

Плазмонное усиление люминесценции желто-красной области спектра в нанокompозитах InGaN/Au

© К.Г. Беляев[¶], А.А. Усикова, В.Н. Жмерик, П.С. Копьев, С.В. Иванов, А.А. Торопов, П.Н. Брунков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 12 июня 2014 г. Принята к печати 8 июля 2014 г.)

Существенное (до 7 раз) увеличение внутренней квантовой эффективности люминесценции получено при комнатной температуре в гибридных структурах полупроводник-металл-диэлектрик, изготовленных в результате последовательного напыления золота и Si₃N₄ поверх массива наноблоков InGaN, выращенного методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Наблюдаемый эффект может быть объяснен резонансным взаимодействием экситонов, локализованных в наноблоках InGaN, с локализованными модами поверхностных плазмонов в интрузиях золота, окруженных InGaN и Si₃N₄.

1. Введение

В настоящее время гетероструктуры GaN/In_xGa_{1-x}N (x до 0.2) являются основой светоизлучающих приборов, работающих в широком диапазоне длин волн от ближней ультрафиолетовой до зеленой спектральной области спектра. Главной проблемой при получении GaN/InGaN-гетероструктур для источников света с большей длиной волны (в желто-красной области видимого спектра) является существенное уменьшение их внутренней квантовой эффективности при увеличении мольной концентрации In в тройном твердом растворе InGaN выше ~ 20%. В первую очередь это вызвано ростом скорости безызлучательной рекомбинации в приборных структурах вследствие усиливающихся процессов генерации дислокаций, разделения носителей внутренним поляризационным полем и, наконец, деградации структур в результате фазового распада твердого раствора InGaN.

Одной из возможностей увеличения внутреннего квантового выхода светодиодных гетероструктур является управление скоростью спонтанной рекомбинации с помощью резонансного плазмонного эффекта (аналога эффекта Парселла), возникающего в системах излучатель-металлическая пленка [1] или излучатель-металлическая наночастица [2,3]. До последнего времени главным образом исследовались плазмонные эффекты усиления излучения в синей и фиолетовой областях спектра в структурах In_xGa_{1-x}N/Ag ($x < 0.2$) [1,4,5]. Существенно меньше исследован аналогичный эффект усиления в желто-красной области спектра, наблюдавшийся в структурах In_xGa_{1-x}N/Au ($x = 0.2-0.4$) [3]. Для таких структур в настоящее время в литературе представлены только результаты по локальному усилению экситонной фотолюминесценции (ФЛ) при резонансном взаимодействии экситона с поверхностным плазмоном, локализованным в одиночной золотой наночастице [2,3]. Плазмонное усиление излучения в композитных гетероструктурах InGaN/Au в известной нам литературе не описывалось.

В настоящей работе получены и исследованы композитные гетероструктуры на основе наноблочных слоев In_xGa_{1-x}N ($0.2 < x < 0.4$) с напыленными пленками золота и Si₃N₄ разной толщины, демонстрирующие при комнатной температуре существенное увеличение интегральной интенсивности ФЛ по сравнению с исходными полупроводниковыми структурами. Измеренные зависимости интенсивности ФЛ структур от состава твердого раствора InGaN, температуры, а также толщин слоев золота и Si₃N₄ позволили сделать вывод о плазмонном механизме усиления ФЛ в композитных гетероструктурах.

2. Образцы и экспериментальные методики

Исследуемые композитные гетероструктуры представляли собой гофрированные наноблочные слои In_xGa_{1-x}N, на которые последовательно напылялись пленки золота и диэлектрика Si₃N₄ (рис. 1, а).

Слои In_xGa_{1-x}N толщиной 100–150 нм выращивались поверх GaN(000 $\bar{1}$) буферных слоев на подложках с-Al₂O₃ методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Использование в этой технологии легка N -обогащенных стехиометрических условий роста приводило к формированию блочной структуры слоев с характерным латеральным размером блоков порядка сотни нанометров [6]. Вследствие отрицательного градиента температуры ($\Delta T = -20^\circ\text{C}$) роста в латеральных направлениях к центру подложки среднее содержание индия в слоях In_xGa_{1-x}N соответственно изменялось в пределах одного образца от $x = 0.2$ до $x = 0.4$ [6,7]. Эффективная толщина слоя (~ 100 нм) 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, измеряв-

