

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

научный руководитель:

доктор физ.-мат. наук

Торопов А.А.

Санкт-Петербург

2014

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Физические свойства металл-полупроводниковых композитных структур на основе соединений A_2B_6 и A_3N , золота и алюминия	16
1.1 Свойства полупроводниковых гетероструктур	16
1.1.1 A_2B_6 гетероструктуры для оптоэлектроники видимого диапазона	16
1.1.2 A_3N гетероструктуры для оптоэлектроники видимого диапазона	17
1.1.3 A_3N гетероструктуры для оптоэлектроники УФ диапазона.....	20
1.1.4 Кристаллическая структура и электронные зоны соединений A_2B_6 и A_3N	21
1.1.5 Псевдоморфные гетероструктуры на основе соединений A_2B_6 и A_3N	26
1.1.6 Экситоны в кристаллах типа сфалерита и вюрцита.....	27
1.1.7 Спонтанное излучение в A_2B_6 и A_3N гетероструктурах.....	29
1.1.8 Квантовые ямы.....	32
1.1.9 Квантовые точки	35
1.2 Фазовый распад в $InGaN$	36
1.3 Оптические свойства металлических структур на основе золота и алюминия	37
1.4 Плазмон-поляритонное усиление люминесценции в композитных структурах.....	44
1.4.1 Изменение скорости спонтанной рекомбинации вблизи металлической поверхности	44
1.4.2 Спонтанное излучение диполя около плоской металлической поверхности	46
1.4.3 Спонтанное излучение диполя около металлического шара.....	53

Глава 2. Экситон-плазмонное взаимодействие в композитных структурах Zn(Cd)Se/Au и AlGaN/Al	59
2.1 Эпитаксиальные гетероструктуры на основе Zn(Cd)Se и AlGaN.....	59
2.1.1 Конструкция, морфология и фотолюминесценция гетероструктур с квантовыми точками CdSe	59
2.1.2 Конструкция, морфология и фотолюминесценция гетероструктур AlGaN	62
2.2. Конструкция и оптические свойства нанокompозитов металл-полупроводник Zn(Cd)Se/Au и AlGaN/Al.....	64
2.2.1 Параметры композитных структур Zn(Cd)Se/Au и AlGaN/Al, определяющие возможность возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов.....	64
2.2.2 Резонансные характеристики структур Zn(Cd)Se/Au	66
2.2.3 Резонансные характеристики структур AlGaN/Al	69
2.2.4 Роль шероховатости границы металл-полупроводник для вывода излучения плазмон-поляритонов в структурах Zn(Cd)Se/Au и AlGaN/Al.....	71
2.2.5 Измерения времени жизни ФЛ в композитных структурах Zn(Cd)Se/Au	74
2.2.6 Усиление и ослабление ФЛ в композитных AlGaN/Al структурах в зависимости от структуры пленки алюминия.....	79
2.3 Выводы.....	82
Глава 3. Фазовый распад в нанокolonчатых слоях InGaN	83
3.1 Конструкция экспериментальных образцов	83
3.2 Измерения среднего состава тройного раствора	84
3.3 Микро-фотолюминесцентные исследования и особенности локального распределения состава $In_xGa_{1-x}N$	87
3.4 Выводы.....	91

Глава 4. Плазмонное усиление люминесценции в композитных структурах Zn(Cd)Se-(Au) и InGaN-(Au) с наночастицами металла.....	93
4.1. Локальное усиление люминесценции наноклончатого слоя InGaN и квантовых точек Zn(Cd)Se безапертурным зондом сканирующего ближнепольного оптического микроскопа.....	93
4.1.1 Оптимизация параметров полупроводниковых гетероструктур с металлическими наночастицами для достижения эффективного усиления люминесценции.....	93
4.1.2 Локальная модификация люминесценции гетероструктур при сканировании их поверхности зондом ближнепольного микроскопа с прикрепленной золотой наночастицей	96
4.2 Эффекты экситон-плазмонного взаимодействия в композитных структурах на основе наноклончатого InGaN и коллоидных наночастиц золота	102
4.2.1 Формирование композитных структур на основе коллоидных наночастиц золота.....	102
4.2.2 Микро-фотолюминесценция наноклончатого слоя InGaN с коллоидными золотыми наночастицами	105
4.2.3 Катодолюминесценция композитных структур InGaN с коллоидными золотыми наночастицами	106
4.4 Выводы.....	109
Глава 5. Усиление люминесценции в гибридных структурах InGaN/Au/Si ₃ N ₄ с напыленными металлом и диэлектриком	110
5.1 Конструкция и основные параметры композитных структур InGaN/Au и InGaN/Au/Si ₃ N ₄	110
5.1.1 Оптимизация конструкции образцов.....	110
5.1.2 АСМ измерения трехмерной морфологии гибридной структуры	114

5.1.3 Изготовление экспериментальных образцов и описание методики оптического эксперимента	116
5.2 Наблюдение усиления «желто-красной» люминесценции InGaN в композитных структурах.....	118
5.3 Обоснование плазмонного характера усиления ФЛ в композитных структурах.....	120
5.3.1 Зависимость от среднего состава InGaN, температуры и толщины золотой пленки	120
5.3.2 Соотношение скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации в гибридных и реперных структурах	126
5.3.3 Роль напыления диэлектрика S_3N_4 поверх пленки золота	130
5.3.4 Интерпретация результатов в рамках модели усиления локализованными поверхностными плазмон-поляритонами в интрузиях золота между наноколоннами.....	131
5.4 Выводы.....	137
Заключение	138
Публикации по теме диссертации.....	140
Список литературы	143

Введение

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] [4].

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

направлению оптики как наноплазмоника [12], [13], список опубликованных работ по экспериментальному наблюдению плазмонного усиления люминесценции эпитаксиальных полупроводниковых гетероструктур в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазонах фактически ограничивается вышеупомянутыми работами, в отличие от большого числа публикаций по плазмонному усилению рамановского рассеяния света [14]. Основные трудности в разработке и исследовании композитных металл-полупроводниковых структур определяются как технологическими аспектами (например, необходимостью использования нанолитографии и др. высокотехнологичных методов), так и отсутствием или ограниченной доступностью методик аналитического и численного расчета оптических свойств металлических наноструктур произвольной формы и размера.

Эффект взаимодействия излучающего диполя в полупроводнике (электрон-дырочной пары или экситона) и поверхностных плазмон-поляритонов в металле имеет характер ближнепольного взаимодействия, что накладывает жесткие условия на конструкцию композитных гетероструктур – активная область полупроводниковой части структуры должна находиться на расстоянии порядка эффективной глубины проникновения электромагнитного поля плазмонной моды (3-30 нм). Из всего набора «плазмонных» металлов (Ag, Au, Al, Cu, Ti и др.) можно выделить три металла – Ag, Au и Al, которые характеризуются минимальными диссипативными потерями в видимой и УФ областях спектра. Особенностью оптических свойств этих металлов является наличие резонансных диапазонов частот (длин волн), в которых возможно возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов (Al – от 280 нм и более, Ag – от 480 нм и более, Au – от 560 нм и более). Резонансные характеристики конкретных композитных структур зависят как от свойств самого металла, в первую очередь – значения плазменной резонансной частоты колебаний электронов, так и от широкого набора факторов, характеризующих интерфейс металл-полупроводник и саму гетероструктуру. В первом приближении область поверхностного плазменного резонанса

композитной структуры может быть определена из соотношения комплексных диэлектрических функций материалов: $\epsilon'_m(\omega) \leq -\epsilon'_p(\omega)$ (вещественные части диэлектрических функций металла и полупроводника соответственно). Как видно из рисунка 1, резонанс поверхностных плазмонов в структурах полупроводник—Au соответствует одному из «проблемных» диапазонов длин волн полупроводниковой оптоэлектроники на основе эпитаксиальных гетероструктур A3N или A2B6 – желто-красной области спектра, а металл Al характеризуется резонансом в УФ диапазоне.

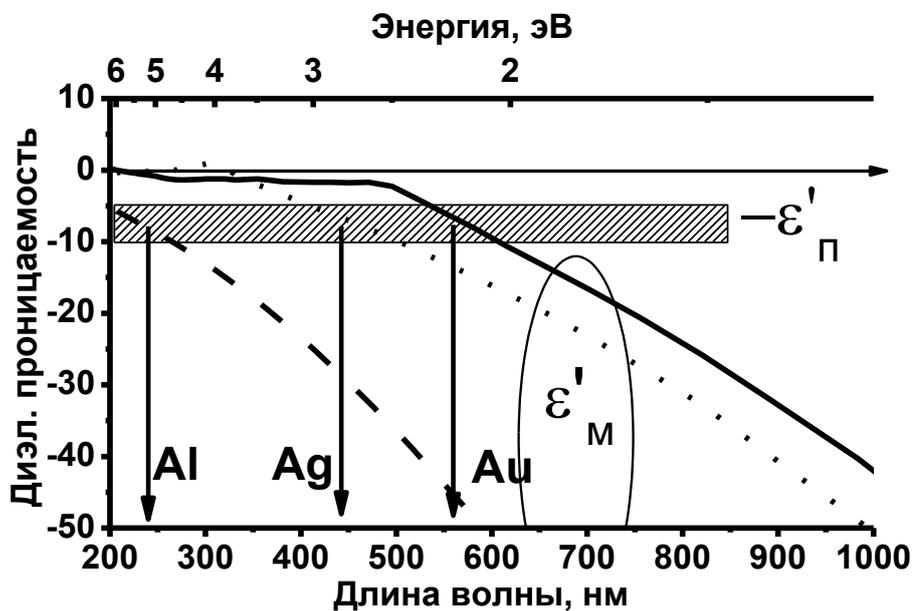


Рисунок 1 - Диэлектрические функции (вещественная часть) "плазмонных" металлов Al, Ag, Au. $-\epsilon'_p$ соответствует диапазону значений (умноженных на -1) диэлектрических функций A3N и A2B6 материалов в УФ и видимом диапазонах длин волн.

В целом, практически для всех основных типов полупроводниковых соединений и гетероструктур на их основе может быть подобран свой «плазмонный» металл, при нанесении которого в виде пленки, решетки нанопроволок или массива наночастиц может быть получена композитная металл-полупроводниковая структура, где резонансы поверхностных плазмонных мод соответствуют линии излучения полупроводника. Особый 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 ($10^8 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$). Композитные структуры InGaN/Au и AlGaN/Al представляются перспективными для изготовления светоизлучающих приборов желто-красного и УФ диапазонов.

Для эпитаксиальных гетероструктур ZnSe/ZnCdSe с квантовыми точками с толщиной вставки CdSe до 3 монослоев (МС), излучающих в диапазоне длин волн 440 – 530 нм и характеризующихся малой (по сравнению с AlN 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 [15]. Излучающие в диапазоне длин волн более 530 нм квантовые точки ZnSe/ZnCdSe с толщиной CdSe более толщины пластической релаксации ~ 3 МС [16] интересны с точки зрения возможности увеличения квантовой эффективности с помощью золотых композитных структур.

В настоящее время гетероструктуры GaN/InGaN являются основой светоизлучающих приборов, работающих в широком спектральном диапазоне от зеленого света до ближнего УФ [17], тогда как желто-красная область спектра является недоступной из-за малой квантовой эффективности твердых растворов с большим содержанием In. Гетероструктуры ZnCdSe/ZnSe также частично перекрывают видимый диапазон излучения и являются основой источников синезеленого света с оптической или электронно-лучевой накачкой [18]. В частности, гетероструктуры ZnCdSe предлагается использовать как эффективные конвертеры синего или УФ излучения мощных источников на основе InGaN с малым составом по индию (до 20 %) [19]. Гетероструктуры на основе твердых растворов AlGaN широко используются при конструировании светоизлучающих приборов ближнего и среднего УФ, однако, дальнейшее расширение спектрального диапазона в сторону меньших длин волн сопряжено с

существенными трудностями [20].

Потенциальные возможности данных полупроводниковых материалов могут быть значительно расширены с помощью плазмонных эффектов, например, при использовании их как основы для источников многокомпонентного белого света, выращенных на одной подложке и эффективно работающих при комнатной температуре. Расширение спектрального диапазона одного класса полупроводниковых соединений (A_3N или A_2B_6) вплоть до всех видимых человеком компонент белого света может значительно упростить и удешевить технологический процесс производства, как таких широкополосных источников видимого излучения, так и микро-элементов твердотельных дисплеев, поскольку используемые сейчас технологии производства светодиодов с люминофорными покрытиями ограничены эффективностью преобразования света самими люминофорами, а также длительностью срока службы люминофорных покрытий. Следует отметить, что применение источников многокомпонентного белого света или монохроматического видимого света не ограничивается бытовыми приборами освещения, а охватывает широкий спектр приборов — от космической техники до мобильных телефонов.

Другая возможность эффективного использования плазмонных эффектов связана с расширением спектрального диапазона светоизлучающих гибридных структур $AlGaN/Al$ в сторону глубокого УФ. Управление скоростью спонтанной рекомбинации экситонных переходов (электрон-дырочных пар) в квантовых точках с помощью 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 композитных металл-полупроводниковых структур представляет собой альтернативу технологии 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 диссертационной работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование плазмонных эффектов в вышеперечисленных типах гибридных полупроводниковых структур: InGaN/Au, AlGaIn/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 InGaIn 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 наноколончатого $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 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 нанокolonчатой при росте методом молекулярно-пучковой эпитаксии позволяет контролировать соотношение вкладов безызлучательной и излучательной рекомбинации.

2. Пространственное распределение индия в массивах нанокolonн 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 нанокolonнах.

3. Резонансное взаимодействие экситонов, локализованных в нанокolonнах $InGaN$, 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 «Нанофизика 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 диссертации на странице 140.

Глава 1. Физические свойства металл-полупроводниковых композитных структур на основе соединений A₂B₆ и A₃N, золота и алюминия

1.1 Свойства полупроводниковых гетероструктур

1.1.1 A₂B₆ гетероструктуры для оптоэлектроники видимого диапазона

Гетероструктуры на основе широкозонных полупроводников A₂B₆ могут рассматриваться в качестве возможных кандидатов для получения в одной структуре люминесценции синего и желтого спектральных диапазонов, которые при смешении воспринимаются человеческим глазом как белый цвет. Значительный интерес к гетероструктурам на основе ZnSe, обладающими высокой квантовой эффективностью люминесценции в спектральном диапазоне 470-550 нм, был вызван возможностью их использования для создания сине-зеленых полупроводниковых лазеров [21], а также различных электронных и фотонных приборов. В спектральном диапазоне около 550 нм и более особый интерес связан с такими A₂B₆ гетероструктурами как сильно-напряженные наноструктуры CdSe/ZnSe с квантовыми точками (КТ), образующиеся самоформированием в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [22]. Использование КТ CdSe в качестве активных элементов сине-зеленых лазеров с накачкой низкоэнергетичным электронным пучком или лазеров с оптической накачкой позволило существенно улучшить характеристики таких приборов [23], [24].

Перспективным направлением является также создание миниатюрного полупроводникового лазерного конвертера A₂B₆/A₃N, в котором лазер на основе наногетероструктуры Cd(Zn)Se/ZnMgSSe оптически накачивается излучением InGaN лазерного диода (ЛД) сине-фиолетового спектрального диапазона. На данный момент уже продемонстрирована возможность создания низкопороговых

высокоэффективных лазеров с оптической накачкой на основе гетероструктур Zn(Cd)Se/ZnMgSSe с активной областью, состоящей из одной или нескольких плоскостей самоформирующихся квантовых точек (КТ) (Zn)CdSe/ZnSe в волноводе с плавным изменением показателя преломления [25], [26], и A2B6/A3N конвертеров на их основе для зеленого ($\lambda = 520-550$ нм) диапазона спектра [27], [19].

Для расширения излучательного диапазона A2B6 гетероструктур, согласованных по параметру решетки с GaAs, вплоть до желтого (570-590 нм) диапазона существует несколько различных подходов. Среди них можно отметить разработку ЛД с ZnCdSSe (560 нм) [28] и BeZnCdSe (570 нм) [29] напряженными КЯ, а также микрочип ЛД-преобразователь, содержащий Zn(Cd)Se квантовые точки номинальной толщины больше чем 3.1 монослоя (МС) (567 нм) [30]. Применение последнего способа ограничено релаксацией напряжений в плоскости CdSe КТ, когда их толщина превышает критическую (~ 3 МС [21]), что приводит к образованию протяженных дефектов. Альтернативный способ предложен в работе [31] – формирование CdSe КТ в напряженной ZnCdSe КЯ, что дает возможность после оптимизации состава и толщины ZnCdSe КЯ получить люминесценцию на длине волны 565 нм и 576 нм [32].

1.1.2 A3N гетероструктуры для оптоэлектроники видимого диапазона

Широкозонные нитридные соединения третьей группы – основа высокоэффективных источников света, работающих в диапазоне длин волн электромагнитного излучения от ближней ультрафиолетовой (УФ) до зеленой области спектра. В настоящее время на основе этих материалов освоен массовый выпуск синих светодиодов с узким спектральным диапазоном выходного излучения (<50 нм), которые после их покрытия люминофором служат

источниками белого света с эффективностью преобразования мощности более 150 лм/Вт.

Достигнутые значения эффективности в таких конверсионных светодиодах могут быть повышены за счет использования т.н. полноцветных светодиодов, имеющих несколько активных областей с существенно различными длинами волн – от синей до красной областей спектра. Кроме того, создание полноцветных диодов важно с точки зрения повышения качественных показателей источников света. Разработка светодиодов с длиной волны излучения в оранжево-желтой спектральной области позволит в сочетании с уже существующими синими, зелеными и красными (InGaAlP, теоретически минимальная длина волны прямозонного соединения - 590 нм, реализованная в коммерческих структурах - 610 нм) светодиодами реализовать практически полное перекрытие цветовой диаграммы.

Уникальные свойства наногетероструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ связаны с наблюдаемым в соединении InGaN эффектом локализации носителей заряда, возникающим вследствие пространственно-неоднородного распределения содержания In в слоях (агрегации In) относительно среднего по объему состава (x) [33]. Происходящее при этом развитие потенциального рельефа существенно ограничивает латеральный транспорт неравновесных носителей заряда, приводя к возрастанию эффективности излучательной рекомбинации в приборных структурах даже при относительно высокой плотности (до $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$) таких центров безызлучательной рекомбинации, как прорастающие дислокации.

Промышленные светоизлучающие диоды на основе AlN выпускаются с максимальной рабочей длиной волны излучения до 525 нм [34]. При изготовлении опытных образцов диодов продемонстрированы значения $\lambda=645$ нм, но эти приборы имеют существенно меньшие значения квантовой эффективности и выходной оптической мощности [35], [36]. Для промышленных лазерных диодов, максимальная длина волны λ составляет 440 нм, а для лучших лабораторных образцов ее значение достигает 485 нм [37]. Эти значения существенно меньше

потенциально возможной длинноволновой границы, которая для приборов на основе AlN лежит в инфракрасной области спектра с $\lambda \sim 1800$ нм.

Для расширения диапазона эффективной работы диодов в длинноволновую область спектра ($\lambda > 525$) необходимо использование соединений $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с $x > 0.20$, в которых с увеличением x наблюдается усиление пространственной неоднородности распределения In. Это обусловлено развитием целого ряда процессов, среди которых в первую очередь необходимо отметить явление фазового распада (ФР) твердых растворов InGaN, а также поверхностную и объемную сегрегацию In, аккумуляцию In на различных дефектах, включая дислокации, межзеренные границы, кластеры металлического In и др. Недостаточное понимание и плохой контроль этих процессов приводит к формированию сильнодефектной кластерной структуры InGaN с пониженной эффективностью излучательной рекомбинации. Поэтому в настоящее время актуальной задачей является получение не только заданного значения x , но и управление пространственным распределением In, включая разработку методов формирования когерентных (бездефектных) кластеров InGaN с контролируемым размером и повышенным содержанием In относительно матрицы в широком диапазоне x .

В настоящее время лучшие параметры диодных приборов на основе InGaN с относительно небольшим $x < 0.2$ достигнуты с использованием ГФЭ МО. Однако в отношении приборов с более высоким x пока ни одна технология не демонстрирует удовлетворительных результатов, и поэтому однозначного выбора технологии для этой области составов не существует. Следует отметить, что лучшие результаты по эпитаксиальному росту InN в настоящее время получены с использованием низкотемпературной МПЭ ПА [38].

1.1.3 AlN гетероструктуры для оптоэлектроники УФ диапазона

Практически безальтернативным материалом для оптоэлектроники УФ диапазона являются гетероструктуры на основе соединений AlGaIn. Следует, однако, признать, что по сравнению с УФ-фотоприемными и светоизлучающими диодами развитие технологий изготовления УФ-лазерных излучателей (УФ-ЛИ) на основе AlGaIn существенно отстает из-за сложности обеспечения необходимого структурного качества гетероструктур. Минимальная длина волны УФ-лазерного инжекционного диода, продемонстрированного в 2008 г. фирмой *Hamamatsu*, составляет 336 нм при импульсном возбуждении, а выходная мощность этого лазера составляет всего 3 мВт, что существенно (на несколько порядков) уступает мощности лазерных диодов на основе гетероструктур InGaIn/GaIn. Большая часть исследователей использует оптическую накачку, которая позволяет наблюдать лазерную генерацию и стимулированное излучение в диапазоне длин волн 303–241 нм при пороговых плотностях оптической мощности 0.8–1.3 МВт/см², соответственно [39], [40].

Существенным недостатком гетероструктур на основе слоев AlGaIn с высоким содержанием Al является перестройка их валентной зоны с повышением содержания Al, что приводит к смене типа верхней дырочной подзоны [41], [42], [43]. Для релаксированных слоев AlGaIn в случае небольшого содержания Al (менее 25 mol.%, ширина запрещенной зоны $E_g < 4.1$ эВ) верхней является подзона тяжелых дырок, что обуславливает преимущественную TE-поляризацию ФЛ с $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. В случае более высокого содержания Al (выше 25 mol.%) верхнее положение занимает подзона, отщепленная кристаллическим полем, что приводит к преимущественной TM-поляризации ФЛ с вектором электрического поля, направленным параллельно оси \mathbf{c} ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$). Данная поляризация во многих случаях оказывается нежелательной, поскольку выход излучения с такой поляризацией из

активной области структур в направлениях, перпендикулярных плоскости (0001) подложки (сапфира), фактически невозможен.

1.1.4 Кристаллическая структура и электронные зоны соединений A2B6 и A3N

Оптические свойства полупроводниковых соединений A2B6 и A3N в первую очередь определяются их кристаллической и зонной структурой. При этом свойства электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости в существенной степени определяются свойствами симметрии кристалла. Рассмотрение кристаллической симметрии позволяет классифицировать электронные волновые функции и определить правила отбора для квантово-механических переходов.

Соединения A2B6, выращенные на подложке GaAs, обладают структурой сфалерита (цинковой обманки), имеющей кубическую гранецентрированную решетку Браве. Обратная решетка гранецентрированной решетки – кубическая объемно-центрированная решетка. Группа симметрии направлений кристалла сфалерита совпадает с точечной группой тетраэдра. Эта группа включает 24 операции точечной симметрии и называется T_d (система обозначений Шенфлиса) или $\bar{4}3m$ (международная система обозначений) [44]. Пространственная группа структуры сфалерита - симморфная группа, обозначаемая как T_d^2 (система Шенфлиса) или $F\bar{4}3m$ (международная система).

Структура кристалла типа вюрцита характерна для исследуемых соединений A3N. Эта кристаллическая структура обладает гексагональной решеткой Браве. Базис III-V вюрцитного кристалла состоит из двух атомов третьей химической группы в положениях (0 0 0), $(1/3 \ 2/3 \ 1/2)$ и двух атомов пятой группы (N) в положениях $(1/3 \ 2/3 \ 1/2 + u)$. Параметр u обычно измеряется в единицах

параметра c , который является постоянной решетки в направлении $[0001]$ (с-ось). У вюрцита расположение ближайших атомов тетраэдрическое, но, в отличие от сфалерита, связи с самыми близкими соседями не идентичны; средняя длина связи вдоль оси c обычно больше, чем длина других.

Обратная решетка для вюрцитной решетки – тоже гексагональная решетка, а первая Зона Бриллюэна - шестигранная призма. Пространственная группа структуры вюрцита – несимморфная группа, известная как C_{6v}^4 (система обозначений Шенфлиса) или $P_{63}mc$ (международная система обозначений). Симметрия в центре зоны Бриллюэна (Γ - точка) соответствует симметрии точечной группы C_{6v} (система обозначений Шенфлиса) или $6mm$ (международная система обозначений).

Все межзонные оптические процессы в прямозонных полупроводниках A_2B_6 и A_3N прежде всего определяются значениями межзонных матричных элементов оператора импульса около краев зоны проводимости и валентной зоны. При этом они определяют не только интенсивность поглощения и излучения, но также и поляризационные правила отбора, определяемые кристаллической симметрией.

8-зонная Модель Кэйна - модификация $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ теории, которая учитывает $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ взаимодействие восьми зон, а именно, дважды вырожденной зоны проводимости и трех дважды вырожденных валентных зон [45], [46]. Эта модель подразумевает решение уравнения Шредингера, принимающее во внимание вырождение зон и спин-орбитальное взаимодействие, и дает адекватное описание дисперсии нижней зоны проводимости в окрестности точки Γ с использованием небольшого числа физических параметров.

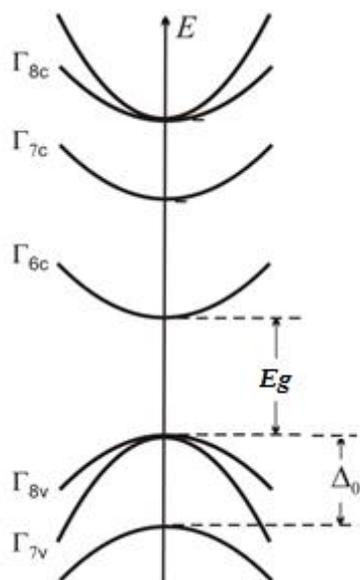


Рисунок 2 - Схематическая зонная структура кристалла сфалерита около Γ точки. Слева обозначены неприводимые представления соответствующих двойных групп.

Наиболее общая $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модель кристалла цинковой обманки включает учет взаимодействий между 14 электронными зонами. Помимо восьми зон, включенных в 8-зонную модель Кэйна, эта теория принимает во внимание еще шесть зон проводимости. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ взаимодействия с другими отдаленными зонами учитываются теорией возмущений второго порядка, известной как *метод возмущения Левдина* [47].

Для вычисления дисперсии шести валентных зон (дважды вырожденной тяжелой дырки, легкой дырки, и спин-орбитально отщепленной зоны) используется модификация $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ теории - *модель Латтинжера-Кона*, которая принимает во внимание вклад всех зон проводимости методом возмущения Левдина [48], [49]. На рис. 2 показана схема энергетических зон кристалла сфалерита вблизи центра зоны Бриллюэна.

Развитие формализма $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ теории позволяет сравнительно легко включить в модель эффекты деформации. Решение в этом случае получается с использованием *гамильтониана Пикуса-Бира с потенциалами деформации Пикуса-Бира* [50].

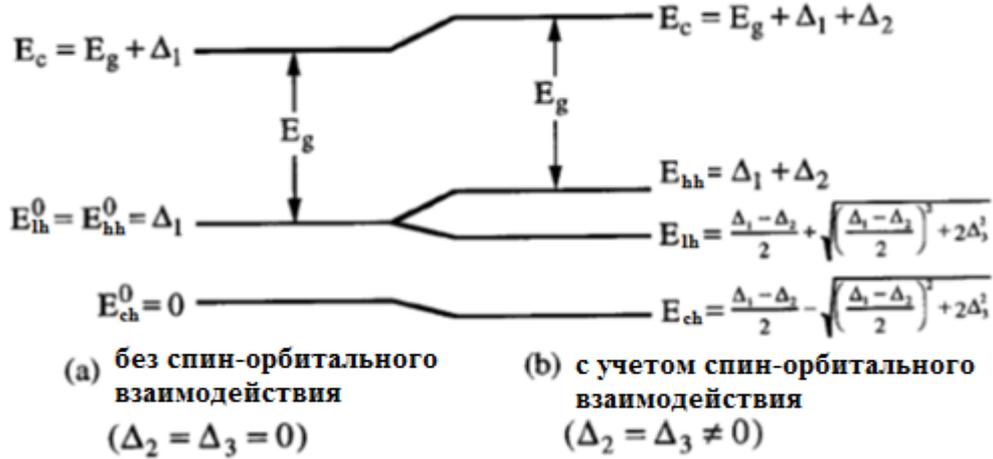


Рисунок 3 - Схематическая энергетическая диаграмма верхних валентных зон в вюрцитном кристалле. а) без учета спин-орбитального расщепления б) со спин-орбитальным расщеплением.

Особенности симметрии в вюрцитном кристалле приводят к тому, что зонная структура определяется в большей степени кристаллически-полевым расщеплением $\Delta_{cr} = \Delta_1$ (десятки мэВ для большинства вюрцитных полупроводников), которое может быть значительно больше, чем спин-орбитальное расщепление Δ_{so} (порядка нескольких мэВ в кристаллах АЗN). В пределах модели Кэйна с 8 зонами [51], разработанной для вюрцитных кристаллов, два спин-орбитальных параметра расщепления, как правило, принимаются равными ($\Delta_2 = \Delta_3$), и $\Delta_{so} = 3\Delta_2 = 3\Delta_3$.

Для сфалеритных объемных кристаллов матричные элементы межзонных переходов вблизи Г-точки одинаковы для всех направлений распространения света в кристалле и выражаются как

$$\mathbf{M}_{hh}^2 = \mathbf{M}_{lh}^2 = \mathbf{M}_b^2 = \frac{m_0}{6} \mathbf{E}_p, \quad (1.1)$$

где E_p – параметр 8-ми зонной модели Кэйна в энергетических единицах [52].

В таблице 1.1 приведены значения матричных элементов межзонных переходов для вюрцитных кристаллов, выраженные через параметры модели Кэйна E_{px} и E_{pz} [51].

Таблица 1.1 - Матричные элементы межзонных переходов (зона проводимости c – валентная зона тяжелых дырок hh , легких дырок lh и зона, отщепленная кристаллическим полем ch) в вюрцитных полупроводниках с учетом упругих деформаций в кристалле для направления вектора поляризации $\hat{\mathbf{e}}$ как вдоль, так и перпендикулярно оси c .

Валентная зона	$\hat{\mathbf{e}} \parallel c$	$\hat{\mathbf{e}} \perp c$
hh	0	$\frac{m_0}{4} \mathbf{E}_{px}$
lh	$q^2 \left(\frac{m_0}{2} \mathbf{E}_{pz} \right)$..
ch	$p^2 \left(\frac{m_0}{2} \mathbf{E}_{pz} \right)$	$q^2 \left(\frac{m_0}{4} \mathbf{E}_{px} \right)$
Сумма	$\frac{m_0}{2} \mathbf{E}_{pz}$	$\frac{m_0}{2} \mathbf{E}_{pz}$

Параметры p и q в Таблице 1 определяются через константы спин-орбитального взаимодействия и деформационные потенциалы:

$$p = \frac{E_{lh}(0) - \lambda_\varepsilon}{\sqrt{(E_{lh}(0) - \lambda_\varepsilon)^2 + 2\Delta_3^2}}, \quad (1.2)$$

$$q = \frac{\sqrt{2}\Delta_3}{\sqrt{(E_{lh}(0) - \lambda_\varepsilon)^2 + 2\Delta_3^2}}, \quad (1.3)$$

где $\lambda_\varepsilon = D_1 \varepsilon_{zz} + D_2 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$, ε_{ii} – компоненты тензора деформации, D_i – деформационные потенциалы дырок в единицах $\hbar^2/2m_0$.

В отсутствие упругой деформации различие между параметрами p и q определяется отношением энергий краев поглощения для c - lh и c - ch межзонных переходов. Это отношение является большим в вюрцитных кристаллах $A3N$, где кристаллически-полевое расщепление (Δ_{cr}) намного больше, чем энергия спин-орбитального расщепления (Δ_{so}). Как следствие, оба матричных элемента c – hh и

$c - lh$ в этих кристаллах значительно больше для $\hat{e} \perp c$, тогда как $c - ch$ матричный элемент больше для $\hat{e} \parallel c$.

1.1.5 Псевдоморфные гетероструктуры на основе соединений A2B6 и A3N

Исследуемые в настоящей работе структуры на основе соединений A2B6 и A3N в целом представляют собой псевдоморфные гетероструктуры, полученные методом МПЭ на GaAs и Al₂O₃ подложках, соответственно.

Главным условием получения эпитаксиальных псевдоморфных структур с низкой плотностью дефектов является достаточно близкое соответствие параметров кристаллической решетки составляющих гетероструктуру соединений. Для каждого слоя гетероструктуры существует *критическая толщина псевдоморфного роста*, которая зависит от среднего рассогласования параметра решетки ([53], [54]). Чем больше рассогласование решеток, тем меньше критическая толщина. Пока толщина слоя не превышает критической толщины, рассогласование компенсируется возникновением упругих деформаций в слое. При превышении критической толщины формируются дефекты (например, дислокации несоответствия), ухудшающие структурное качество. Например, рассогласование параметра решетки на $\sim 0.3\%$ между подложкой GaAs и эпитаксиальным слоем ZnSe приводит к тому, что критическая толщина ZnSe оказывается порядка 100 нм, и псевдоморфные гетероструктуры на основе ZnSe с более тонкими слоями являются упруго-напряженными. Для псевдоморфных гетероструктур на основе соединений A3N дополнительным фактором, компенсирующим рассогласование с Al₂O₃ подложкой, является возможность фазового распада в тройных твердых растворах. Кроме того, для компенсации рассогласования в эпитаксиальных технологиях используются специальные буферные слои, позволяющие плавно «перейти» к другому значению постоянной решетки и уменьшить общее

количество дефектов в активной области гетероструктуры. Однако для GaN/InGaN гетероструктур, выращенных на сапфировых подложках, наиболее принципиальным является сильная зависимость параметра постоянной решетки от состава тройного соединения InGaN. Это приводит к тому, что уже при относительно небольших составах InGaN (до 20%-30%) значение критической толщины уменьшается до величин порядка толщины мономолекулярного слоя. Тензоры деформации (ε_{ik}) и напряжения (σ_{ik}) в тонком и однородном псевдоморфном слое могут быть вычислены в рамках классической теории упругости ([55], [52]).

Особенностью вюрцитных полупроводников является то, что они являются пьезоэлектрическими и пирозлектрическими кристаллами ([56]). Вектор спонтанной поляризации \mathbf{P}_{sp} всегда параллелен оси c ; его значение - пропорционально константе спонтанной поляризации P_{sp} . Вектор пьезоэлектрической поляризации \mathbf{P}_p определяется компонентами тензора деформации ε_{ik} и пьезоэлектрическими константами (e_{ik}).

1.1.6 Экситоны в кристаллах типа сфалерита и вюрцита

Основное экситонное состояние в полупроводнике наследует симметрию Γ_c электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне (Γ_v) [50], [57].

Основное состояние $\Gamma_6 \times \Gamma_7$ (прямое произведение [58], [59]) экситона в кристалле сфалерита является четырехкратно вырожденным. Обменное взаимодействие расщепляет разрешенные $1s$ состояния экситонов на продольные и поперечные состояния, где термины "продольные" и "поперечные" определяют ориентацию поляризации экситона относительно волнового вектора экситона \mathbf{K} . Частотная разность ω_{LT} между этими состояниями известна как *продольно-*

поперечное расщепление экситона. В типичном кристалле сфалерита, ZnSe, энергия продольно-поперечного расщепления составляет $\hbar\omega_{LT} \approx 1.5$ мэВ [60].

Кристаллы типа вюрцита с точечной симметрией C_{6v} имеют три серии экситонов, обозначаемых как А, В, и С в соответствии с обозначениями валентных зон. В соединениях с “нормальным” порядком валентных зон (например, GaN) 1s экситонным состояниям соответствуют представления $\Gamma_7 \times \Gamma_9(A)$, $\Gamma_7 \times \Gamma_7(B)$, и $\Gamma_7 \times \Gamma_7(C)$ и межзонные переходы c-hh, c-lh и c-ch. В AlN порядок валентных зон отличается: меняются местами первое и третье представление. Основные состояния каждого экситона в пренебрежении обменным взаимодействием электрона и дырки являются четырехкратно вырожденными. Обменное взаимодействие снимает вырождение и расщепляет $\Gamma_7 \times \Gamma_9$ состояния на два уровня Γ_5 (проекция углового момента $M = \pm 1$) и два уровня Γ_6 ($M = \pm 2$), в то время как $\Gamma_7 \times \Gamma_7$ состояния расщепляются на четыре уровня: Γ_1 ($M = 0$), Γ_2 ($M = 0$), и два Γ_5 ($M = \pm 1$). Разрешенные оптические переходы имеют Γ_1 симметрию для волнового вектора фотона $\mathbf{k} \parallel c$ и Γ_5 для $\mathbf{k} \perp c$, где c - гексагональная ось вюрцитного кристалла.

Структура состояний экситона в GaN схематично показана на рис. 4.

В рамках эффектов, исследуемых в данной работе, поляризационные свойства экситонных переходов в материалах A_2B_6 и A_3N можно приближенно оценивать согласно значениям матричных элементов для объемных материалов (раздел 1.1.4). Напряжения в псевдоморфных гетероструктурах, локализация носителей и возбуждение экситонных состояний может модифицировать значения матричных элементов, однако, ключевое значение для рассматриваемых композитных металл-полупроводниковых структур, как будет показано, играют поляризационные свойства межзонных переходов в недеформированных вюрцитных кристаллах. Для комнатных температур (300 К), при которых эффекты экситон-плазмонного взаимодействия могут проявляться в увеличении квантовой

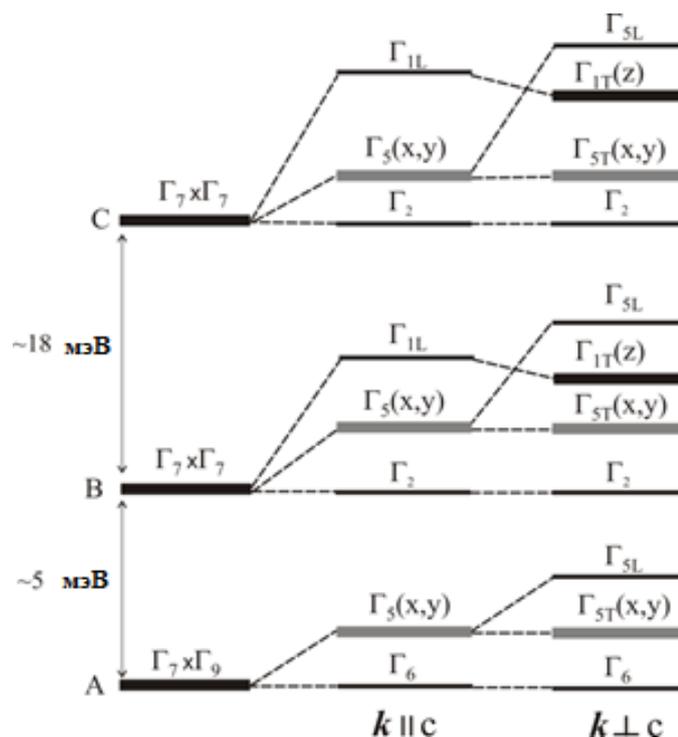


Рисунок 4 - Состояния экситона в вюрцитном GaN. Толстые линии представляют оптически активные состояния с разрешенной поляризацией, показанной в круглых скобках, в то время как запрещенные переходы показаны тонкими линиями. Z направление совпадает с c-осью.

эффективности гетероструктур, энергия теплового движения ~ 27 мэВ превосходит большинство характерных энергий расщепления экситонных состояний A2B6 материалов и сравнима только с расщеплением A (B) и C экситонных состояний A3N материалов. Соответственно, с точки зрения поляризационных правил отбора, оптические свойства соединений A2B6 можно считать приближенно изотропными, а для InGaN/GaN существует преимущественная поляризация люминесценции с вектором напряженности поля в плоскости интерфейса (TE), а для AlGaIn с содержанием алюминия выше 25 % - с напряженностью поля параллельной оси c (TM).

1.1.7 Спонтанное излучение в A2B6 и A3N гетероструктурах

Скорость перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону на единицу объема (см^{-3}) при условии пренебрежения вынужденным излучением выражается через коэффициент Эйнштейна A_{cv} , как

$$R_{cv} = A_{cv} f_c (1 - f_v) , \quad (1.4)$$

где f_c и f_v – функции распределения электронов и дырок вблизи экстремумов зоны проводимости и валентной зоны.

При возбуждении люминесценции в полупроводнике формируется неравновесное распределение электрон-дырочных (e-h) пар. Самый быстрый процесс после возбуждения это, как правило, термализация к квазиравновесному распределению для электронов (f_e) и дырки (f_h), которые часто отличаются друг от друга. В идеальном полупроводниковом кристалле термализованные электроны и дырки накапливаются в экстремумах зон проводимости и валентной зоны, где они имеют тенденцию рекомбинировать. Возможны различные процессы рекомбинации: излучательные и безызлучательные. Излучательная рекомбинация сопровождается непосредственным испусканием фотонов, в то время как в безызлучательных процессах энергия пары e-h рассеивается в тепло через возбуждение колебаний кристаллической решетки (фононы).

При высоких температурах в полупроводниках высокой чистоты и высокого качества доминирует излучательная рекомбинация, этот процесс происходит за счет *переходов зона-зона* свободных электронов и свободных дырок. Через τ_r - среднее *излучательное время рекомбинации* пар e-h и τ_{nr} - среднее *безызлучательное время рекомбинации*, полная скорость рекомбинации пар e-h записывается как

$$\Gamma_{tot} = \frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} . \quad (1.5)$$

где величины $\Gamma_r = \frac{1}{\tau_r}$ и $\Gamma_{nr} = \frac{1}{\tau_{nr}}$ являются, соответственно, *излучательной скоростью рекомбинации* и *безызлучательной скоростью рекомбинации*.

