasmonic enhancement of emission in semiconductors, Abstracts of 30 International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2010), July 25-27, 2010, Seoul, Korea, p. 100 (2010).
- A14. A.A. Торопов, Т.В. Шубина, К.Г. Беляев, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Y.-Ogawa, F.-Minami, J.P. Bergman, В. Monemar, Плазмонное усиление переходов локализованных экситонов в полупроводниковых структурах, тез. докл. на IX-й Российской конференции по физике полупроводников (Полупроводники 2009), 28 сентября - 3 октября 2009 г. Новосибирск – Томск, стр. 128 (2009).
- A15. К.Г. Беляев, В.Х. Кайбышев, А.А. Торопов, Т.В. Шубина, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Эффекты экситон-плазмонного взаимодействия в InGaN с наночастицами золота, осажденными из коллоидного раствора, Тез. докл. на IX-й Российской конференции по физике полупроводников (Полупроводники 2009), 28 сентября - 3 октября 2009 г. Новосибирск – Томск, стр. 155 (2009).
- A16. К.Г. Беляев, М.В. Рахлин, А.А. Торопов, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, П.С. Копьев, G. Rozina, В. Monemar, Усиление люминесценции наноколонн InGaN наночастицами золота, Тез. докл. на XI-й Российской конференции по физике полупроводников, Санкт-Петербург, Россия, 16-20 сентября, 2013, стр. 280 (2013).
- A17. К.Г. Беляев, А.А. Торопов, А.А. Усикова, В.Н. Жмерик, П.С. Копьев, С.В. Иванов, Плазмонное усиление люминесценции желто-красной области спектра в нанокompозитах InGaN/Au, Труды XVIII Международного симпозиума "Нанofизика и нанoeлектроника", 10-14 марта, Нижний Новгород, Россия", стр. 402 (2014).

Список литературы

- [1] E.M. Purcell, Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies, *Phys. Rev.* 69, 681 (1946).
- [2] М.М. Глазов, Е.Л. Ивченко, А.Н. Поддубный, Г. Хитрова, Фактор Парселла в малых металлических полостях, *ФТТ* 53 (9), 1665 (2011).
- [3] Barnes W.L., Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density, *J. Mod. Opt.* 45, 661 (1998).
- [4] Drexhage Karl H., Interaction of light with monomolecular dye layers, *Progress in Optics* 12, 163 (1974).
- [5] Bellessa J., Bonnard C., Plenet J.C., and Mugnier J., Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 93, 036404 (2004).
- [6] K. Okamoto, S. Vyawahare and A. Scherer, Surface-plasmon enhanced bright emission from CdSe quantum-dot nanocrystals, *J. Opt. Soc. Am. B* 23, 8 (2006).
- [7] Neogi A., Lee C.-W., Everitt H.O., Kuroda T., Tackeuchi A., Yablouvtch E., Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface plasmon coupling, *Phys. Rev. B* 66, 153305 (2002).
- [8] Na Gao, Kai Huang, Jinchai Li, Shuping Li, Xu Yang & Junyong Kang, Surface-plasmon-enhanced deep-UV light emitting diodes based on AlGaIn multi-quantum wells, *Nature Scientific Reports* 2, 816 (2012).
- [9] Okamoto, K., Niki, I., Shvartser, A., Narukawa, Y., Mukai, T., and Scherer, A., Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaIn quantum well, *Nature Materials* 3 (9), 601 (2004).
- [10] Toropov A.A., Shubina T.V., Jmerik V.N., Ivanov S.V., Ogawa Y., and Minami F, Optically Enhanced Emission of Localized Excitons in In_xGa_{1-x}N Films by Coupling to Plasmons in a Gold Nanoparticle, *Phys. Rev Lett.* 103, 037403 (2009).

- [11] Raether H., Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, *Springer-Verlag, Berlin*, 1988.
- [12] Климов В.В., Наноплазмоника, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
- [13] Akimov A.V., Mukherjee A., Yu C.L., Chang D.E., Zibrov A.S., Hemmer P.R., Park H., and Lukin M.D., Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots, *Nature* 450, 402 (2007).
- [14] Sedova I., Shubina T., Sorokin S., Sitnikova A., Toropov A., Ivanov S., Willander M., CdSe Layers of below critical thickness in ZnSe matrix: intrinsic morphology and defect formation, *Acta Physica Polonica A* 94, 519 (1998).
- [15] Peranio N., Rosenauer A., Gerthsen D., Sorokin S. V., Sedova I. V., Ivanov S. V., Structural and chemical analysis of CdSe/ZnSe nanostructures by transmission electron microscopy, *Phys. Rev. B* 61 (23), 16015 (2000).
- [16] Hongxing Jiang, III-Nitride Semiconductors: Optical Properties, New York: Taylor&Francis, 2002.
- [17] G.B. Stringfellow, Microstructures produced during the epitaxial growth of InGaN alloys, *J. Cryst. Growth* 312, 735 (2010).
- [18] Bartel T.P., Specht P. Ho J.C., and Kisielowski, Phase separation in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, *Philos. Mag.* 87 (13), 1983 (2007).
- [19] R.R. Chance, A. Prock, R. Silbey, Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces, *Adv. in Chem. Phys.* 37, 1 (1978).
- [20] S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, T.V. Shubina, S.B. Listoshin, A.M. Mizerov, A.A. Sitnikova, M.-H. Kim, M. Koike, B.-J. Kim and P.S. Kop'ev, Plasma-assisted MBE of InGaN epilayers with atomically smooth and nanocolumnar morphology, grown on MOVPE GaN/ Al_2O_3 templates, *J. Cryst. Growth* 301-302, 465 (2007).