[¶] E-mail: belyaev.kirill@mail.ioffe.ru

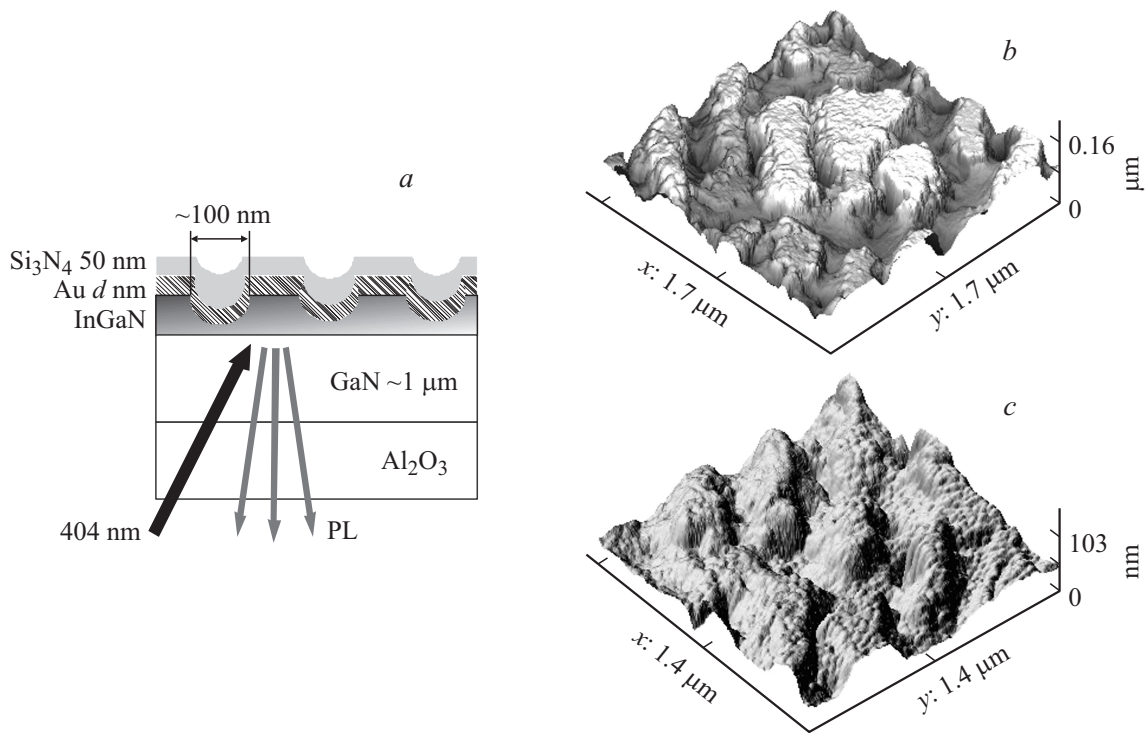


Рис. 1. *a* — схематическое изображение композитной структуры InGaN/Au/Si₃N₄. *b* — типичное АСМ изображение поверхности наноблочного слоя In_{0,35}Ga_{0,65}N. *c* — типичное АСМ изображение поверхности наноблочного слоя In_{0,35}Ga_{0,65}N с напыленным слоем золота толщиной 50 нм.

шихся с пространственным разрешением ~ 0.2 мкм [7]. 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 слой InGaN с помощью термического вакуумного напыления при температуре подложки не выше 150°C. Для осаждения пленок диэлектрика Si₃N₄ толщиной 50 и 200 нм использовался метод магнетронного напыления.

Спектры ФЛ измерялись при двух температурах (77 и 300 К) с обратной стороны подложки Al₂O₃ прозрачной в видимом диапазоне длин волн (рис. 1, *a*). Возбуждение ФЛ производилось полупроводниковым лазером 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:

$$K_{\text{ФЛ}}(\lambda) = \frac{J_{\text{Au}}(\lambda)}{J(\lambda)}. \quad (1)$$

Фотолюминесцентные измерения были проведены в наборе образцов, отличающихся составом тройного твердого раствора (от 20 до 40%) и толщиной напыленных слоев золота (25, 50 и 100 нм) и диэлектрика (0, 50 и 200 нм).

С целью минимизации влияния градиента состава In_xGa_{1-x}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.

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены изображения поверхности слоя In_{0.35}Ga_{0.65}N, покрытого пленкой золота (рис. 1, *c*), и исходного „чистого“ слоя (рис. 1, *b*), полученные методом атомно-силового микроскопии (АСМ).