Излучательная скорость рекомбинации пар e-h зависит от нескольких параметров, включая интенсивность возбуждения и уровень легирующей примеси.

Она всегда намного выше в прямозонных полупроводниках (как GaAs, InAs, GaN, ZnSe, ZnO) по сравнению с непрямозонными полупроводниками (как например, Si, Ge и AlAs) вследствие намного большего межзонного оптического матричного элемента.

Для прямозонного полупроводника форма ФЛ спектра для переходов зона-зона определяется спектром плотности состояний $\rho_r(\hbar\omega) \sim \sqrt{\hbar\omega - E_g}$ и функциями квазиравновесного распределения f_e и f_h , которые могут быть аппроксимированы для низкой плотности возбуждения распределениями Больцмана. В результате форма спектра ФЛ описывается выражением

$$I_{PL}(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2} e^{-\frac{(\hbar\omega - E_g)}{k_B T}} \quad (1.6)$$

для $\hbar\omega > E_g$; иначе $I_{PL}(\hbar\omega) = 0$.

При достаточно низких температурах спектр ФЛ определяется *экситонными эффектами* в чистых полупроводниках и локализацией носителей на примесях (донорах или акцепторах) в легированных полупроводниках с достаточно высокой степенью легирования. Экситонные эффекты особенно важны в полупроводниках с широкой запрещенной зоной как, например, GaN и AlN, где экситоны вносят определяющий вклад вплоть до комнатной температуры (см. Таблицу 1.2). Что касается легированных полупроводников, то в них могут проявляться дополнительные типы переходов, такие как переходы зона-примесь и донорно-акцепторные переходы (см. например, [61]), а также переходы с участием экситонов, связанных на примесях.

Таблица 1.2 - Энергия связи E_B и Боровский радиус свободных экситонов, приведенные в порядке по убыванию E_B . Также указаны значения ширины запрещенной зоны при комнатной температуре и химические группы материалов.

Полупроводник	Энергия связи (мэВ)	Боровский радиус (нм)	Ширина запрещенной зоны (эВ)	Группа материалов
AlN	80	1.2	6.2	III-V
GaN	23	2.7	3.42	III-V
ZnSe	19	5	2.7	II-VI

1.1.8 Квантовые ямы

Квантовые ямы (КЯ) – гетероструктуры, содержащие тонкий слой (обычно менее 10 нм) полупроводника, вставленного между двумя слоями другого полупроводника, как правило, с большей шириной запрещенной зоны. На рис. 5 схематично отмечены уровни электронов и дырок в КЯ, положение которых отличается от положения уровней (экстремумов зон) в объемных материалах вследствие эффекта размерного квантования движения носителей, ограниченных в одном измерении.

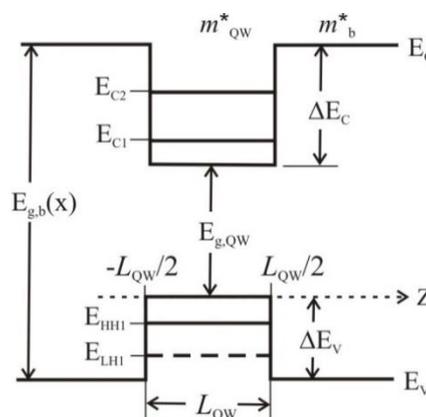


Рисунок 5 - Схема энергетических уровней квантовой ямы I-го типа с шириной запрещенной зоны $E_{g,b}$ – барьерного материала и $E_{g, QW}$ – материала ямы. L_{QW} – ширина КЯ, m^* – соответствующие эффективные массы носителей в барьерах и яме. ΔE_c и ΔE_v – разрывы зоны проводимости и валентной зоны на гетероинтерфейсах КЯ.

Полупроводниковые КЯ - важные элементы различных плазмонных структур. Геометрия КЯ, точно контролируемая в современных эпитаксиальных технологиях, позволяет управлять расстоянием между источником излучения и металлической частью структуры композитной структуры металл-полупроводник. Это обстоятельство может быть крайне важным для получения эффективных светоизлучающих и фотогальванических устройств, использующих эффекты плазмонного усиления. Другое преимущество КЯ по сравнению с кристаллами - возможность гибкой настройки длины волны люминесценции при изменении ширины КЯ. Эта особенность позволяет обеспечить соответствие длины волны излучения резонансной частоте поверхностного плазмона в композитной структуре. Еще одна особенность структур с КЯ - увеличенная энергия связи экситонов по сравнению с объемными полупроводниками.

Распределения электронов и дырок в наноструктурах с размерностью D определяются плотностью состояний

$$\rho_D(E) = \frac{1}{(2\pi)^D} \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{D}{2}} E^{\frac{D}{2}-1} \int d\Omega_D, \quad (1.7)$$

где Ω_D - телесный угол в D -мерном пространстве. Интеграл телесного угла равняется 4π для $D = 3$, 2π для $D = 2$ и 2 для $D = 1$.

Уравнение (1.7) показывает, что плотность состояний свободных электронов сильно зависит от их размерности:

$$\rho_3(E) = \frac{m_0^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \sqrt{E}, \quad (1.8)$$

$$\rho_2(E) = \frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \Theta(E), \quad (1.9)$$

где $\Theta(E)$ ступенчатая функция, и

$$\rho_1(E) = \frac{m_0^{1/2}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{E}}. \quad (1.10)$$

В квантовых ямах функция плотности состояний описывается формулой (1.9) и представляет собой ступенчатую функцию.

В таблице 1.3 приведены значения матричных элементов межзонных переходов для центра зоны Бриллюэна в КЯ, а рис. 6 иллюстрирует характерную зависимость матричных элементов от волнового вектора для вюрцитной квантовой ямы.

Таблица 1.3 - Матричные элементы переходов с основного электронного уровня КЯ из сфалеритных материалов на основные уровни легких и тяжелых дырок для ТЕ и ТМ поляризаций. Значения соответствуют нулевому волновому вектору электрона в КЯ [62].

уровень	$\hat{\mathbf{e}} \parallel c$	$\hat{\mathbf{e}} \perp c$
hh	0	$\frac{m_0}{8} E_p$
lh	$\frac{m_0}{6} E_p$	$\frac{m_0}{24} E_p$

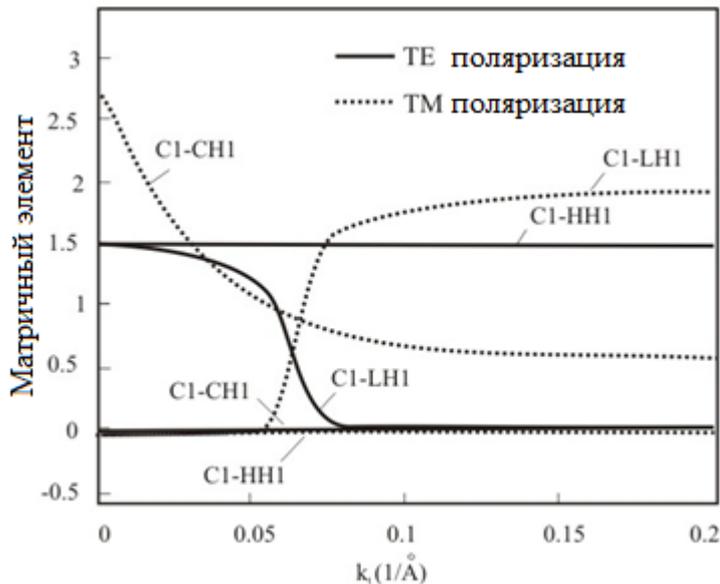


Рисунок 6 - Нормированные значения матричных элементов переходов в вюрцитной КЯ для двух поляризаций: ТЕ ($\hat{\mathbf{e}} \perp c$) и ТМ ($\hat{\mathbf{e}} \parallel c$) в зависимости от волнового вектора электрона k_x в плоскости КЯ [51].

1.1.9 Квантовые точки

Малые части полупроводникового кристалла, где носители заряда ограничены во всех трех измерениях в объеме материала с размерами, сравнимыми с Боровским радиусом, называют квантовыми точками (КТ). Для плазмоники квантовые точки имеют такие же преимущества, как и квантовые ямы – возможность контроля расстояния излучатель-металл, контроля длины волны излучения выбором размера квантовых точек, а также дополнительные особенности, связанные с трехмерной локализацией носителей и квантованием движения носителей во всех 3-х измерениях.

В исследуемых структурах КТ формируются самопроизвольно в полупроводниковых пленках (InGaN) и квантовых ямах (ZnCdSe), вследствие пространственных флуктуаций параметров слоя, как например, флуктуации состава в твердых растворах. При низких температурах такие флуктуации служат эффективными центрами локализации для фотовозбужденных носителей и экситонов, значительно воздействуя на кинетику релаксации носителей и излучения в структуре. Со многих точек зрения эти центры локализации носителей ведут себя как КТ. Плотность состояний КТ имеет дискретный спектр вследствие квантования движения носителей во всех 3-х измерениях.

С точки зрения плазмонных эффектов в композитных структурах модификация матричных элементов в квантоворазмерных структурах по сравнению с объемными слоями играет второстепенную роль. Ключевым моментом по-прежнему остаются поляризационные характеристики излучения гетероструктур. Для ZnCdSe квантовых точек квантование движения носителей в плоскости меньше, чем в квантовых точках, выращенных, например, в режиме Странски-Крастанова, поскольку латеральные размеры Cd-обогащенных квантовых дисков (~ 15 нм) в таких структурах больше характерного боровского радиуса (см. таблицу 1.2) в ZnSe. Кроме того, вследствие избирательности детектирования

люминесценции в стандартной оптической схеме и ограничения вывода ТМ-поляризованного излучения из эпитаксиальных полупроводниковых структур, детектируемое в эксперименте излучение имеет преимущественно ТЕ-поляризацию. Таким образом, изменение матричных элементов для ТМ-поляризованного излучения вследствие квантования движения носителей может играть принципиальную роль для AlGaN структур с квантовыми ямами, но практически важное значение в композитных структурах имеет возможность вывода излучения с ТМ-поляризацией, который практически невозможен в AlGaN из-за эффекта полного внутреннего отражения. Вывод ТМ-поляризованного излучения в композитной структуре возможен за счет резонансного переизлучения в моды поверхностных плазмон-поляритонов и рассеяния последних на неровностях границы металл-полупроводник.

1.2 Фазовый распад в InGaN

Существенное внимание в теоретических и экспериментальных исследованиях неоднородного распределения In в InGaN было уделено явлению фазового распада (ФР). В результате были построены термодинамические фазовые диаграммы, определяющие области неустойчивости и несмешиваемости слоев InGaN в зависимости от температуры роста и механических напряжений в случае гетероэпитаксиального роста на барьерных или буферных слоях [63], [64], [65]. При этом было обнаружено, что возникающие в системе InGaN/GaN сжимающие напряжения приводят к существенному смещению зоны несмешиваемости в область больших x . Поэтому чрезвычайно важным представляется изучение механизмов релаксации напряжений в соединениях A_3N , которые заметно отличаются от аналогичных процессов в большинстве других полупроводниковых соединений [66]. Кроме того, в ряде работ демонстрировалась важность учета при рассмотрении процесса ФР кинетических факторов эпитаксиального роста.

Например, в работе [63] ограничение развития процессов ФР (вплоть до полного подавления) при снижении температуры подложки (T_s) объяснялось сильной зависимостью поверхностной подвижности атомов растущего слоя от температуры роста.

Для роста InGaN слоев и наногетероструктур на их основе наиболее часто используются методы газофазной эпитаксии из металлоорганических (ГФЭ МО) или хлор-гидридных соединений. Несколько меньшее распространение получила технология молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) с использованием для получения химически активного азота как плазменно-активированного молекулярного азота (МПЭ ПА), так и высокотемпературного крекинга аммиака (NH_3 -МПЭ). Необходимо отметить, что в случае роста слоев InGaN газофазными технологиями используются значительно более высокие значения T_s ($>750^\circ\text{C}$), чем при МПЭ ($T_s < 650^\circ\text{C}$), что с учетом кинетических особенностей роста InGaN должно приводить к существенной разнице в пространственном распределении In в слоях, выращенных этими технологиями.

В большинстве работ, где исследовалось пространственное распределение In в InGaN, использовались эпитаксиальные слои, выращенные с помощью ГФЭ МО [67], [68], [69], а работ с использованием МПЭ опубликовано сравнительно немного [70]. Более того, в известных нам работах по росту слоев InGaN методом МПЭ использовались относительно низкие T_s ($<590^\circ\text{C}$), а слои, выращенные при более высоких температурах, практически не исследовались.

1.3 Оптические свойства металлических структур на основе золота и алюминия

Важной частью гибридной “плазмонной” структуры является проводящая (как правило - металлическая) структура, которая может поддерживать колебания электронной плазмы. Оптические свойства проводников определяют основные

эффекты и явления, наблюдаемые в плазмонных устройствах. Основу явлений, возникающих на границе металл-полупроводник, составляют поверхностные электромагнитные волны, которые так же, как и объемные, описываются уравнениями Максвелла. Поверхностные волны, локализованные вблизи границы металл-полупроводник и взаимосвязанные с колебаниями электронной плазмы металла, определяются, как поверхностные плазмон-поляритоны (ППП). Физика поверхностных волн в композитных структурах, допускающая рассмотрение плазмонных эффектов в рамках классической электродинамики, включает эффекты ближнепольной оптики, определяющие принципы работы устройств и методик исследования наноплазмоники ([71], [72], [73], [14], [74]).

Для плоской электромагнитной волны:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)), \quad (1.11)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_0 \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)). \quad (1.12)$$

Амплитуды \mathbf{E}_0 и \mathbf{H}_0 являются постоянными комплексными векторами. Волновой вектор \mathbf{k} может также быть комплексной величиной

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + i\mathbf{k}'' . \quad (1.13)$$

Самый простой пример плазмонной среды - система двух гомогенных областей 1 и 2, отделенных плоскостью раздела и характеризуемых комплексными диэлектрическими функциями $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ (см. рис. 7).

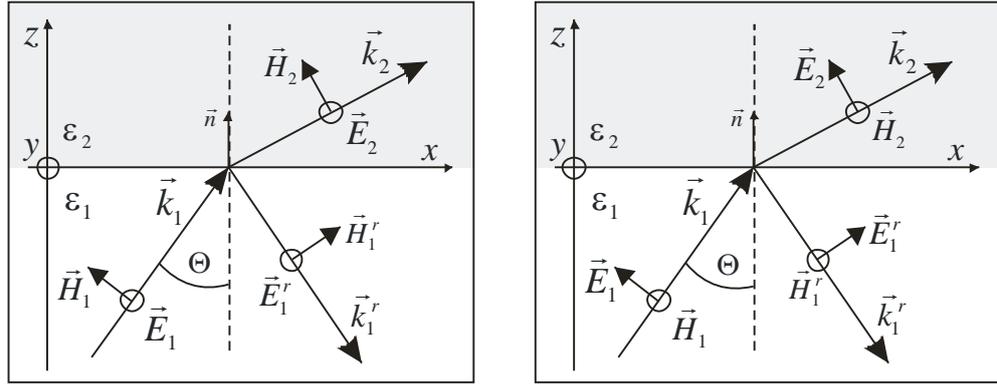


Рисунок 7 - Электромагнитные поля на плоской поверхности раздела между двумя средами. Слева – для волн TE типа, справа – для волн TM типа.

На рис. 7 показана падающая на границу металл-полупроводник однородная плоская волна с волновым вектором $\mathbf{k}_1 = k_1 \hat{\mathbf{e}}_1$ и электрическим и магнитным полями \mathbf{E}_1 и \mathbf{H}_1 , а также преломленные и отраженные волны, которые характеризуются, соответственно, волновыми векторами и полями: \mathbf{k}_2 , \mathbf{E}_2 , \mathbf{H}_2 и \mathbf{k}_1^r , \mathbf{E}_1^r , \mathbf{H}_1^r . Если волновой вектор падающей волны записан как

$$\mathbf{k}_1 = k_{1x} \hat{\mathbf{e}}_{1x} + k_{1z} \hat{\mathbf{e}}_{1z}, \quad (1.14)$$

то дисперсионное соотношение для такой волны определяется выражением

$$\varepsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2} = k_x^2 + k_{1z}^2. \quad (1.15)$$

Амплитудный коэффициент отражения Френеля для плоской волны определяется как

$$r^p = \frac{H_{1y}^r}{H_{1y}} = \frac{1 - K^p}{1 + K^p} = \frac{\varepsilon_2 k_{1z} - \varepsilon_1 k_{2z}}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z}} \quad (1.16)$$

для TM волн, где $K^p = \frac{\varepsilon_1 k_{2z}}{\varepsilon_2 k_{1z}}$ и

$$r^s = \frac{E_{1y}^r}{E_{1y}} = \frac{1 - K^s}{1 + K^s} = \frac{k_{1z} - k_{2z}}{k_{1z} + k_{2z}} \quad (1.17)$$

для ТЕ волн, где $K^S = \frac{k_{2z}}{k_{1z}}$.

Из уравнений Максвелла и граничных условий непрерывности тангенциальных компонент электромагнитного поля следуют условия существования и свойства *поверхностной* (или *связанной*) волны, локализованной около плоской поверхности раздела в отсутствие любой падающей волны.

Существование поверхностных ТМ волн требует отсутствия падающей волны, т.е. бесконечно большого коэффициента отражения Френеля, что реализуется только при $K^P = -1$ (аналогично условию нулевого отражения для угла Брюстера при $K^P = 1$). Из этого условия следует выражение для продольной компоненты волнового вектора:

$$k_x^2 = k_0^2 \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (1.18)$$

и выражения для нормальных компонент волнового вектора:

$$\left(k_{1z}^r\right)^2 = k_0^2 \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (1.19)$$

$$\left(k_{2z}\right)^2 = k_0^2 \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}. \quad (1.20)$$

Выражение (1.18) является *дисперсионным соотношением* для *поверхностных мод*, связывающее \mathbf{k}_x вектор и частоту ω через зависимость ε_1 , ε_2 , и k_0 от ω . Локализация волны около поверхности раздела требует, чтобы нормальные компоненты волнового вектора были мнимыми в обеих средах. Это возможно, если $\varepsilon_2 < -\varepsilon_1$. Распространяющаяся связанная волна может существовать на границе раздела металл-диэлектрик в области частот меньших, чем частота плазменной волны ω_p при условии, что абсолютное значение металлической диэлектрической функции превышает значение диэлектрической

проницаемости диэлектрика. Диэлектрическая функция реального металла в этой области частот может быть комплексной из-за наличия межзонных переходов. Тогда $k_x = k_x' + ik_x''$ также является комплексной величиной, и поверхностные волны затухают вдоль x -направления. Предполагая, что $|\varepsilon_2''| \ll |\varepsilon_2'|$, реальные и мнимые части k_x могут быть определены ([12]) как

$$k_x' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2'}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2'} \right)^{1/2}, \quad (1.21)$$

$$k_x'' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2'}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2'} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_2''}{2(\varepsilon_2')^2}. \quad (1.22)$$

Поверхностные ТМ волны на границе раздела металл-диэлектрик всегда связаны с колебаниями плотности поверхностного заряда и энергия плазмон-поляритонов разделена между колебаниями плотности поверхностного заряда (*поверхностные плазменные колебания*) и электромагнитным полем. В пределах рассматриваемого локального приближения динамика поверхностной плазмы полностью описывается частотными зависимостями диэлектрических функций металла и диэлектрика.

Дисперсионные соотношения (1.21) изображены на рис. 8 для типичной металл-диэлектрической поверхности раздела. Металлическая область описывается диэлектрической функцией Друдэ $\varepsilon_2(\omega)$, которая имеет только вещественную часть. У дисперсионных соотношений для более сложных диэлектрических функций реальных металлов могут быть некоторые дополнительные особенности, связанные с межзонными переходами. Диэлектрическая функция среды ε_1 является постоянной, реальной и положительной. График на рис. 8 связывает частоту ω (в единицах ω_p) и волновой вектор распространения k_x (в единицах ω_p/c). Прямая пунктирная линия

показывает световую линию $\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_1}} k_x$ в диэлектрике, описываемую дисперсионным соотношением для фотона, падающего под углом $\Theta_i = \pi/2$. Все точки выше этой линии с $\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_1}} k_x / \sin \Theta_i$ соответствуют электромагнитным модам, которые могут быть излучены в виде фотона с сохранением ω и k_x при угле падения $0 < \Theta_i < \pi/2$.

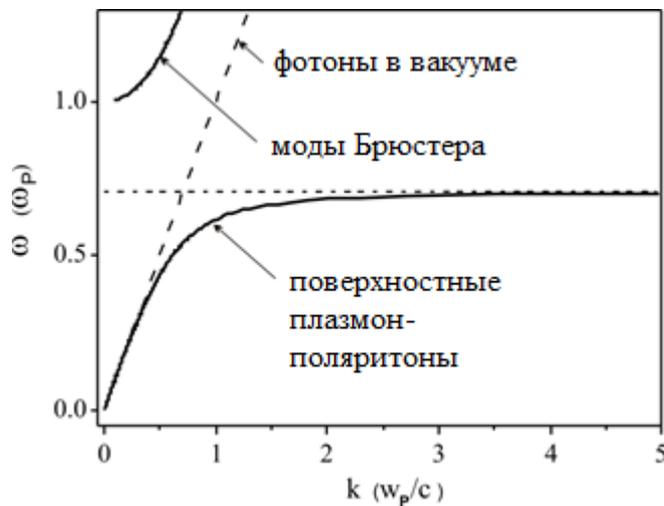


Рисунок 8 - Дисперсионные соотношения поверхностных плазмон-поляритонов и мод Брюстера на границе раздела между вакуумом и металлом Друдэ (сплошные линии). Пунктирные линии представляют световую линию в вакууме и частоту поверхностной плазмонной волны.

Дисперсионная ветвь ППП появляется ниже частоты $\omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1}}$, соответствующей условию $\varepsilon_2(\omega_{SP}) = -\varepsilon_1$. Эту предельную частоту называют *частотой поверхностного плазмона*. Дисперсионная характеристика ППП приближается к ω_{SP} в пределе бесконечно большого k_x . В противоположном пределе малых волновых векторов кривая стремится к световой линии $\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_1}} k_x$. Характерная длина распространения волны SPP может быть определена ([12]) как

$$L_{SPP} = \frac{1}{2 \operatorname{Im}(k_x)}. \quad (1.23)$$

Используя уравнение (1.21), она может быть выражена как

$$L_{SPP} \approx \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2'}{\varepsilon_1 \varepsilon_2'} \right)^{3/2} \frac{(\varepsilon_2')^2}{\varepsilon_2''}, \quad (1.24)$$

где λ - длина волны в вакууме. Длина распространения SPPs может быть намного больше, чем длина волны света, если мнимая часть диэлектрической функции металла является достаточно малой.

Дисперсионные свойства реальной металлической среды могут быть описаны комплексной диэлектрической постоянной. Основные плазмонные параметры золота и алюминия приведены в таблице 1.4 и на рис. 9.

Таблица 1.4. Свойства металлов Au и Al. Энергия плазмонной волны $\hbar\omega_p$ вычислена с использованием данных по электронным концентрациям N . Экспериментальные значения $\hbar\omega_p$ соответствуют $\varepsilon_\infty = 1$.

Металл	Теория		Эксперимент	
	N (10^{28} см^{-3})	$\hbar\omega_p$ (эВ)	$\hbar\omega_p$ (эВ)	Ссылки
Au	5.90	9.02	9.1	[75]
Al	18.1	15.8	15.2	[76]

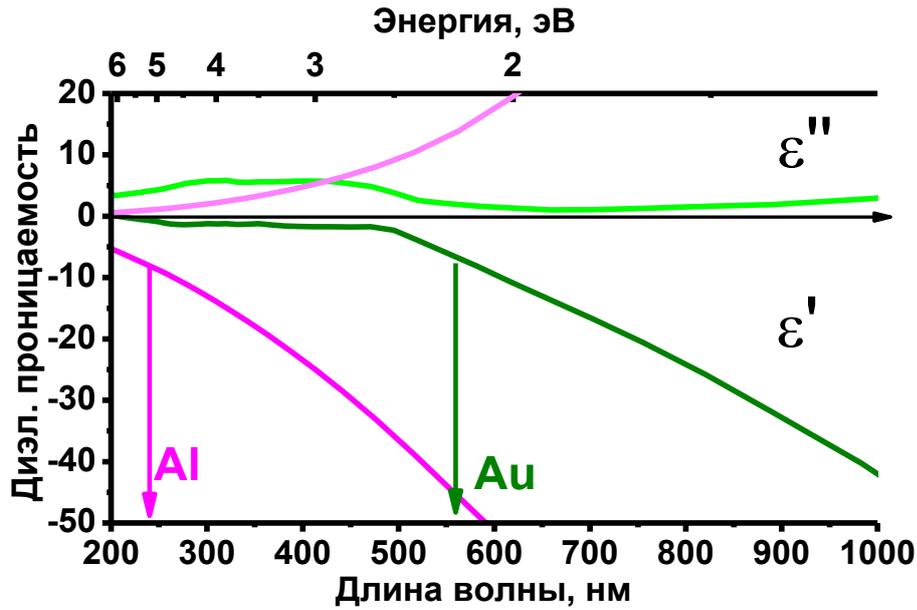


Рисунок 9 - Диэлектрические функции золота и алюминия [75], [76].

1.4 Плазмон-поляритонное усиление люминесценции в композитных структурах

1.4.1 Изменение скорости спонтанной рекомбинации вблизи металлической поверхности

Спонтанное излучение - вероятностный процесс, описываемый скоростью Γ_{ij} для перехода между возбужденным состоянием i и состоянием j с более низкой энергии. Золотое правило Ферми для вероятности спонтанного излучения дает

$$\Gamma_{ij} \propto |M_{ij}|^2 \rho(\omega_{ij}), \quad (1.25)$$

где M_{ij} - матричный элемент перехода i - j , определяемый волновыми функциями, связанными с уровнями i и j . В дипольном приближении M_{ij} может быть выражен через матричный элемент оператора импульса \mathbf{p}_{ij} или матричный элемент

оператора электрического дипольного момента μ_{ij} . Величина $\rho(\omega_{ij})$ в (1.25) - плотность фотонных состояний на частоте перехода i - j .

Как было впервые отмечено Парселлом [1], скорость спонтанного излучения может зависеть не только от свойств излучателя, но также от свойств окружающей излучатель среды при модификации величины $\rho(\omega_{ij})$. Позднее Клеппнер [77] установил, что радиационные свойства излучателя, помещенного в оптический резонатор, могут существенно отличаться от свойств излучателя в свободном пространстве. *Эффект Парселла* был продемонстрирован экспериментально во многих случаях, включая излучающие молекулы около металлической или диэлектрической поверхности (Дрэксаж, [78], [79]), ридберговские атомы в оптическом резонаторе (Гой и др., [80]), фотонные кристаллы (Яблонович, [81]) и различные полупроводниковые микрорезонаторы с КТ и КЯ (см., например, Кавокин и др., [82]). В том числе были сделаны предположения, что спонтанное излучение может быть сильно модифицировано близостью металлических структур, действующих как плазмонные оптические резонаторы (Ченс и др., [83], Герстен и др., [84], Руппин, [85], Форд и Вебер, [86], Далкейт и др., [87]).

Эффект модификации спонтанного излучения часто рассматривается теоретически в пределах классической электродинамической модели излучающего диполя. В этой модели мощность излучения диполя модифицируется в результате взаимодействия с собственным электромагнитным полем, отраженным резонаторной структурой. Далее, результаты квантовой электродинамики могут быть включены феноменологическим способом [71]. При вычислении относительного увеличения квантового выхода излучателя вблизи металлической структуры квантовомеханическое рассмотрение, как правило, дает аналогичный результат по сравнению с классической электродинамикой при условии, что расстояние от излучателя до металлической поверхности превышает 1-2 нм [86].

1.4.2 Спонтанное излучение диполя около плоской металлической поверхности

Задача об излучении диполя вблизи проводящей поверхности была впервые решена Зоммерфельдом [88] для диполя, излучающего в радиодиапазоне над поверхностью Земли. Этот подход был расширен Ченсом и др. [83], Фордом и др. [86] с целью описания оптического излучения молекул около металлов. В более поздней работе Барнса [89] обсуждается вопрос спонтанного излучения около поверхностей раздела в контексте плотности фотонных состояний.

Рисунок 10 иллюстрирует геометрию задачи. Рассматриваются две полубесконечные области пространства с диэлектрическими постоянными ϵ_1 ($z > 0$) и ϵ_2 ($z < 0$). Осциллирующий точечный диполь $\boldsymbol{\mu}e^{-i\omega t}$ с произвольной ориентацией помещен в среду с вещественной диэлектрической постоянной ϵ_1 в положении с $z = d$ и $x = y = 0$. ϵ_2 представляет диэлектрическую функцию металла, которая может быть комплексной. Далее, $\mu_{\perp} = |\hat{\mathbf{z}} \cdot \boldsymbol{\mu}|$ и $\mu_{\parallel} = |\boldsymbol{\mu} - \hat{\mathbf{z}} \cdot \boldsymbol{\mu}|$ обозначают, соответственно, компоненты дипольного момента параллельные и перпендикулярные поверхности раздела. Влияние металлической поверхности на излучательные свойства диполя сильно зависит от расстояния d между диполем и металлом. На расстояниях порядка длины волны и больше, излучение диполя модулируется вследствие интерференции с излучением, отраженным от металла.

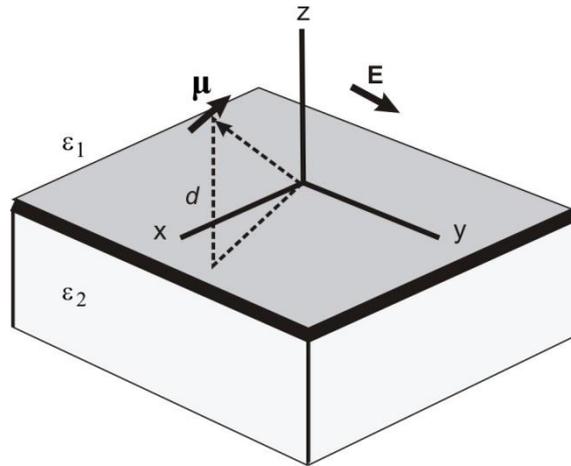


Рисунок 10 - Геометрия задачи об изменении скорости спонтанного излучения диполя, расположенного около металлической поверхности.

На расстояниях больших, чем атомные расстояния, но меньших, чем длина волны (оптическая зона ближнего поля), излучение диполя содержит компоненты с широким спектром волновых векторов, включая компоненты с проекцией на плоскость $k_{\parallel} > k_1 = \sqrt{\epsilon_1} \frac{\omega}{c}$, которые не распространяются в дальнюю оптическую зону [71]. Поэтому, если металлическая поверхность расположена в пределах зоны ближнего поля, излучение диполя может быть непосредственно связано с модами ППП на поверхности металла. При малых значениях d (как правило, меньше чем 1 нм), излучение диполя в основном модифицируется вследствие безызлучательных процессов в металле: межзонного поглощения, потерь на рассеяние электронов или электронно-дырочные возбуждения. Для описания фотонного излучения диполя и излучения в моды ППП необходимо полное электродинамическое решение уравнений Максвелла с учетом эффекта запаздывания, в то время как отклик металлической поверхности можно рассматривать локально. Нелокальность свойств металла должна приниматься во внимание для описания безызлучательных потерь лишь при очень малых значениях d порядка 1-2 нм [86], называемых также модами утечки.

В модели используются следующие основные приближения: приближение точечного диполя (размер диполя должен быть малым как по сравнению с длиной волны, так и по сравнению с расстоянием между диполем и поверхностью), приближение плоской поверхности (поверхность раздела считается идеально

плоской) и вещественность диэлектрической функции ε_1 (диполь находится в среде без поглощения и усиления). Эффекты пространственной дисперсии во внимание не принимаются.

Осциллирующий точечный диполь $\boldsymbol{\mu}e^{-i\omega t}$ с произвольной ориентацией, помещенный в бесконечную среду с вещественной диэлектрической постоянной ε_1 , излучает мощность ([90]):

$$P_{0,r} = \frac{\sqrt{\varepsilon_1} \omega^4 |\boldsymbol{\mu}|^2}{12\pi\varepsilon_0 c^3}. \quad (1.26)$$

Мощность $P_{0,r}$ может быть связана с квантово-механической скоростью излучения $\Gamma_{0,r}$ как

$$\Gamma_{0,r} = \frac{P_{0,r}}{\hbar\omega}, \quad (1.27)$$

где $\hbar\omega$ - энергия фотона.

Полная мощность, рассеянная диполем в присутствии металла, представлена Фордом и др. [86] в виде

$$P_t = \text{Re} \int_0^\infty dk_{\parallel} \frac{\omega}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} \frac{k_{\parallel}}{k_{1z}} \times (\mu_{\perp}^2 k_{\parallel}^2 [1 + r^p \exp(2ik_{1z}d)] + \frac{1}{2} \mu_{\parallel}^2 k_1^2 [1 + r^s \exp(2ik_{1z}d)] + \frac{1}{2} \mu_{\parallel}^2 k_{1z}^2 [1 - r^p \exp(2ik_{1z}d)]), \quad (1.28)$$

где $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k} - k_z \hat{\mathbf{z}}$ - компонента волнового вектора в плоскости границы раздела сред (k_{\parallel} вещественен),

$$k_1^2 = \varepsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (1.29)$$

$$k_{1z} = (k_1^2 - k_{\parallel}^2)^{1/2}, \quad \text{Im}(k_{1z}) \geq 0 \quad (1.30)$$

и r^p (r^s) - коэффициенты отражения Френеля от поверхности раздела для p -(s -) поляризованных волн. Уравнение (1.28) может быть разделено на два члена, относящиеся к перпендикулярной и параллельной ориентации диполя:

$$P_t = P_{t,\perp} + P_{t,\parallel}, \quad (1.31)$$

где $P_{t,\perp}$ и $P_{t,\parallel}$ определены как $P_t(\mu = \mu_\perp)$ и $P_t(\mu = \mu_\parallel)$, соответственно. Для усредненной по всем возможным направлениям ориентации диполя с изотропными свойствами справедливо соотношение

$$P_{t,iso} = \frac{2}{3}P_{t,\parallel} + \frac{1}{3}P_{t,\perp}. \quad (1.32)$$

Однако для большинства исследуемых композитных структур в связи с преимущественной ТЕ-поляризацией (напряженность поля перпендикулярна оси c структуры) детектируемого в эксперименте излучения справедливо соотношение

$$P_{t,det} = \frac{a}{3}P_{t,\parallel} + \frac{b}{3}P_{t,\perp} \quad (1.33)$$

где коэффициент a меньше 2 вследствие отражения света на границе полупроводник-воздух (или др. гетерограницах), а коэффициент b – значительно меньше 1 вследствие полного внутреннего отражения и зависит от эффективности вывода ППП при рассеянии на неровностях границы металл-полупроводник. Соотношение коэффициентов a и b зависит от соотношений матричных элементов переходов гетероструктуры, соответствующих данным ориентациям диполя.

Рисунок 11 показывает нормализованное подинтегральное выражение в (1.28) для нескольких расстояний между диполем и поверхностью как функцию k_\parallel . Три интервала k_\parallel , отмеченные на рис. 11 как “ фотонные моды ”, ”ППП” (поверхностные плазмон-поляритоны), и “ моды утечки” соответствуют различным каналам излучения мощности диполя. Соответственно, полную мощность можно рассматривать как сумму трех различных вкладов:

$$P_t = P_{ph} + P_{SPP} + P_L. \quad (1.34)$$

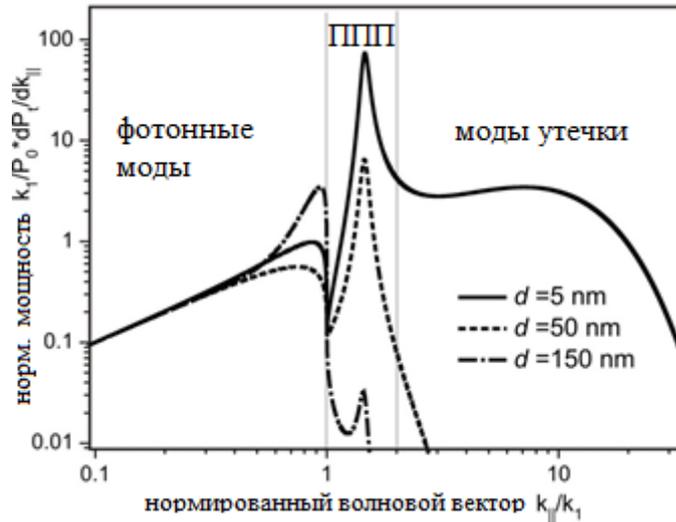


Рисунок 11 - нормированная мощность излучения диполя, вычисленная для изотропного распределения дипольных ориентаций как функция нормированного волнового вектора для различных расстояний d между диполем и поверхностью. Значения диэлектрических постоянных, используемых в вычислении ($\epsilon_1 = 7$, $\epsilon_2 = 13.2 + 1.1i$), соответствуют структуре InGaN-Au, излучающей фотоны с энергией $\hbar\omega = 1.9$ эВ близкой к энергии резонанса ППП на поверхности раздела InGaN-Au.

В первом диапазоне с $0 \leq k_{||} \leq k_1$ k_{1z} вещественно, и подынтегральное выражение представляет собой спектр мощности объемных электромагнитных волн, то есть фотонов. Для $k_{||} > k_1$ k_{1z} - комплексное число, что соответствует поверхностным волнам. Природа излучения отличается для разных $k_{||} > k_1$. В области вокруг резонанса ППП несколько выше k_1 процесс рассеяния мощности диполя можно рассматривать как радиационный, так как соответствующая часть мощности (P_{SPP}) рассеивается в поверхностную волну, которая при определенных условиях может быть выведена в виде свободного излучения. В остальной части k пространства с большим $k_{||}$ доминируют “моды утечки” и процесс затухания колебаний диполя является существенно безызлучательным.

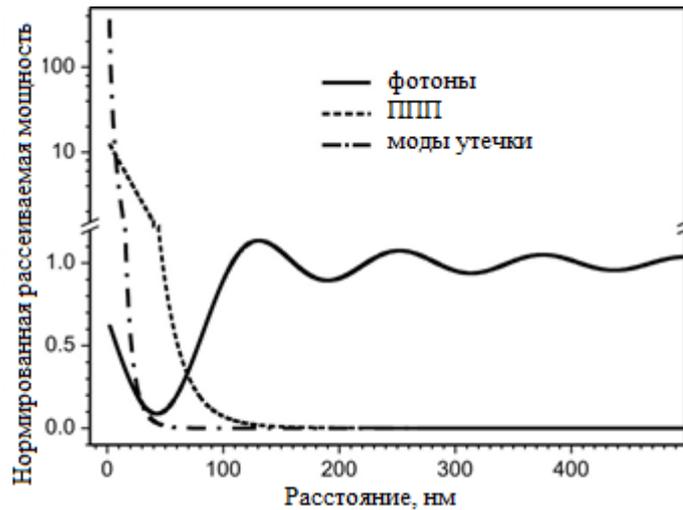


Рисунок 12 - Мощность, рассеиваемая в различные каналы диполем с изотропной ориентацией, нормированная на мощность изолированного диполя P_0 , вычисленная в зависимости от расстояния d . Параметры расчета те же, что и для рис. 11.

Рисунки 11 и 12 показывают мощность, рассеиваемую диполем с изотропной ориентацией в три возможных канала: фотоны в дальней зоне, ППП и моды утечки. На расстояниях больших, чем ~ 100 нм радиационное затухание диполя в моду фотона дальнего поля доминирует, и единственным влиянием металлической поверхности на излучение диполя являются относительно слабые колебания нормированной мощности (и, соответственно, скорости излучения) в зависимости от d . На расстояниях менее ~ 5 нм доминирующий канал рассеяния представлен модами утечки. Узкий интервал d между 10 и 60 нм соответствует излучению преимущественно в ППП моду. Нормированная мощность и скорость излучения в этом интервале оказывается на порядок больше исходной мощности изолированного диполя.

В реальной полупроводниковой структуре полная скорость излучения диполя, помещенного достаточно далеко от металлической поверхности, является суммой радиационной скорости рекомбинации $\Gamma_{0,r}$, соответствующей выражению (1.27), и безызлучательной скорости рекомбинации $\Gamma_{0,nr}$. Излучательная квантовая эффективность (внутренний квантовый выход) излучателя определяется соотношением

$$\eta_0 = \frac{\Gamma_{0,r}}{\Gamma_{0,r} + \Gamma_{0,nr}} \quad (1.35)$$

Из соотношений (1.27), (1.28) и (1.35) квантовая эффективность композитной структуры

$$\eta_{ph} = \frac{P_{ph}\eta_0}{P_t\eta_0 + P_0(1-\eta_0)} \quad (1.36)$$

Рассматриваемая модель точечного диполя, излучающего вблизи металлической поверхности, применима также для случая, когда поверхность не является идеально плоской, а имеет неровности или шероховатости с амплитудой много меньшей длины волны излучения. Наличие шероховатости позволяет связь моды ППП с излучением вследствие рассеяния поверхностных волн неровностями. Если поверхность раздела сильно корругирована (размеры неровностей сравнимы с длиной волны излучения) моды ППП могут стать локализованными. Свойства локализованных ППП (см. следующий раздел) значительно отличаются от распространяющихся ППП и рассматриваемый подход становится не применим. Предполагая, что эффективность рассеяния ППП в объемное излучение может быть описано одним коэффициентом C_{out} , определяющим долю мощности ППП, связанную с излучением дальнего поля, для излучательной квантовой эффективности получаем

$$\eta_{ph} = \frac{(P_{ph} + C_{out}P_{SPP})\eta_0}{P_t\eta_0 + P_0(1-\eta_0)} \quad (1.37)$$

Штрих-пунктирная кривая на рис. 13 представляет нормированный квантовый выход, вычисленный в соответствии с (1.37) для $C_{out} = 0.2$. Квантовая эффективность излучателя, помещенного на расстояние в ~ 5 нм от поверхности раздела, оказывается приблизительно в два раза больше, чем эффективность излучателя, отдаленного от металла. При этом порядка 80% мощности, рассеянной

в моду ППП, преобразуется в тепло и только 20% в излучение. Тем не менее, общее увеличение скорости рекомбинации покрывает эти потери и приводит к увеличению квантовой эффективности излучателя. Таким образом, композитные структуры на основе шероховатых металлических пленок могут использоваться для увеличения внутренней квантовой эффективности при условии, что исходная квантовая эффективность достаточно мала (менее 1 %).

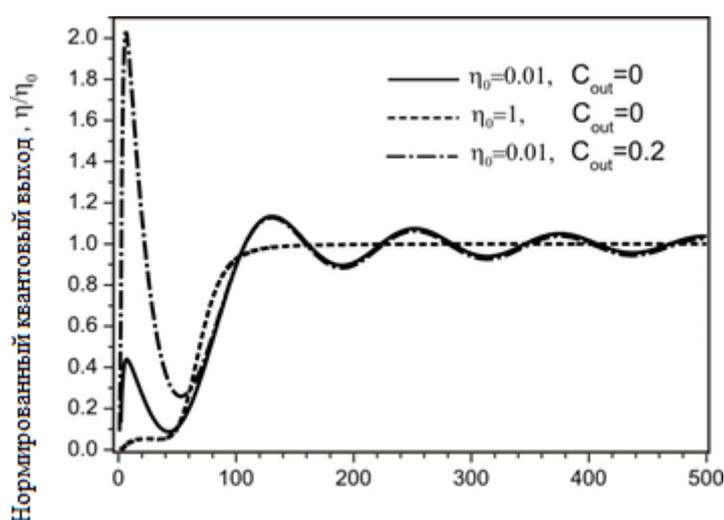


Рисунок 13 - Квантовый выход изотропно ориентированного диполя в зависимости от расстояния d , нормированный на квантовый выход изолированного диполя η_0 . Кривые вычислены для двух различных значений η_0 (1 и 0.01) и различных значений эффективности вывода излучения ППП C_{out} (0 и 0.2). Параметры расчета те же, что и для рис. 11.

1.4.3 Спонтанное излучение диполя около металлического шара

Задача об излучении диполя, помещенного рядом с шаром из проводящего материала, была впервые решена для радиоволн в случаях нормальной (Ван дер Поль и Бреммер, [91]) и тангенциальной (Фок, [92]) ориентаций диполя относительно поверхности шара. Позже точное электродинамическое описание осциллирующего диполя, излучающего в оптическом диапазоне длин волн около металлического шара, было развито Руппиным [85] и Кимом [93]. В рамках этого

формализма скорости излучения диполя вычислены в виде сходящихся бесконечных рядов с использованием сферических функций.

Предпосылки модели: диполь помещен в бесконечную однородную среду с вещественной диэлектрической постоянной ε_m на расстоянии d от металлического шара с радиусом a . Для радиальной ориентации диполя полная скорость затухания ($\Gamma_{t,\perp}$) и излучательная скорость ($\Gamma_{r,\perp}$) могут быть выражены как

$$\frac{\Gamma_{t,\perp}}{\Gamma_{0,r}} = 1 + \frac{3}{2} \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{\infty} n(n+1)(2n+1) \Delta_n \left[\frac{h_n^{(1)}(k_m r)}{k_m r} \right]^2 \quad (1.38)$$

и

$$\frac{\Gamma_{r,\perp}}{\Gamma_{0,r}} = \frac{3}{2} \sum_{n=1}^{\infty} n(n+1)(2n+1) \Delta_n \left| \frac{j_n(k_m r) + \Delta_n h_n^{(1)}(k_m r)}{k_m r} \right|^2, \quad (1.39)$$

где $\Gamma_{0,r}$ - излучательная скорость затухания диполя в отсутствие металлического шара, $r = a + d$, $k_m = \sqrt{\varepsilon_m} \omega / c$, n - угловой номер моды, $h_n^{(1)}$ и j_n сферические функции Хенкеля и Бесселя. Δ_n - один из четырех коэффициентов рассеяния Ми (обозначается как b_n в работе [94]). Для скоростей затухания при тангенциальной ориентации диполя ($\Gamma_{t,\parallel}$ и $\Gamma_{r,\parallel}$)

$$\frac{\Gamma_{t,\parallel}}{\Gamma_{0,r}} = 1 + \frac{3}{2} \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) \left(\Delta_n \left[\frac{\xi_n'(k_m r)}{k_m r} \right]^2 + \Gamma_n \left[h_n^{(1)}(k_m r) \right]^2 \right) \quad (1.40)$$

и

$$\frac{\Gamma_{r,\parallel}}{\Gamma_{0,r}} = \frac{3}{4} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left(\left| j_n(k_m r) + \Gamma_n h_n^{(1)}(k_m r) \right|^2 + \left| \frac{\psi_n'(k_m r) + \Delta_n \xi_n'(k_m r)}{k_m r} \right|^2 \right), \quad (1.41)$$

где Γ_n - другой коэффициент рассеяния Ми (обозначается как a_n в работе [94]), тогда как ψ_n и ξ_n - функции Рикатти-Бесселя.

Скорости затухания в соотношениях (1.38) соответствуют излучателю с эффективностью 100% в отсутствие металлической сферы. При наличии безызлучательных потерь внутренний квантовый выход диполя (для двух различных ориентаций) может быть выражен как

$$\eta_{\perp(\parallel)} = \frac{\eta_0 (\Gamma_{r,\perp(\parallel)} / \Gamma_{0,r})}{\eta_0 (\Gamma_{t,\perp(\parallel)} / \Gamma_{0,r} - 1) + 1}, \quad (1.42)$$

где

$$\eta_0 = \frac{\Gamma_{0,r}}{\Gamma_{0,r} + \Gamma_{0,nr}} \quad (1.43)$$

представляет квантовый выход излучателя в отсутствие металлической частицы. Нормированный квантовый выход $\eta_{\perp(\parallel)} / \eta_0$ можно рассматривать, как коэффициент усиления мощности (интенсивности) излучения диполя в результате взаимодействия с металлической частицей.

Рисунок 14 показывает двумерные контурные изображения коэффициента усиления $\eta_{\perp(\parallel)} / \eta_0$, вычисленные для радиальной и тангенциальной ориентаций диполя, помещенного около золотой частицы. Расстояние от частицы до излучателя $d = 3$ нм соответствует максимальному усилению. На рис. 14 видно несколько максимумов усиления, соответствующих мультипольным резонансам плазменной волны в золотом шаре. Их положения сильно зависят от размера частицы, стремясь к меньшим энергиям, когда размер увеличивается. Одновременно резонансы становятся более широкими и более слабыми, отражая увеличение мнимой части золотой диэлектрической функции золота в “красной” и ИК областях спектра. Самый сильный максимум связан с самым низким дипольным резонансом. При оптимальных условиях (радиальная ориентация,

диаметр шара 30-40 нм, $\hbar\omega = 1.7 \div 1.8$ эВ), коэффициент усиления достигает ~ 150 , что значительно больше, чем усиление излучения диполя рядом с шероховатой металлической поверхностью. Фактически, эффект усиления частицей золота может приводить к увеличению эффективности излучателя от малой величины 0,1% ($\eta_0 = 0.001$) до приемлемого значения $\sim 15\%$. Тем не менее, необходимо отметить, что усиление, вызванное металлической частицей, проявляется в относительно небольшой области около частицы.

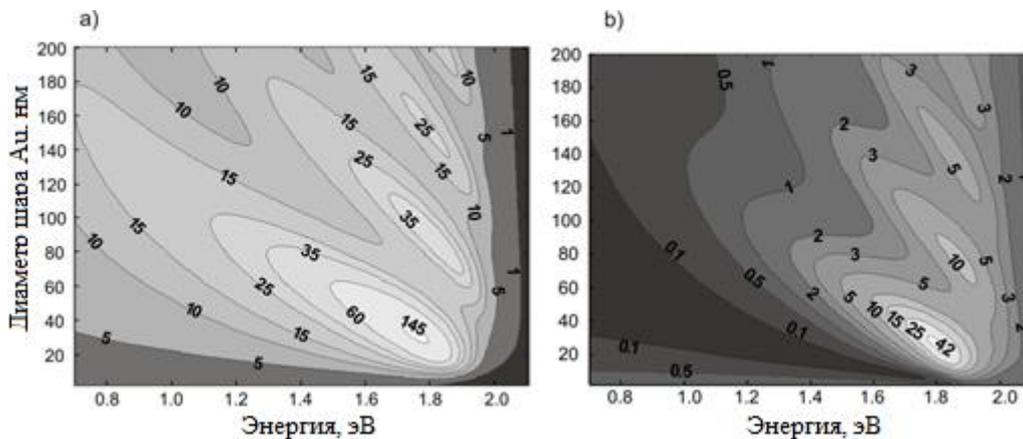


Рисунок 14 - Двумерные контурные изображения нормированного квантового выхода $\eta_{\perp(\parallel)} / \eta_0$ для радиально (a) и тангенциально (b) ориентированного диполя, помещенного около золотого шара, в зависимости от энергии кванта излучения и диаметра шара. Расчет выполнен для $\eta_0 = 0.001$, расстояния от шара до излучателя $d = 3$ нм, и $\epsilon_m = 7$. Диэлектрическая функция золота интерполирована с использованием данных из [75].

Относительно маленькие золотые сферы (диаметр меньше чем ~ 50 нм для $\epsilon_m < 7$) поддерживают только одну дипольную локализованную ППП моду. Мультипольные моды высшего порядка (квадруполь, октуполь и так далее) могут способствовать эффекту усиления в больших частицах. Кроме того, из рис. 14 видно, что для достаточно больших сфер моды высшего порядка доминируют над дипольной модой. Это объясняется тем, что дипольный резонанс в больших сферах смещен в спектральную область, где золото имеет сильные оптических потери, в то время как моды высшего порядка смещены меньше и остаются в области относительно высокой оптической прозрачности золота.

Другой важный параметр - диэлектрическая постоянная ϵ_m среды, окружающей излучатель и металлическую частицу. Увеличение ϵ_m уменьшает длину волны в среде, что приводит к смещению энергии всех плазмонных резонансов. Например, максимальное усиление дипольного излучения из-за взаимодействия с дипольным резонансом в маленькой золотой частице, помещенной в вакуум, соответствует ~ 2.1 эВ (длина волны ~ 600 нм), в то время как значения, вычисленные для $\epsilon_m = 7$ и $\epsilon_m = 14$ - соответственно, 1.75 эВ (длина волны в вакууме ~ 710 нм) и 1.4 эВ (~ 890 нм). Значение $\epsilon_m = 7$ соответствует типичной диэлектрической постоянной InGaN и ZnCdSe в видимом диапазоне длин волн.

Как и для структур на основе плоских металлических пленок, коэффициент усиления сильно зависит от дипольной ориентации относительно поверхности металлической частицы, которая соответствует конструктивной (радиальная ориентация) и деструктивной (тангенциальная ориентация) интерференциям полей излучателя и частицы. Рисунок 14 показывает, однако, что, будучи более сильным для радиальной ориентации, усиление около резонанса плазмонной волны может быть существенным также и для тангенциальной ориентации.

Коэффициент усиления уменьшается с увеличением начального квантового выхода η_0 . Рисунок 15, иллюстрирующий эту важную тенденцию, показывает зависимость коэффициента усиления (для радиальной ориентации) от расстояния от частицы до излучателя для трех значений η_0 , отличающихся друг от друга на порядок величины. Вычисление выполнено для диаметров сферы и энергий фотона, соответствующих максимуму коэффициента усиления. Эффективность излучателя с $\eta_0 = 0.01$ может быть увеличена с коэффициентом ~ 40 , в то время как коэффициент усиления излучателя с $\eta_0 = 0.1$ ограничен ~ 6 . Однако для любых параметров усиление фактически обращается в нуль (коэффициент стремится к единице) на расстояниях порядка 50-60 нм.

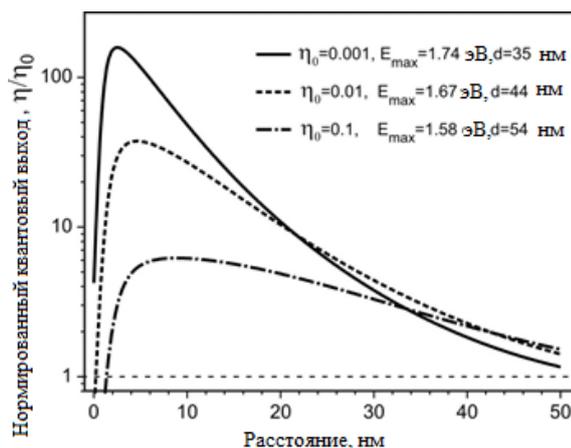


Рисунок 15 - Нормированный квантовый выход η_{\perp} / η_0 для радиально ориентированного диполя, помещенного около золотого шара, в зависимости от расстояния до излучателя. Кривые вычислены для трех различных значений η_0 . Диэлектрическая функция золота интерполирована с использованием данных из [75] и $\epsilon_m = 7$.

Описываемая точная электромагнитная теория - полезный инструмент для количественного анализа плазмонного усиления с помощью относительно простых вычислений. К сожалению, единственная геометрия частицы, для которой доступно аналитическое электродинамическое решение с учетом запаздывания – металлический шар. В настоящее время даже для самых простых сфероидальных геометрий, которыми можно было бы приблизить произвольные формы металлических частиц, решение значительно усложнено и не выполнено полностью для всех геометрий взаимного расположения частицы и излучающего диполя. Для очень маленьких сфероидов (менее 50 нм) расчет может быть выполнен с использованием теоретического подхода, основанного на квазистатическом приближении [84]. В этой модели все мультипольные моды рассматриваются как безызлучательные, тогда как для достаточно больших (более 50 нм) наночастиц именно мультипольные моды дают основной вклад в усиление.

Глава 2. Экситон-плазмонное взаимодействие в композитных структурах Zn(Cd)Se/Au и AlGaN/Al

2.1 Эпитаксиальные гетероструктуры на основе Zn(Cd)Se и AlGaN

2.1.1 Конструкция, морфология и фотолюминесценция гетероструктур с квантовыми точками CdSe

Гетероэпитаксиальные структуры с CdSe квантовыми точками (КТ) были выращены методом МПЭ на ZnSe буферном слое. Сверху слой КТ прикрывался тонким слоем ZnSe (см. рис. 16 и 17). Значение номинальной толщины CdSe вставки, которое закладывалось при росте структуры, исходя из параметров и скоростей роста, оценивалось, как 2-3 монослоя (МС) [16].

Наноструктуры CdSe/ZnSe с номинальной толщиной CdSe вставки в пределах от 0.7 МС до 3 МС, выращиваемые методом МПЭ, обычно представляют собой сложную неоднородную суперпозицию 2D-протяженных CdSe-обогащенных островков - квантовых дисков – с плотностью $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ и латеральными размерами ($> 15 \text{ нм}$), существенно превышающими как вертикальный размер, так и величину Боровского радиуса экситона в CdSe ($\sim 5 \text{ нм}$), и мелкомасштабных флуктуаций состава по Cd ($< 10 \text{ нм}$) с плотностью $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$, «плавающих» внутри расширенной ZnCdSe квантовой ямы (см. рис. 16-18) [95].

Особенностью Zn(Cd)Se гетероструктур, используемых в эксперименте, является малая толщина прикрывающего слоя ZnSe - всего 100-150 ангстрем. Это связано с тем, что типичное значение глубины проникновения поля плазмон-поляритона в полупроводник составляет 10-50 нм, а оптимальным для проявления эффектов экситон-плазмонного взаимодействия являются еще меньшие расстояния: 5-20 нм (см. раздел 1.4.2). Для исследуемых Zn(Cd)Se гетероструктур

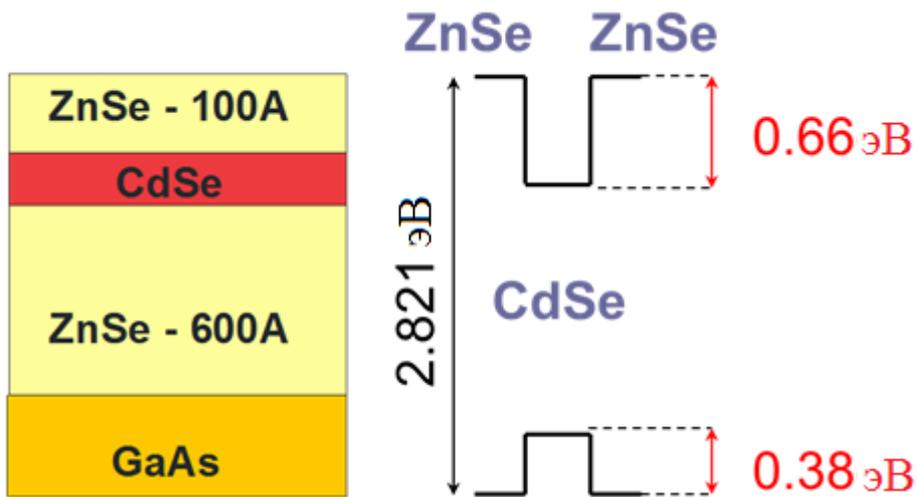


Рисунок 16 - Структура образцов с CdSe квантовыми точками. Справа приведено схематическое изображение зонной структуры квантовых точек.

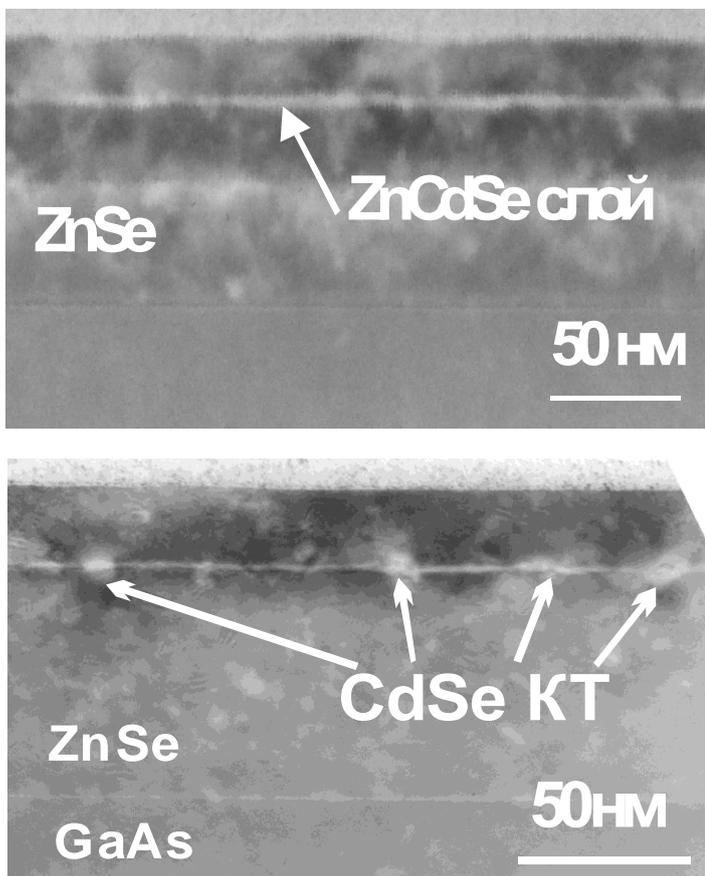


Рисунок 17 - Типичные изображения просвечивающей электронной микроскопии гетероструктур Zn(Cd)Se в поперечном сечении.

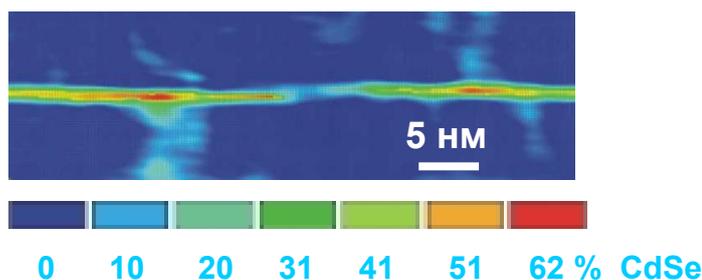


Рисунок 18 - Высокорастворяющие ПЭМ-изображения с цветным кодированием в геометрии поперечного сечения структур с одиночными слоями номинальной толщины 2 МС [22].

с тонким прикрывающим слоем излучающая электрон-дырочная пара (или экситон) гарантированно оказывается в ближнем оптическом поле плазмон-поляритонной моды, распространяющейся вдоль границы с напыленным сверху металлом. При этом было проверено, что излучательные свойства самой гетероструктуры практически не деградируют вследствие близости активной области к свободной поверхности прикрывающего слоя (или к границе раздела металл-полупроводник в готовой композитной структуре с металлом).

Морфология поверхности выращенных Zn(Cd)Se гетероструктур в целом может быть охарактеризована, как двумерная. Поверхность является относительно гладкой с амплитудой шероховатости не более 5 нм. Люминесценция исследуемых квантовых точек наблюдается в диапазоне длин волн 530 – 565 нм (рис. 19).

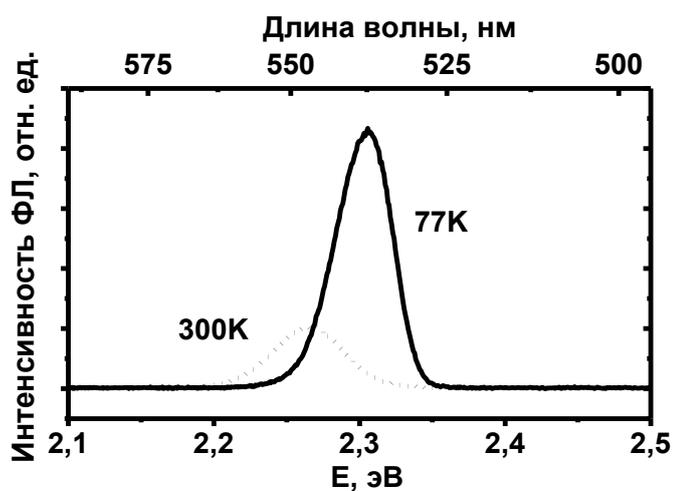


Рисунок 19 - Спектры ФЛ Zn(Cd)Se квантовых точек при 77 и 300 К – сплошная и пунктирная линии, соответственно.

2.1.2 Конструкция, морфология и фотолюминесценция гетероструктур AlGaN

Гетероструктуры AlGaN выращивались на подложках с-Al₂O₃ поверх буферных слоев AlGaN(000 $\bar{1}$) с помощью МПЭ с плазменной активацией азота (МПЭ ПА). Активная область данных структур – квантовая яма – формировалась методом субмонослойной дискретной эпитаксии [96], [A2]. Содержание Al в барьерных слоях AlGaN и эффективное содержание Al в самой квантовой яме оценивались (из соотношения потоков элементов и параметров роста) как 60, 50% (структура С) и 65, 55 % (структура А) соответственно.

Содержание Al в слоях AlGaN (x) определялось, исходя из отношения калиброванных потоков алюминия (F_{Al}) и активированного азота (F_N), поскольку в использовавшихся металл(Ga)-обогащенных условиях роста выполняется отношение $x = \frac{F_{Al}}{F_N}$ [96]. Для калибровки этих потоков использовались измерения *in situ* скоростей роста слоев в различных стехиометрических условиях с помощью лазерной рефлектометрии (ЛР).

На рис. 20 приведено схематическое изображение структуры С с AlGaN квантовой ямой, используемой в качестве основы композитной структуры. Как и в случае Zn(Cd)Se гетероструктур, в качестве основы для композитной структуры были изготовлены гетероструктуры с квантовой ямой, расположенной достаточно близко к поверхности – толщина прикрывающего слоя AlGaN (в обеих структурах: А и С) не превышала 100 Å. Согласно данным атомно-силовой микроскопии структур, содержащих слой Al_{0.6}Ga_{0.4}N, выращенные в аналогичных условиях, шероховатость двумерной поверхности верхнего слоя составляет порядка 6 нм (см. рис. 21).

Особенностью оптических свойств Al_xGa_{1-x}N структур большого состава (более 25% Al) является характерная ТМ-поляризация излучения, при которой

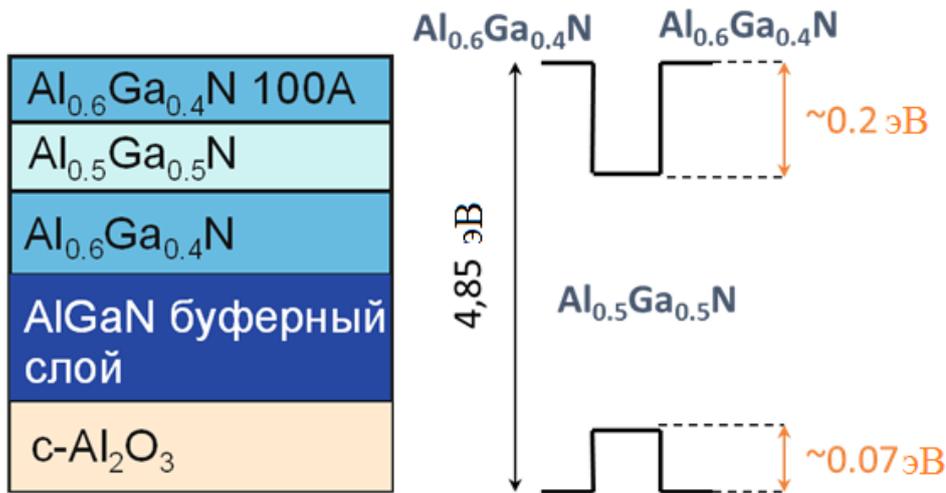


Рисунок 20 - Структура образца С с AlGaN квантовой ямой. Справа приведено схематическое изображение зонной структуры квантовой ямы [97].

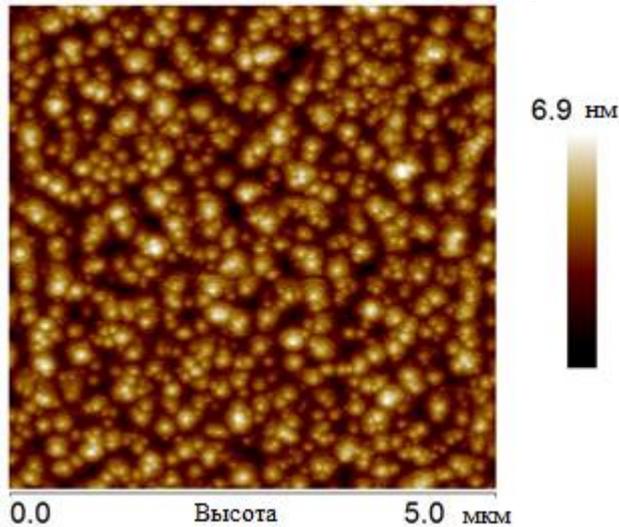


Рисунок 21 - Типичное АСМ изображение поверхности слоя $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ структуры, выращенной на $c-Al_2O_3$ методом МПЭ ПА.

преимущественно излучаются экситонные состояния (или электрон-дырочные пары) с дипольным моментом, направленным вдоль оси-с структуры. Электрическое поле световой волны в этом случае ориентировано параллельно оси-с [41]. В зависимости от содержания алюминия люминесценция в исследуемых квантовых ямах наблюдается в диапазоне длин волн от 280 до 320 нм (см. рис. 22).

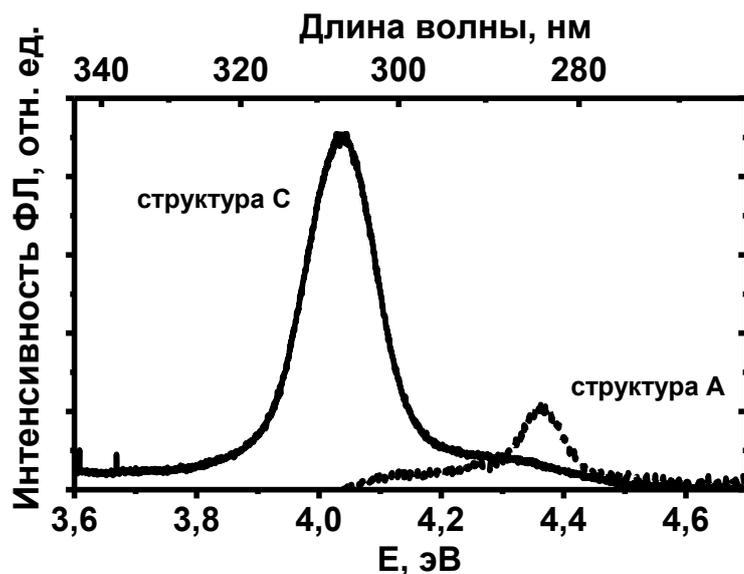


Рисунок 22 - Спектры ФЛ AlGaN квантовых ям при 77 К. Сплошная линия – $Al_{0.5}Ga_{0.5}N/Al_{0.6}Ga_{0.4}N$, пунктирная линия – $Al_{0.55}Ga_{0.45}N/Al_{0.65}Ga_{0.35}N$.

2.2. Конструкция и оптические свойства нанокompозитов металл-полупроводник Zn(Cd)Se/Au и AlGaN/Al

2.2.1 Параметры композитных структур Zn(Cd)Se/Au и AlGaN/Al, определяющие возможность возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов

Первостепенным для наблюдения эффектов экситон-плазмонного взаимодействия в композитных металл-полупроводниковых структурах является условие близости светоизлучающей активной области структуры и металла. Излучатель должен находиться в ближнем оптическом поле плазмон-поляритона на интерфейсе металл-полупроводник, т.к. именно в этом случае возможно «нарушение» закона сохранения волнового вектора (см. раздел 1.3), который в общем случае делает физически невозможной взаимосвязь между распространяющейся электромагнитной волной (например, излучаемой экситоном

в полупроводнике) и поверхностными электромагнитными волнами на границе металл-полупроводник. Как уже было отмечено в предыдущих разделах, все исследуемые полупроводниковые структуры Zn(Cd)Se и AlGaN имели достаточно тонкий прикрывающий слой (порядка 100 Å). Композитные структуры на основе Zn(Cd)Se гетероструктур получались методом термического напыления золота в вакууме при нагреве самой структуры до температуры не более 150°C, что позволяло исключить термохимические процессы в полупроводниковой части композитной структуры и легирования напыляемым металлом за счет термодиффузии. Композиты AlGaN/Al получались непосредственно в ростовой камере МПЭ-установки, имеющей источник атомарного алюминия, при нагреве структуры до 400-600°C.

Не менее важным условием наблюдения эффектов экситон-плазмонного взаимодействия является резонансность характеристик композитных структур. В общем случае, с точки зрения возможности возбуждения плазмон-поляритонов любая композитная структура металл-полупроводник характеризуется резонансной частотой (энергией кванта или длиной волны электромагнитного излучения), соответствующей максимальной плотности фотонных состояний плазмон-поляритонной моды (см. раздел 1.4.1). Поэтому резонанс может быть приближенно оценен исходя из дисперсии волнового вектора плазмон-поляритона: плотность фотонных состояний пропорциональна производной от квадрата волнового вектора. Именно в области плазмонного резонанса можно ожидать максимальное увеличение скорости спонтанной рекомбинации в металл-полупроводниковой композитной структуре. Дисперсия волнового вектора и, соответственно, частота плазмонного резонанса композитной структуры определяются соотношением диэлектрических проницаемостей металла и полупроводника (см. раздел 1.3).

2.2.2 Резонансные характеристики структур Zn(Cd)Se/Au

На рис. 23 приведены рассчитанные кривая дисперсии плазмон-поляритона на границе ZnSe/Au и спектр фактора Парселла $F_p(\omega)$ той же структуры:

$$F_p(\omega) = \frac{\Gamma_{rad}^* + \Gamma_{nr}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr}}. \quad (2.1)$$

Функция $F_p(\omega)$ определялась, исходя из расчета усиления излучения точечного диполя вблизи плоской металлической поверхности (см. раздел 1.4.2). Расчет спектров (рис. 23-24) был выполнен для точечного диполя, излучающего на расстоянии 10 нм от полубесконечной (такой можно считать пленку толще 50 нм) пленки золота, ориентированного в плоскости параллельной границе металл-полупроводник. Выбор этой ориентации в расчетной модели обусловлен тем, что излучение именно такого диполя дает основной вклад в сигнал ФЛ, детектируемый в эксперименте. Вывод излучения диполей других ориентаций затруднен вследствие большой разницы показателей преломления сред полупроводник-воздух. Точное электродинамическое решение (с учетом эффекта запаздывания) задачи об излучении точечного диполя вблизи металла было получено в рамках модели описанной в Главе 1, раздел 1.4.2.

Как видно, положение пиков ФЛ структуры не соответствует точно частоте резонанса поверхностного плазмона. С точки зрения соответствия линии излучения плазмонному резонансу, возможно, более удачным для Zn(Cd)Se является такой металл как серебро, так как в диапазоне длин волн наблюдаемой ФЛ от квантовых точек Zn(Cd)Se серебро имеет сравнимое с золотом максимальное значение $F_p(\omega)$, а в «синем» диапазоне длин волн значительно превосходит золото (см. рис. 25). Однако практический интерес к системе Zn(Cd)Se/Au заключается в возможности усиления ФЛ именно в «желтом» диапазоне длин волн, где квантовая эффективность гетероструктур на основе ZnSe меньше вследствие увеличения

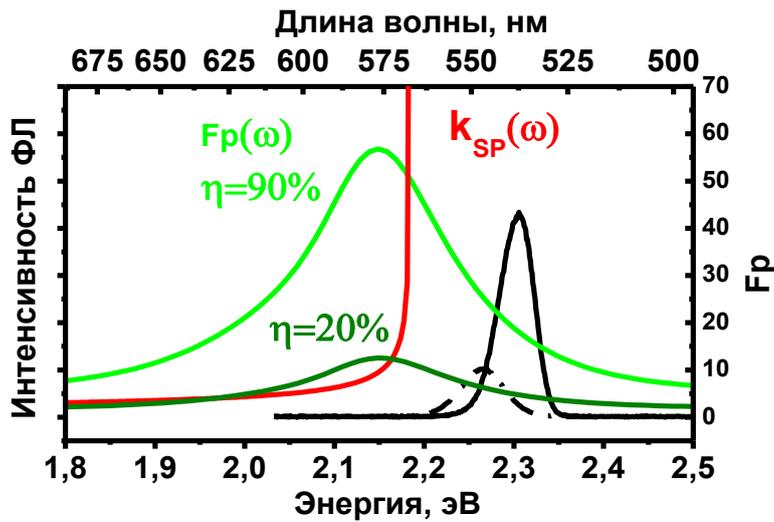


Рисунок 23 - Спектры ФЛ Zn(Cd)Se квантовых точек при 77 и 300 К – сплошная и пунктирная линии черного цвета. Красным цветом отмечена кривая дисперсии волнового вектора плазмон-поляритона на границе ZnSe/Au. Зеленым цветом показаны спектры $F_p(\omega)$ для двух значений внутренней квантовой эффективности излучения Zn(Cd)Se структуры – 20 и 90%.

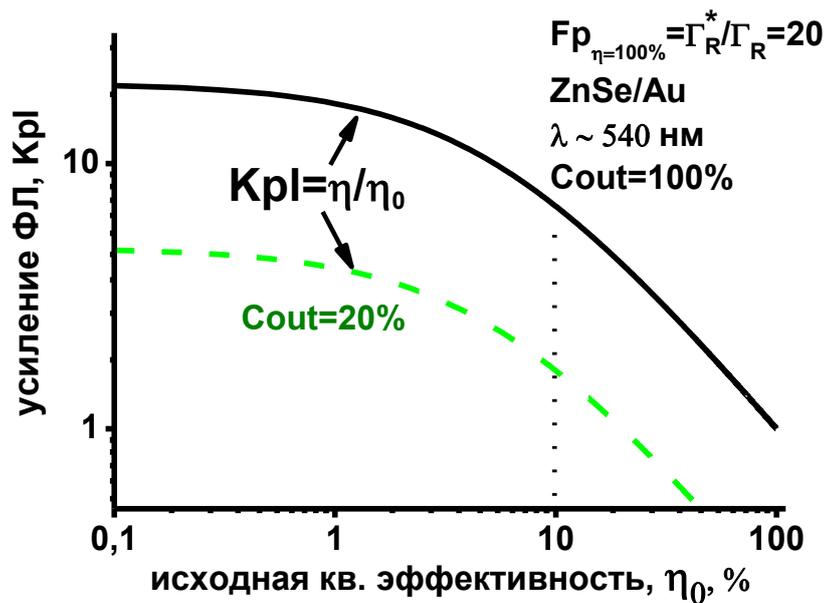


Рисунок 24 - Расчет усиления ФЛ в композитной структуре Zn(Cd)Se/Au на длине волны 540 нм для двух значений доли вывода мощности поверхностных плазмон-поляритонов (20 и 100 %) - пунктирная и сплошная кривые соответственно.

количества кристаллических дефектов. И именно в этом диапазоне длин волн композитная система Zn(Cd)Se/Au имеет плазмонный резонанс, который для пленки золота на ZnSe соответствует максимуму кривой $F_p(\omega)$ (см. рис. 25). На длине волны 540 нм теоретически возможное увеличение внутренней квантовой эффективности для композитных структур Zn(Cd)Se/Au может быть порядка 10 раз

и более (см. рис. 25). Кроме того, красный сдвиг ФЛ Zn(Cd)Se квантовых точек при увеличении температуры от 77 до 300 К в сторону резонанса позволяет изменять условие соответствия плазмонному резонансу в ходе эксперимента.

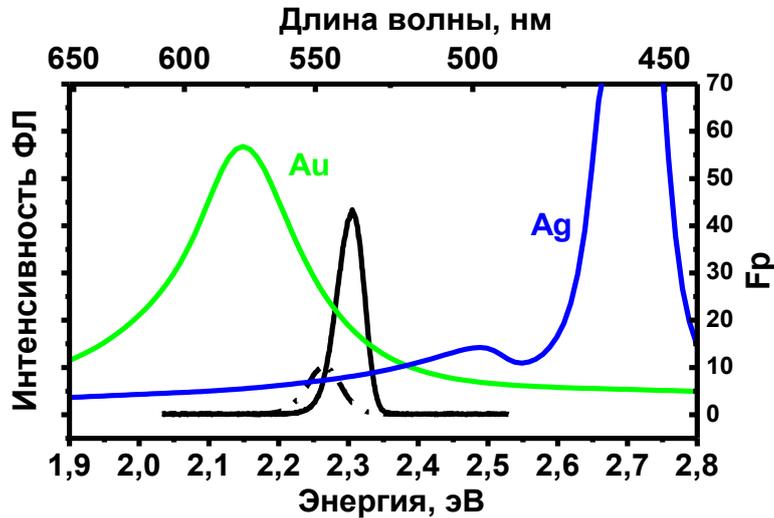


Рисунок 25 - Спектры ФЛ Zn(Cd)Se квантовых точек при 77 и 300 К – сплошная и пунктирная линии черного цвета. Зеленым и синим цветом отмечены спектры $F_p(\omega)$ для Zn(Cd)Se/Au и Zn(Cd)Se/Ag композитных структур.

Следует отметить, что усиление композитной структуры с пленкой золота ограничено диссипативными потерями в металле, а также относительно малой эффективностью вывода излучения из плазмон-поляритонной моды за счет рассеяния на неоднородностях. Зависимости усиления люминесценции на рис. 24 вычислены согласно соотношению (2.2), где эффективность вывода излучения (см. раздел 1.4.2, уравнение (1.37)) поверхностных плазмон-поляритонов описывается коэффициентом C_{out} – долей мощности излучения плазмон-поляритонов, которая может быть выведена за счет рассеяния на неровностях границы металл-полупроводник:

$$\eta = \frac{\Gamma_{rad} + C_{out} \cdot \Gamma_{SPP}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{SPP} + \Gamma_{nr}}, \quad (2.2)$$

где Γ_{rad} и Γ_{nr} — скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации в исходной Zn(Cd)Se структуре, а Γ_{SPP} — увеличение общей скорости рекомбинации, связанное с экситон-плазмонным взаимодействием.

2.2.3 Резонансные характеристики структур AlGaN/Al

Очевидность выбора металла для AlGaN структур обусловлена сразу несколькими факторами, включая и такое обстоятельство, что алюминий можно напылять на полупроводниковую гетероструктуру непосредственно в МПЭ камере, т. е. исключая контакт структуры с воздухом в процессе ее изготовления. Как показано на рис. 26, область плазмонного резонанса AlGaN/Al композитной структуры совпадает с диапазоном среднего УФ излучения, в котором находится ФЛ исследуемых квантовых ям и усиление ФЛ в котором имеет большое практическое значение для УФ оптоэлектроники. Спектр фактора Парселла $F_p(\omega)$ был рассчитан с помощью модели усиления излучения точечного диполя вблизи плоской металлической поверхности (раздел 1.4.2). Расчет спектров $F_p(\omega)$ выполнен для точечного диполя, излучающего на расстоянии 10 нм от полубесконечной (толще 50 нм) пленки алюминия, ориентированного перпендикулярно границе металл-полупроводник (вдоль оси-с) (раздел 2.1.2).

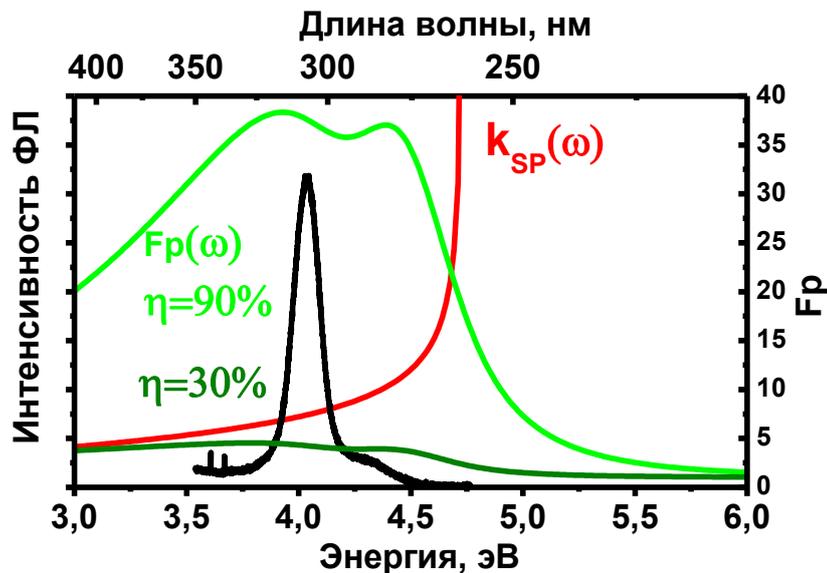


Рисунок 26 - Спектры ФЛ AlGaN квантовой ямы при 77K – сплошная черная линия. Красным цветом отмечена кривая дисперсии волнового вектора плазмон-поляритона на границе AlGaN/Al. Зеленым цветом отмечены спектры $F_p(\omega)$ для двух значений внутренней квантовой эффективности AlGaN структуры – 30 и 90%.