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 (и диэлектрика Si₃N₄) наследует форму поверхности In_xGa_{1-x}N, частично заполняя промежутки между блоками и покрывая плоские вершины блоков относительно ровным слоем.

ФЛ наноблочных слоев In_xGa_{1-x}N ($0.2 < x < 0.4$) наблюдалась в широком диапазоне длин волн от 450 до 750 нм, что соответствует предыдущим исследованиям аналогичных слоев [7]. 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. При этом пик приобретает сложную многокомпонентную форму, а 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 [8]. В релаксированных слоях $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ начало фазового распада наблюдается в области составов $x \approx 0.1-0.2$ [9].

На рис. 2 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 2 раза. Этот эффект слабо зависит от температуры измерения и, вероятно, связан с пассивацией поверхностных состояний, участвующих в процессах 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

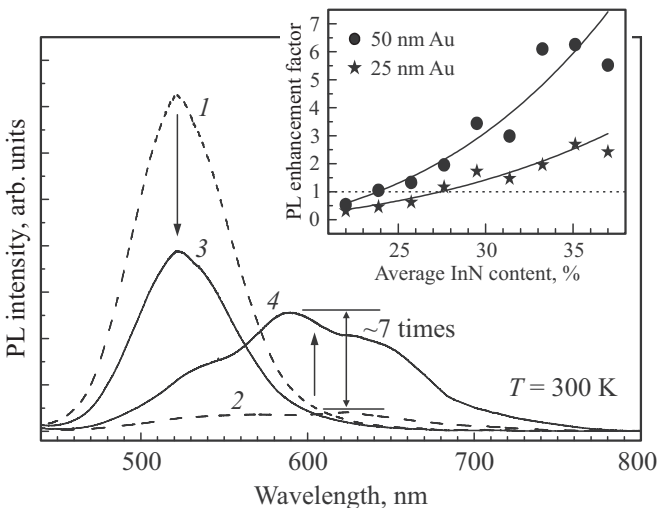


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции, измеренные при 300 К в контрольных структурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ($x = 0.22$ и 0.35 — пунктирные линии 1 и 2 соответственно) и композитных гетероструктурах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ с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

Значения максимального коэффициента усиления ФЛ для композитных структур с 50 нм Si_3N_4

Структура	$K_{\text{max}}, 300 \text{ K}$	$K_{\text{max}}, 77 \text{ K}$
$\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au} 25 \text{ нм}/\text{Si}_3\text{N}_4$	3	1.7
$\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au} 50 \text{ нм}/\text{Si}_3\text{N}_4$	7	3.3
$\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}/\text{Au} 100 \text{ нм}/\text{Si}_3\text{N}_4$	6.7	1.8

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 2 раза, см. рис. 2), 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 (в 7 раз).

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 (1)). Вставка на рис. 2 иллюстрирует зависимость максимальных значений этого коэффициента 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 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, 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 2 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).

Напыление диэлектрика Si_3N_4 с точки зрения влияния на коэффициент усиления ФЛ 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. 3 показаны спектры коэффициента усиления ФЛ, измеренные при 300 К в

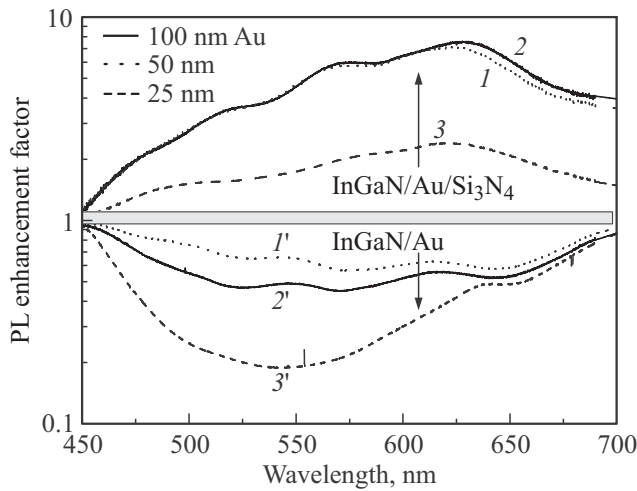


Рис. 3. Спектры коэффициента усиления ФЛ ($K_{ФЛ}$), измеренные при 300 К в композитных гетероструктурах, включающих слой $In_{0.35}Ga_{0.65}N$ и слои золота разной толщины, как с напыленным слоем Si_3N_4 ($K_{ФЛ} > 1$, линия 1 — толщина золота 100, 2 — 50, 3 — 25 нм), так и без него ($K_{ФЛ} < 1$, линия 1' — толщина золота 100, 2' — 50, 3' — 25 нм).