ФЛ AlGaN структур попадает в область плазмонного резонанса композитной структуры, в отличие от Zn(Cd)Se гетероструктур (см. рис. 23). При этом максимальное значение фактора Парселла приближенно равняется 40. Однако вклад экситон-плазмонного взаимодействия в изменение скорости излучательной либо безызлучательной скорости рекомбинации определяется также возможностью вывода излучения ППП, коэффициентом C_{out} , который зависит от шероховатости границы металл-полупроводник.

Максимально возможное увеличение внутренней квантовой эффективности (максимальное усиление) можно оценить исходя из значений фактора Парселла при 100% квантовом выходе:

$$F_{p,max} = \frac{\Gamma_{rad}^* + \Gamma_{nr}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr}} = \frac{\Gamma_{rad}^*}{\Gamma_{rad}}, \text{ при } \Gamma_{nr}=0 \quad (2.3)$$

$$K_{pl} = \frac{\eta^*}{\eta} = \frac{\Gamma_{rad}^*}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr}} : \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr}} \approx \frac{\Gamma_{rad}^*}{\Gamma_{rad}} = F_{p,max}, \text{ при } \eta \ll 100\% , \quad (2.4)$$

где Γ_{rad} и Γ_{nr} — скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации в исходной гетероструктуре, η – исходная внутренняя квантовая эффективность, Γ_{rad}^* и η^* - скорость излучательной рекомбинации и внутренняя квантовая эффективность в композитной структуре.

Правильность оценок такого приближенного расчета для Zn(Cd)Se и AlGaIn/Al структур может быть проверена сравнением с результатами расчета, приведенными на рис. 24 для исходных значениях внутренней квантовой эффективности 10-30% для обеих систем при 300 К и 50-100% при 77 К. Приближенные оценки квантовой эффективности были получены исходя из температурных зависимостей интенсивности ФЛ гетероструктур. Особенностью AlGaIn/Al структур является то, что изменение интенсивности ФЛ композитной структуры в сравнении с реперной может быть в значительной степени обусловлено изменением внешней квантовой эффективности, а именно изменением условий вывода ТМ-поляризованного излучения за счет рассеяния

ППП на границе металл-полупроводник. Таким образом, максимально возможное усиление ФЛ в исследуемых композитных структурах Zn(Cd)Se/Au и AlGaN/Al за счет взаимодействия экситонов с поверхностными плазмон-поляритонами оценивается как 20 и 40, соответственно (для случая 100% вывода излучения ППП).

2.2.4 Роль шероховатости границы металл-полупроводник для вывода излучения плазмон-поляритонов в структурах Zn(Cd)Se/Au и AlGaN/Al

Из вида кривой дисперсии волнового вектора поверхностного плазмон-поляритона (см. раздел 1.3) следует, что для вывода излучения из плазмонной моды на границе металл-полупроводник необходимо изменение величины волнового вектора электромагнитной волны на определенную величину, которая зависит от длины волны (частоты). В общем случае «добавочный» волновой вектор поверхностная электромагнитная волна может получить при рассеянии на неоднородностях или неровностях границы сред (металл-полупроводник).

В настоящее время нет точных теоретических оценок - какова должна быть шероховатость металлической пленки (или границы металл-полупроводник), обеспечивающая максимальную эффективность рассеяния поверхностных волн. Опубликованные экспериментальные работы представляют разрозненные данные с качественно разными и противоположными результатами: в реальных композитных системах может наблюдаться как усиление ФЛ [10], так и ее ослабление [98].

Анализируя данные АСМ и просвечивающей электронной микроскопии полупроводниковых структур Zn(Cd)Se и AlGaN (разделы 2.1.1 и 2.1.2), полученных в схожих с исследуемыми структурами условиях, был сделан вывод, что наноразмерные неровности рельефа поверхности для обеих систем не превышают 5-6 нм. Дополнительная возможность рассеяния ПЭВ в данных композитных структурах связана с рассеянием на неровностях самих

металлических пленок. Так на рис. 27 показаны типичный рельеф поверхности пленки золота, напыляемой на плоскую поверхность (с размерами шероховатостей не более 1 нм). В случае напыления пленки Al на AlGaN в зависимости от температуры структуры во время напыления и толщины пленки металла слой алюминия может получиться: непрерывный, пористый (см. рис. 28) или в виде отдельных капель, разделенных промежутками (см. рис. 29-30).

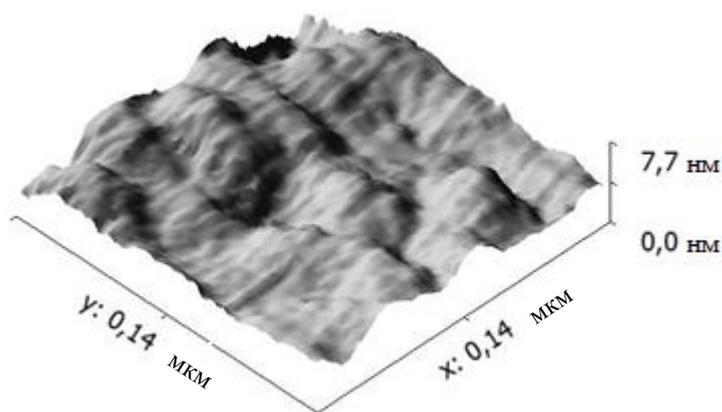


Рисунок 27 - АСМ изображение поверхности пленки золота толщины 50 нм, напыленной поверх плоской поверхности полупроводника с размерами шероховатостей не более 1 нм.

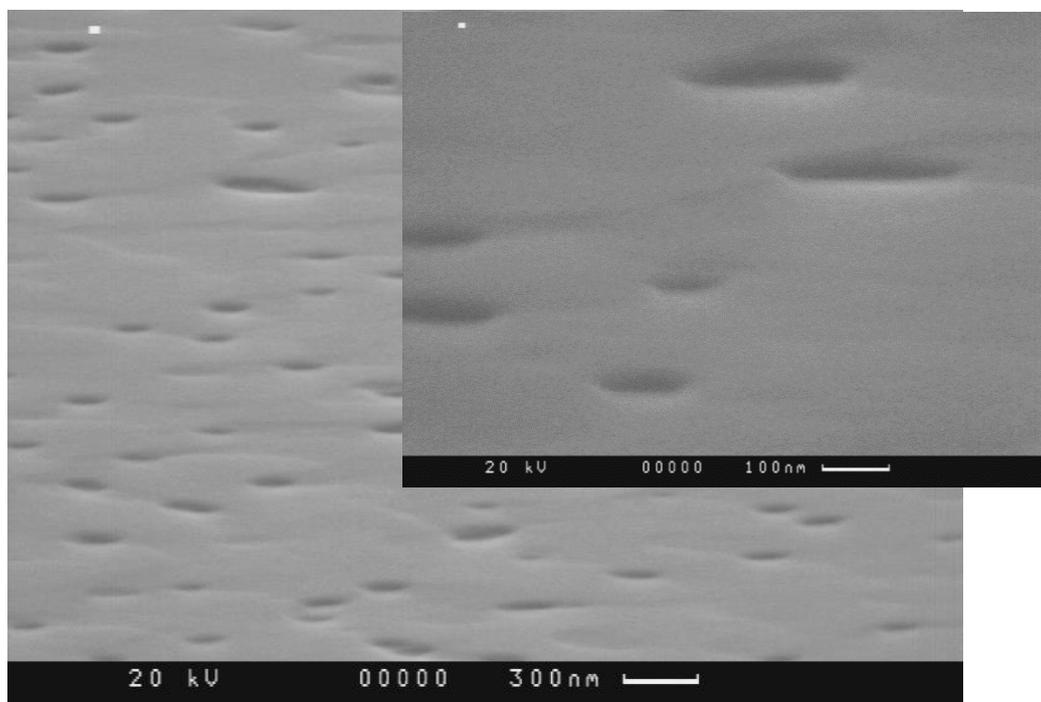


Рисунок 28 - РЭМ изображения поверхности пленки алюминия толщиной 50 нм, напыленной поверх AlGaN гетероструктуры. Температура структуры при осаждении алюминия 400°C.

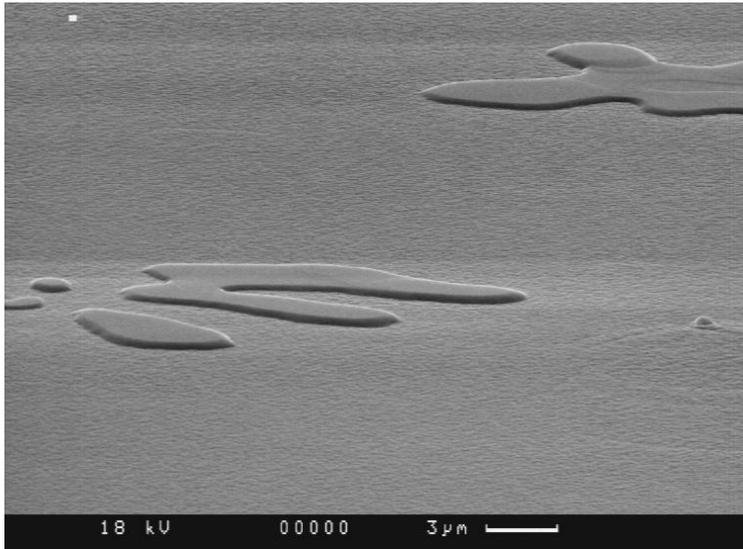


Рисунок 29 - РЭМ изображения поверхности пленки алюминия номинальной толщины 10 нм, напыленной поверх AlGaIn гетероструктуры. Температура структуры при осаждении алюминия 600°C.

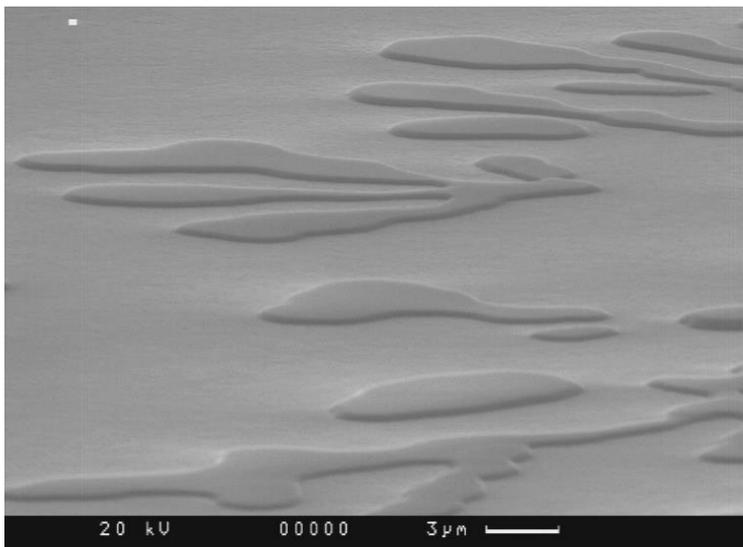


Рисунок 30 - РЭМ изображения поверхности пленки алюминия номинальной толщины 50 нм, напыленной поверх AlGaIn гетероструктуры. Температура структуры при осаждении алюминия 600°C.

2.2.5 Измерения времени жизни ФЛ в композитных структурах Zn(Cd)Se/Au

Спектры ФЛ композитных структур измерялись как с временным разрешением при импульсном возбуждении, так и при непрерывном возбуждении в диапазоне температур от 6 К до 160 К.

Измерения спектров ФЛ при непрерывном возбуждении HeCd лазером с длиной волны 325 нм выполнялись по стандартной схеме измерения ФЛ с использованием спектрометра SP-500 производства Princeton Instruments, оснащенного охлаждаемой ПЗС матрицей. Измерения ФЛ при импульсном возбуждении проводились в Университете г. Линчепинг (Швеция). Спектры ФЛ с временным разрешением порядка 15 ps измерялись Hamamatsu Photonics стрик-камерой после возбуждения импульсами удвоенного по частоте излучения Ti:Al₂O₃ лазера (MIRA-900, Coherent), работающего в режиме синхронизации мод. Длина волны возбуждения составляла ~400 нм, длительность импульса - менее одной пикосекунды.

На поверхность Zn(Cd)Se гетероструктуры с тонким (~100 Å) прикрывающим слоем ZnSe наносилось золото толщиной 20 нм с помощью термического вакуумного напыления при температуре подложки не выше 150°C. Все данные, полученные для образцов с золотой пленкой, сравнивались со спектрами ФЛ, полученными для реперных образцов точно такой же структуры, но без золота.

По данным измерения ФЛ с временным разрешением были построены кривые затухания ФЛ – зависимости интенсивности фотолюминесценции от времени на определенной длине волны. Как видно на рис. 31, затухание ФЛ образца с золотой пленкой происходит значительно быстрее, чем затухание ФЛ реперного образца той же структуры. Для количественной оценки скорости затухания ФЛ несколько кривых затухания были подогнаны трех-экспоненциальными кривыми,

как схематически показано на рисунке. Путем подбора коэффициентов зависимости были определены зависимости максимально близкие к измеренным кривым затухания и вычислены времена затухания 1-й, 2-й и 3-й экспонент. Общая формула, которая использовалась для экспоненциального моделирования имеет вид:

$$I(t) = A_1 \cdot e^{-\frac{t-t_0}{t_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t-t_0}{t_2}} + \dots \quad (2.5)$$

где $I(t)$ – интенсивность фотолюминесценции, t_0 – время начала возбуждения ФЛ (время прихода импульса лазера), t_1 и t_2 – соответственно времена затухания первой и второй экспоненциальных компонент.

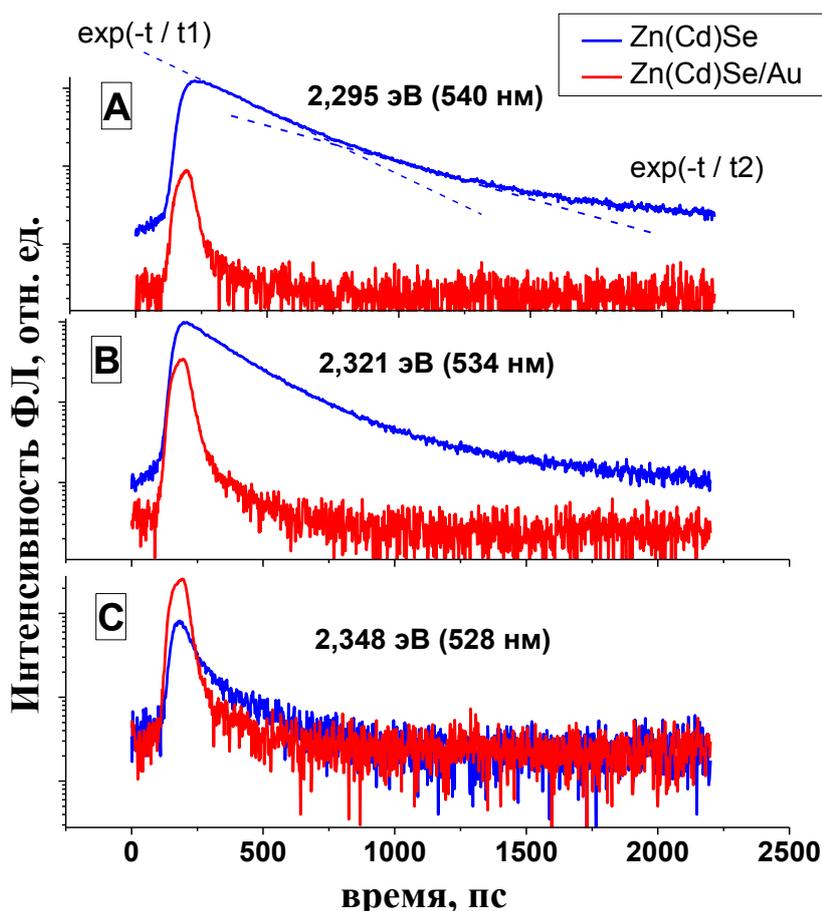


Рисунок 31 - Кривые затухания фотолюминесценции Zn(Cd)Se/Au и реперной Zn(Cd)Se структур для трех значений энергии в спектре фотолюминесценции с временным разрешением при 2 К. Шкала интенсивности ФЛ на всех трех графиках имеет логарифмический масштаб. Пунктирными линиями показаны графики одноэкспоненциального затухания с временами жизни t_1 и t_2 .

Поскольку вклад первой экспоненты в $I(t)$ оказался более 90% (коэффициент A_1 более чем в 10 раз превосходит коэффициенты A_2 и A_3), время затухания ФЛ можно приближенно оценивать, как время затухания первой экспоненты – t_1 . Для реперного образца структуры Zn(Cd)Se это время вблизи максимума ФЛ составляет порядка 200 пс и уменьшается в направлении коротких длин волн до 70 пс. Такая спектральная зависимость характерна для CdSe/ZnSe квантовых точек и определяется как различием времени жизни локализованных экситонов по ансамблю квантовых точек, так и динамикой прыжкового транспорта экситона между различными местами локализации. Время затухания ФЛ образца с пленкой золота не могло быть измерено точно из-за ограничений в разрешающей способности самой установки для измерения ФЛ с временным разрешением. Можно только утверждать, что время затухания ФЛ не больше (а возможно и меньше), чем 20 пс.

По экспериментально полученным значениям времен затухания (см. рис. 32) были вычислены значения фактора Парселла (см. рис. 33), исходя из соотношения:

$$F_p = \frac{\Gamma^*}{\Gamma} = \frac{\Gamma_{rad}^* + \Gamma_{nr}^*}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr}} = \frac{t}{t^*}, \quad (2.6)$$

где t и t^* - времена затухания ФЛ исходной гетероструктуры и композитной структуры, соответственно. Предполагалось, что основная причина ускорения ФЛ ZnCdSe/Au композитных структур - увеличение скорости спонтанной рекомбинации экситонов в квантовых точках, вызванное экситон - плазмонным взаимодействием.

Длинноволновый сдвиг максимума ФЛ после импульса возбуждения в реперных Zn(Cd)Se квантовых точках составляет ~15 мэВ за время затухания ФЛ (200 пс), тогда как спектр ФЛ композитной структуры за время затухания (20 пс) практически не смещается (смещается на 5 мэВ в область больших длин волн за 200 пс). Малость смещения линии ФЛ композитной структуры со временем, а также коротковолновый сдвиг интегральной по времени ФЛ (см. рис. 32) говорят

об изменении релаксационной кинетики носителей, вызванным уменьшением времени жизни ФЛ примерно в 10 раз.

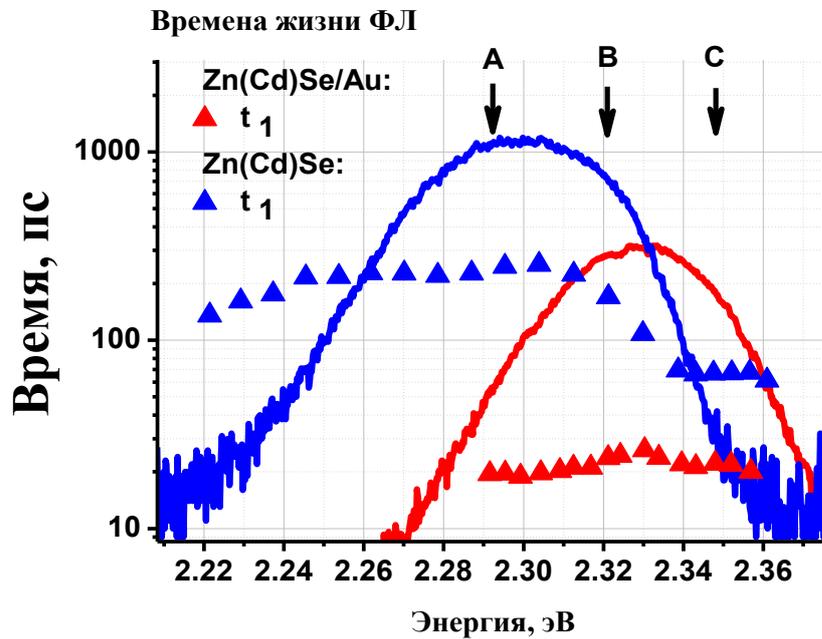


Рисунок 32 - Времена жизни ФЛ структур $Zn(Cd)Se$ и $Zn(Cd)Se/Au$, полученные моделированием с помощью трех-экспоненциальной зависимости. t_1 – время затухания первой компоненты экспоненциальной кривой. На рисунке также приведены интегральные по времени спектры ФЛ. Стрелками указаны значения энергии, для которых построены кривые затухания (см. рис. 16 и 31).

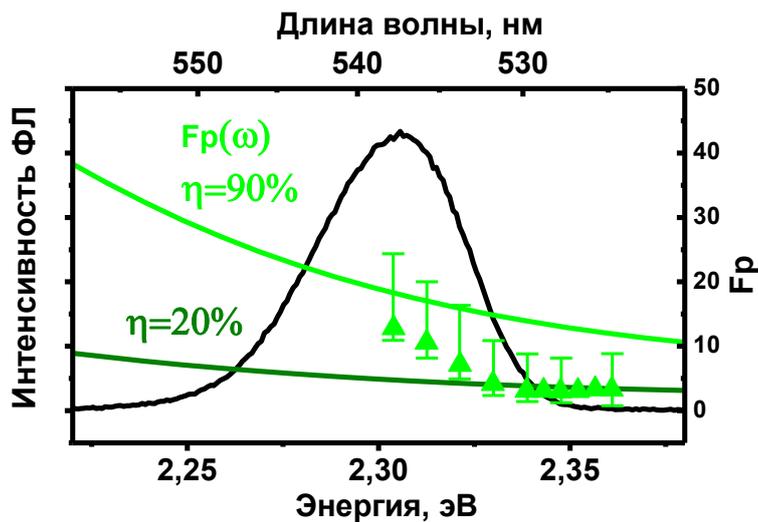


Рисунок 33 - Спектр ФЛ $Zn(Cd)Se$ квантовых точек при 2K – черная кривая. Зеленым цветом отмечены рассчитанные спектры $F_p(\omega)$ для $Zn(Cd)Se/Au$ композитных структур с квантовой эффективностью 20 и 90%. Маркерами показаны экспериментальные данные значений фактора Парселла, вычисленные как отношения времен затухания ФЛ (см. раздел 1.4.2).

Однако в случае данных композитных Zn(Cd)Se/Au структур с пленкой золота толщиной 20 нм и шероховатостью (как границы Au-ZnSe, так и свободной поверхности пленки золота) с характерной амплитудой не более 6 нм и с «периодом» в латеральном направлении 50-150 нм экситон-плазмонное взаимодействие имеет преимущественно безызлучательный характер и вызывает уменьшение интенсивности ФЛ гетероструктуры. Исследованные зависимости интегральной интенсивности ФЛ от температуры наглядно иллюстрируют этот эффект (см. рис. 34). При низкой температуре (6 К) интегральная интенсивность композитной структуры оказывается в 5 раз меньше интенсивности реперной структуры без пленки золота. Это с точностью до погрешности измерений объясняется поглощением ФЛ (пропускание пленки золота толщиной 20 нм на длине волны 540 нм составляет ~30%) и поглощением возбуждающего света (~50%). Таким образом, при низкой температуре интегральное усиление в композитной структуре практически отсутствует. С увеличением температуры ФЛ смещается от 2.3 эВ к 2.25 эВ, т.е. в сторону плазмон поляритонного резонанса системы ZnSe/Au (см. рис. 23). Интегральная интенсивность ФЛ композитной структуры при этом становится меньше интенсивности реперной структуры более чем в 70 раз. Это наблюдение можно объяснить, если предположить, что экситон-плазмонное взаимодействие в исследуемой композитной структуре имеет безызлучательный характер, поскольку в этом случае при смещении ФЛ ближе к резонансу отрицательный вклад безызлучательных процессов в уменьшение эффективности становится больше.

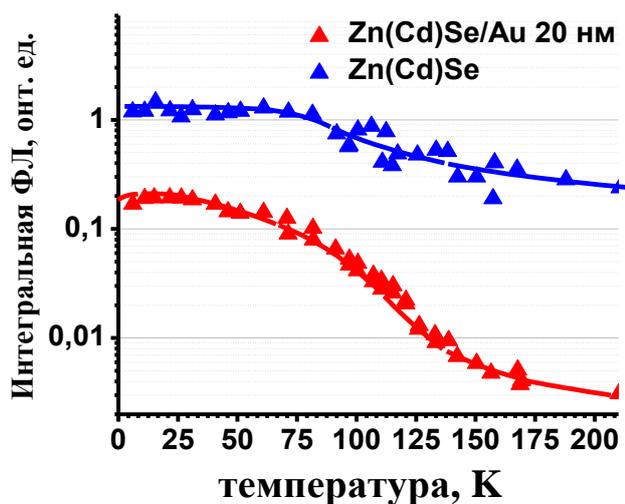


Рисунок 34 - Температурные зависимости интегральной (по спектру) интенсивности ФЛ реперной Zn(Cd)Se и композитной структур.

2.2.6 Усиление и ослабление ФЛ в композитных AlGaN/Al структурах в зависимости от структуры пленки алюминия

При изготовлении композитных структур AlGaN/Al алюминий напылялся поверх тонкого (~ 100 Å) прикрывающего КЯ слоя AlGaN непосредственно в камере МПЭ. Далее с части структуры металл избирательно стравливался (травлением в водном растворе моноэтаноламина и $K_3Fe(CN)_6$). Область структуры без алюминия служила в ходе эксперимента в качестве реперной структуры.

Особенностью измерений ФЛ при исследовании AlGaN/Al композитных структур было возбуждение и детектирование излучения с обратной стороны структуры – через прозрачные в диапазоне длин волн ФЛ КЯ подложку Al_2O_3 и $Al_{0.85}Ga_{0.15}N$ буферный слой (толщина нижнего барьерного слоя $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ – порядка 100 Å).

Результаты сравнения ФЛ композитных структур с металлом и реперных структур со стравленным алюминием можно условно разделить на две группы: в структурах с каплями алюминия преимущественно наблюдалось несущественное

увеличение интенсивности ФЛ на 10-20% (см. рис. 37), тогда как в структурах со сплошной пленкой алюминия толщины 50 нм, либо с пористой пленкой (рис. 36) наблюдалось уменьшение интенсивности ФЛ AlGaN КЯ вплоть до уровня менее 10% от первоначального значения (см. рис. 35).

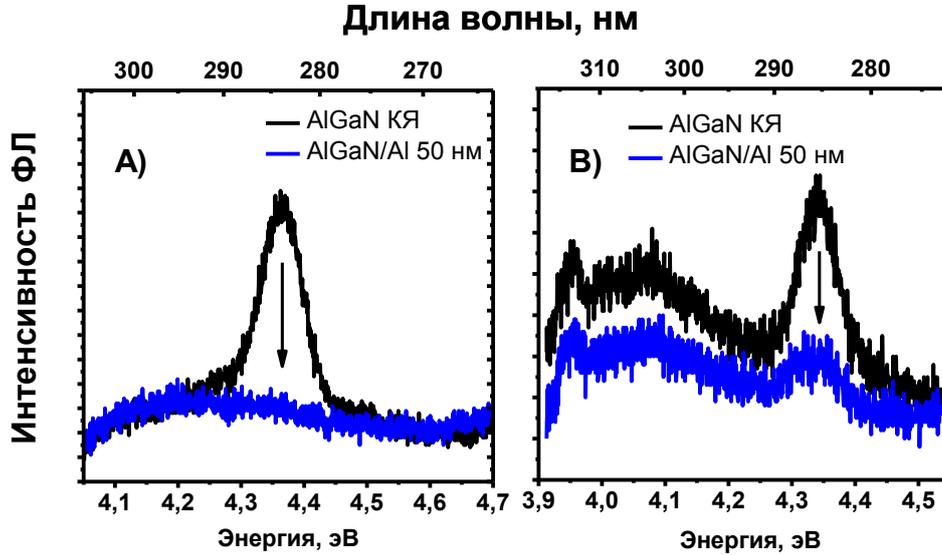


Рисунок 35 - ФЛ композитных структур с пористой пленкой алюминия 50 нм и реперных КЯ со сравненным алюминием. А и В композитные структуры отличаются температурой напыления алюминия: 400 и 390°C, эффективной толщиной пленки алюминия 50 и 30-50 нм, и, как следствие, размерами и плотностью пор в пленке металла (см. рис. 36).

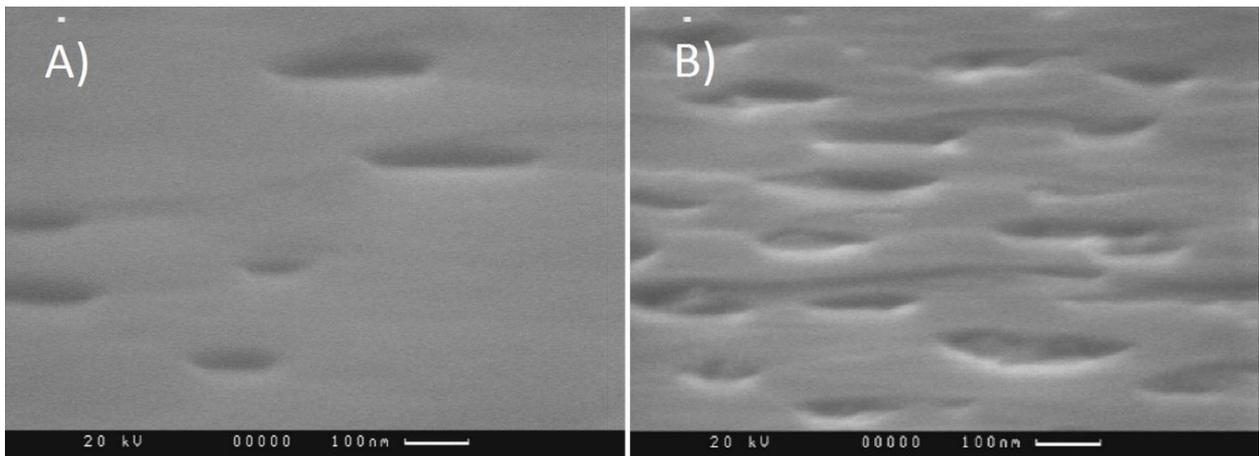


Рисунок 36 - РЭМ изображения поверхности пленки алюминия композитной структуры AlGaN/Al. Изображениям А и В соответствуют спектры ФЛ AlGaN/Al на рис. 35.

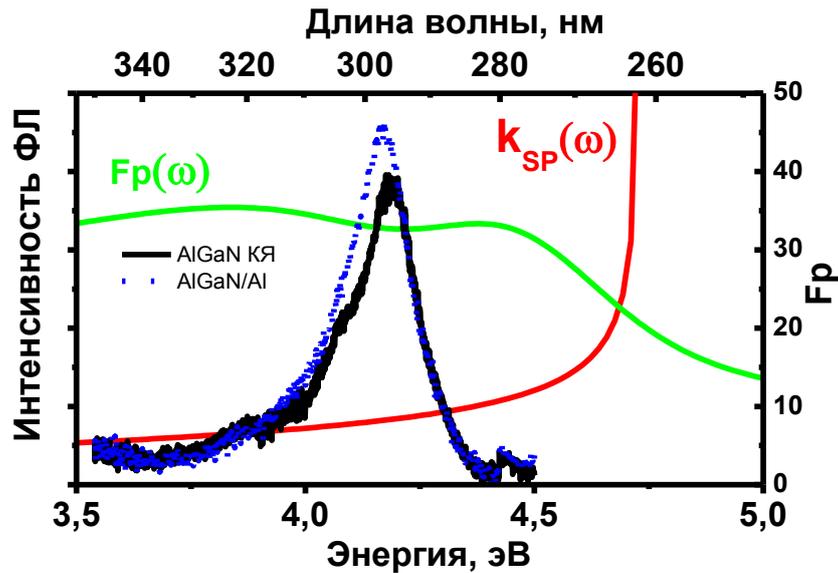


Рисунок 37 - ФЛ композитных структур (структура С) с каплями алюминия (см. рис. 30, номинальная толщина пленки 50 нм) и реперных КЯ со стравленным алюминием.

Модификацию ФЛ композитных структур AlGaIn/Al по сравнению с реперными AlGaIn КЯ можно интерпретировать, как результат экситон-плазмонного взаимодействия экситонов, локализованных в КЯ, и поверхностных плазмон-поляритонов на границе AlGaIn/Al. В случае сплошной пленки алюминия толщиной 50 нм и размерами шероховатостей границы AlGaIn-Al 6 и 100 нм (амплитуда и средний латеральный размер) плазмон-поляритонная мода оказывается полностью безызлучательной, что приводит к почти полному гашению ФЛ композитной структуры. Однако при использовании пористой пленки алюминия, а также пленки в виде отдельных капель алюминия возможен частичный вывод излучения плазмон-поляритонов при рассеянии их на наноразмерных особенностях рельефа пленки. Характерные размеры неровностей в случае пористой пленки составляют 50-100 нм (порядка толщины пленки) и превышают амплитуду естественной шероховатости границы AlGaIn-Al в 10 и более раз. Размеры капель варьируются от 50 до 500 нм, сами капли имеют сложную форму, но по соотношению длина границы края – площадь плоской (с шероховатостью 6 нм) границы AlGaIn-Al они явно имеют преимущество по сравнению с пористыми пленками с точки зрения эффективности рассеяния

поверхностных плазмон-поляритонов. Кроме того, в таких каплях или их элементах с размерами порядка 50-100 нм возможно возбуждение и более эффективное рассеяние локализованных плазмон-поляритонов (см. раздел 1.4.3).

2.3 Выводы

Экспериментально продемонстрировано увеличение скорости спонтанной рекомбинации в 10 раз в композитных структурах Zn(Cd)Se/Au в результате ближнепольного взаимодействия экситонов в квантовых точках и поверхностных плазмон-поляритонов, распространяющихся вдоль границы ZnSe/Au.

Наличие шероховатости границы металл-полупроводник порядка 5 нм и шероховатости поверхности плёнки золота порядка 7 нм не приводит к эффективному выводу излучения поверхностных плазмон-поляритонов, что проявляется в исследуемых композитных структурах Zn(Cd)Se/Au и AlGaN/Al в частичном или полном ослабление ФЛ.

Как показывают результаты экспериментов с AlGaN/Al с различной морфологией плёнки алюминия, эффективный вывод излучения плазменной моды возможен, но только при размерах неоднородностей плёнки в 10 и более раз превосходящих естественную шероховатость полупроводниковых структур AlGaN с двумерной морфологией поверхности.

Глава 3. Фазовый распад в нанокolonчатых слоях InGaN

3.1 Конструкция экспериментальных образцов

Исследуемые структуры представляли собой слои InGaN толщиной до 300 нм, выращенные на GaN буферных слоях на с-Al₂O₃ подложке с помощью технологии молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) в слегка азот-обогащенных условиях. Как показывают результаты исследований работы [99], в диапазоне ростовых температур 600-700°C происходит существенное изменение коэффициента встраивания индия, что позволяет менять состав тройного раствора в широком диапазоне в результате относительно малых изменений температуры подложки. Для исследования были выбраны две структуры с толщиной InGaN 300 нм, выращенные в двух последовательных циклах МПЭ при различных температурах (в центре подложки): 644°C (структура А) и 626°C (структура В), а также структура с 60 нм InGaN (структура С), выращенная при температуре 640°C и при вдвое меньшей скорости роста по сравнению со структурами А и В (0.2 мкм/час против 0.4 мкм/час). Рост структур происходил без вращения подложки, и за счет естественного градиента ростовой температуры по поверхности подложки (максимальное изменение температуры - 35°C) в полученных слоях InGaN реализовался значительный градиент состава: от 7 до 35% индия.

Морфология поверхности всех трех структур – трехмерная, нанокolonчатая (см. рис. 38), с размерами блоков 300-1000 нм. Измерения рентгеновской дифракции показали, что упругие напряжения в слоях толщиной 300 нм полностью релаксированы.

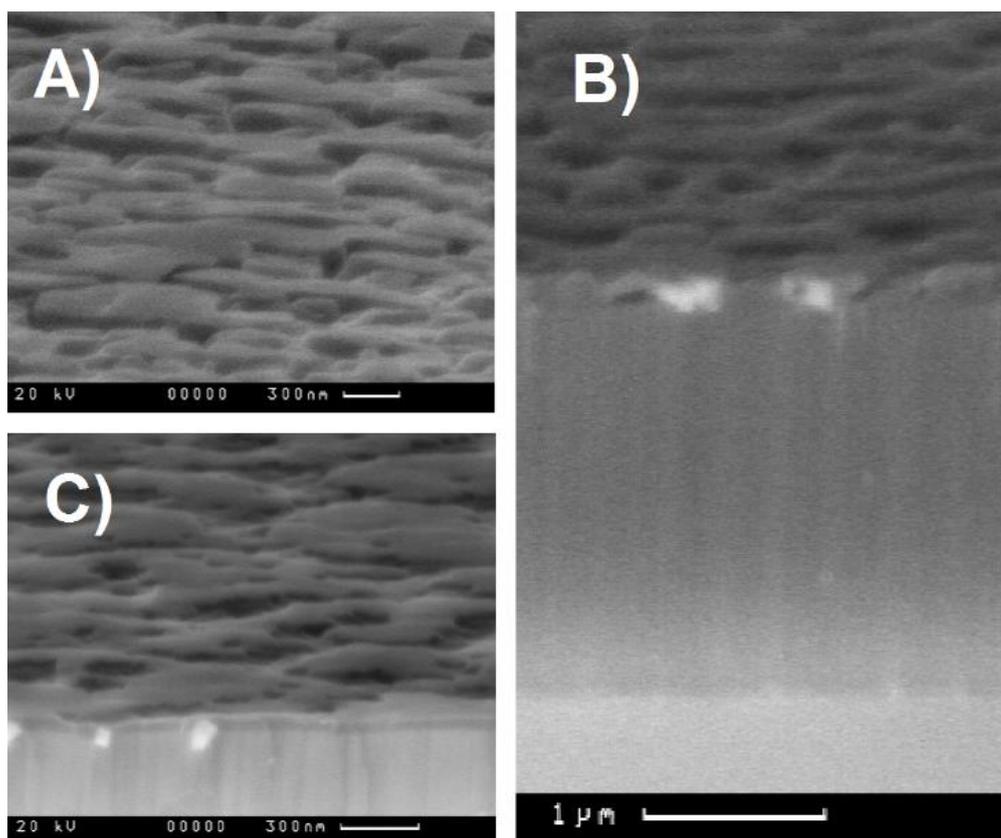


Рисунок 38 - Изображения сканирующего электронного микроскопа наноколончатого слоя InGaN: поверхности (A и C) и скола (B и C).

3.2 Измерения среднего состава тройного раствора

Фотолюминесцентные (ФЛ) исследования структур, выполненные с пространственным разрешением ~ 50 μm , показывают, что средний состав слоев действительно меняется в широком диапазоне в латеральном направлении. При этом видимый цвет ФЛ меняется от синего (~ 480 нм) до красного (~ 650 нм). Начиная с составов 10-15% In, структура пика ФЛ становится мультикомпонентной (по крайней мере, двойной), что свидетельствует о проявлении в слоях явления фазового распада. Еще более сложный спектр ФЛ показывает структура C, выращенная при близких ростовых параметрах и температуре 640°C и имеющая

меньшую номинальную толщину слоя InGaN (~60 нм) (пунктирная кривая на рис. 39 б).

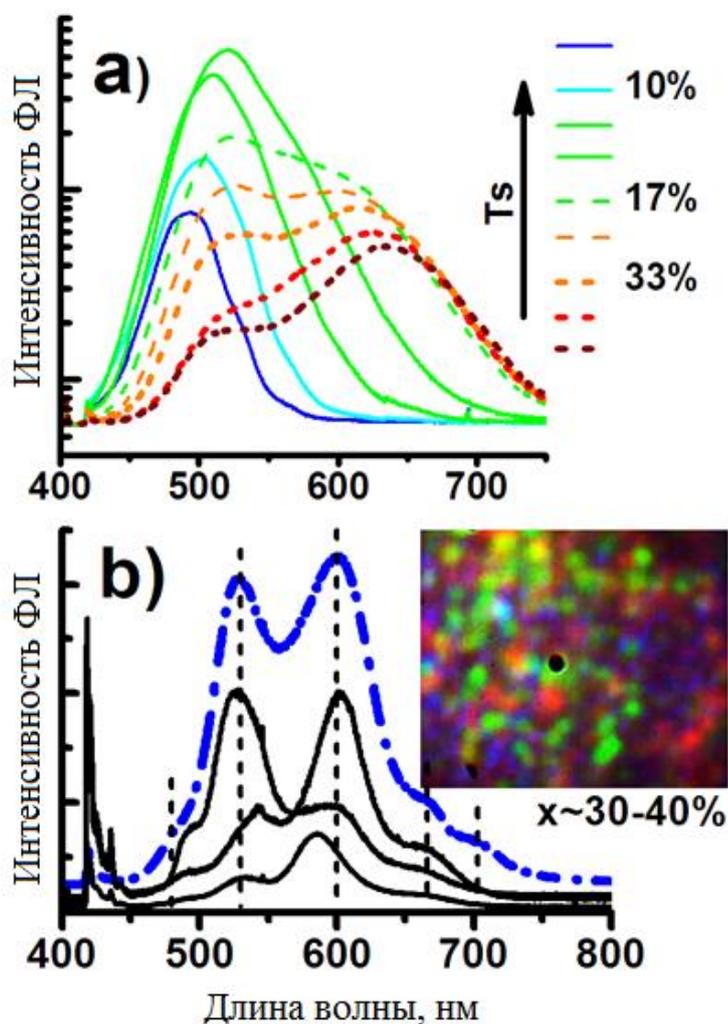


Рисунок 39 - а) Спектры ФЛ структуры А, измеренные в различных точках вдоль градиента состава при 300 К (в легенде графика стрелкой показано направление увеличения температуры роста). Также в легенде показаны значения концентрации индия, измеренные методом рентгеноструктурного микроанализа. б) Спектры μ -ФЛ, измеренные в слое InGaN номинальной толщины 60 нм (структура С) с пространственным разрешением порядка 1 μ м. Пунктирная кривая показывает спектр ФЛ, измеренный с разрешением ~200 μ м. Вертикальные линии показывают основные диапазоны люминесценции с максимумами 480 нм, 530 нм, 600 нм, 670 нм и 700 нм при 300 К (точные значения получены разложением интегрального спектра в отдельные контуры Гаусса). В правой врезке этой части рисунка – фотография μ -ФЛ области 40 \times 40 μ м.

Ранее отмечалось [100], что в структурах InGaN/GaN при небольших толщинах слоя InGaN (до 90 нм) наблюдается эффект «composition pulling» – пока слой тройного раствора растет когерентно, коэффициент встраивания индия оказывается значительно меньше, чем максимальные значения, рассчитанные в

[99]. В когерентных слоях упругие напряжения сдерживают ФР, тогда как в исследуемых структурах реализуется противоположная ситуация – более тонкий слой характеризуется более сложным спектром ФЛ с несколькими максимумами. Спектры микро-ФЛ структуры С наглядно показывают образование множества фаз InGa₂N разного состава. Поскольку структура С была выращена без значительного градиента состава (вследствие малого градиента температуры подложки во время роста), с целью исследования закономерностей эффекта образования множества фаз InGa₂N все статистические измерения микро-ФЛ были выполнены на структурах А и В, изменение параметров роста которых вследствие градиента температуры суммарно по обеим структурам соответствует изменению температуры подложки в диапазоне 626-675°C.

Кроме ФЛ исследований, для определения изменения состава InGa₂N в латеральном направлении были использованы еще две методики: рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) и измерение карт рассеяния рентгеновских лучей в пространстве обратной решетки. Проведенные измерения дают хорошо согласующиеся результаты: концентрация In в образце изменяется вдоль градиентного направления от 7 до 35%. Следует отметить, что пространственное разрешение используемых методов ограничено несколькими десятками микрометров. Поэтому измеренный состав тройного раствора может рассматриваться, как средний состав в данной области подложки.

Изменение среднего состава индия в направлении градиента температуры подложки происходит достаточно непрерывно: средняя концентрация индия монотонно увеличивается с уменьшением температуры роста. Серия спектров ФЛ, измеренных с пространственным разрешением ~50 μм в разных точках структуры вдоль направления градиента температуры роста (см. рис. 39 а), показывает, что максимум ФЛ закономерно смещается в красную сторону с увеличением концентрации индия в соответствии с зависимостью коэффициента встраивания индия от температуры [99]. Тем не менее, начиная с составов 10-15%, заметный сигнал ФЛ наблюдается в широком диапазоне длин волн от 480 до 650 нм.

3.3 Микро-фотолюминесцентные исследования и особенности локального распределения состава $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Микро-фотолюминесцентные (μ -ФЛ) измерения были выполнены в стандартной конфокальной оптической схеме с ограничением по детектированию и пространственным разрешением ~ 1 $\mu\text{м}$ [71, С. 134]. Далее состав InGaN , определенный с помощью микро-ФЛ с разрешением ~ 1 $\mu\text{м}$, будет называться локальным составом.

Спектры ФЛ, измеренные с низким пространственным разрешением ~ 50 $\mu\text{м}$ вдоль температурного градиента (пунктирные кривые на рис. 40), демонстрируют

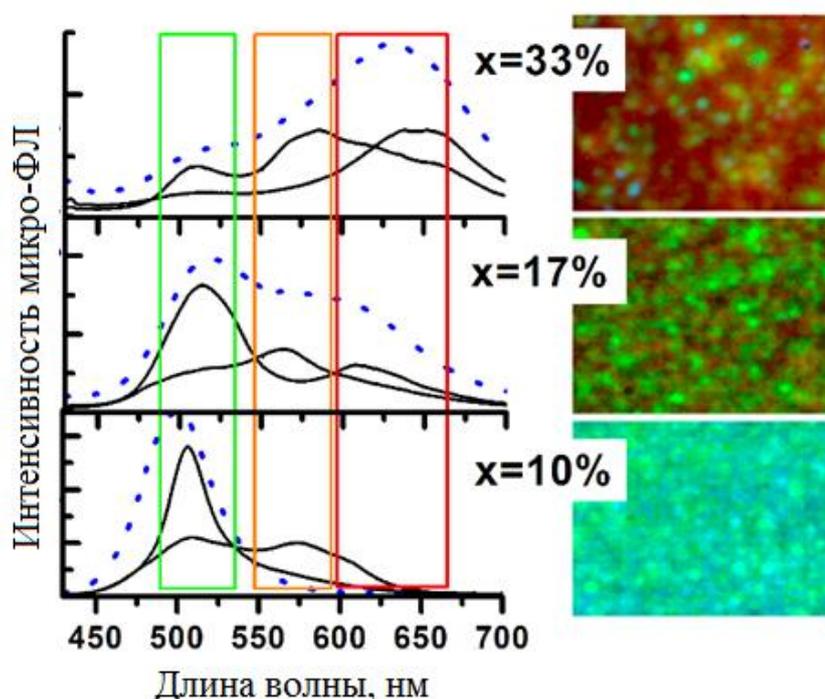


Рисунок 40 - Спектры μ -ФЛ, измеренные в структуре А в пределах трех областей InGaN со средними составами 10%, 17% и 33%. Пунктирные кривые представляют спектры ФЛ, измеренные с пространственным разрешением ~ 50 $\mu\text{м}$. Вставки справа показывают микрофотографии ФЛ соответствующих областей структуры размером 40×40 $\mu\text{м}^2$.

сложную многокомпонентную форму с несколькими пиками в диапазоне от 480 до 650 нм. Соответствующее пространственное распределение состава наглядно иллюстрируется фотографиями μ -ФЛ, показанными во врезках на рис. 40.

Положение максимума пиков ФЛ позволяет оценить соответствующий локальный состав тройного твердого раствора как [101]

$$E_{PL} = 3.268 - 3.93x, (\text{эВ}), 0.11 < x < 0.35. \quad (3.1)$$

Были измерены 300 спектров μ -ФЛ (с пространственным разрешением $\sim 1 \mu\text{m}$) в различных случайно выбранных точках, по 100 спектров в пределах трех областей (каждая область $40 \times 40 \mu\text{m}^2$) структуры с различным средним содержанием In: 10 ± 5 , 17 ± 2 , и 33 ± 3 %, определенным посредством ЕРМА. Кроме того, 100 спектров μ -ФЛ были измерены в пределах подобной области структуры В (состав $\sim 40\%$ In). В отличие от среднего состава, который был фактически постоянен в пределах каждой $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ области, локальный состав, вычисляемый по (3.1), исходя из положений линий спектров μ -ФЛ оказывается сильно неоднородным, отражая эффект фазового распада, происходящий на шкале размеров, сравнимой с пространственным разрешением метода μ -ФЛ.

Как можно видеть на рис. 40, спектры ФЛ, измеренные с разрешением $50 \mu\text{m}$, представляют сумму более узких линий, представленных спектрами μ -ФЛ, измеренными в пределах микро-областей с размерами менее $1 \mu\text{m}$. Более наглядно это демонстрируют микроскопические изображения ФЛ (см. врезки на рис. 40). Изображения сильно неоднородны: и интенсивность, и длина волны заметно флуктуируют на шкале размеров $\sim 1 \mu\text{m}$. Согласно спектрам и изображениям μ -ФЛ, в пределах каждой области можно найти точки с любой локальной концентрацией In между 12 и 40% (согласно (3.1)). Аккуратное позиционирование измерения μ -ФЛ в отдельной яркой точке позволяет измерять линии ФЛ с полной шириной на половине высоты пика $\sim 70 \text{nm}$, что существенно меньше, чем ширина спектра ФЛ, измеренного с низким разрешением.

Для статистической обработки данных измерений μ -ФЛ точки в пределах каждой области выбирались "беспорядочно". Поэтому многие спектры μ -ФЛ включают не один, а несколько максимумов. Кроме того, можно предположить, что размеры In-обогащенных микро-областей оказываются несколько меньше, чем

пространственное разрешение μ -ФЛ установки. Для расчета статистических параметров было выполнено разложение каждого спектра μ -ФЛ на сумму Гауссовых контуров с помощью процедуры разложения [102], дающей среднеквадратичное отклонение менее 6% для всех спектров. Средняя подгоночная ширина на полувысоте составила ~ 150 мэВ, а минимальная - ~ 100 мэВ. Эти значения примерно соответствуют данным, полученным из спектров μ -ФЛ, измеренных после точного позиционирования области измерения в пределах пятна одного цвета.

Используя измеренные спектры, статистическое распределение максимумов пиков μ -ФЛ было вычислено для каждой из измеренных областей (см. рис. 41). Такое вычисление физически соответствует распределению количества точек измерения, которые имеют максимум пика μ -ФЛ в пределах соответствующего шага гистограммы. Оказалось, что такое распределение фактически не зависит от интенсивности измеряемой точки. Наиболее часто в спектрах встречаются три полосы люминесценции: "зеленый" диапазон - 490-540 нм, "оранжевый" диапазон - 550-590 нм и "красный" диапазон - 600-660 нм. Эти диапазоны соответствуют молярным концентрациям, вычисленным согласно (3.1), как 22 ± 3 , 28 ± 3 и 33 ± 3 %. Статистическая вероятность попадания максимума μ -ФЛ в эти диапазоны более высока, чем попадания в разделяющие их "запрещенные" промежутки. На основе этих наблюдений можно сделать вывод, что в изученных пленках InGaN преобладают три фазы с различными, но выделенными локальными составами. Эти локальные составы фактически не зависят от составов, усредненных по большой области слоя, тогда как изменение среднего состава обусловлено, главным образом, модификацией относительных объемов трех фаз тройного раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

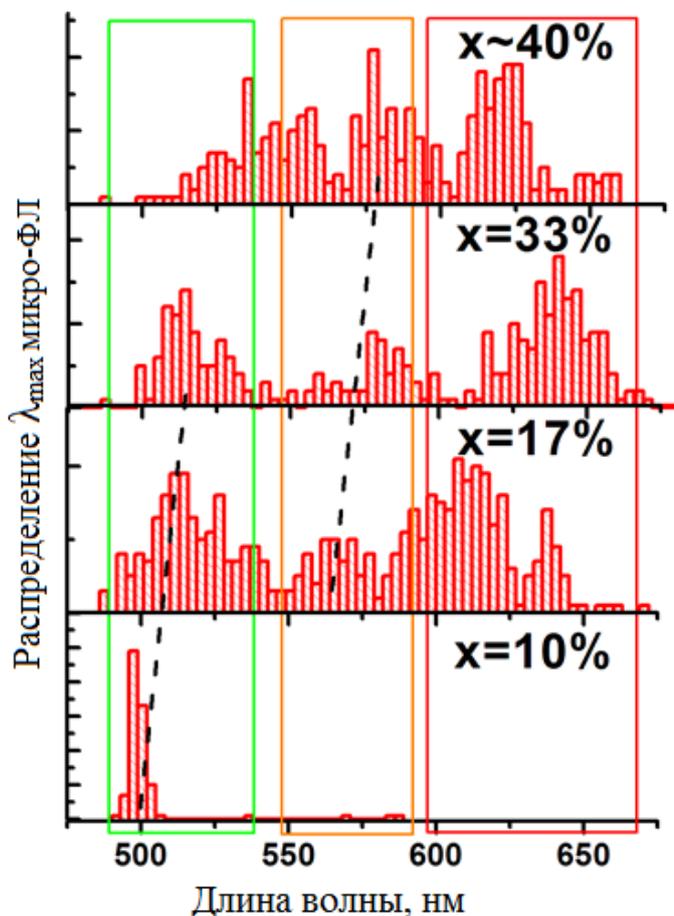


Рисунок 41 - Распределение длин волн максимумов (λ_{max}) спектров μ -ФЛ в областях со средними составами 10%, 17%, 33% и 40% в структурах А и В. Прямоугольниками выделены диапазоны с преимущественной ФЛ. Пунктирные линии демонстрируют относительно слабый красный сдвиг диапазонов с увеличением содержания I_p .

В результате оцифровывания серии (около 150) фотографий микро-ФЛ вдоль градиента температуры и расчета приближенных значений доминирующей длины волны для цвета каждого пикселя фотографий, были выделены три неперекрывающихся диапазона длин волн μ -ФЛ. Рисунок 42 представляет вычисленную таким образом вероятность распределения (пропорциональную объему или площади) для каждой фазы от расстояния вдоль температурного градиента. Последний выражен через локальную температуру подложки.

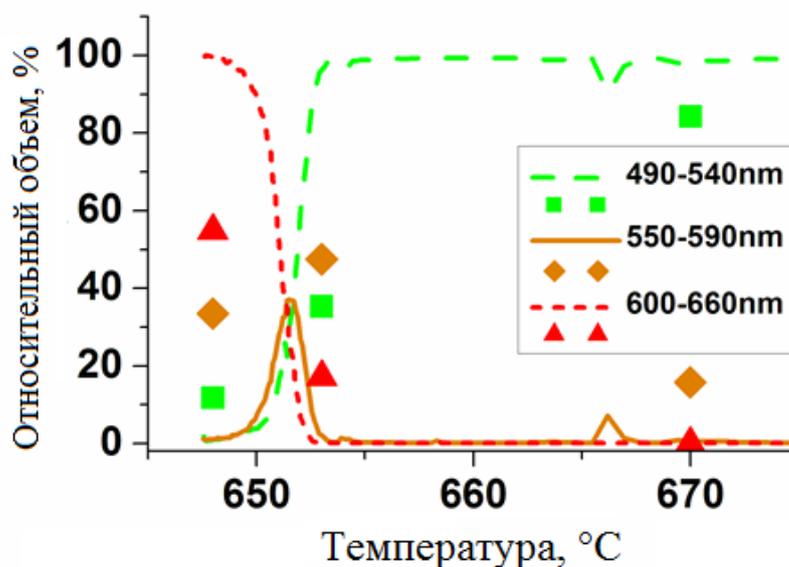


Рисунок 42 - Распределение трех фаз InGaN с различными составами в зависимости от температуры роста. Кривые представляют данные, вычисленные из фотографий μ -ФЛ. Аналогичные значения, полученные из спектров μ -ФЛ, показаны символами.

Точность расчета зависимостей, приведенных на рис. 42, ограничена погрешностью определения температуры подложки ($\sim 2.5^\circ\text{C}$), а также точностью определения доминирующей длины волны. Однако анализ зависимостей позволяет утверждать, что для получения более узкого распределения линий микро-ФЛ и, соответственно меньшей полуширины спектра ФЛ, необходим точный (с точностью 1°C и менее) контроль ростовой температуры.

Спектры μ -ФЛ, микроскопические изображения и спектр ФЛ с несколькими пиками, наблюдаемый в структуре С подтверждают для этого образца неоднородность микроструктуры пленки InGaN с выделенными фазами, подобной микроструктуре слоев А и В.

3.4 Выводы

Измерения микро-ФЛ с пространственным разрешением ~ 1 μm показывают наличие флуктуаций положений линий микро-ФЛ практически во всем диапазоне ширины спектра ФЛ, измеренного с разрешением 50 μm , при этом средняя ширина спектров микро-ФЛ (~ 150 мЭВ) оказывается существенно меньше ширины

спектров интегральной ФЛ (~300 мэВ). 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 средним значением состава слоя.

Статистические измерения μ -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.

Данные наблюдения показывают принципиальную возможность улучшения однородности состава InGaN слоев путем выбора оптимальных температур роста структуры или выбора оптимального состава (не попадающего в «запрещенный» диапазон). С другой стороны, выбор параметров роста, максимально способствующих распаду тройного раствора на несколько выделенных фаз может способствовать разработке источников белого света с улучшенными цветовыми характеристиками.

Полученные экспериментальные результаты стимулируют проведение дальнейших теоретических исследований явления фазового распада с целью выяснения механизмов, приводящих к возникновению дискретных фаз с выделенными составами.

Глава 4. Плазмонное усиление люминесценции в композитных структурах Zn(Cd)Se-(Au) и InGaN-(Au) с наночастицами металла

4.1. Локальное усиление люминесценции наноклончатого слоя InGaN и квантовых точек Zn(Cd)Se безапертурным зондом сканирующего ближнепольного оптического микроскопа

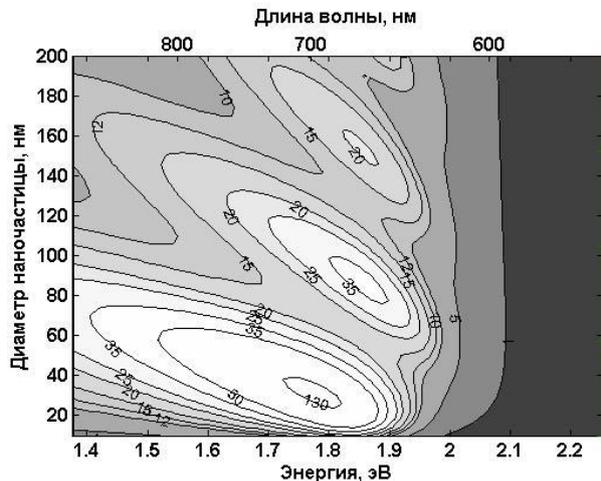
4.1.1 Оптимизация параметров полупроводниковых гетероструктур с металлическими наночастицами для достижения эффективного усиления люминесценции

Как уже обсуждалось в Главах 1 и 2, усиление люминесценции композитной структуры посредством поверхностных плазмон-поляритонов, распространяющихся вдоль границы “металлическая пленка – полупроводниковая гетероструктура” возможно, но может быть ограничено малой эффективностью вывода излучения из плазмон-поляритонной моды, критическим образом зависящей от степени шероховатости пленки и морфологии ее поверхности или границы раздела металл-полупроводник. Если в абсолютно плоской пленке металла (например, золота) плазмон-поляритонная мода является принципиально безызлучательной (раздел 1.4.2), то поверхностный плазмон, локализованный в металлической наночастице, в большинстве композитных плазмонных систем излучается или рассеивается естественным образом. Доля вывода излучения в этом случае ограничена тепловыми потерями на диссипацию энергии электромагнитной волны в металле наночастицы, конкурирующими с радиационными потерями.

Резонансные свойства металлических наночастиц также отличаются от свойств пленок: наночастица может поддерживать несколько плазмонных

резонансов (раздел 1.4.3) и в целом для сферической наночастицы эти резонансы смещены (см. рис. 43) относительно плазмонного резонанса пленки в область меньших частот (больших длин волн).

a)



b)

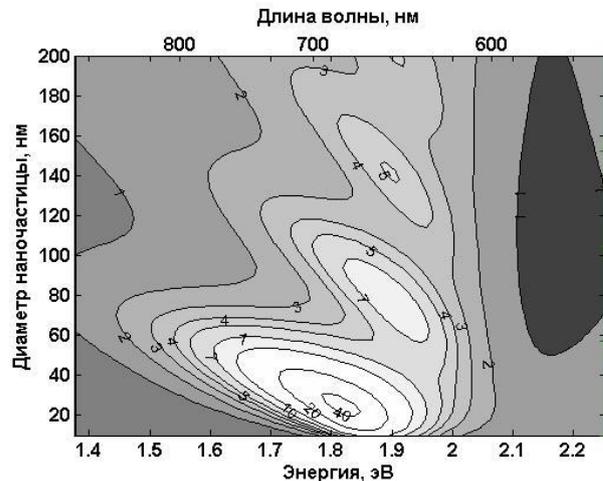


Рисунок 43 - Контурные изображения нормированных значений внутренней квантовой эффективности η^* дипольного излучателя в среде с диэлектрической проницаемостью 7, расположенного в ближнем поле золотой сферической наночастицы (расстояние от диполя до поверхности частицы 4 нм). Значения нормированы на исходную квантовую эффективность (0.1 %) излучающего диполя. а) и б) изображения соответствуют разной ориентации диполя относительно наночастицы: радиальной и тангенциальной, соответственно.

Одной из ключевых особенностей металлических наночастиц, определивших, в том числе, выбор полупроводниковых гетероструктур для исследования плазмонных эффектов, является сильная зависимость эффективности усиления люминесценции от взаимной ориентации излучателя и металлической наночастицы. Например, для двух взаимных ориентаций излучающего диполя и сферической наночастицы (радиальной и тангенциальной) усиление может отличаться в десять раз и более в пользу радиальной (см. рис. 43). Эффективное усиление излучения диполя в результате взаимодействия с электронной плазмой в металлической частице возможно в случае нормальной ориентации диполя по отношению к частице, т.к. тангенциальная ориентация в общем случае соответствует деструктивной интерференции электромагнитных полей [103], [104], [105]. Помещение плазмонной частицы непосредственно над плоской поверхностью полупроводника приводит к преимущественному усилению

излучения диполей, ориентированных нормально к поверхности. Такое излучение распространяется вдоль поверхности и его детектирование в стандартной оптической схеме конфокального микроскопа сильно затруднено. Поэтому, исходя из обычной геометрии экспериментов по измерению спектров люминесценции, оптимальной для усиления оказывается такая геометрия поверхности полупроводниковой структуры, при которой наночастица окружена полупроводниковым материалом или находится «сбоку» от активной области структуры (см. рис. 44). В простейшем случае такая ситуация реализуется в наноколончатой структуре, в которой среднее расстояние между наноколоннами сравнимо с размерами металлической наночастицы или превосходит их.

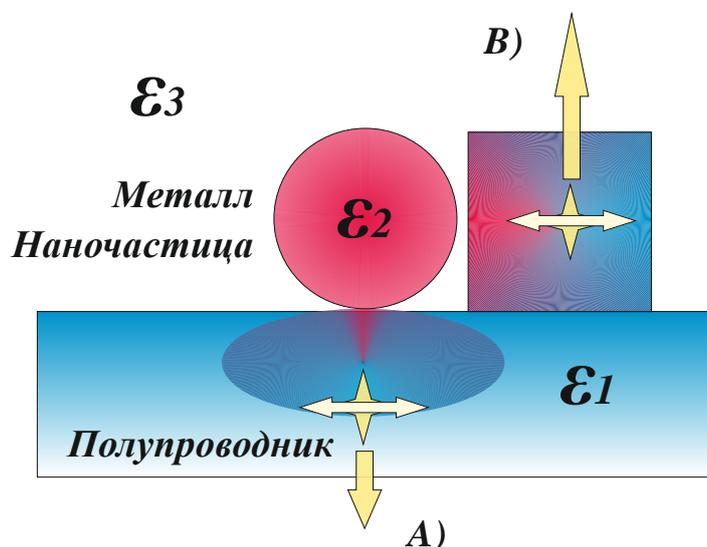


Рисунок 44 - Схематическое изображение металлической наночастицы на поверхности полупроводниковой структуры. А) – показаны тангенциально ориентированный излучающий диполь и направления распространения и возможного детектирования люминесценции, В) – показаны радиально ориентированный излучающий диполь и направления распространения люминесценции. Символами ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 отмечены среды с разной диэлектрической проницаемостью: полупроводник, металл и воздух (или иная среда, окружающая структуру), соответственно.

В рамках модели, представленной в Главе 1 (раздел 1.4.3), был выполнен расчет системы “точечный излучающий диполь – наночастица золота” [А1]. Расчет предполагает точное электродинамическое решение задачи об излучении диполя в ближнем поле сферической наночастицы с учетом эффекта запаздывания и применим для сферических частиц любых размеров. Данные, представленные на рис. 43, моделируют увеличение внутренней квантовой эффективности системы

InGaN – Au (сферическая наночастица) с исходной квантовой эффективностью порядка 0.1% в результате увеличения скорости спонтанной рекомбинации экситонов (электрон-дырочных пар) вблизи наночастицы. Расчет выполнен для значения диэлектрической проницаемости среды 7, что соответствует случаю, когда наночастица полностью окружена полупроводниковым материалом (InGaN или Zn(Cd)Se). Приблизительно это соответствует наночастице, находящейся в углублении между наноколоннами InGaN, хотя эффективная проницаемость среды в этом случае будет несколько меньше 7, находясь между ϵ_1 и ϵ_3 .

Для исследования влияния наночастиц золота использовались наноструктуры Zn(Cd)Se с квантовыми точками (описание структур см. в Главе 2) и наноколончатые слои InGaN с содержанием In 20-30% и толщиной слоя до 300 нм (подробное описание свойств используемых InGaN структур см. в Главе 3). Согласно рис. 43, оптимальные размеры наночастиц составляют 20 – 60 нм (дипольная мода) и 80-100 нм (квадрупольная мода) при диэлектрической проницаемости среды 7 (приблизненное значение проницаемостей материалов InGaN и Zn(Cd)Se в диапазоне длин волн 500-600 нм). Из имеющихся в распоряжении были выбраны коллоидные наночастицы золота с размерами 60 и 100 нм.

4.1.2 Локальная модификация люминесценции гетероструктур при сканировании их поверхности зондом ближнепольного микроскопа с прикрепленной золотой наночастицей

В качестве “плазмонного усилителя” использовались золотые наночастицы сферической формы с диаметром ~100 нм. Для помещения золотой частицы в непосредственной близости от поверхности InGaN и Zn(Cd)Se пространственное положение частицы контролировалось с помощью низкотемпературного ближнепольного сканирующего оптического микроскопа Nanonics CryoView 2000,

работающего в прерывисто-контактной моде. Золотая частица прикреплялась на острие безапертурного зонда, изготовленного из стекловолокна. Как образец, так и зонд закреплялись на пьезоэлектрических подвижках, позволяющих их независимое трехкоординатное сканирование друг относительно друга с нанометрической точностью. Такая сканирующая схема дает возможность прецизионного позиционирования золотой частицы в произвольном месте пространственного рельефа полупроводниковой структуры. Конструкция ближнепольного сканирующего микроскопа позволяла также одновременное измерение карт интенсивности микро-ФЛ и топографического рельефа поверхности.

В результате измерений было установлено, что эффект помещения частицы в ближнем поле в пределах светового пятна возбуждения поверхности в первую очередь определяется топографией образца в соответствующей точке. В хорошем согласии с поляризационными правилами отбора (см. рис. 44) заметный эффект наблюдался, когда частица помещалась в углублениях рельефа. Эти углубления либо являлись промежутками между наноколоннами, либо соответствовали так называемым V-образным дефектам [106]. В картах микро-ФЛ такие места практически всегда соответствовали пятнам увеличенной интенсивности. Приближение золотой частицы к таким местам во многих случаях сопровождалось дополнительным локальным усилением ФЛ и изменением формы спектра. При комнатной температуре коэффициент усиления в отдельных случаях достигал нескольких десятков, а спектр демонстрировал заметное сужение (см. рис. 45). При температуре 12 К коэффициент усиления, как правило, не превышал 10, однако качественные изменения спектра были более заметны – широкая плавная линия разбивалась на набор более узких линий с ширинами, меняющимися от единиц до десятков мэВ (см. рис. 46). В некоторых случаях тщательное позиционирование золотой частицы позволяло наблюдать линии ФЛ шириной не более 1–2 мэВ, что в структурах InGaN является признаком излучения одиночных локализованных экситонов [107].

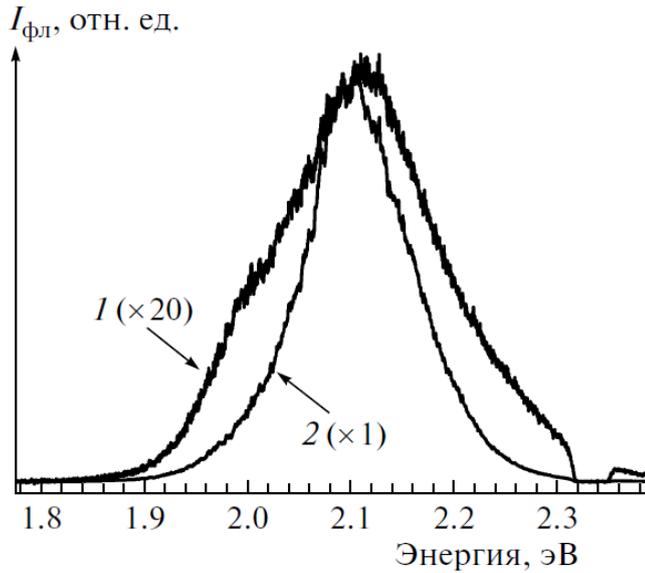


Рисунок 45 - Типичные спектры микро-ФЛ, измеренные в образце $In_{0.25}Ga_{0.75}N$ при 295 К. Кривая 1 измерена при отведенном зонде ближнепольного микроскопа, тогда как кривая 2 измерена при помещении золотой наночастицы вблизи поверхности в пределах пятна возбуждающего света. Для демонстрационных целей кривая 1 умножена на коэффициент 20.

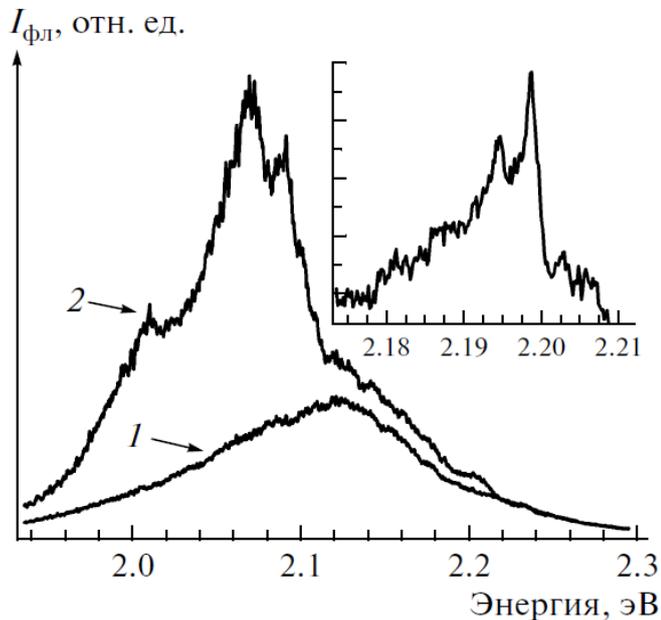


Рисунок 46 - Типичные спектры микро-ФЛ, измеренные в образце $In_{0.25}Ga_{0.75}N$ при 12 К. Кривая 1 измерена при отведенном зонде ближнепольного микроскопа, тогда как кривая 2 измерена при помещении золотой наночастицы вблизи поверхности в пределах пятна возбуждающего излучения. На вставке приведен спектр узких линий, записанный при тщательном позиционировании золотой частицы в пределах пятна возбуждающего света.

Наблюдаемое влияние золотой частицы на спектр локализованных экситонов может быть интерпретировано как селективное усиление излучения ограниченного

числа локализованных экситонов, оказавшихся в оптическом ближнем поле плазмонной частицы. Усиление люминесценции в рассматриваемой конфигурации возможно вследствие двух плазмонных эффектов – увеличения скорости спонтанной рекомбинации и усиления интенсивности локального возбуждающего поля. В пользу существенности вклада первого эффекта говорит заметное увеличение коэффициента усиления с ростом температуры, т.е. с ростом безызлучательных потерь. Действительно, величина эффекта усиления определяется соотношением скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации [103], [104], тогда как эффект усиления интенсивности локального возбуждающего поля в первом приближении не должен зависеть от относительных вкладов излучательных и безызлучательных каналов рекомбинации. Кроме того, длина волны возбуждающего света (532 нм) не соответствует частотам плазмонных резонансов используемой золотой частицы (см. рис. 43).

Эффект зависимости усиления от положения наночастицы – особенно ярко люминесценция «разгоралась», когда частица помещалась в промежутки между наноколоннами InGaN – может быть обоснован с одной стороны достижением оптимальной геометрии для вывода и сбора излучения, а с другой – увеличением среднего эффективного значения диэлектрической проницаемости сред, окружающих наночастицу.

Как видно из рис. 47, варьирование эффективной проницаемости среды, окружающей золотую наночастицу, в диапазоне 1-7 может сильно менять усиление в системе «излучатель-наночастица». Примечательно, что для тангенциальной ориентации диполя самая низшая из мультипольных резонансов дипольная мода полностью подавляется и усиление в таком случае невозможно при проницаемости меньше 4 (см. рис. 47 b). Усиление, тем не менее, возможно при $\epsilon > 4$ за счет мультипольных резонансов более высоких порядков [A1].

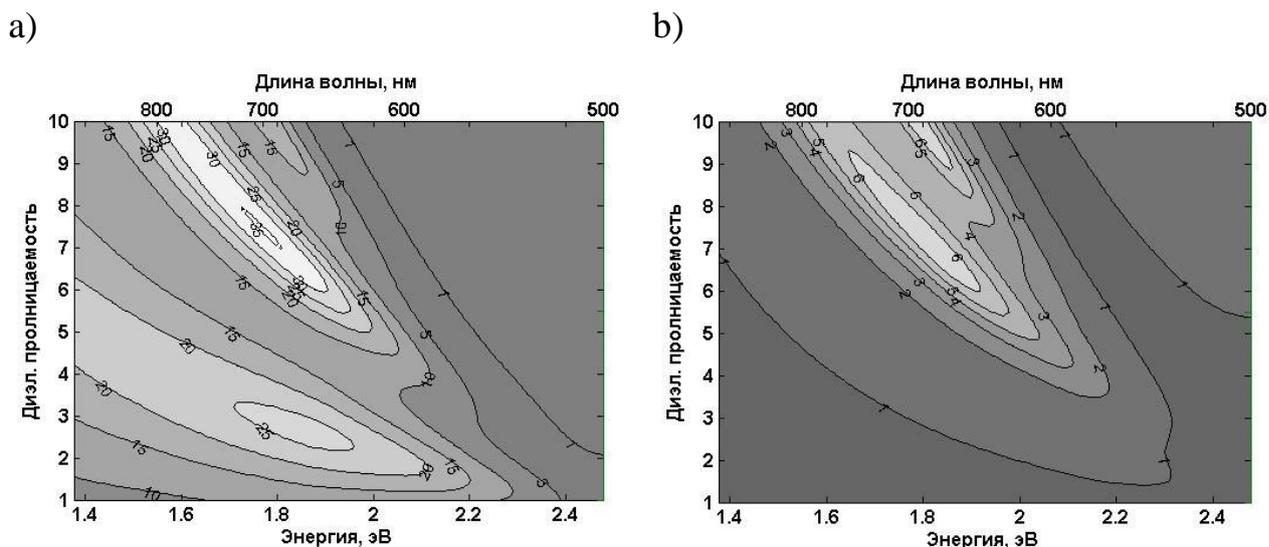


Рисунок 47 - Контурные изображения рассчитанных нормированных значений внутренней квантовой эффективности η^* дипольного излучателя в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , расположенного в ближнем поле золотой сферической наночастицы диаметра 100 нм (расстояние от диполя до поверхности частицы - 3 нм). Значения нормированы на исходную квантовую эффективность (0.1 %) излучающего диполя. а) и б) изображения соответствуют разной ориентации диполя относительно наночастицы: радиальной и тангенциальной, соответственно.

Аналогичные исследования с позиционированием золотой наночастицы 100 нм для Zn(Cd)Se гетероструктур не выявили столь значительного изменения интенсивности люминесценции структуры (см. рис. 48) в зависимости от положения наночастицы (на поверхности и вдали от нее).

Такое поведение вполне соответствует тому факту, что максимальное усиление для системы Zn(Cd)Se с плоской поверхностью и наночастицы (Au) составляет не более 1.5 (см. рис. 48) при эффективной диэлектрической проницаемости 2-3 (приближенное среднее значение в случае, когда наночастица «лежит» на плоской поверхности). Однако наблюдаемое усиление в 10 раз в области 580-620 нм несколько расходится с результатами расчета. Можно предположить, что в данном случае происходит усиление излучения сильно-дефектных квантовых точек CdSe с размерами превышающими критическое значение и люминесценцией, смещенной в красную область по сравнению с основным пиком микро-ФЛ. В таких точках, во-первых, спектр ФЛ оказываются ближе к области плазмон-поляритонного резонанса в наночастице золота, а, во-

вторых, вследствие малой квантовой эффективности усиление становится более заметным (см. рис. 48 b).

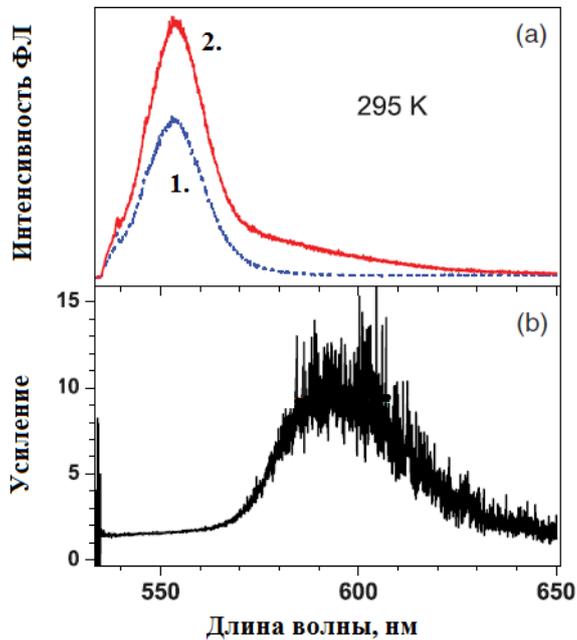


Рисунок 48 - а) Типичные спектры микро-ФЛ, измеренные в образце $Zn(Cd)Se$ при 295 К. Кривая 1 измерена при отведенном зонде ближнепольного микроскопа, тогда как кривая 2 измерена при помещении золотой наночастицы вблизи поверхности в пределах пятна возбуждающего света. б) кривая коэффициента усиления, вычисляемого как отношение соответствующих двух спектров микро-ФЛ.

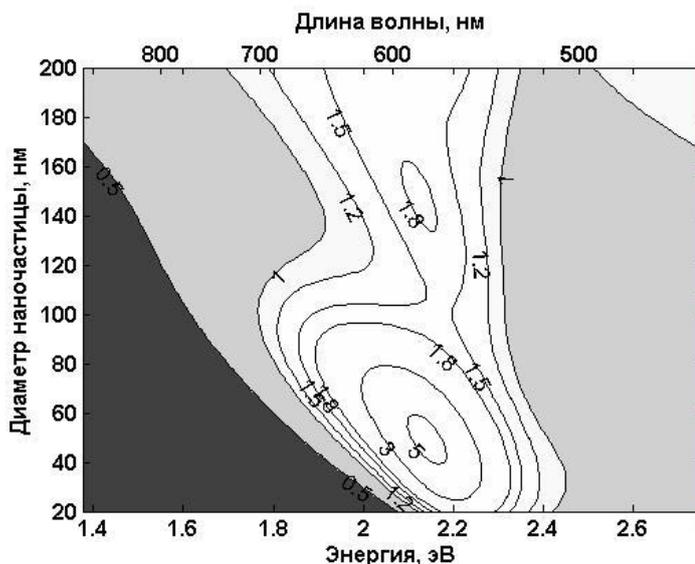


Рисунок 49 - Контурные изображения рассчитанных нормированных значений внутренней квантовой эффективности η^* дипольного излучателя в среде с диэлектрической проницаемостью 3, расположенного в ближнем поле золотой сферической наночастицы диаметра 100 нм (расстояние от диполя до поверхности частицы - 3 нм). Значения нормированы на исходную квантовую эффективность (0.1 %) излучающего диполя. Изображение соответствует тангенциальной ориентации диполя относительно наночастицы.

4.2 Эффекты экситон-плазмонного взаимодействия в композитных структурах на основе нанокolonчатого InGaN и коллоидных наночастиц золота

4.2.1 Формирование композитных структур на основе коллоидных наночастиц золота

Наночастицы золота сфероидной формы и номинального размера 60 нм (см. рис. 50) осаждались на поверхность InGaN из водного коллоидного раствора, содержащего порядка 0.01% наночастиц. Осаждение наночастиц осуществлялось испарением воды при нагреве до 100°C. Контроль осуществлялся методом электронной сканирующей микроскопии. В результате опробования методики на различных полупроводниковых образцах, было установлено, что осажденные таким образом частицы золота достаточно прочно закрепляются на поверхности. Большая доля частиц распределяется случайным образом, часть – образуют относительно небольшие скопления (не более десяти частиц). Более крупные скопления практически отсутствуют. В определенных пределах поверхностную концентрацию частиц можно было контролировать изменением концентрации раствора (см. рис. 51). Преимуществом этого метода является простота изготовления образцов, которые далее могут быть исследованы в относительной простой установке измерения спектров микро-ФЛ без привлечения сложных и дорогостоящих систем ближнепольной микроскопии.