структурах $In_{0.35}Ga_{0.65}N/Au/Si_3N_4$ и $In_{0.35}Ga_{0.65}N/Si_3N_4$ для различных эффективных толщин нанесенного золота. Для всех толщин преднапыление золота в образце $In_{0.35}Ga_{0.65}N/Au/Si_3N_4$ обуславливает значительное возгорание ФЛ (до 7 раз по сравнению с образцом $In_{0.35}Ga_{0.65}N/Si_3N_4$ при эффективной толщине золота 50–100 нм), тогда как напыление только золота приводит к заметному гашению ФЛ.

Аналогичные измерения, выполненные для структур $In_xGa_{1-x}N/Au/Si_3N_4$ с различным средним содержанием In, показали, что максимум спектра $K_{ФЛ}$ фактически не зависит от x , находясь в полосе 600–660 нм (звездочки на диаграмме, приведенной на рис. 4), тогда как максимум спектра ФЛ сдвигается при изменении состава аналогично соответствующим структурам $In_xGa_{1-x}N/Si_3N_4$ (квадраты и кружки на рис. 4).

Большая часть представленных наблюдений качественно соответствует проявлениям эффекта Парселла в металл-полупроводниковой плазмонной структуре [10,2,3]. 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, так как 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, показывают именно такую зависимость.

Другая возможность изменения квантового выхода в твердом растворе $In_xGa_{1-x}N$ связана с его сильной зависимостью от среднего состава твердого раствора [8]. Действительно, увеличение содержания In с 22 до 35% приводит к ослаблению ФЛ на порядок величины (см. пунктирные кривые на рис. 2). Напыление золота 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. сплошные линии на рис. 2 и данные на вставке рис. 2). 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 (рис. 4).

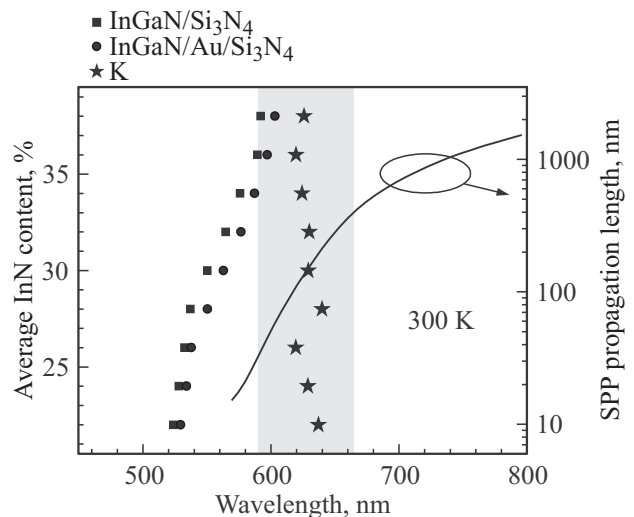


Рис. 4. Длина волны максимума линий ФЛ в структурах $In_xGa_{1-x}N/Si_3N_4$ (квадраты) и $In_xGa_{1-x}N/Au/Si_3N_4$ (кружки), а также максимума спектра коэффициента усиления ФЛ в структуре $In_xGa_{1-x}N/Au/Si_3N_4$ (звездочки), измеренные при 300 К в зависимости от среднего состава InGaN. Толщина пленки 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.