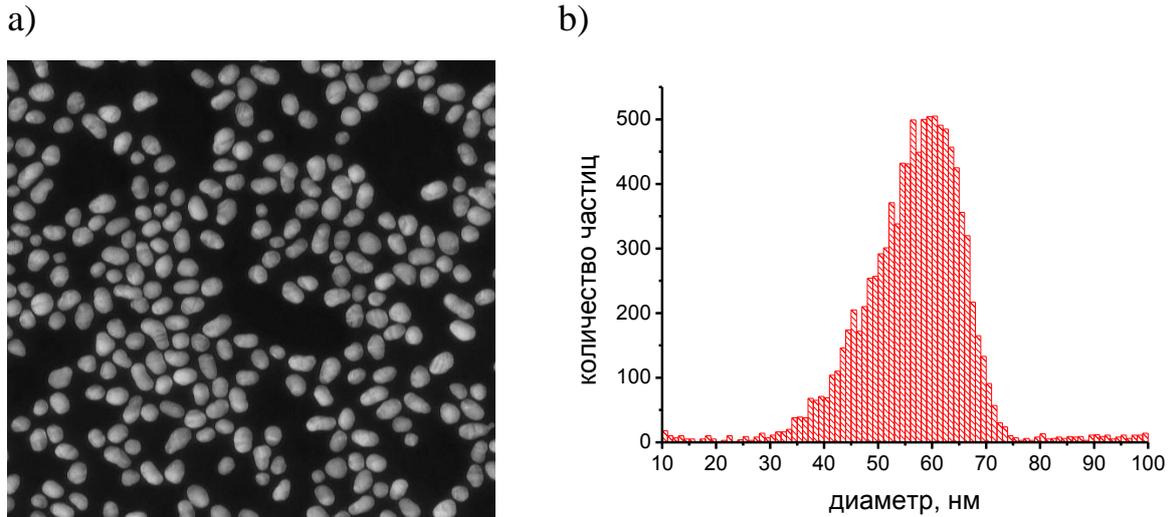


Рисунок 50 - а) РЭМ изображение коллоидных наночастиц золота с номинальным размером 60 нм. б) Распределение размеров коллоидных наночастиц.

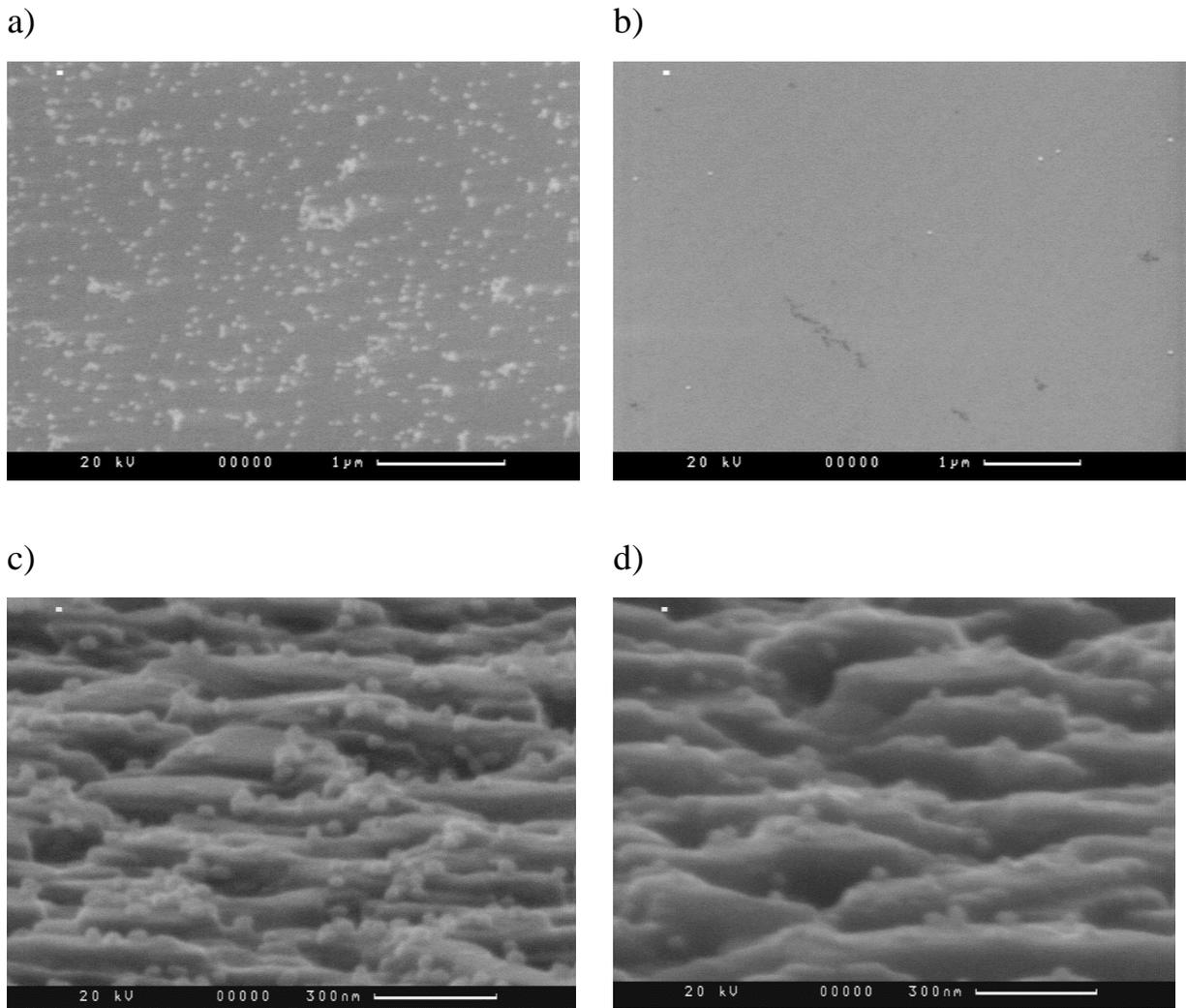


Рисунок 51 - РЭМ изображения осажденных коллоидных наночастиц золота размером 60 нм на двумерной поверхности: а) на GaAs, б) на Al_2O_3 – коллоидный раствор разбавлен в 100 раз по сравнению с осаждением на GaAs, с, d) на InGaN – поверхностная концентрация наночастиц и степень разбавления коллоидного раствора отличаются в 10 раз.

Как видно из сравнения экспериментальной кривой пропускания (см. рис. 52 а) и спектров коэффициента пропускания, рассчитанных на основе модели рассеяния света металлическими наночастицами [108] (см. рис. 52 б), пик от поглощения-рассеяния света сфероидными наночастицами золота с номинальным размером 60 нм смещен в область меньших длин волн по сравнению с расчетом для сфер золота диаметра 60 нм. Данное наблюдение находится в некотором противоречии с общими представлениями об оптических свойствах сфероидных наночастиц, согласно которым для металлических сфероидов вытянутой сигарообразной формы характерен длинноволновый сдвиг плазмонного резонанса по сравнению со сферой с диаметром равным длине наименьшей оси сфероида [108]. Наблюдаемое отклонение может быть связано с отклонением формы частиц от сфероидальной.

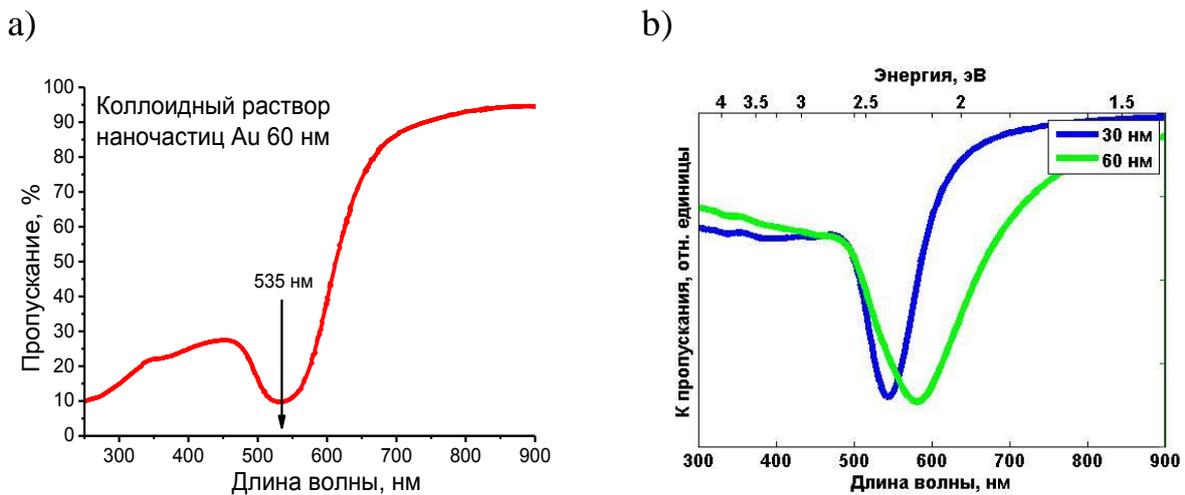


Рисунок 52 - а) Спектр пропускания водного раствора коллоидных наночастиц золота размером 60 нм. б) Спектры коэффициента пропускания сферических золотых наночастиц диаметром 60 нм – зеленая кривая и 30 нм – синяя кривая, вычисленные в рамках теории Ми рассеяния света сферическими частицами [108]. Расчет выполнен для наночастиц, полностью окруженных средой с диэлектрической проницаемостью 1.77(вода).

4.2.2 Микро-фотолюминесценция нанокolonчатого слоя InGaN с коллоидными золотыми наночастицами

Подбором нужной концентрации коллоидного раствора, исходя из расчета получить поверхностную концентрацию наночастиц менее 1 наночастицы на $1 \mu\text{m}^2$ (см. рис. 51 b), были получены композитные структуры нанокolonчатого InGaN с наночастицами золота 60 нм, закрепленными на поверхности. Измерение спектров микро-ФЛ проводилось в схеме оптического конфокального микроскопа, где как возбуждение (532 нм), так и детектирование, осуществлялось посредством одного и того же 50-кратного микрообъектива.

Спектры низкотемпературной микро-ФЛ (рис. 53) нанокolonчатого InGaN с закрепленными сферическими наночастицами золота размера 60 нм демонстрируют особенности аналогичные особенностям люминесценции InGaN при взаимодействии с золотой наночастицей 100 нм в экспериментах с ближнепольным сканирующим микроскопом (раздел 4.1.2), а именно, появление спектрально-узких пиков шириной в несколько мэВ, появление которых

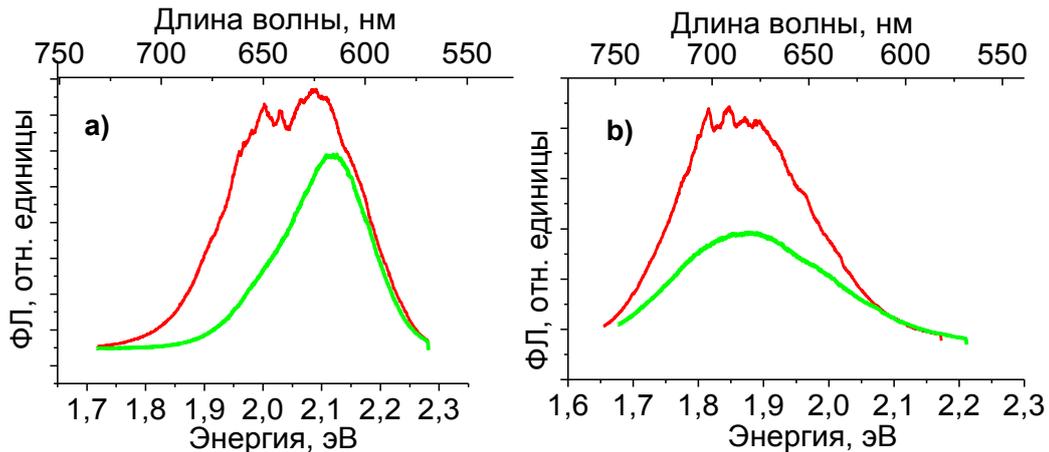


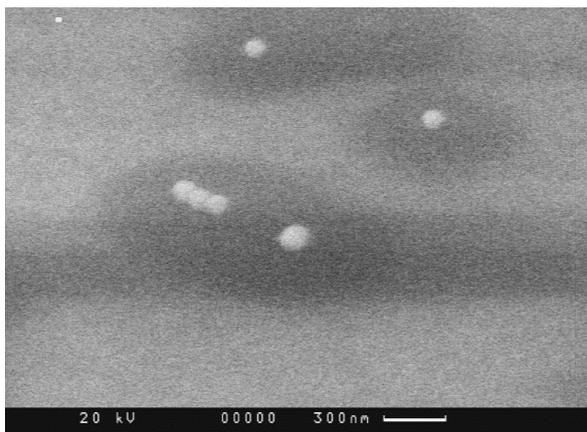
Рисунок 53 - Типичные спектры микро-ФЛ нанокolonчатого $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с $20 < x < 30$, измеренные при 10 К. Пространственное разрешение микро-ФЛ превышало $2 \mu\text{m}$. а) сравнение спектров двух микро-областей предположительно с наночастицами (красная кривая) и без них, б) сравнение спектров структуры с наночастицами и реперной структуры, на которую золото не наносилось. Поверхностная плотность наночастиц золота – 1 наночастица на несколько μm (см. рис. 51 b) – оценивалась, исходя из степени разбавления коллоидного раствора

предположительно вызвано эффектом усиления излучения ограниченного числа экситонов в ближнем поле плазмон-поляритонов, локализованных в наночастицах. Предположительно, наблюдаемые изменения спектра в этих случаях связаны непосредственно с осаждением одной или нескольких золотых частиц в пределах углубления топографического рельефа – в промежутках между наноколоннами.

4.2.3 Катодолюминесценция композитных структур InGaN с коллоидными золотыми наночастицами

Эффекты экситон-плазмонного взаимодействия в системе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \sim 30\%$) – коллоидные наночастицы золота размера 100 нм были также исследованы методом спектроскопии катодолюминесценции (КЛ). Согласно рис. 54 частицы имеют форму «сплюснутых» многогранников. Осаждение частиц проводилось по методике, описанной в предыдущих 2-х разделах: испарением растворителя коллоидного раствора при 100°C и подбором поверхностной концентрации наночастиц путем разбавления раствора.

a)



b)

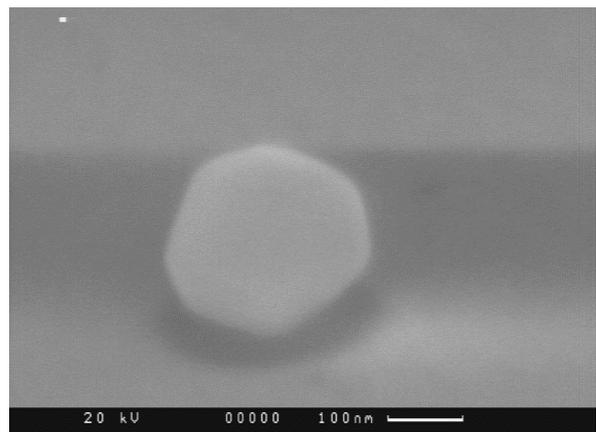


Рисунок 54 - РЭМ изображения коллоидных наночастиц золота. a) размер 100 нм, b) размер 250 нм. Наночастицы получены одним и тем же способом и имеют многогранную сплюснутую форму.

Благодаря возможности установки КЛ проводить измерения люминесценции (с получением монохроматических карт КЛ) и одновременно снимать изображения

РЭМ той же области, было сделано статистическое сопоставление наличия наночастиц на поверхности наноколонн и в промежутках между ними и яркостью монохроматической КЛ выделенных длин волн – 380, 530, 580 и 600 нм.

Наилучшее соответствие наличия наночастиц и появления «ярких» областей в картах КЛ наблюдалось на длине волны 580 нм (см. рис. 55-56). Наблюдаемую корреляцию нельзя назвать 100% соответствием, так как на рис. 55) наблюдаются и области в карте КЛ, яркость которых не обусловлена наличием наночастиц на поверхности наноколонн.

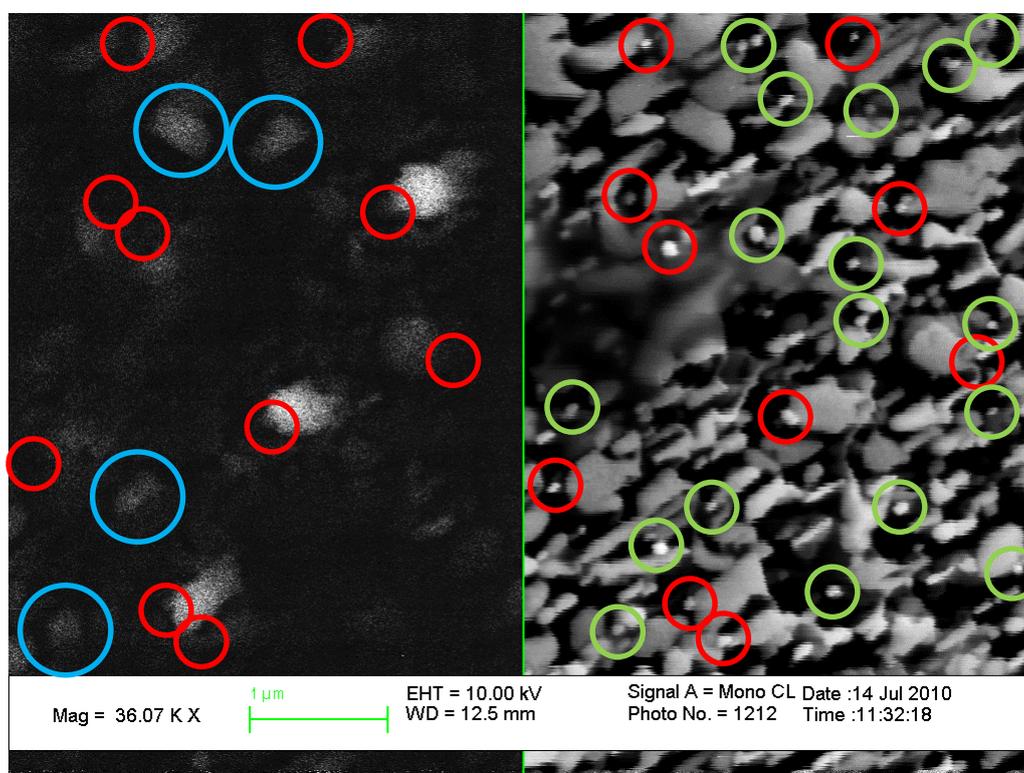


Рисунок 55 - Изображения монохроматической (580 нм) катодолуминесценции (слева) и растрового электронного микроскопа (справа) одной и той же области структуры InGaN с наночастицами золота. Температура образца 300 К. Изображения КЛ и РЭМ были получены одновременно в ходе каждого измерения. Пространственное разрешение КЛ в данном случае ограничено эффектом растекания носителей в пределах отдельных наноколонн. Красным цветом отмечены положения наночастиц Au 100 нм и области InGaN, где наблюдается яркая КЛ на 580 нм, возможно, обусловленная присутствием наночастиц. Зеленым цветом отмечены положения наночастиц, не коррелирующие с картой КЛ, синим - наиболее яркие области изображения КЛ наноколонн без наночастиц.

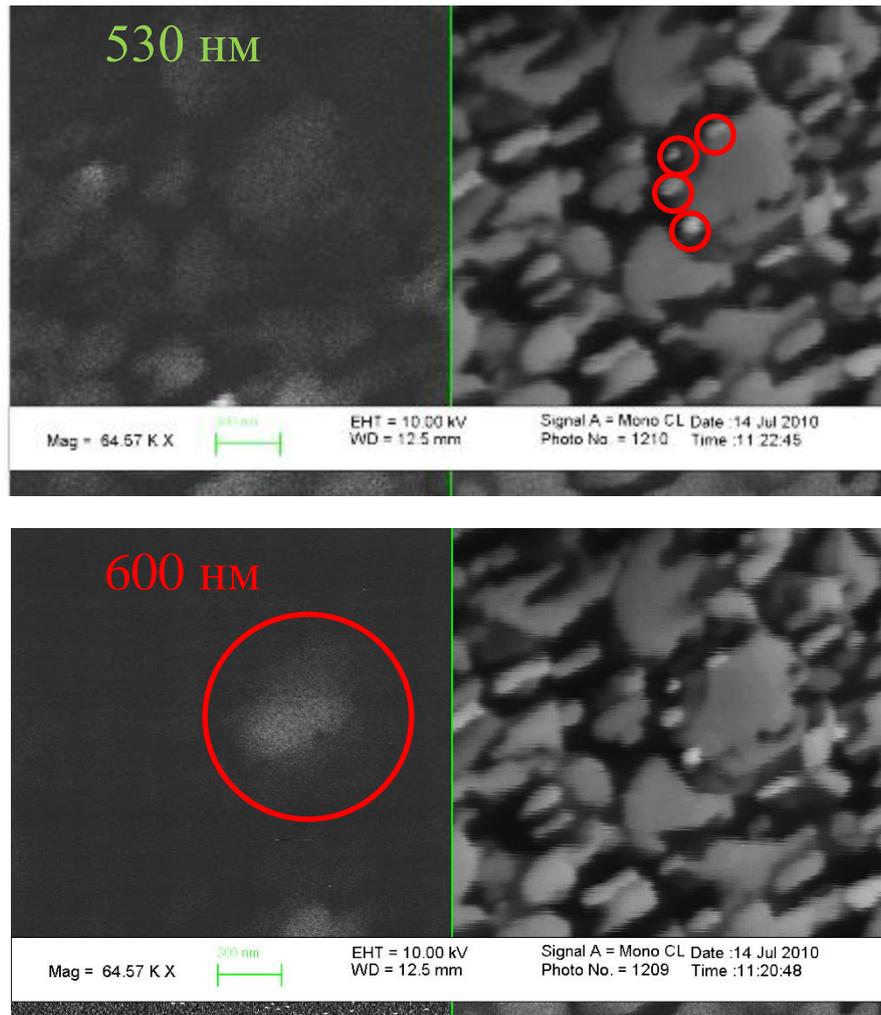


Рисунок 56 - Изображения монохроматической (600 нм) КЛ (слева) и растрового электронного микроскопа (справа) одной и той же области структуры InGaN с наночастицами золота. Температура образца 300 К. Изображения КЛ и РЭМ были получены одновременно в ходе каждого измерения. Пространственное разрешение КЛ ограничено эффектом растекания носителей в пределах отдельных наноколонн. Красным цветом отмечены положения наночастиц Au 100 нм.

Диапазон длин волн 580-600 нм, в котором наблюдается определенная корреляция яркости КЛ наноколонн и присутствия наночастиц, совпадает с диапазоном, где наблюдалось усиление (до 100 раз) люминесценции наноколонн InGaN наночастицей золота 100 нм, позиционируемой в промежутках между наноколоннами с помощью зонда сканирующего ближнепольного микроскопа (раздел 4.1.2).

Резюмируя результаты представленных исследований, можно утверждать, что для композитной системы “наноколонны InGaN-частицы золота” возможно значительное (в десятки раз) локальное усиление люминесценции, обусловленное

эффектами экситон-плазмонного взаимодействия, требующее, однако, прецизионного позиционирования наночастиц в промежутках между наноколоннами. Случайное распределение металлических наночастиц в данной системе не позволяет реализовать эффективное усиление интегральной люминесценции.

4.4 Выводы

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 наночастице золота. Точное позиционирование наночастицы золота размером 100 нм позволило добиться существенного локального усиления люминесценции InGaN.

Продемонстрированы возможности и особенности усиления ФЛ в композитных структурах на основе коллоидных наночастиц золота и наноколончатого InGaN. Разработанная методика осаждения коллоидных наночастиц золота оказалась малоэффективной с точки зрения увеличения интегральной ФЛ композитных структур из-за отсутствия возможности контролируемого позиционирования наночастиц.

Глава 5. Усиление люминесценции в гибридных структурах InGaN/Au/Si₃N₄ с напыленными металлом и диэлектриком

5.1 Конструкция и основные параметры композитных структур InGaN/Au и InGaN/Au/Si₃N₄

5.1.1 Оптимизация конструкции образцов

Для изготовления композитных структур были выбраны полупроводниковые гетероструктуры, содержащие наноклончатые слои InGaN, выращенные с помощью МПЭ при тех же условиях, что и структуры, описываемые в предыдущих главах (Главы 3 и 4). На поверхность наноклончатых слоев методом термического вакуумного напыления наносились пленки золота и, в некоторых случаях, диэлектрика Si₃N₄ разной толщины, формируя, таким образом, композитные структуры металл-полупроводник и диэлектрик-металл-полупроводник. Средний состав InGaN варьировался от 20 до 40%. При этом, вследствие увеличения плотности дефектов структуры, квантовая эффективность уменьшалась более чем в 10 раз по мере увеличения содержания индия. На рис. 57 показаны несколько типичных спектров ФЛ слоев InGaN разного состава с содержанием In более 10%. InGaN с большим составом характеризуется также большой шириной линии ФЛ, которую можно наблюдать вплоть до энергии кванта ~1.6 эВ (длина волны ~750 нм).

Как видно на рис. 57 и 58, иллюстрирующих границы реализации плазмонного усиления в гибридных структурах In_xGa_{1-x}N/Au (20<x<40%), область резонанса поверхностного плазмона в таких структурах фактически совпадает с диапазоном ФЛ In_xGa_{1-x}N при x>30%. Черной кривой на рисунках показана дисперсия поверхностного плазмон-поляритона в системе InGaN/Au, рассчитанная на основе известных диэлектрических функций материалов, а пунктирная линия на

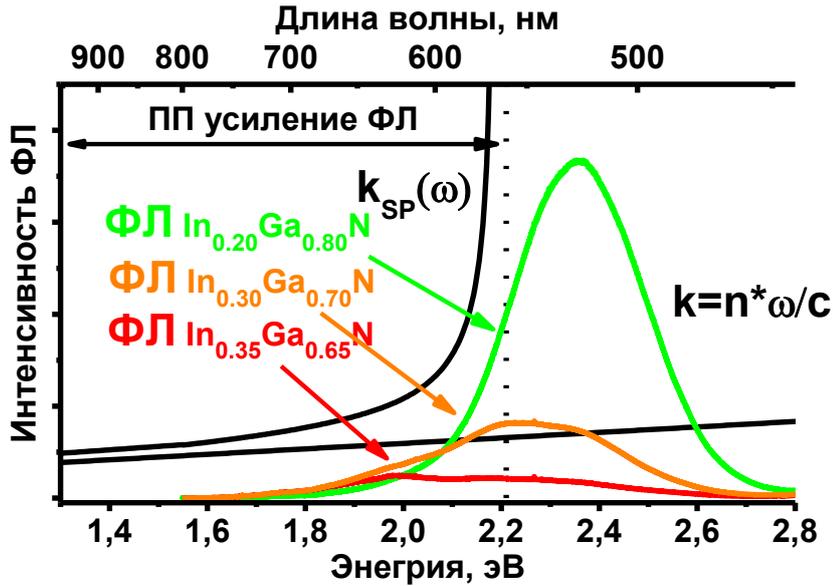


Рисунок 57 - Спектры ФЛ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ слоев с разным составом, измеренные при 300 К. Черными линиями показаны: $k_{\text{SP}}(\omega)$ – дисперсия поверхностного плазмон-поляритона, k – световая линия в InGaN (дисперсия фотона). Также показан диапазон длин волн, где могут возбуждаться поверхностные плазмон-поляритоны и где возможно существенное усиление ФЛ. Дисперсия поверхностных плазмон-поляритонов вычислена без учета мнимых компонент комплексных диэлектрических функций материалов, поэтому все расчеты, представленные на рисунке, носят иллюстративный характер.

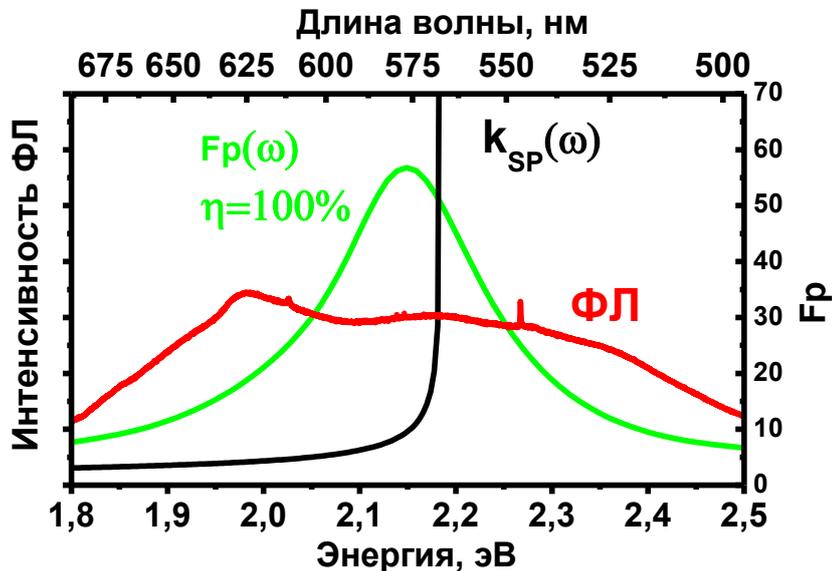


Рисунок 58 - Спектр ФЛ $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$, измеренный при 300 К – красная кривая. Черным цветом показана кривая дисперсии волнового вектора плазмон-поляритона на границе InGaN/Au . Зеленым цветом показан спектр фактора Парселла $F_p(\omega)$, рассчитанный для структуры со 100% квантовой эффективностью.

рис. 57 соответствует частоте резонанса поверхностного плазмона. На рис. 57 показана также область плазмонного усиления, определенная в первом

приближении без учета мнимой части диэлектрических функций материалов. На рис. 58 показаны результаты расчета, сделанного на основе точной электродинамической модели точечного излучателя вблизи металлической пленки (раздел 1.4.2) справедливой для идеальной системы с абсолютно гладкой границей InGaN/Au. Резонансные свойства реальных систем могут отличаться от данного расчета, но, тем не менее, данные рисунки показывают, что выбор пары $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x \sim 30$) и Au близок к оптимальному.

Усиление в композитной системе зависит не только от характеристик металла, но и от исходной квантовой эффективности излучения полупроводника (раздел 1.4.2). Так, при одном и том же увеличении скорости излучательной рекомбинации вследствие экситон-плазмонного взаимодействия, увеличение внутренней квантовой эффективности композитной структуры по сравнению с эффективностью исходной полупроводниковой структуры без металла будет тем больше, чем меньше исходная эффективность. Например, из оценок значения фактора Парселла (10-20), сделанных в главе 2 для Zn(Cd)Se/Au (эту систему можно сравнивать с InGaN/Au, так как оба полупроводниковых материала в диапазоне 500-600 нм имеют близкие значения диэлектрических функций, приблизительно равных 7) с пленкой толщиной 20 нм следует, что даже при 100% выводе излучения плазмон-поляритонов для усиления люминесценции в 10 раз необходима изначальная внутренняя эффективность полупроводниковой структуры менее 10%, а для максимально возможного усиления – менее 1%. Рис. 59 и 60 показывают результаты электродинамического расчета, сделанного для системы InGaN/Au с плоским интерфейсом для длин волн 550 нм и 580 нм, соответственно.

Квантовую эффективность $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ при 77 К можно приблизительно оценить, как меньшую 10% (10-кратное ослабление ФЛ по мере увеличения содержания In от 20 до 40 %), а при 300 К - как меньшую 0.5 % (исходя из соотношения интегральных интенсивностей при низкой (77 К) и комнатной температурах, равного 20 для $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$). Таким образом, в гибридной структуре InGaN/Au

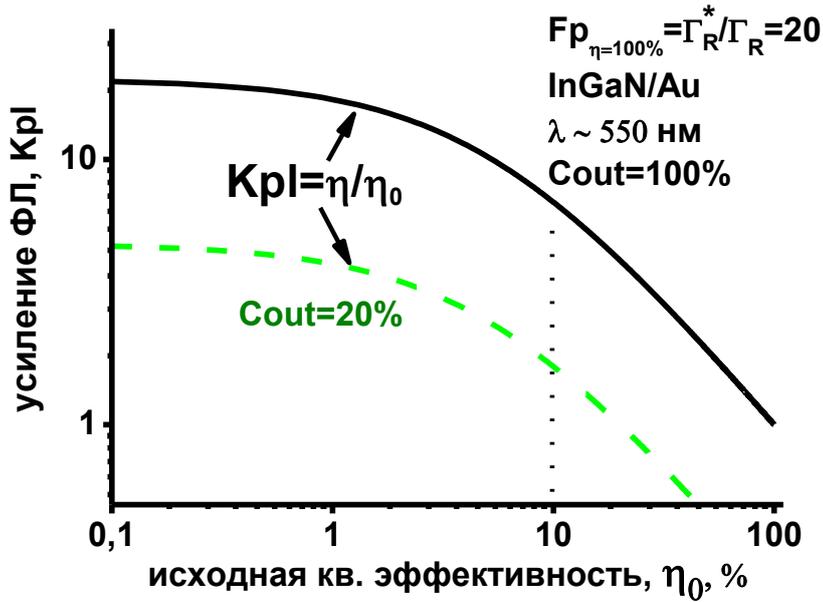


Рисунок 59 - Расчет усиления ФЛ в композитной структуре InGaN/Au на длине волны 550 нм для двух значений доли вывода мощности поверхностных плазмон-поляритонов Cout=20 и 100% - пунктирная и сплошная кривые, соответственно.

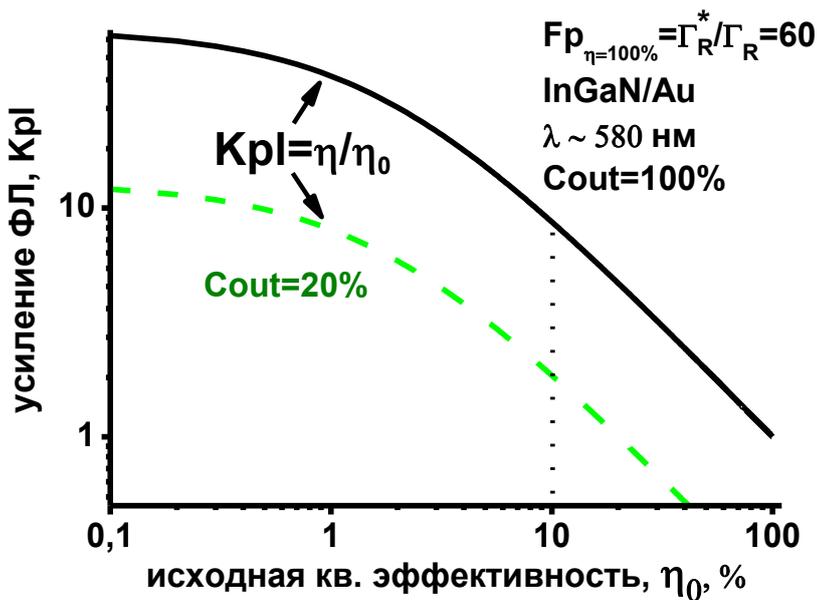


Рисунок 60 - Расчет усиления ФЛ в композитной структуре InGaN/Au на длине волны 580 нм для двух значений доли вывода мощности поверхностных плазмон-поляритонов Cout=20 и 100% - пунктирная и сплошная кривые, соответственно.

плазмонный резонанс возможен на длинах волн от 560 нм до ИК, и именно в этой области есть как практическая потребность, так и физическая возможность увеличения внутренней квантовой эффективности за счет увеличения скорости спонтанной рекомбинации. Для исследования были выбраны наноклончатые слои с номинальной толщиной порядка 80 нм, несколько превышающей рассчитанную

глубину проникновения в InGaN электромагнитного поля плазмон-поляритонов в композитной структуре InGaN/Au (~ 20 нм).

Для возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов в композитной структуре достаточно выполнения двух главных условий: во-первых, возбуждение должно быть «резонансным», т.е. длина волны излучателя должна попадать в диапазон длин, где могут существовать поверхностные плазмон-поляритоны в конкретной структуре, а, во-вторых, излучатель должен находиться в ближнем оптическом поле плазмон-поляритонной моды на границе металл-полупроводник. Второе условие обусловлено законом сохранения волнового вектора кванта электромагнитного поля (раздел 1.3), и этот же закон определяет необходимое условие для вывода излучения плазмон-поляритонов. Для того, чтобы энергия поверхностной электромагнитной волны излучилась в виде свободной радиации, необходимо реализовать ее рассеяние, например, на неровностях рельефа границы металл-полупроводник. В зависимости от того, насколько это рассеяние эффективно, возбуждение плазмон-поляритонов в композитной структуре может играть роль как процесса, дающего вклад в общее излучение системы, так и безызлучательного процесса, приводящего к увеличению скорости безызлучательной рекомбинации.

5.1.2 АСМ измерения трехмерной морфологии гибридной структуры

Исследуемые InGaN слои с номинальной толщиной 80 нм имеют наноклончатую трехмерную морфологию поверхности. Для исследования формы поверхности были выполнены измерения атомно-силовой микроскопии (АСМ) со сканированием рельефа поверхности InGaN в двух координатах. На рис. 61 приведены АСМ изображения поверхности слоя InGaN, покрытого пленкой золота (см. рис. 61 с), и исходного «чистого» слоя (см. рис. 61 б). Слой состоит из блоков неопределенной формы с характерными латеральными размерами в диапазоне 100-

500 нм и высотой 50-100 нм, разделенных воздушными зазорами. Напыленная пленка золота наследует форму поверхности InGaN, частично заполняя промежутки между блоками и покрывая плоские вершины блоков относительно ровным слоем.

Вершины наноклонн $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ имеют дополнительный рельеф, максимальная шероховатость которого не превышает 10 нм (в латеральном направлении - 10-50 нм). В слоях $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ с меньшим содержанием индия вершины наноклонн являются практически атомарно гладкими с максимальной величиной амплитуды шероховатости порядка 1 нм.

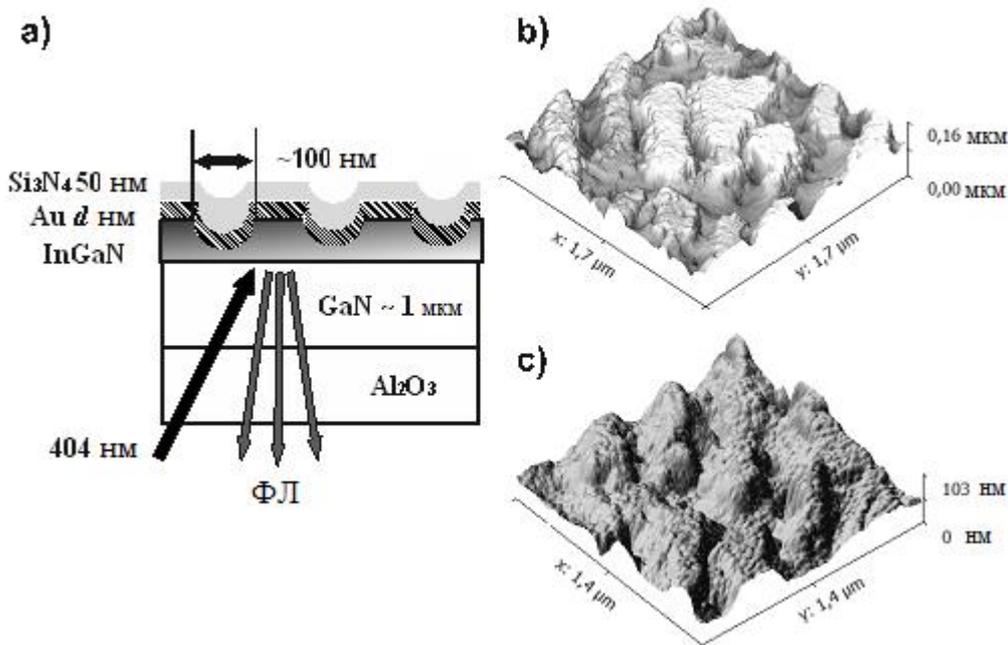


Рисунок 61 - а) Схематическое изображение композитной структуры $\text{InGaN}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$. б) Типичное АСМ изображение поверхности наноблочного слоя $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$. в) Типичное АСМ изображение поверхности наноблочного слоя $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ с напыленным слоем золота толщиной 50 нм.

Пленка золота (вплоть до толщины ~ 100 нм) повторяет рельеф наноклонн, позволяя без использования литографии получить композитную систему InGaN/Au с интрузиями золота в промежутках между наноклоннами с характерными размерами порядка 100 нм (как латеральные размеры, так и высота интрузий). При дальнейшем напылении диэлектрика формируется композитная структура, схематически показанная на рис. 61 а.

5.1.3 Изготовление экспериментальных образцов и описание методики оптического эксперимента

Слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с номинальной толщиной 80 нм выращивались поверх $\text{GaN}(000\bar{1})$ буферных слоев на подложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Использование в этой технологии слегка N-обогащенных стехиометрических условий роста приводило к формированию наноклончатой (блочной) структуры слоев с характерным латеральным размером блоков порядка сотни нанометров [109]. Вследствие отрицательного градиента ($\Delta T = -20^\circ\text{C}$) температуры роста в латеральных направлениях к центру подложки среднее содержание индия в слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ изменялось в пределах одного образца от $x=0.2$ до $x=0.4$ [109], [A4]. Эффективная толщина слоя и содержание индия контролировались *in situ* в центральной части образца методом оптической лазерной рефлектометрии с учетом ранее полученных калибровочных зависимостей коэффициента встраивания индия от температуры и ростовых параметров. Изменение средней концентрации In вдоль направления градиента температуры подложки оценивалось после роста образца по положению центра тяжести спектров ФЛ, измерявшихся с пространственным разрешением ~ 0.2 мм [A4]. Наличие температурного градиента позволило в рамках одного эпитаксиального процесса получить набор образцов слоев InGaN с различным средним составом твердого раствора. Пленки золота толщиной 25, 50 и 100 нм наносились на слои InGaN с помощью термического вакуумного напыления при температуре подложки не выше 150°C . Для осаждения пленок диэлектрика Si_3N_4 толщиной 50 и 200 нм использовался метод магнетронного распыления.

Спектры ФЛ измерялись при двух температурах (77 и 300 К) с обратной стороны подложки Al_2O_3 прозрачной в видимом диапазоне длин волн (рис. 61 (a)). Возбуждение ФЛ производилось полупроводниковым лазером Cube Coherent с длиной волны 404 нм. Диаметр сфокусированного пятна излучения, падающего на

образец, составлял ~ 0.2 мм. 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:

$$K_{\text{ФЛ}}(\lambda) = \frac{J_{\text{Au}}(\lambda)}{J(\lambda)}. \quad (5.1)$$

Фотолюминесцентные измерения были проведены в наборе образцов, отличающихся составом тройного твердого раствора (от 20 до 40%), а также толщиной напыленных слоев золота (25, 50 и 100 нм) и диэлектрика (0, 50 и 200 нм). С целью минимизации влияния градиента состава $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ вычисление коэффициента усиления проводилось с использованием измерений, сделанных в двух областях структуры (с металлом и без металла) одинакового состава, максимально близких друг к другу и расположенных на линии, перпендикулярной направлению градиента состава (рис. 62). Для исследования эффектов усиления были выполнены измерения ФЛ в геометрии, схематично изображенной на рис. 61 а). Такая геометрия подразумевает, что и возбуждение, и детектирование ФЛ структуры происходит через подложку и буферный GaN слой структуры, что позволяет напрямую сравнивать интенсивности ФЛ в разных областях гибридной структуры.

1/4 от 2" - подложки

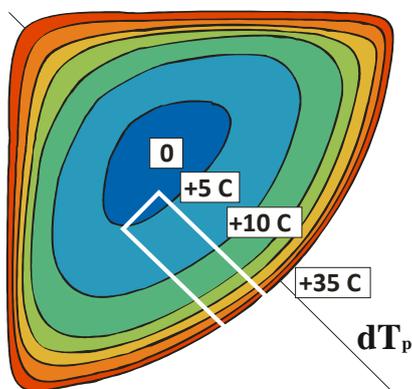


Рисунок 62 - Градиент температуры подложки T_p во время роста InGaN слоя и схема раскола структуры. Белым прямоугольником показан кусок структуры, на котором были выполнены основные эксперименты.

Таким образом, каждый отдельный эксперимент предполагал измерение пары спектров ФЛ (в точке с золотой пленкой и без нее). При этом точки считались идентичными по составу и рельефу поверхности слоя, а для каждой пары спектров рассчитывался результирующий спектр коэффициента усиления. В результате серии измерений в последовательных точках вдоль градиента температуры был получен набор спектров коэффициента усиления для структур с разным составом тройного раствора InGaN.

5.2 Наблюдение усиления «желто-красной» люминесценции InGaN в композитных структурах

Максимальное усиление люминесценции было получено для области InGaN слоя с примерным составом 35% (оцененным по положению максимума ФЛ и распределению температуры подложки во время роста) при последовательном напылении 50 нм золота и 50 нм Si₃N₄. Максимальный коэффициент усиления порядка 7 наблюдался при температуре 300 К в диапазоне длин волн 580-650 нм, т.е. в области ожидаемого плазмонного резонанса композитной системы (рис. 63).

Величина усиления значительно превосходит возможную относительную погрешность измерений, обусловленную изменением состава или других свойств слоя InGaN, т.к. состав InGaN в двух близких точках измерения можно считать одинаковым, а заметных изменений спектра ФЛ при смещении вдоль линии перпендикулярной градиенту состава, на которой расположены точки, обнаружено не было. Однако измеренная величина усиления, возможно, является заниженной в 2-3 раза, так как при таком подходе не учитывается и не может быть исключено влияние материалов (диэлектрика или металла) на интенсивность ФЛ вследствие возможных эффектов не плазмонной природы, например, пассивации поверхностных состояний InGaN и изменения электростатического изгиба зон

вблизи поверхности.

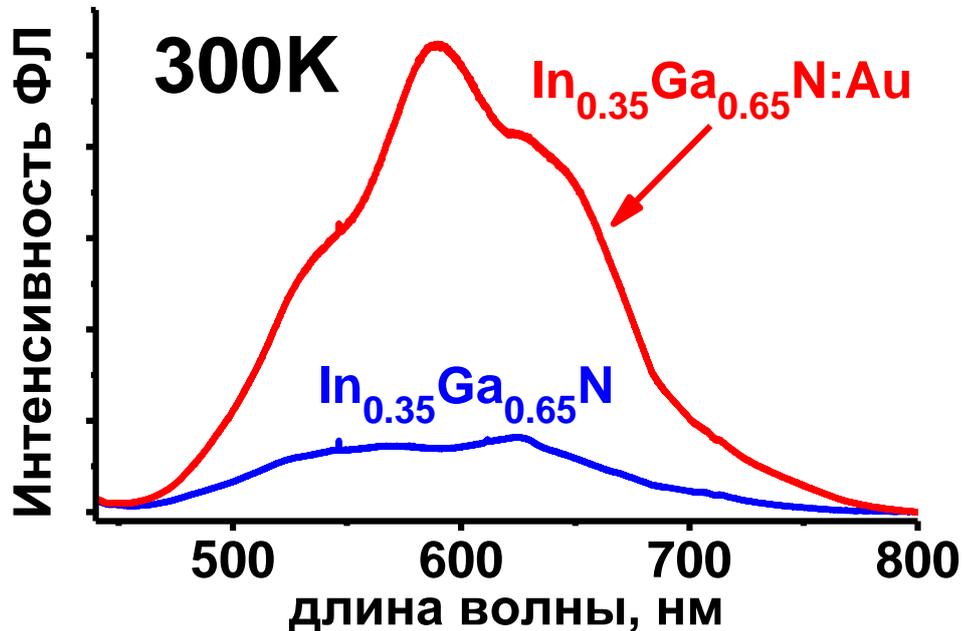


Рисунок 63 - Спектры ФЛ гибридной структуры $In_{0.35}Ga_{0.65}N/Au/Si_3N_4$ – красная кривая, и реперной точки $In_{0.35}Ga_{0.65}N/Si_3N_4$ без золота – синяя кривая.

Список известных эффектов, которые могут быть причиной обнаруженного усиления, включает:

- Пассивацию поверхностных дефектных состояний слоя InGaN.
- Изменение изгиба зон в приповерхностной области слоя вследствие разности работ выхода электрона из материалов, образующих гетерограницу. Возможное увеличение плотности носителей вследствие возникновения потенциальной ямы вблизи границы (контакт Шотки) [110].
- Увеличение плотности носителей, в том числе и с нулевым суммарным зарядом – экситонов, вблизи границы за счет их притяжения к «изображениям» самих зарядов, возникающих в металлической пленке [110], [111].
- Эффект экситон-плазмонного взаимодействия в композитной структуре InGaN/Au.

Пассивация поверхности металлом невозможна, и данная интерпретация

применима только к влиянию на люминесценцию InGaN напыления Si_3N_4 . Контакт Шоттки возникает между Au и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с содержанием индия до 30-40%, а тип контакта определяется разностью работ выхода материалов [112]. В частности, известно, что для составов с содержанием более 30-40% индия формируется омический контакт [113]. Эффект притяжения носителей к металлу, приводящий к увеличению плотности носителей вблизи границы металл-полупроводник [110], [111], а также возможное усиление, вызванное локальным изменением напряженности электростатического поля, полностью исключить нельзя. Идентификация экситон-плазмонного механизма усиления облегчается наличием ярких особенностей: выделенной областью резонансных длин волн и увеличением усиления ФЛ при уменьшении квантовой эффективности исходной структуры без металла. Далее, при определении и обосновании природы обнаруженного эффекта усиления ФЛ основное внимание в исследовании уделяется именно этим ключевым особенностям. Следует отметить, что эффекты, связанные с диффузией золота в данной гибридной структуре исключаются, так как температура структуры при напылении золота не превышала 150°C .

5.3 Обоснование плазмонного характера усиления ФЛ в композитных структурах

5.3.1 Зависимость от среднего состава InGaN, температуры и толщины золотой пленки

ФЛ наноблочных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.2 < x < 0.4$) наблюдалась в широком диапазоне длин волн от 450 до 750 нм, что соответствует исследованиям аналогичных слоев, представленных в Главах 3 и 4. При этом положение и форма спектра ФЛ существенным образом зависят от среднего состава тройного твердого раствора x : с увеличением x основной пик сдвигается в область больших длин волн,

а его ширина увеличивается. Пик приобретает сложную многокомпонентную форму, и его интегральная интенсивность уменьшается. Последние два эффекта обычно связывают с фазовым распадом твердых растворов, состав которых соответствует области термодинамической нестабильности, а также с увеличением плотности дефектов, выступающих в качестве центров безызлучательной рекомбинации [114]. В релаксированных слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ начало фазового распада наблюдается в области составов $x \approx 0.1 \div 0.2$ [115].

На рис. 64 приведены спектры ФЛ контрольных образцов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (пунктирные линии) и композитных структур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (сплошные линии) для двух составов твердого раствора: $x=0.22$ и $x=0.35$. Отметим, что по сравнению с только что выращенными слоями напыление диэлектрика Si_3N_4 приводит к некоторому увеличению интегральной интенсивности ФЛ: для твердого раствора с содержанием In $x \sim 0.3$ люминесценция усиливается примерно в два раза. Этот эффект слабо зависит от температуры измерения и, вероятно, связан с пассивацией поверхностных состояний, участвующих в процессах

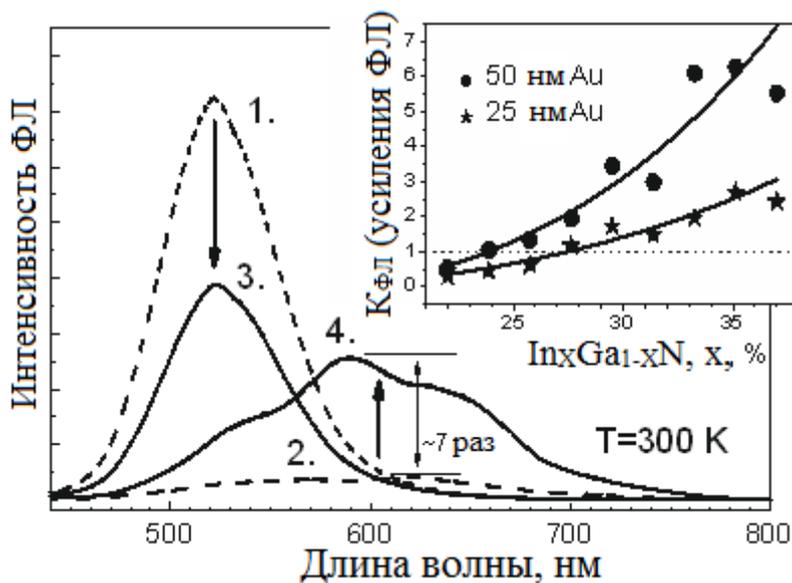


Рисунок 64 - Спектры фотолюминесценции, измеренные при 300 K в контрольных структурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ($x=0.22$ и 0.35 - пунктирные линии 1 и 2, соответственно) и композитных гетероструктурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 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 K 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 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

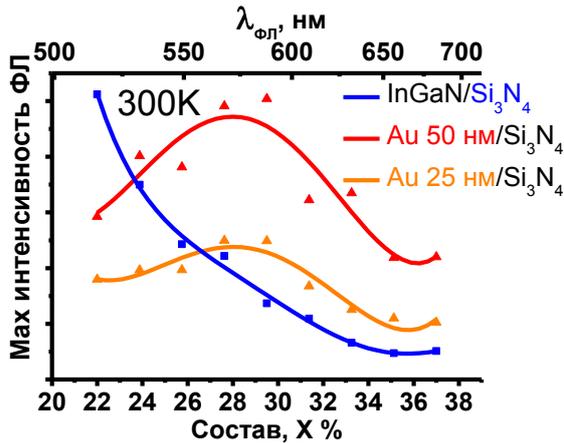
поверхностной безызлучательной рекомбинации. Поэтому спектры ФЛ структур $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ и $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ демонстрируют основные закономерности, наблюдающиеся и в аналогичных слоях без напыленного диэлектрика: линия ФЛ в структуре с большим содержанием In сдвинута в красную область (примерно на 100 нм), уширена и сильно ослаблена (более чем на порядок).

Эффект влияния напыления золота на интенсивность ФЛ композитных структур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ критическим образом зависит от среднего состава твердого раствора. Вставка золотого слоя в структуре с меньшим содержанием In ($\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$) приводит к некоторому гашению основной линии ФЛ (примерно в два раза, см. рис. 64), тогда как в структуре с большим содержанием In ($\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$) такая же вставка приводит к существенному увеличению интенсивности линии ФЛ (до 7 раз).

В дальнейшем изложении именно отношение интенсивностей ФЛ для структур со вставленными слоями золота и контрольных слоев только с напыленным Si_3N_4 определяется, как коэффициент усиления ФЛ ($K_{\text{ФЛ}}$, согласно (5.1)). Вставка на рис. 64 иллюстрирует зависимость максимальных значений этого параметра в структурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ от среднего состава $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ для двух толщин напыленного золота: $t_{\text{Au}}=25$ и 50 нм. Из этих зависимостей следует, что увеличение средней концентрации In приводит к плавному росту коэффициента усиления, так что при определенной концентрации величина $K_{\text{ФЛ}}$ становится больше единицы. Поскольку при толщине золота $t_{\text{Au}}=50$ нм коэффициент усиления оказывается систематически больше, чем при толщине 25 нм, переход от эффекта ослабления ($K_{\text{ФЛ}} < 1$) к усилению для толщины $t_{\text{Au}}=50$ нм происходит при $x \sim 0.24$, тогда как для $t_{\text{Au}}=25$ нм это происходит при большем содержании In $x \sim 0.27$. Для структур с большей толщиной золота $t_{\text{Au}}=100$ нм коэффициент усиления также оказывается систематически меньше чем для $t_{\text{Au}}=50$ нм, что следует из Таблицы 5.1, в которой приводятся максимальные значения коэффициента усиления структур $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ при различных температурах и толщинах слоя золота. Отметим, что значения коэффициента усиления для всех структур при 300 К

возрастают, по крайней мере, в два раза, по сравнению с измеренными значениями при 77 К. Из трех значений толщин золотой пленки минимальное усиление соответствует самой тонкой пленке (25 нм), тогда как максимальное – пленке с промежуточной толщиной (50 нм).

a)



b)

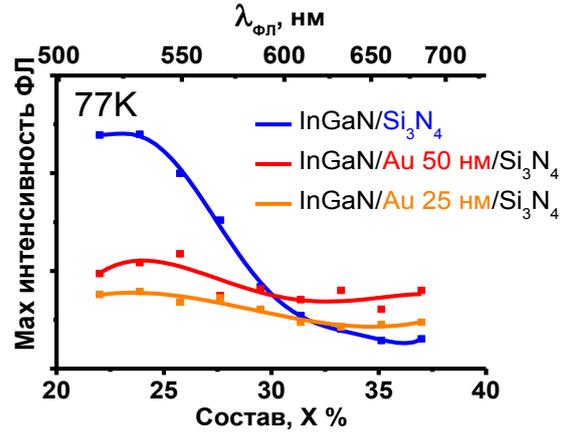


Рисунок 65 - Максимальные значения интенсивности ФЛ 2-х композитных структур $In_xGa_{1-x}N/Au/Si_3N_4$ и реперной структуры $In_xGa_{1-x}N/Si_3N_4$ в зависимости от содержания In (x). Данные представлены для двух толщин пленок золота 25 и 50 нм и для двух температур: а) 300 К, б) 77 К. На верхней шкале (λ_{pl}) приведены значения длины волны ФЛ InGaN, рассчитанные в зависимости от x [101].

Таблица 5.1 - Значения максимального коэффициента усиления ФЛ для композитных структур с 50 нм Si_3N_4 .

Структура	K_{max} , 300 К	K_{max} , 77 К
$In_{0.35}Ga_{0.65}N / Au\ 25\ нм / Si_3N_4$	3	1.7
$In_{0.35}Ga_{0.65}N / Au\ 50\ нм / Si_3N_4$	7	3.3
$In_{0.35}Ga_{0.65}N / Au\ 100\ нм / Si_3N_4$	6.7	1.8

Аналогичные измерения (см. рис. 66), выполненные для структур $In_xGa_{1-x}N/Au/Si_3N_4$ с различным средним содержанием In, показали, что положение максимума спектра $K_{ФЛ}$ фактически не зависит от x , находясь в полосе 600-660 нм (звездочки на диаграмме, приведенной на рис. 67), тогда как максимум спектра ФЛ

сдвигается при изменении состава аналогично соответствующим структурам $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (квадраты и кружки на рис. 67).

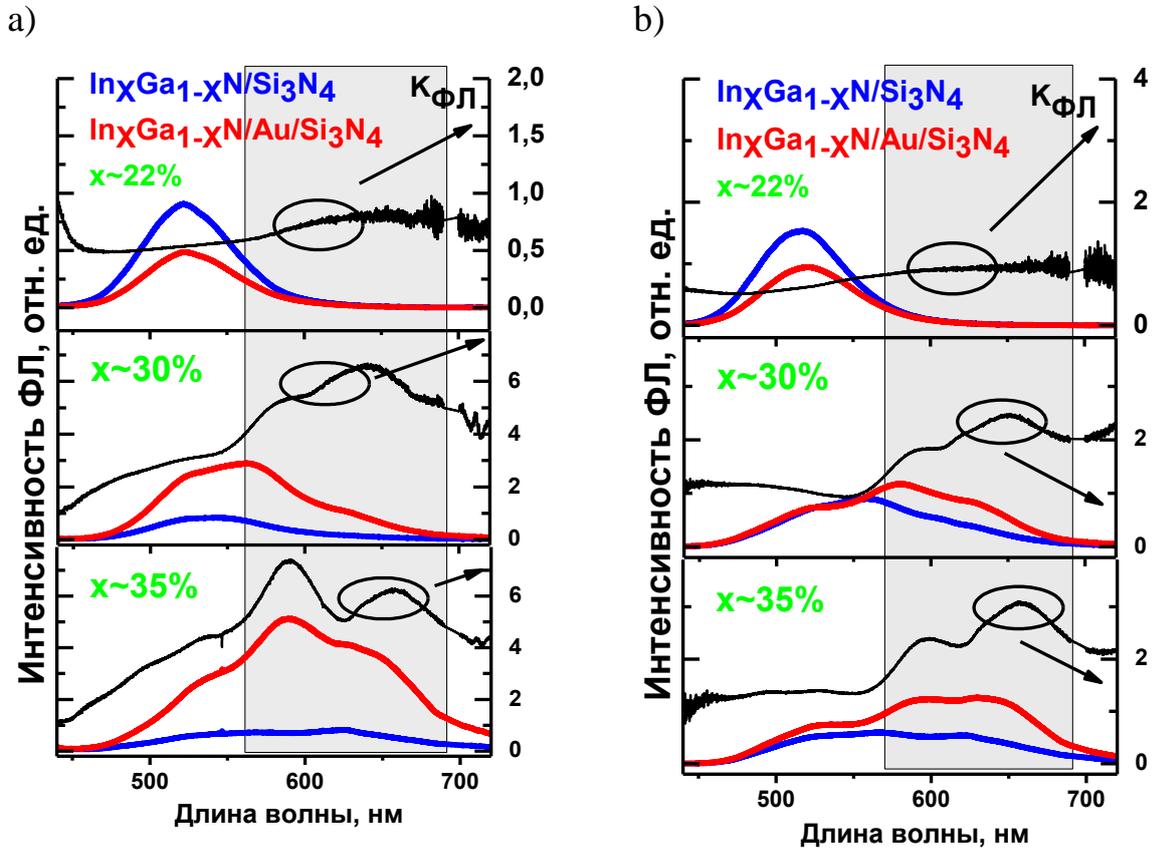


Рисунок 66 - Спектры ФЛ композитной $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ и реперной $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ структур разного состава x , измеренные при а) 300 К, б) 77 К. Черные кривые – соответствующие спектры коэффициента усиления $K_{\text{ФЛ}}(\lambda)$. Серыми прямоугольниками отмечены диапазоны длин волн, где наблюдается наибольшее усиление ФЛ.

Область длин волн 590-660 нм в целом соответствует резонансу поверхностного плазмон-поляритона, который может быть возбужден в данной гибридной структуре на границе InGaN-золото, однако, несколько смещена в длинноволновую область по сравнению с ожидаемой длиной волны максимального усиления (см. рис. 58). Положение максимума усиления практически не зависит от состава InGaN и, соответственно, от положения центра тяжести спектра ФЛ.

Резонансный характер усиления в гибридных структурах позволяет утверждать, что большинство эффектов, перечисленных в разделе 5.2, имеют второстепенное значение по сравнению с резонансным эффектом плазмонного усиления, так как по своей физической природе эти эффекты не имеют явной

зависимости от длины волны. Кроме того, для эффектов, связанных с увеличением плотности носителей в области границы металл-полупроводник, характерны тенденции усиления влияния на ФЛ с увеличением подвижности носителей, то есть с ростом коэффициента диффузии при уменьшении температуры, а также наличие насыщения интенсивности ФЛ при увеличении плотности мощности возбуждения [110]. Для проверки этой гипотезы кроме измерений при разной температуре (77 и 300 К) были выполнены измерения зависимости интенсивности ФЛ от плотности мощности возбуждения. Ни насыщения усиления, ни сублинейных особенностей ФЛ в этих измерениях выявлено не было (см. рис. 68).

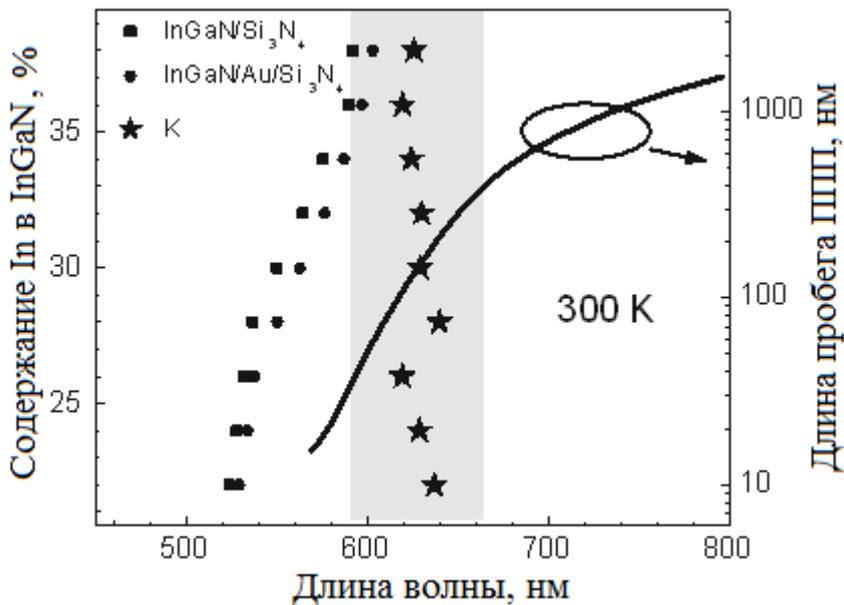


Рисунок 67 - Длина волны максимума спектров ФЛ в структурах $In_xGa_{1-x}N/Si_3N_4$ (квадраты) и $In_xGa_{1-x}N/Au/Si_3N_4$ (кружки), а также доминирующая длина волны спектра коэффициента усиления ФЛ в структуре $In_xGa_{1-x}N/Au/Si_3N_4$ (звездочки), измеренные при 300 К в зависимости от среднего состава InGaN. Толщина пленки золота составляла 50 нм. Сплошная линия показывает рассчитанную зависимость длины распространения поверхностных плазмон-поляритонов вдоль гетерограницы $In_xGa_{1-x}N/Au$ от соответствующей длины волны света в вакууме.

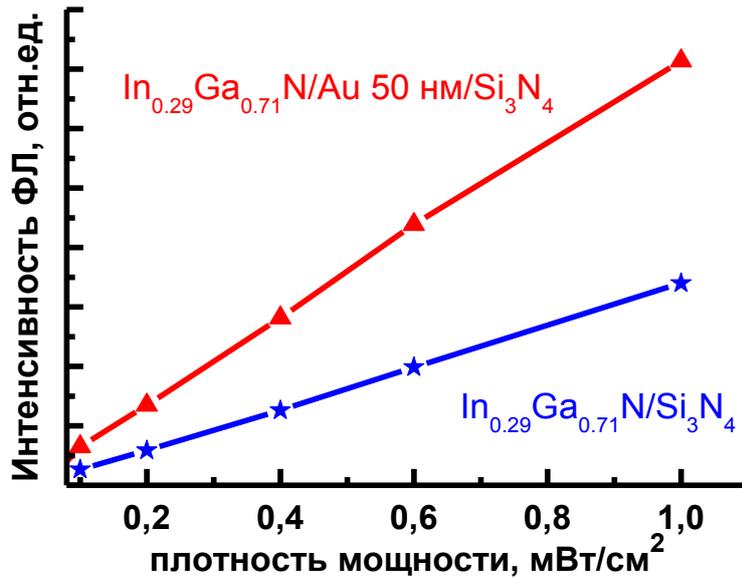


Рисунок 68 - Линейные зависимости интенсивности ФЛ композитной и реперной структур от плотности мощности возбуждения.

5.3.2 Соотношение скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации в гибридных и реперных структурах

Квантовая эффективность излучающей системы в общем случае зависит от соотношения скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации и определяется формулой:

$$\eta = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}} \quad (5.2)$$

где Γ_R и Γ_{NR} - скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации. Увеличение интенсивности ФЛ, если оно обусловлено изменением квантовой эффективности, может быть вызвано как увеличением скорости излучательной рекомбинации, так и уменьшением скорости безызлучательных процессов.

Для проверки двух гипотез о возможных изменениях скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинаций были выполнены оценки

значений внутреннего квантового выхода композитных структур и самих скоростей рекомбинации (в относительных единицах). Расчет выполнялся на основе соотношения (5.2) и данных измерения спектров ФЛ композитных и реперных структур при 77 К и 300 К (первые два столбца таблицы 5.2 (а)). Экспериментальные значения (максимальные интенсивности ФЛ – $J_{300\text{К}}$ и $J_{77\text{К}}$) нормированы на величину максимальной интенсивности ФЛ для структуры $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ при 300 К (значение 1 в Таблице 5.2(а) в ячейке, отмеченной зеленым цветом).

Таблица 5.2 а). - Расчет квантовых эффективностей композитных структур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ двух составов (22 и 35%) по данным измерений интенсивностей ФЛ (первые 2 столбца числовых значений), ячейки таблицы со значениями, принятыми за единицу или являющимися подгоночными параметрами расчета, отмечены зеленым цветом.

Структура	$J_{77\text{К}}$	$J_{300\text{К}}$	$\Pi_{77\text{К}}, \%$	$\Pi_{300\text{К}}, \%$
$\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$	3.8	0.45	45	4.5
$\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$	8.3	1	100	10
$\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$	4	0.6	48	6
$\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$	0.42	0.021	5	0.2
$\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$	0.83	0.04	10	0.4
$\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$	2.5	0.25	30	2.5

Значения внутренней квантовой эффективности вычислялись, исходя из предположения, что эффективность вывода излучения из структур одинакова, и что интенсивность ФЛ пропорциональна внутренней эффективности $\eta_T \sim J_T$. Квантовая эффективность структуры $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ принималась равной 100% при 77 К (это значение представляется достаточно реалистичным и позволяет согласованно описать весь имеющийся набор экспериментальных данных). Значения скоростей рекомбинации (Таблица 5.2 (b)) вычислены согласно формуле (5.2). с использованием указанных приближений, а также двух предположений,

Таблица 5.2 б). - Оценка скоростей излучательных и безызлучательных процессов в условных единицах в композитных структурах $In_xGa_{1-x}N/Au/Si_3N_4$ двух составов: 22 и 35 %, согласно данным Таблицы 5.2 а).

Структура	Γ_R 77К	Γ_{NR} 77К	Γ_R 300К	Γ_{NR} 300К
$In_{0.22}Ga_{0.78}N$	1	1.2	1	21
$In_{0.22}Ga_{0.78}N/Si_3N_4$	1	0.0	1	9
$In_{0.22}Ga_{0.78}N/Au/Si_3N_4$	1.1 (1)	1.2 (1.08)	1.3 (1)	21 (16)
$In_{0.35}Ga_{0.65}N$	1	19	1	479
$In_{0.35}Ga_{0.65}N/Si_3N_4$	1	9	1	239
$In_{0.35}Ga_{0.65}N/Au/Si_3N_4$	8 (1)	19 (0.43)	12 (1)	479 (39)

соответствующих двум рассматриваемым гипотезам об изменении скоростей рекомбинации в композитных структурах:

- 1) скорость излучательной рекомбинации не зависит от состава InGaN, от температуры измерений и от напыления диэлектрика, но зависит от наличия пленки золота. В композитной структуре скорость излучательных процессов становится больше.
- 2) скорость безызлучательной рекомбинации зависит от состава InGaN, от температуры измерений, от напыления диэлектрика и наличия пленки золота. В композитной структуре скорость безызлучательных процессов становится меньше, скорость излучательной рекомбинации остается неизменной.

Значения скоростей рекомбинации нормированы на скорость излучательной рекомбинации структуры $In_{0.22}Ga_{0.78}N/Si_3N_4$ при 77 К (ячейка Таблицы 5.2 (б) со значением 1 отмечена зеленым цветом). В соответствии с рассматриваемыми предположениями на основе экспериментальных данных Таблицы 5.2 (а) были вычислены (или приравнены, если скорость в рамках соответствующих гипотез одинакова) значения скоростей в единицах скорости излучательной рекомбинации $In_{0.22}Ga_{0.78}N/Si_3N_4$ при 77 К. Второй гипотезе (о механизме усиления за счет

изменении скорости безызлучательной рекомбинации при напылении золота) соответствуют значения скоростей рекомбинации, показанные в скобках (Таблица 5.2 (b)).

Несмотря на очевидную приближенность данных вычислений, они наглядно показывают принципиальную качественную разницу двух гипотез. В рамках первой гипотезы при значениях подгоночного параметра квантовой эффективности $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ при 77 К в пределах 50-100% вычисленные значения (в ячейках розового цвета) в целом согласуются с концепцией резонансного увеличения скорости излучения. Отмеченные красным цветом значения излучательной рекомбинации практически совпадают для каждой из композитных структур (с содержанием индия 22 и 35% в InGaN) при разных температурах 77 и 300 К, хотя вычислены независимо друг от друга. При этом увеличение на порядок скорости излучательной рекомбинации в композитной структуре $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ по сравнению с $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ согласуется с предположением о плазмонном механизме усиления ФЛ, центр тяжести спектра которой для структуры $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ целиком попадает в область плазмонного резонанса (см. рис. 58).

Значения скорости безызлучательной рекомбинации (Таблица 5.2 (b), значения в скобках), полученные в рамках второй гипотезы расходятся при любых значениях подгоночного параметра – квантовой эффективности $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ структуры при 77 К. Одно из явных противоречий второго подхода заключается в том, что напыление золота на чистый $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ должно приводить к уменьшению скорости безызлучательной рекомбинации более чем в 10 раз (соответствующие значения в Таблице 5.2 (b) отмечены синим цветом). Однако это предположение явно противоречит результатам эксперимента, как обсуждается в следующем разделе.

Результаты аналогичного расчета внутренней квантовой эффективности при 300 К для всех составов InGaN и всех типов структур (композитных и реперных) в

рамках приближений, указанных выше, и предположения о 100% внутреннем квантовом выходе структуры $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ при 77 К показаны на рис. 69.

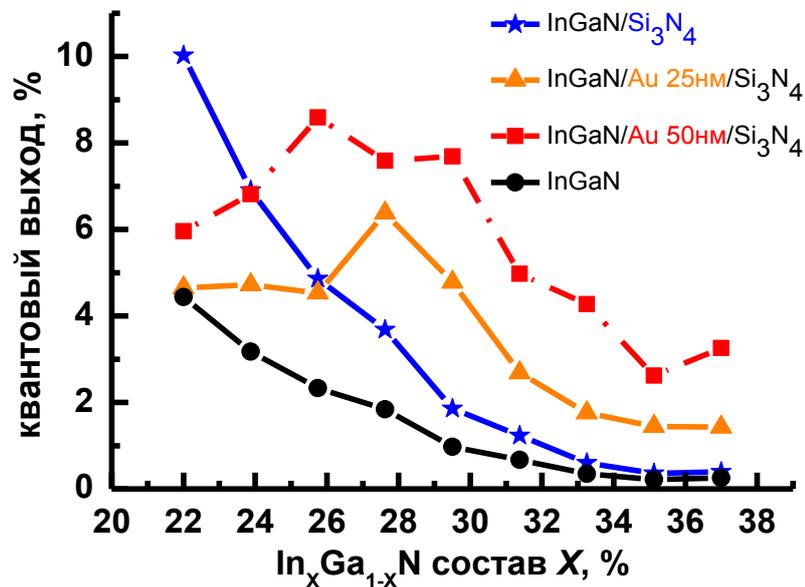


Рисунок 69 - Результаты расчета внутренней квантовой эффективности композитных структур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ с толщиной золота 25 нм (оранжевая кривая, треугольники), 50 нм (красная кривая, квадраты), а также исходных гетероструктур InGaN (черная кривая, кружки) и структур $\text{InGaN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (синяя кривая, звездочки) при 300 К. Подгоночный параметр расчета – значение квантовой эффективности $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ при 77 К - принят равным 100%.

5.3.3 Роль напыления диэлектрика Si_3N_4 поверх пленки золота

С точки зрения влияния на коэффициент усиления ФЛ напыление диэлектрика Si_3N_4 играет более значительную роль в структуре с промежуточным слоем золота ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$), чем в структуре без такого слоя ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$). На рис. 70 показаны спектры коэффициента усиления ФЛ, измеренные при 300 К в структурах $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ и $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ для различных толщин напыленного золота.

Для всех толщин преднапыление золота в образце $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ обуславливает значительное возгорание ФЛ (до 7 раз по сравнению с образцом

$\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ при эффективной толщине золота 50-100 нм), тогда как напыление только золота приводит к заметному ослаблению ФЛ.

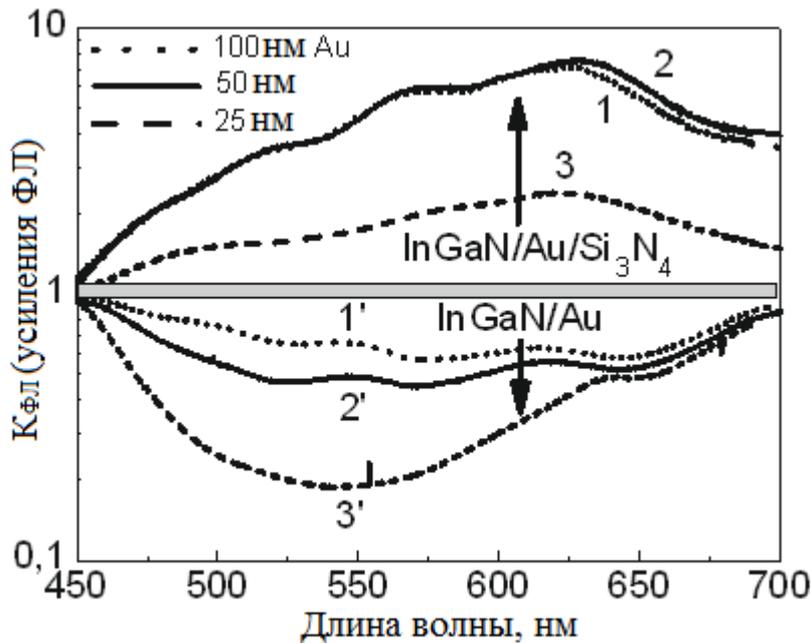


Рисунок 70 - Спектры коэффициента усиления ФЛ ($K_{\text{ФЛ}}$), измеренные при 300 К в композитных гетероструктурах, включающих слой $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ и слои золота разной толщины, как с напыленным слоем Si_3N_4 ($K_{\text{ФЛ}} > 1$, линия 1 – толщина золота 100 нм, линия 2 – 50 нм, линия 3 – 25 нм), так и без него ($K_{\text{ФЛ}} < 1$, линия 1' – толщина золота 100 нм, 2' – 50 нм, 3' – 25 нм).

5.3.4 Интерпретация результатов в рамках модели усиления локализованными поверхностными плазмон-поляритонами в интрузиях золота между наноколоннами

Большая часть представленных наблюдений качественно соответствует проявлениям эффекта Парселла в металл-полупроводниковой плазмонной структуре [89], [116], [A1]. Увеличенная плотность фотонных состояний вблизи металлической поверхности приводит к росту скорости спонтанной рекомбинации электронно-дырочных пар (или экситонов) в ближайшей полупроводниковой области, причем этот эффект резонансно усиливается вблизи выделенных частот резонансов мод поверхностных плазмонов. Если в полупроводнике имеются безызлучательные потери (внутренний квантовый выход оказывается меньше

100%), то увеличение скорости спонтанного излучения может приводить и к увеличению квантового выхода, т.е. к видимому усилению ФЛ. Однако, если исходный квантовый выход излучения в полупроводнике достаточно высок, добавочные диссипативные потери в металле могут доминировать и видимым эффектом окажется ослабление ФЛ. Таким образом, проявление эффекта Парселла критическим образом зависит от величины исходного внутреннего квантового выхода излучения полупроводника: чем меньше квантовый выход, тем больше возможное плазмонное усиление ФЛ полупроводника.

Как правило, внутренний квантовый выход излучения полупроводника уменьшается с ростом температуры, т.к. при этом увеличивается вероятность миграции фотовозбужденных носителей к центрам безызлучательной рекомбинации. Поэтому плазмонный механизм усиления ФЛ должен сильнее проявляться с увеличением температуры. Данные, приведенные в Таблице 5.1, показывают именно такую зависимость.

Другая возможность изменения квантового выхода в твердом растворе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ связана с его сильной зависимостью от среднего состава твердого раствора [114]. Действительно, увеличение содержания In с 22 до 35% приводит к ослаблению ФЛ на порядок величины (см. пунктирные кривые на рис. 64). Напыление золота и диэлектрика приводит к ослаблению ФЛ в ~ 2 раза в образце с $x=0.22$ и к возгоранию ФЛ в ~ 7 раз в образце с $x=0.35$, так что интенсивности ФЛ в образцах с разным содержанием In фактически сравниваются (см. рис. 65). Наблюдаемая зависимость коэффициента усиления от состава твердого раствора соответствует плазмонному механизму усиления посредством эффекта Парселла. В пользу этого механизма говорит и резонансный характер наблюдаемого эффекта (см. рис. 67).

С другой стороны, связь некоторых представленных наблюдений с концепцией плазмонного усиления не является вполне очевидной. Например, простое качественное рассмотрение не позволяет объяснить сильное влияние на коэффициент усиления наличия слоя диэлектрика Si_3N_4 в структурах типа $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$.

$x\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (см. рис. 70). Более аккуратное количественное описание требуется и для объяснения наблюдаемой зависимости $K_{\text{ФЛ}}$ от эффективной толщины напыления золота (см. Таблицу 5.1, а также рис. 65 и 70, врезку на рис. 64).

В принципе, адекватное описание эффекта Парселла в плазмонных структурах возможно в рамках рассмотрения классической задачи электромагнетизма для системы, включающей металлическую структуру и осциллирующий дипольный источник (раздел 1.4.1). Аналитическое решение этой задачи предполагает нахождение полного решения уравнения Гельмгольца [71], что возможно для крайне ограниченного числа наиболее простых конфигураций, например, дипольного источника вблизи плоского интерфейса (раздел 1.4.2) или дипольного источника вблизи металлического шара (раздел 1.4.3). Полностью численное решение задачи возможно [117], [118], [119], [120], [121], [122], [123], [124], [125], [126], однако, требует точного знания геометрии системы, что практически недостижимо в случае рассматриваемых нанокompозитных структур со случайной конфигурацией.

При рассмотрении электромагнитного механизма усиления ФЛ в металл-полупроводниковых плазмонных структурах InGaN/Ag ранее было получено хорошее согласие с экспериментом в рамках модели шероховатого плоского интерфейса [10]. В этой модели повышенная плотность состояний поверхностных плазмон-поляритонов приводит к ускорению радиационного затухания излучателей, расположенных в ближнем оптическом поле интерфейса, и эффективному сбору усиленного излучения в соответствующие плазмон-поляритонные моды. Дальнейший вывод излучения в свободное пространство осуществляется в результате рассеяния поверхностных плазмон-поляритонов на шероховатостях интерфейса.

Для оценки применимости такой модели для системы InGaN/Au была рассчитана спектральная зависимость характерной длины распространения поверхностного плазмон-поляритона вдоль идеальной плоской гетерограницы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}$ (сплошная линия на рис. 67) [12] (раздел 1.3). При расчете

использовались диэлектрические функции золота и InGaN, представленные в работах [75] и [127], соответственно. Оказалось, что в области длин волн 600-630 нм, где наблюдаемое усиление ФЛ близко к максимальному, поверхностные плазмон-поляритоны затухают уже на расстояниях порядка 20-100 нм. Эти расстояния оказываются существенно меньше характерных размеров крупной гофрировки, определяемой размерами блоков $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, и сравнимы с размерами более мелкой гофрировки отдельных поверхностей блоков (см. рис. 61). Можно ожидать, что рассеяние поверхностных плазмон-поляритонов в таких условиях будет неэффективно (это подтверждается результатами для Zn(Cd)Se/Au структур в Главе 2), поскольку существенная часть энергии поглотится в металле между актами рассеяния, и вероятным плазмонным эффектом будет гашение ФЛ скорее, чем усиление. Такое существенное различие в поведении двух похожих структур: InGaN/Ag и InGaN/Au, определяется, очевидно, существенно большей величиной мнимой части диэлектрической проницаемости золота по сравнению с серебром в спектральной области значительного плазмонного усиления.

Другой подход к описанию явления усиления ФЛ в металл-полупроводниковых структурах связан с рассмотрением резонансного взаимодействия дипольных излучателей с модами локализованных поверхностных плазмонов в металлических наночастицах [11], [A1]. Для оценки применимости такого подхода к объяснению результатов настоящей работы был сделан расчет коэффициента усиления ФЛ в простой модельной системе, допускающей точное аналитическое решение и представляющей собой золотой шар и дипольный излучатель, помещенные в однородную бесконечную среду с чисто действительной диэлектрической проницаемостью.

Результаты расчета представлены в виде двумерных зависимостей от длины волны света в вакууме и диэлектрической проницаемости среды, как для тангенциальной ориентации диполя по отношению к поверхности шара (см. рис. 71 а), так и для случая нормальной ориентации (см. рис. 71 б). В расчетах предполагалось достаточно малое значение исходного квантового выхода

излучателя (0.1% согласно полученной в разделе 5.3.2 оценке внутренней квантовой эффективности $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ $\eta < 0.2\%$ при 300 K). Диаметр золотого шара (100 нм) выбирался из соображений близости к среднему размеру промежутков между блоками InGaN, заполненными золотом.