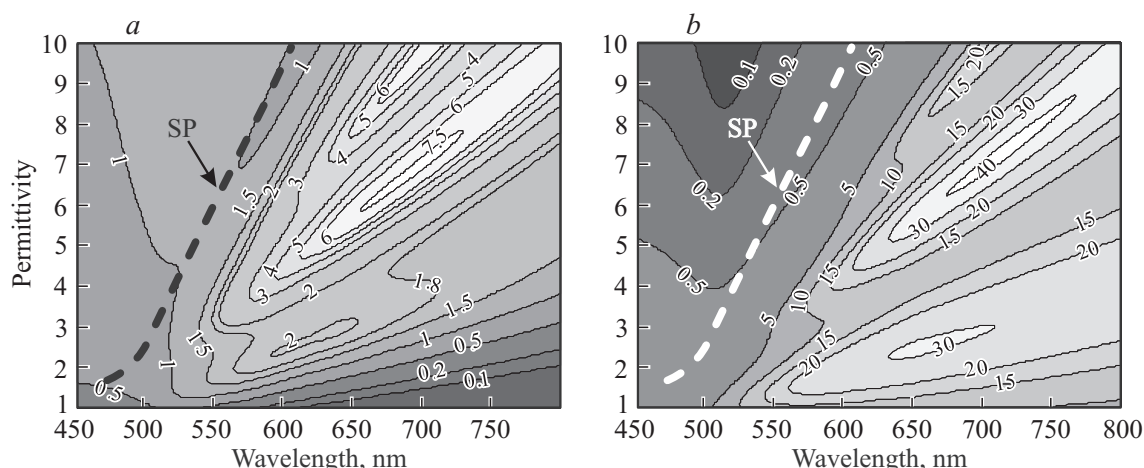


Рис. 5. Контурные карты, показывающие значение коэффициента усиления ФЛ дипольного излучателя, расположенного на оптимальном расстоянии (5 нм) от золотого шара с диаметром 100 нм, рассчитанное в зависимости от длины волны и диэлектрической проницаемости среды для тангенциальной (а) и радиальной (b) ориентаций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

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 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Au}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (рис. 3). Более аккуратное количественное описание требуется и для объяснения наблюдаемой зависимости $K_{\text{ФЛ}}$ от эффективной толщины напыления золота (см. таблицу, а также рис. 3 и вставку на рис. 2).

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 [11]. Аналитическое решение этой задачи предполагает нахождение полного решения уравнения Гельмгольца, что возможно для крайне ограниченного числа наиболее простых конфигураций, например, дипольного источника вблизи плоского интерфейса [12–14] или дипольного источника вблизи металлического шара [15–17]. Полностью численное решение задачи возможно [11], однако требует точного знания геометрии системы, что практически недостижимо в случае рассматриваемых наноконструктивных структур со случайной конфигурацией.

При рассмотрении электромагнитного механизма усиления ФЛ в металл-полупроводниковых плазмонных структурах InGaN/Ag было получено хорошее согласие с экспериментом в рамках модели шероховатого плоского интерфейса [1]. 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 мо-

ды. Дальнейший вывод излучения в свободное пространство осуществляется в результате рассеяния поверхностных плазмон-поляритонов на шероховатостях интерфейса.

Для оценки применимости такой модели мы рассчитали спектральную 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. 4) [18]. При расчете использовались диэлектрические функции золота и соединения InGaN , представленные в работах [19,20] 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 существенно меньше характерных размеров как крупной гофрировки, определяемой размерами блоков $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, так и более мелкой гофрировки отдельных поверхностей блоков (рис. 1). Можно ожидать, что рассеяние поверхностных плазмон-поляритонов в таких условиях будет неэффективно, 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 [2,3]. Для оценки применимости такого подхода к объяснению

результатов настоящей работы мы сделали 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 [3].

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 (рис. 5, *a*), так и для случая нормальной ориентации (рис. 5, *b*). В расчетах предполагалось достаточно малое значение (0.1%) исходного квантового выхода излучателя. Диаметр золотого шара (100 нм) выбирался из соображений близости к среднему размеру промежутков между блоками InGaN, заполненными золотом.

Рассчитанные контурные карты на рис. 5, *a* и *b* 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 (рис. 5, *b*) взаимодействие диполя с дипольной и квадрупольной модами приводит к близким значениям коэффициента усиления ФЛ, тогда как при тангенциальной ориентации (рис. 5, *a*) вклад дипольной моды в усиление фактически отсутствует. Можно ожидать, что тангенциальная компонента поляризации в исследуемых структурах будет доминировать, так как 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 [21].

Результаты модельного расчета позволяют в основных чертах объяснить влияние на коэффициент усиления наличия слоя Si₃N₄, а также эффективной толщины напыленного золота. Действительно, при напылении Si₃N₄ с диэлектрической проницаемостью, близкой к диэлектрической проницаемости InGaN, золотые включения оказываются окруженными диэлектрической средой с $\epsilon \approx 6-7$. Из рис. 5, *a* 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 Si₃N₄ верхняя часть золотых включений оказывается открыта на воздух с $\epsilon = 1$, что приводит к уменьшению эффективной диэлектрической проницаемости среды и нарушению резонанса частот излучателя и мультипольных плазмонных мод. 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.