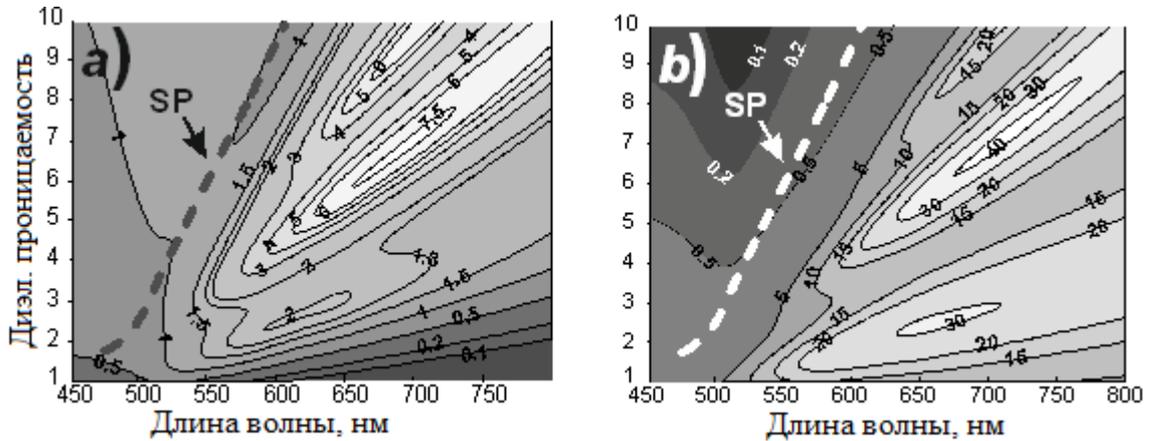


Рисунок 71 - Контурные карты, показывающие значение коэффициента усиления ФЛ дипольного излучателя, расположенного на оптимальном расстоянии (5 нм) от золотого шара с диаметром 100 нм, рассчитанное в зависимости от длины волны и диэлектрической проницаемости среды для тангенциальной (а) и радиальной (б) ориентаций диполя относительно поверхности шара. Прерывистая линия соответствует резонансной энергии поверхностных плазмонов для плоской гетерограницы золота и диэлектрика.

Рассчитанные контурные карты на рис. 71 (а) и (б) показывают наличие областей существенного усиления ФЛ, связанных с модами локализованных поверхностных плазмонов в золотом шаре: дипольной (нижняя область усиления ФЛ), квадрупольной и октупольной. Важную роль в селекции мод, участвующих в усилении ФЛ, играет ориентация диполя: при нормальной ориентации (см. рис. 71 б) взаимодействие диполя с дипольной и квадрупольной модами приводит к близким значениям коэффициентам усиления ФЛ, тогда как при тангенциальной ориентации (см. рис. 71 а) вклад дипольной моды в усиление фактически отсутствует. Можно ожидать, что тангенциальная компонента поляризации в исследуемых структурах будет доминировать, т.к. именно такую поляризацию относительно металлических включений имеет большая часть экситонов, возбуждаемых в наиболее прокачиваемой области структуры, примыкающей к GaN буферному слою, вследствие известных правил отбора по поляризации

низших экситонных состояний в кристалле со структурой вюрцита [128] (раздел 1.1.6).

Результаты модельного расчета позволяют в основных чертах объяснить влияние на коэффициент усиления наличия слоя Si_3N_4 , а также эффективной толщины напыленного золота. Действительно, при напылении Si_3N_4 с диэлектрической проницаемостью близкой к диэлектрической проницаемости InGaN золотые включения оказываются окруженными диэлектрической средой с $\varepsilon \approx 6 - 7$. Из рис. 71 (а) видно, что максимальное усиление ФЛ достигается в этом случае на длинах волн 650-670 нм, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями. Причиной усиления ФЛ является резонансное взаимодействие излучателя с мультипольными модами шара, в первую очередь - квадрупольной и октупольной. В отсутствие Si_3N_4 верхняя часть золотых включений оказывается открытой на воздух с $\varepsilon = 1$, что приводит к уменьшению эффективной диэлектрической проницаемости среды и нарушению резонанса частот излучателя и мультипольных плазмонных мод. Это предположение хорошо согласуется с особенностями усиления InGaN наноклончатых слоев наночастицами Au (Глава 4), выявленными экспериментально, согласно которым усиление проявляется только тогда, когда наночастица находится строго в углублении между наноклоннами, то есть почти полностью окружена средой с большой диэлектрической проницаемостью. Аналогичный расчет, проделанный для золотых шаров различных размеров, показывает, что достаточно малые металлические частицы не способны поддерживать мультипольные резонансы и давать вклад в усиление ФЛ.

Следует отметить, что сделанные выводы носят качественный характер, поскольку используемая простая модель не позволяет учесть целый ряд важных факторов, в первую очередь - отклонение формы золотых включений от формы шара и неоднородность окружающей их диэлектрической среды.

5.4 Выводы

Исследованы ФЛ свойства композитных наноструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$, 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 ФЛ исследования 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 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.

Для выяснения природы эффекта были выполнены точные электродинамические расчеты для модельной системы, включающей дипольный излучатель и золотой шар, погруженные в однородную диэлектрическую среду. Согласно расчетам, наиболее вероятный механизм усиления 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 (в шаре – квадрупольная и октупольная моды), приводящим к увеличению скорости спонтанной рекомбинации и внутреннего квантового выхода излучения. Более точное количественное описание затруднено неопределенностью формы золотых включений, определяемой случайным характером формирования нанокompозита.

Обнаруженные плазмонные свойства исследованных нанокompозитов делают их перспективными для разработки источников света красной и желтой спектральных областей, а также источников белого света на основе твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с большим содержанием индия ($x > 0.25$).

Заключение

В ходе диссертационной работы были получены следующие основные результаты:

1. Увеличение скорости рекомбинации на порядок в композитных структурах Zn(Cd)Se/Au в результате ближнепольного взаимодействия экситонов в квантовых точках и поверхностных плазмон-поляритонов, распространяющихся вдоль границы ZnSe/Au, и 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 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) меньше полуширины интегрального спектра InGaN, 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 наноклончатого $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 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 нанокомпозита.

Публикации по теме диссертации

Публикации в периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК:

- A1. Toropov, A.A. Enhancement of excitonic emission in semiconductor heterostructures due to resonant coupling to multipole plasmon modes in a gold particle // A.A. Toropov, T.V. Shubina, K.G. Belyaev, S.V. Ivanov, P.S. Kop`ev, Y. Ogawa, F. Minami / Phys. Rev. B. - 2011. - Vol. 84, N 8. - P. 085323.
- A2. Jmerik, V.N. AlGa_N quantum well structures for deep-UV LEDs grown by plasma-assisted MBE using sub-monolayer digital-alloying technique / 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 // J. Crystal growth. - 2009. - Vol. 311, N 7. - P. 2080-2083.
- A3. Jmerik, V.N. Optically pumped lasing at 300.4 nm in AlGa_N MQW structures grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on c-Al₂O₃ / 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 // Phys. Stat. Sol. A. - 2010. - Vol. 207. - P. 1313.
- A4. Belyaev, K.G. Phase separation in In_xGa_{1-x}N (0.10 < x < 0.40) / K.G. Belyaev, M.V. Rakhlin, V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, Ya.V. Kuznetsova, M.V. Zamoryanskaya, S.V. Ivanov, A.A. Toropov // Phys. Status Solidi C. - 2013. - Vol. 10. - P. 527.
- A5. Торопов, А.А. Плазмонное усиление одиночных экситонных переходов в InGa_N / А.А. Торопов, К. Г. Беляев, В.Х. Кайбышев, Т.В. Шубина, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, П.С. Копьев // Изв. РАН, сер. физ. – 2010. - Vol. 74, N 1. - P. 66-69.

Тезисы докладов и труды конференций:

- A6. Belyaev, K.G. Enhancement of the spontaneous recombination rate in CdSe/ZnSe quantum dots by exciton-surface plasmon coupling / K.G. Belyaev, A.A. Toropov, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, A.A. Usikova, S.V. Ivanov. - Abstracts of XXXVI International school on the physics of semiconducting compounds. - Jaszowiec, Poland, 2007. - P. 97.
- A7. Беляев, К. Г. Увеличение скорости спонтанной рекомбинации в CdSe/ZnSe квантовых точках при экситон-плазмонном взаимодействии / К. Г. Беляев, А. А. Торопов, И. В. Седова, С. В. Сорокин, А. А. Усикова, С. В. Иванов, J. P. Bergman, В. Монемар. - Тез. докл. на VIII-й Российской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, 2007. - С. 129.
- A8. Belyaev, K.G. Microphotoluminescence studies of phase separation in InGa_xN solid alloys / 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. - Abstracts of 4 International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-2012), St. Petersburg, Russia, July 16-19, 2012. - P. 165.
- A9. Беляев, К. Г. Микро-фотолуминесцентные исследования нанокколонок In_xGa_{1-x}N (0.2<x<0.5) / К.Г. Беляев, А.А. Торопов, В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, С.В. Иванов. - Тезисы X Российской конференции по физике полупроводников, Нижний Новгород, 19-23 сентября, 2011. - С. 19.
- A10. Jmerik, V.N. Phase separation in In_{0.4}Ga_{0.6}N nanocolumns grown by catalyst free PA MBE at an extremely low growth temperature (<500°C) / V.N. Jmerik, A.A. Toropov, A.M. Mizerov, K.G. Belyaev, D.V. Nechaev, S.I. Troshkov, P.S. Кор'ев, S.V. Ivanov. - Abstracts of the 9 International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS 9), Glasgow, Scotland, July 10-15, 2011. - D 1.5.
- A11. Беляев, К. Г. Эффекты экситон-плазмонного взаимодействия в InGa_xN с наночастицами золота, осажденными из коллоидного раствора / К.Г. Беляев, В.Х. Кайбышев, А.А. Торопов, Т.В. Шубина, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, П.С.

- Копьев. - Тез. докл. на IX-й Российской конференции по физике полупроводников, Новосибирск, 2009. - С. 156.
- A12. Toropov, A.A. Site-selective plasmonic enhancement of emission in semiconductors / 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. - Proceedings of 18 International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology", St. Petersburg, Russia, June 21 - 26, 2010. - P. 229.
- A13. Toropov, A.A. Site-selective plasmonic enhancement of emission in semiconductors / 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. - Abstracts of 30 International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2010), Seoul, Korea, July 25-27, 2010. - P. 100.
- A14. Торопов, А.А. Плазмонное усиление переходов локализованных экситонов в полупроводниковых структурах / А.А. Торопов, Т.В. Шубина, К.Г. Беляев, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Y.-Ogawa, F.-Minami, J.P. Bergman, В. Monemar. - Тез. докл. на IX-й Российской конференции по физике полупроводников (Полупроводники 2009), Новосибирск – Томск, 28 сентября - 3 октября, 2009. - С. 128.
- A15. Беляев, К. Г. Эффекты экситон-плазмонного взаимодействия в InGaN с наночастицами золота, осажденными из коллоидного раствора / К.Г. Беляев, В.Х. Кайбышев, А.А. Торопов, Т.В. Шубина, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, П.С. Копьев. - Тез. докл. IX-й Российской конференции по физике полупроводников (Полупроводники 2009), Новосибирск – Томск, 28 сентября - 3 октября, 2009. - С. 155.
- A16. Беляев, К. Г. Усиление люминесценции наноколонн InGaN наночастицами золота / К.Г. Беляев, М.В. Рахлин, А.А. Торопов, В.Н. Жмерик, С.В. Иванов, П.С. Копьев, G. Pozina, В. Monemar. - Тез. докл. на XI-й Российской конференции по физике полупроводников, Санкт-Петербург, 16-20 сентября, 2013. - С. 280.

- A17. Беляев, К. Г. Плазмонное усиление люминесценции желто-красной области спектра в нанокompозитах InGaN/Au / К.Г. Беляев, А.А. Торопов, А.А. Усикова, В.Н. Жмерик, П.С. Копьев, С.В. Иванов. - Труды XVIII Международного симпозиума "Нанофизика и нанoeлектроника", Нижний Новгород, 10-14 марта, 2014. - С. 402.

Список литературы

1. Purcell, E.M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies / E.M. Purcell // *Phys. Rev.* - 1946. - Vol. 69. - P. 681.
2. Глазов, М.М. Фактор Парселла в малых металлических полостях / М.М. Глазов, Е.Л. Ивченко, А.Н. Поддубный, Г. Хитрова // *ФТТ.* - 2011. - Т. 53, № 9. - С. 1665.
3. Климов, В.В. Спонтанное излучение атома в присутствии нанотел / В. В. Климов // *УФН.* - 2003. - Т. 173, № 9. - С. 1008.
4. Климов, В.В. Наноплазмоника / В.В. Климов // *УФН.* - 2008. - Т. 178, № 8. - С. 875.
5. Drexhage, K.H. Interaction of Light with Monomolecular Dye Layers / Drexhage Karl H. // *Progress in Optics.* - 1974. - Vol. 12. - P. 163.
6. Bellessa, J. Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor / Bellessa J., Bonnand C., Plenet J.C., and Mugnier J. // *Phys. Rev. Lett.* - 2004. - Vol. 93. - P. 036404.
7. Okamoto, K. Surface-plasmon enhanced bright emission from CdSe quantum-dot nanocrystals / K. Okamoto, S. Vyawahare and A. Scherer // *J. Opt. Soc. Am. B.* - 2006. - Vol. 23, N 8. - P. 1674.
8. Neogi, A. Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface plasmon coupling / Neogi A., Lee C.-W., Everitt H.O., Kuroda T., Tackeuchi A., Yablouvtch E. // *Phys. Rev. B.* - 2002. - Vol. 66. - P. 153305.

9. Gao, N. Surface-plasmon-enhanced deep-UV light emitting diodes based on AlGaIn multi-quantum wells / Na Gao, Kai Huang, Jinchai Li, Shuping Li, Xu Yang & Junyong Kang // *Nature Scientific Reports*. - 2012. - Vol. 2. - P. 816.
10. Okamoto, K. Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaIn quantum wells / Okamoto, K., Niki, I., Shvartser, A., Narukawa, Y., Mukai, T., and Scherer, A // *Nature Materials*. - 2004. - Vol. 3, N 9. - P. 601-605.
11. Ivanov, S.V. Plasmonic effects in In(Ga)N / Sergey V. Ivanov, Tatiana V. Shubina, Alexey A. Toropov // *Proc. of SPIE*. - 2011. - Vol. 7939. - P. 79390Q-1.
12. Raether, H. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings / Raether H. - Berlin: Springer-Verlag, 1988.
13. Климов, В.В. Наноплазмоника / Климов В.В. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
14. Le Ru, E.C. Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects. / Le Ru, E.C. and Etchegoin, P.G. - Elsevier: Oxford, 2009.
15. Akimov, A.V. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots / Akimov A.V., Mukherjee A., Yu C.L., Chang D.E., Zibrov A.S., Hemmer P.R., Park H., and Lukin M.D. // *Nature*. - 2007. - Vol. 450. - P. 402.
16. Sedova, I.V. CdSe Layers of Below Critical Thickness in ZnSe Matrix: Intrinsic Morphology and Defect Formation / Sedova I., Shubina T., Sorokin S., Sitnikova A., Toropov A., Ivanov S., Willander M. // *Acta Physica Polonica A*. - 1998. - Vol. 94. - P. 519-522.
17. Den Baars, S.P. Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays / Steven P. Den Baars // *Acta Materialia*. - 2013. - Vol. 61. - P. 945-951.
18. Ivanov, S.V. CdSe-Fractional-Monolayer Active Region of Molecular Beam Epitaxy Grown Green ZnSe-Based Lasers / Ivanov S.V., Toropov A.A., Sorokin S.V., Shubina T.V., Sedova I.V., Sitnikova A.A., Kop'ev P.S., Alferov Z.I., Waag A., Lugauer H.-J., Reuscher G., Keim M., Landwehr G. // *Appl. Phys. Lett.* - 1999. - Vol. 74. - P. 498-501.

19. Sorokin, S.V. Violet-green electrically pumped laser converters with output power over 150 mW / S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Gronin, G.V. Klimko, K.G. Belyaev, S.V. Ivanov, A. Alyamani, E.V. Lutsenko, A.G. Vainilovich, G.P. Yablonskii // *Electron. Lett.* - 2012. - Vol. 48, N 2. - P. 118-120.
20. Sun, W.H. Fine structure of AlN/AlGaN superlattice grown by pulsed atomic-layer epitaxy for dislocation filtering / W. H. Sun, J. P. Zhang, J. W. Yang, H. P. Maruska, M. Asif Khan, R. Liu, F. A. Ponce // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - Vol. 87. - P. 211915.
21. Ivanov, S.V. CdSe-Fractional-Monolayer Active Region of Molecular Beam Epitaxy Grown Green ZnSe-Based Lasers / Ivanov S. V., Toropov A. A., Sorokin S. V., Shubina T. V., Sedova I. V., Sitnikova A. A., Kop'ev P. S., Alferov Z. I., Waag A., Lugauer H.-J., Reuscher G., Keim M., Landwehr G. // *Appl. Phys. Lett.* - 1999. - Vol. 74. - P. 498–501.
22. Peranio, N. Structural and Chemical Analysis of CdSe/ZnSe Nanostructures by Transmission Electron Microscopy / N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, and S.V. Ivanov // *Physical Review B.* - 2000. - Vol. 61, N 23. - P. 16015.
23. Zverev, M.M. High-efficiency Electron-Beam Pumped Green Semiconductor Lasers Based on Multiple Quantum Disk Sheets / Zverev M. M., Sorokin S. V., Sedova I. V., Peregoudov D. V., Ivanov S. V., Kop'ev P. S. // *Phys. Stat. Sol. (c).* - 2005. - Vol. 2, N 2. - P. 923-926.
24. Ivanov, S.V. High-efficiency low-threshold optically-pumped green laser with single CdSe quantum-disk-sheet active region / Ivanov S. V., Sedova I. V., Sorokin S. V., Sitnikova A. A., Toropov A. A., Kop'ev P. S., Lutsenko E. V., Danilchuk A. V., Voinilovich A. G., Zubialevich V. Z., Gurskii A. L., Yablonskii G. P. // *Phys. Stat. Sol. (c).* - 2006. - Vol. 3, N 4. - P. 1229-1232.
25. Sedova, I.V. Low-threshold green laser heterostructures with Zn(Mg)SSe/ZnSe graded-index superlattice waveguide: Structural and optical properties / Sedova I.V., Lutsenko E.V., Gronin S.V., Sorokin S.V., Vainilovich A.G., Sitnikova A.A.,

- Yablonskii G.P., Alyamani A., Fedorov D.L., Kop'ev P.S., and Ivanov S.V. // *Appl. Phys. Lett.* - 2011. - Vol. 98. - P. 171103.
26. Gronin, S.V. Structural and optical optimization of ZnSe-based laser heterostructures with graded index waveguide / Gronin S.V., Sedova I.V., Sorokin S.V., Klimko G.V., Belyaev K.G., Lebedev A.V., Sitnikova A.A., Toropov A.A., and Ivanov S.V. // *Phys. Stat. Sol. C.* - 2012. - Vol. 9. - P. 1833.
 27. Lutsenko, E.V. Laser characteristics of a heterostructure with a five Cd(Zn)Se QD sheet active region embedded in non-symmetrical superlattice graded-index waveguide / Lutsenko E.V., Vainilovich A.G., Tarasuk N.P., Pavlovskii V.N., Yablonskii G.P., Alyamani A., Sedova I.V., Sorokin S.V., Gronin S.V., Kop'ev P.S., Ivanov S.V. // *Phys. Stat. Sol. C.* - 2012. - Vol. 9. - P. 1837–1839.
 28. Klude, M. 560-nm-continuous wave laser emission from ZnSe-based laser diodes / M. Klude et al. // *Appl. Phys. Lett.* - 2001. - Vol. 79. - P. 2523.
 29. Kasai, J.-I. Green-to-Yellow Continuous-Wave Operation of BeZnCdSe Quantum-Well Laser Diodes at Room Temperature / J.-I. Kasai et al. // *Appl. Phys. Express.* - 2011. - Vol. 4. - P. 082102.
 30. Lutsenko, E.V. Optically pumped quantum-dot Cd(Zn)Se/ZnSe laser and microchip converter for yellow–green spectral region / E.V. Lutsenko et al. // *Quantum Electron.* - 2013. - Vol. 43. - P. 418.
 31. Sedova, I.V. CdSe Quantum Dots Embedded in a ZnCdSe Quantum Well: Towards Efficient Yellow Photoluminescence / Sedova I.V. et al. // *J. Korean Phys. Soc.* - 2008. - Vol. 53. - P. 3012.
 32. Gronin, S. CdSe/ZnCdSe quantum dot heterostructures for yellow spectral range grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy / S. Gronin et al. // *Abstr. 16th Int. Conf. II-VI compounds and Related Materials, Nagahama, Japan.* - 2013. - P. 28.
 33. Chichibu, S.F. Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al,In,Ga)N alloy semiconductors / S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A.

- Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S.P. Denbaars, J.S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamacuchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, T. Sota // *Nature Materials*. - 2006. - Vol. 5. - P. 810.
34. Wetzel, C. Development of high power green light emitting diode chips / C. Wetzel, T. Detchprohm // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* - 2005. - Vol. 10. - P. 2.
35. Yamada, M. Phosphor Free High-Luminous-Efficiency White Light-Emitting Diodes Composed of InGaN Multi-Quantum Well / M. Yamada, Y. Narukawa, T. Mukai // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 2002. - Vol. 41. - P. L246.
36. Kikuchi, A. InGaN/GaN multiple quantum disk nanocolumn light-emitting diodes grown on (111) Si substrate / A. Kikuchi, M. Tada, K. Miwa, K. Kishino // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 2004. - Vol. 43, N 12A. - P. L1524.
37. Nam, O.H. High power AlInGaN-based blue-violet laser diodes / O.H. Nam, K.H. Ha, S.N. Lee, H.Y. Ryu, T. Jang, J.K. Son, H.S. Paek, Y.J. Sung, K.S. Kim, H.G. Kim, S.H. Chae, Y.H. Kim, K.K. Choi, J.H. Chae, T. Sakong, Y.J. Park // *Proc. Int. Workshop on Nitride Semicond (Kyoto, Japan)*. - 2006. - P. 70.
38. Wang, X. Effect of epitaxial temperature on N-polar InN films grown by molecular beam epitaxy / X. Wang, S.B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa // *J. Appl. Phys.* - 2006. - Vol. 99. - P. 073512.
39. Jmerik, V.N. Low-threshold 303 nm lasing in AlGaIn-based multiple-quantum well structures with an asymmetric waveguide grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on c-sapphire / V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, A.A. Sitnikova, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, E.V. Lutsenko, N.P. Tarasuk, N.V. Rzhetskii, G.P. Yablonskii. // *Appl. Phys. Lett.* - 2010. - Vol. 96. - P. 141112.
40. Takano, T. Lasing at 241.5nm of AlGaIn multiple-quantum-well laser / T. Takano, Y. Narita, A. Horiuchi, H. Kawanishi. // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - Vol. 89, N 18. - P. 3567.

41. Nam, K.B. Unique optical properties of AlGaIn alloys and related ultraviolet emitters / K.B. Nam, J. Li, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, H.X. Jiang // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - Vol. 84. - P. 5264.
42. Northrup, J.E. Effect of strain and barrier composition on the polarization of light emission from AlGaIn/AlN quantum wells / J.E. Northrup, C.L. Chua, Z. Yang, T. Wunderer, M. Kneissl, N.M. Johnson, T. Kolbe // *Appl. Phys. Lett.* - 2012. - Vol. 100. - P. 021101.
43. Durnev, M.V. Polarization phenomena in light emission from C-plane Al(In)GaIn heterostructures / M.V. Durnev, S.Yu. Karpov. // *Phys. Status Solidi B.* - 2013. - Vol. 250. - P. 180.
44. Falicov, L.M. Group Theory and its Physical Applications / Falicov, L.M. - Chicago: Univ. Chicago Press, 1966.
45. Kane, E.O. Band structure of indium antimonide / Kane, E.O. // *Phys. Chem. Solids.* - 1957. - Vol. 1. - P. 249.
46. Kane, E.O. The $k \cdot p$ method. In Semiconductors and Semimetals / Kane, E.O. - Vol 1. - New York: Academic Press, 1966. - P. 75.
47. Löwdin, P.O. A note on the quantum-mechanical perturbation theory / Löwdin, P.O. // *J. Chem. Phys.* - 1951. - Vol. 19. - P. 1396.
48. Luttinger, J.M. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields / Luttinger, J.M. and Kohn, W. // *Phys. Rev.* - 1955. - Vol. 97. - P. 869.
49. Luttinger, J.M. Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: General theory / Luttinger, J. M. // *Phys. Rev. B.* - 1956. - Vol. 102. - P. 1030.
50. Bir, G.L. Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors / Bir, G.L. and Pikus, G.E. - New York: Wiley, 1974.
51. Chuang, S.L. kp method for strained wurtzite semiconductors / Chuang, S.L. and Chang, C.S. // *Phys. Rev. B.* - 1996. - Vol. 54. - P. 2491.

52. Chuang, S.L. Physics of photonic devices (2nd edn) / Chuang, S.L. - Wiley, Hoboken: New Jersey, 2009.
53. Matthews, J.W. Defects in epitaxial multilayers. I. Misfit dislocations / Matthews, J.W. and Blakeslee, A.S. // J. Crystal Growth. - 1974. - Vol. 27. - P. 118.
54. People, R. Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures / People, R. and Bean, J.C. // Appl. Phys. Lett. - 1985. - Vol. 47. - P. 322.
55. Nye, J. F. Physical Properties of Crystals, their Representation by Tensors and Matrices / Nye, J. F. - Oxford: Oxford University Press, 1979.
56. Wood, C. Polarization Effects in Semiconductors From Ab Initio Theory to Device Applications / Wood, C. and Jena, D. - New York: Springer, 2008.
57. Ivchenko, E.L. Superlattices and Other Heterostructures / Ivchenko, E.L. and Pikus, G.E. - 2nd ed. - Vol 110. - Berlin, Heidelberg, New York: Springer Series in Solid-State Sciences. Springer-Verlag, 1997.
58. Heine, V. Group Theory in Quantum Mechanics / Heine, V. - London, Oxford, New York, Paris: Pergamon Press, 1960.
59. Knox, R.S. Symmetry in the Solid State / Knox, R.S. and Gold, A. - New York, Amsterdam: W.A. Benjamin Inc., 1964.
60. Rudin, S. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors / S. Rudin, T.L. Reinecke // Phys. Rev. B. - 1990. - Vol. 42. - P. 11218.
61. Yu, P.Y. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties (4th edn) / Yu, P.Y. and Cardona, M. - Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
62. Chuang, S.L. Efficient band-structure calculations of strained quantum wells / Chuang, S.L. // Phys. Rev. B. - 1991. - Vol. 43. - P. 9649.
63. Singh, R. Phase separation in InGaN thick films and formation of InGaN/GaN double heterostructures in the entire alloy composition / R. Singh, D. Doppalapudi, T.D. Moustakas, L.T. Romano // Appl.Phys. Lett. - 1997. - Vol. 70. - P. 1089.

64. Karpov, S.Y. Suppression of phase separation in InGaN due to elastic strain / S. Y. Karpov // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* - 1998. - Vol. 3. - P. 16.
65. Rao, M. Compositional dependence of phase separation in InGaN layers / M. Rao, D. Kim, S. Mahajan // *Appl.Phys. Lett.* - 2004. - Vol. 85, N 11. - P. 1961.
66. Parker, C.A. Determination of the critical layer thickness in the InGaN/GaN heterostructures / C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, N. A. El-Masry // *Appl.Phys. Lett.* - 1999. - Vol. 75, N 18. - P. 2776.
67. Moon, Y.T. Temperature dependence of photoluminescence of InGaN films containing In-rich quantum dots / Y.T Moon, D.J. Kim, J.S. Park, J.T. Oh, J.M. Lee, Y.W. Ok, H. Kim, S.J. Park // *Appl.Phys. Lett.* - 2001. - Vol. 79, N 5. - P. 599.
68. Pereira, S. Strain and composition distributions in wurtzite InGaN/GaN layers extracted from x-ray reciprocal space mapping / S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, and K. P. O'Donnell, E. Alves, N. Franco, A. D. Sequeira // *Appl.Phys. Lett.* - 2002. - Vol. 80, N 1. - P. 3913.
69. Feng, S.W. Cluster size and composition variations in yellow and red light-emitting InGaN thin films upon thermal annealing / S.W. Feng, T.Y. Tang, Y.C. Lu, S.J. Liu, E.C. Lin, C. C. Yang, K.J. Ma, C.H. Shen L. C. Chen, K. H. Kim, J. Y. Lin, H. X. Jiang // *J. Appl. Phys.* - 2004. - Vol. 95, N 10. - P. 5388.
70. Naranjo, F.B. Strong localization in InGaN layers with high In content grown by molecular-beam epitaxy / F. B. Naranjo, M. A. Sanchez-Garcia, F. Calle, E. Calleja, B. Jenichen, K. H. Ploog // *Appl.Phys. Lett.* - 2002. - Vol. 80, N 2. - P. 231.
71. Novotny, L. Principles of Nano-Optics (2nd edn) / Novotny, L. and Hecht B. - Cambridge: Cambridge University Press, 2012.
72. Gaponenko, S.V. Introduction to Nanophotonics / Gaponenko, S.V. - New York: Cambridge University Press, 2010.
73. Maier, S.A. Plasmonics: Fundamentals and Applications / Maier, S.A. - Berlin: Springer-Verlag, 2007.

74. Prasad, P. Nanophotonics / Prasad, P. - New York: John Wiley & Sons, 2004.
75. Johnson, P.B. Optical constants of the noble metals / Johnson, P.B. and Christy, R.W. // Phys. Rev. B. - 1972. - Vol. 6. - P. 4370.
76. Ehrenreich, H. Optical properties of Al / Ehrenreich, H., Philipp, H.R., and Segall, B. // Phys. Rev. - 1963. - Vol. 132. - P. 1918.
77. Kleppner, D. Inhibited Spontaneous Emission / Kleppner, D. // Phys. Rev. Lett. - 1981. - Vol. 47. - P. 233.
78. Drexhage, K.H. Variation of fluorescence decay time of a molecule in front of a mirror / Drexhage, K.H., Kuhn, H., and Schäfer, F.P. // Phys. Chem. - 1968. - Vol. 72. - P. 329.
79. Drexhage, K.H. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time / Drexhage, K.H. // J. Luminescence. - 1970. - Vol. 1-2. - P. 693.
80. Goy, P. Observation of cavity-enhanced single-atom spontaneous emission / Goy, P., Raymond, J.M., Gross, M., and S. Haroche // Phys. Rev. Lett. - 1983. - Vol. 50. - P. 1903.
81. Yablonovitch, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics / Yablonovitch, E. // Phys. Rev. Lett. - 1987. - Vol. 58. - P. 2059.
82. Kavokin, A.V. Microcavities / Kavokin, A.V., Baumberg, J.J., Malpuech, G., and Laussy, F.P. - New York: Oxford University Press Inc., 2007.
83. Chance, R.R. Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces / Chance, R.R., Prock, A., and Silbey, R. // Adv. Chem. Phys. - 1978. - Vol. XXXVII. - P. 1.
84. Gersten, J. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles / Gersten, J. and Nitzan, A. // J. Chem. Phys. - 1981. - Vol. 75. - P. 1139.
85. Ruppin, R. Decay of an excited molecule near a small metal sphere / Ruppin, R. // J. Chem. Phys. - 1982. - Vol. 76. - P. 1681.
86. Ford, G.W. Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces / Ford, G.W. and Weber, W.H. // Phys. Rep. - 1984. - Vol. 113. - P. 195.

87. Dulkeith, E. Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: radiative and nonradiative effects / Dulkeith, E., Morteaux A.C., Niedereichholz, T., Klar, T.A., and Feldmann, J., Levi, S.A., van Veggel, F.C.J.M., Reinhoudt, D.N., Möller M., and Gittins, D.I. // *Phys. Rev. Lett.* - 2002. - Vol. 89. - P. 203002.
88. Sommerfeld, A. Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie / A. Sommerfeld // *Ann. Phys.* - 1909. - Vol. 28. - P. 665.
89. Barnes, W.L. Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density / Barnes, W.L. // *J. Mod. Opt.* - 1998. - Vol. 45. - P. 661.
90. Jackson, J.D. *Classical Electrodynamics* / Jackson, J.D. - New York: John Wiley & Sons, 1999.
91. Van der Pol, The diffraction of electromagnetic waves from an electrical point source round a finitely conducting sphere, with applications to radiotelegraphy and the theory of the rainbow / Van der Pol, B. and Bremmer, H. // *Philos. Mag. Ser. XIII.* - 1937. - Vol. 7, N 42. - P. 141.
92. Fock, V.A. *Electromagnetic Diffraction and Propagation Problems* / Fock, V.A. - New York: Pergamon, 1965.
93. Kim, Y.S. *Classical Decay Rates for Molecules in the Presence of a Spherical Surface: a Complete Treatment* / Kim, Y.S., Leung, P.T., and George, T.F. // *Surf. Science.* - 1988. - Vol. 195. - P. 1.
94. Bohren, C. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* / Bohren, C. and Huffman, D. - New York: Wiley, 1983.
95. Lyublinskaya, O.G. Temperature dependent photoluminescence from CdSe/ZnSe nanostructures grown by migration enhanced epitaxy / O. G. Lyublinskaya, I. V. Sedova, S. V. Sorokin, O. V. Nekrutkina, A. A. Sitnikova, T. V. Shubina, A. A. Toropov, D. Litvinov, D. Gerthsen and S. V. Ivanov // *Phys. stat. sol. (c).* - 2005. - Vol. 2. - P. 3856.
96. Жмерик, В.Н. Квантово-размерные гетероструктуры на основе AlGaN для светодиодов глубокого ультрафиолетового диапазона, полученные методом

- субмонослойной дискретной молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота / В. Н. Жмерик, А. М. Мизеров, Т. В. Шубина, А. В. Сахаров, А. А. Ситникова, П. С. Копьев, С. В. Иванов, Е. В. Луценко, А. В. Данильчик, Н. В. Ржеуцкий, Г. П. Яблонский // ФТП. - 2008. - Т. 42. - С. 1420.
97. Toropov, A.A. Suppression of the quantum-confined Stark effect in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ corrugated quantum wells / A. A. Toropov, E. A. Shevchenko, T. V. Shubina, V. N. Jmerik, D. V. Nechaev, M. A. Yagovkina, A. A. Sitnikova, S. V. Ivanov, G. Pozina, J. P. Bergman and B. Monemar // J. of Appl. Phys. - 2013. - Vol. 114. - P. 124306.
98. Gontijo, I. Coupling of InGaN quantum-well photoluminescence to silver surface plasmons / Gontijo I., Boroditsky M., Yablonovitch E. // Phys. Rev B. - 1999. - Vol. 60. - P. 564.
99. Ivanov, S.V. InGaN-based epilayers and quantum wells with intense room-temperature photoluminescence in the 500-650 nm range / S.V. Ivanov, V.N. Jmerik et. al. // J. Cryst. Growth. - 2007. - Vol. 301, N 302. - P. 465.
100. Pereira, S. Compositional pulling effects in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ layers: A combined depth-resolved cathodoluminescence and Rutherford backscattering/channeling study / S. Pereira, M. R. Correia and E. Pereira, K. P. O'Donnell, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, E. Alves // Phys. Rev. B. - 2001. - Vol. 64. - P. 205311.
101. O'Donnell, K.P. The composition dependence of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bandgap / K.P. O'Donnell, I. Fernandez-Torrente, P.R. Edwards, R.W. Martin // J. Cryst. Growth. - 2004. - Vol. 269. - P. 100.
102. O'Haver, T. An Introduction to Signal Processing with applications in Chemical Analysis [Электронный ресурс] / Том O'Haver, 2013. - P. 73. - URL:
<http://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/TOC.html>
103. Gersten, J. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles / Gersten J., Nitzan A // J. Chem. Phys. - 1981. - Vol. 75. - P. 1139.

104. Weitz, D.A. The enhancement of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules absorbed on a rough silver surface / Weitz D.A., Garoff S., Gersten J.I., Nitzan A // *J. Chem. Phys.* - 1983. - Vol. 78. - P. 5324.
105. Klimov, V.V. A model of an apertureless scanning microscope with a prolate nanospheroid as a tip and an excited molecule as an object / Klimov V. V., Ducloy M., Letokhov V. S. // *Chem. Phys. Lett.* - 2002. - Vol. 358. - P. 192.
106. Song, T.L. Large Enhancement of Fluorescence Efficiency from CdSe/ZnS Quantum Dots Induced by Resonant Coupling to Spatially Controlled Surface Plasmons / Song T.L. // *J. Appl. Phys.* - 2005. - Vol. 98. - P. 084906.
107. Kako, S. A gallium nitride single-photon source operating at 200 K / Kako S., Santori C., Hoshino K., Göttinger S., Yamamoto Y., Arakawa Y. // *Nat. Mater.* - 2006. - Vol. 5. - P. 887.
108. Sonnichsen, C. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods / C. Sonnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen and J. Feldmann // *Phys. Rev. Lett.* - 2002. - Vol. 88, N 7. - P. 077402.
109. Jmerik, V.N. Plasma-assisted MBE of InGaN epilayers with atomically smooth and nanocolumnar morphology, grown on MOVPE GaN/Al₂O₃ templates / V.N. Jmerik, A.M. Mizerov, T.V. Shubina, M. Yagovkina, V.B. Listoshin, A.A. Sitnikova, S.V. Ivanov, M.-H. Kim, M. Koike, B.-J. Kim // *J. Cr. Growth.* - 2007. - Vol. 301-302. - P. 469.
110. Llopis, A. Electrostatic mechanism of strong enhancement of light emitted by semiconductor quantum wells / A. Llopis, J. Lin, S. M. S. Pereira, T. Trindade, M. A. Martins, I. M. Watson, A. A. Krokhin and A. Neogi // *Phys. Rev. B.* - 2013. - Vol. 87. - P. 201304.
111. Vanheusden, K. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors / K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt // *Appl. Phys. Lett.* - 1996. - Vol. 68. - P. 403.

112. Fang, Y.J. Behind the change of the photoluminescence property of metal-coated / Y.J. Fang et al. // *Appl. Phys. Lett.* - 2011. - Vol. 98. - P. 033103.
113. Jani, O. The effect of indium composition on open-circuit voltage of InGaN thin-film solar cell: An analytical and computer simulation study / Omkar Jani, Pramila Mahala, Sanjay Kumar Behura, Abhijit Ray, and Chenna Dhanavantri // *AIP Conf. Proc.* - 2012. - Vol. 1451. - P. 85.
114. Stringfellow, G.B. Microstructures Produced During the Epitaxial Growth of InGaN Alloys / G.B. Stringfellow // *J. Cryst. Growth.* - 2010. - Vol. 312. - P. 735.
115. Karpov, S.Y. Statistical model of ternary group-III nitrides / S.Y. Karpov, N.I. Podolskaya, I.A. Zhmakin, A.I. Zhmakin // *Phys. Rev. B.* - 2004. - Vol. 70. - P. 235203.
116. Toropov, A.A. Optically Enhanced Emission of Localized Excitons in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Films by Coupling to Plasmons in a Gold Nanoparticle / A.A. Toropov, T.V. Shubina, V. N. Jmerik, S.V. Ivanov, Y. Ogawa, and F. Minami // *Phys. Rev Lett.* - 2009. - Vol. 103. - P. 037403.
117. Hafner, C. The Generalized Multiple Multipole Technique for Computational Electromagnetics / C. Hafner. - Boston: Artech, 1990.
118. Bouwkamp, C.J. On multipole expansions in the theory of electromagnetic radiation / C. J. Bouwkamp and H. B. G. Casimir // *Physica.* - 1954. - Vol. 20. - P. 539–554.
119. Jackson, J.D. *Classical Electrodynamics* / J. D. Jackson. - 2nd ed. - New York: Wiley, 1975.
120. Bohren, C.F. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* / C. F. Bohren and D. R. Huffmann. - New York: Wiley, 1983.
121. Stratton, J.A. *Electromagnetic Theory* / J. A. Stratton. - 1st ed. - New York: McGraw-Hill, 1941.
122. Chew, W.C. *Waves and Fields in Inhomogeneous Media* / W. C. Chew. - 1st ed. - New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

123. Tran, M. A. Calculation of light scattering from particles and structures on a surface by the coupled dipole method / Tran, M. A. and Taubenblatt, T. K. // J. Opt. Soc. Am. A. - 1993. - Vol. 10. - P. 912–919.
124. Goedecke, G.H. Scattering by irregular inhomogeneous particles via the digitized Green's function algorithm / G. H. Goedecke and S. G. O'Brien // Appl. Opt. - 1989. - Vol. 27. - P. 2431–2438.
125. Lakhtakia, A. Macroscopic theory of the coupled dipole approximation method / A. Lakhtakia // J. Mod. Phys. C. - 1992. - Vol. 3. - P. 583–603.
126. Martin, O.J.F. Iterative scheme for computing exactly the total field propagating in dielectric structures of arbitrary shape / O. J. F. Martin, A. Dereux, and C. Girard // J. Opt. Soc. Am. A. - 1994. - Vol. 11. - P. 1073–1080.
127. Laws, G.M. Improved refractive index formulas for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ alloys / G.M. Laws, E.C. Larkins, I. Harrison, C. Molloy, and D. Somerford // J. Appl. Phys. - 2001. - Vol. 89. - P. 1108.
128. Dingle, R. Absorption, Reflectance, and Luminescence of GaN Epitaxial Layers / R. Dingle, D.D. Sell, S.E. Stokowski, and M. Ilegems // Phys. Rev. B. - 1971. - Vol. 4. - P. 1211.