4. Заключение

Исследованы ФЛ свойства композитных наноструктур In_xGa_{1-x}N/Au/Si₃N₄, представляющих собой включения золота неправильной формы с характерным размером ~ 100 нм, окруженные полупроводником In_xGa_{1-x}N и диэлектриком Si₃N₄, имеющими близкие показатели преломления. Сравнительные ФЛ исследования композитных наноструктур и реперных образцов In_xGa_{1-x}N/Si₃N₄ показали, что внедрение интрузий золота может приводить как к ослаблению, так и к усилению ФЛ в зависимости от среднего состава твердого раствора In_xGa_{1-x}N, эффективной толщины напыленного золота и температуры измерений. Максимальное усиление (до 7 раз при 300 К) наблюдалось в образце In_{0.35}Ga_{0.65}N/Au/Si₃N₄ 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 In_xGa_{1-x}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 на основе твердых растворов In_xGa_{1-x}N с большим содержанием индия ($x > 0.25$).

Работа частично поддержана грантом РФФИ 12-02-00865-а.

Измерения топографии поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии выполнены с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург).

Список литературы

- [1] K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, A. Scherer. *Nature Mater.*, **3**, 601 (2004).
- [2] A.A. Toropov, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, S.V. Ivanov, Y. Ogawa, F. Minami. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 037403 (2009).
- [3] A.A. Toropov, T.V. Shubina, K.G. Belyaev, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, Y. Ogawa, F. Minami. *Phys. Rev. B*, **84**, 085323 (2011).
- [4] I. Gontijo, M. Boroditsky, E. Yablonovitch, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars. *Phys. Rev. B*, **60**, 564 (1999).
- [5] H. Zhang, J. Zhu, Z. Zhu, Y. Jin, Q. Li, G. Jin. *Opt. Express*, **21**, 13492 (2013).
- [6] 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. Cryst. Growth*, **301–302**, 469 (2007).
- [7] 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*, **10**, 527 (2013).
- [8] G.B. Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **312**, 735 (2010).
- [9] S.Y. Karpov, N.I. Podolskaya, I.A. Zhmakin, A.I. Zhmakin. *Phys. Rev. B*, **70**, 235203 (2004).
- [10] W.L. Barnes. *J. Mod. Opt.*, **45**, 661 (1998).
- [11] L. Novotny, B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 2012).
- [12] A. Sommerfeld. *Ann. Phys.*, **28**, 665 (1909).
- [13] R.R. Chance, A. Prock, R. Silbey. *Adv. Chem. Phys.*, **37**, 1 (1978).
- [14] G.W. Ford, W.H. Weber. *Phys. Rep.*, **113**, 195 (1984).
- [15] B. Van der Pol, H. Bremmer. *Phil. Mag. Ser. 7*, **24**, 141 (1937).
- [16] V.A. Fock. *Electromagnetic Diffraction Propagation Problems* (Pergamon, N.Y., 1965).
- [17] Y.S. Kim, P.T. Leung, T.F. George. *Surf. Sci.*, **195**, 1 (1988).
- [18] H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Tracts in Mod. Phys., v. 11 (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988).
- [19] P.B. Johnson, R.W. Christy. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
- [20] G.M. Laws, E.C. Larkins, I. Harrison, C. Molloy, D. Somerford. *J. Appl. Phys.*, **89**, 1108 (2001).
- [21] R. Dingle, D.D. Sell, S.E. Stokowski, M. Ilegems. *Phys. Rev. B*, **4**, 1211 (1971).

Редактор Т.А. Полянская

Plasmon-induced enhancement of yellow-red luminescence in InGaN/Au nanocomposites

K.G. Belyaev, A.A. Usikova, V.N. Jmerik, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, A.A. Toropov, P.N. Brunkov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Essential (up to 7 times) enhancement of luminescence internal quantum efficiency is obtained at room temperature in hybrid semiconductor-metal-dielectric structures, fabricated by sequential deposition of gold and Si₃N₄ atop of an array of InGaN nanoblocks grown by molecular beam epitaxy. The observation can be explained by resonance interaction of excitons localized within the InGaN nanoblocks with the modes of localized surface plasmons in gold intrusions surrounded by InGaN and Si₃N₄.