

На правах рукописи

ШУБИНА ТАТЬЯНА ВАСИЛЬЕВНА

ЭКСИТОННЫЕ И ПЛАЗМОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В НЕИДЕАЛЬНЫХ
ВЬЮРЦИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ И
НАНОСТРУКТУРАХ

с п е ц и а л ь н о с т ь

01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2008

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор

Тиходеев Сергей Григорьевич,
ИОФ РАН

доктор физико-математических наук,
профессор

Воробьев Леонид Евгеньевич,
ГОУ «СПбГПУ».

доктор физико-математических наук,

Кусраев Юрий Георгиевич,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук
Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН

Защита состоится “ 24 ” декабря 2008 г. в 10 час. на заседании
специализированного совета Д 002.205.02 при ФТИ им. А. Ф. Иоффе по
адресу:

194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А. Ф. Иоффе.

Отзывы о диссертации в двух экземплярах, заверенные печатью, просим
направлять по вышеуказанному адресу ученому секретарю
специализированного совета.

Автореферат разослан “ ____ ” ноября 2008 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
доктор физико-математических наук

Сорокин Л. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследования в области физики экситонов и экситон-поляритонов составляют активно развивающуюся часть современной физики конденсированного состояния. Ряд фундаментальных открытий в этой области был сделан с использованием полупроводников со структурой вюрцита [1*,2*] – соединений с гексагональной кристаллической решеткой и полярной осью [3*]. В настоящее время интенсивно исследуются такие вюрцитные полупроводники как АЗ-нитриды и А2-оксиды. Основные материалы этих групп – GaN и ZnO – имеют близкую ширину запрещенной зоны (3.42 и 3.37 эВ при 300К, соответственно) и сходную структуру экситонных зон. Большая энергия связи экситона в них определяет экситонный характер излучения вплоть до комнатной температуры. Гетероструктуры на основе АЗ-нитридов и А2-оксидов потенциально способны излучать свет в широчайшей спектральной области от инфракрасного излучения до глубокого ультрафиолета. Характерной особенностью этих соединений является их высокая химическая, тепловая и радиационная устойчивость, что существенно расширяет области потенциального применения. В настоящее время на основе АЗ-нитридов уже реализованы лазеры синего и ближнего ультрафиолетового диапазона, значительно увеличившие плотность оптической записи информации, берегающие энергию светодиоды [4*] для освещения и дорожной сигнализации, высокочастотные приборы, способные работать в экстремальных условиях. Аналогичные применения прогнозируются и для оксидных материалов.

С другой стороны, современные оптоэлектронные приборы основываются на использовании наноструктур, где движение носителей заряда и распределение световых мод ограничено в определенных направлениях [5*]. Такие наноструктуры, состоящие из многочисленных слоев различного состава, выращиваются эпитаксиальными методами на несущих подложках. Рассогласование параметров кристаллических решеток как между отдельными слоями, так и между наноструктурой в целом и подложкой, приводит к увеличению концентрации дефектов. В вюрцитных структурах плотность дефектов на несколько порядков превышает уровень, характерный для других соединений. Помимо хорошо изученных точечных дефектов и дислокаций, в них существуют специфические протяженные дефекты – инверсные домены – области, где меняется направление полярной оси, определяемое порядком следования анионов и катионов. Более того, нестабильность ряда твердых растворов и бинарных соединений приводит к появлению металлических преципитатов. В этих металлических частицах (кластерах) могут возбуждаться локальные электромагнитные моды – плазмоны. Без тщательного изучения влияния подобных дефектов на оптические свойства вюрцитных кристаллов, слоев и наноструктур невозможен дальнейший прогресс в области их применения. Это определяет актуальность темы диссертации в целом.

Рассматривая конкретные аспекты, следует отметить основополагающее значение исследований процесса переноса излучения. Наличие резонансных линий поглощения в полупроводниках изменяет оптическую дисперсию среды в их окрестности, определяющую скорость распространения света [6*]. В вюрцитных полупроводниках, помимо ряда резонансных линий свободных экситонов, существует набор линий, обусловленных экситон-примесными комплексами, что существенно усложняет картину. Рассеяние фотонов на многочисленных дефектах может привести к диффузному характеру прохождения света [7*,1]. Изучение механизмов распространения света в подобных “мутных” средах необходимо для создания протяженных светоизлучающих

приборов, к примеру, поляритонных лазеров на основе микрорезонаторов [8*], а также устройств, эксплуатирующих “медленный” свет [9*].

За прошедшие более чем три десятка лет интенсивных исследований были уточнены многие параметры как АЗ-нитридов, так и А2-оксидов, однако ряд свойств до сих пор остается неопределенным. К примеру, несмотря на фундаментальное значение и важность для практического применения, число экспериментальных исследований экситон-поляритонных эффектов в вюрцитных полупроводниках явно недостаточно. Основная причина этого – высокий уровень дефектов, что обуславливает необходимость дальнейшего изучения особенностей экситонных переходов и поляритонных мод с учетом несовершенства структур. Важным вопросом также является прояснение кинетики рекомбинации и экситон-фононного взаимодействия, которые могут определять приборные характеристики [10*]. Анизотропия свойств вюрцитных полупроводников предполагает проведение подобных исследований в различных поляризационных конфигурациях [11*], предпочтительно, современными методами спектроскопии с высоким пространственным и временным разрешением.

Для наноструктур на основе полярных вюрцитных полупроводников существенны явления пьезоэлектрической и спонтанной поляризации. Вызываемые ими сильные электрические поля приводят к штарковскому сдвигу и ослаблению интенсивности линий фотолюминесценции (ФЛ) [12*]. В предыдущих исследованиях эти поля полагались макроскопически однородными, тогда как наличие инверсных доменов в случае смешанной полярности должно приводить к нанометрической флуктуации электрических полей. Действие этого эффекта на оптические свойства не исследовалось, хотя характер и величина встроенных электрических полей являются определяющими для приборных характеристик квантоворазмерных структур.

В последние несколько лет возникла новая область прикладной физики – плазмоника [13*]. Предполагается, что развитие этой области знаний приведет к новым принципам манипуляции светом посредством использования плазмонных возбуждений. Медицина, антитеррористическая деятельность, контроль окружающей среды получат новые чувствительные инструменты для диагностики. Плазмоника базируется на концепции создания композитных материалов с новыми свойствами, отличными от свойств компонентов. Наиболее интересными представляются нанокompозиты, использующие оптически активную полупроводниковую матрицу. В качестве прототипа таких нанокompозитов может рассматриваться InN с кластерами In [2]. Следует отметить, что подобные нанокompозиты потенциально сопрягаются с другими компонентами оптоэлектроники, выполненными на основе вюрцитных полупроводников, что открывает перспективы для использования плазмонных и оптических элементов в единых оптоэлектронных схемах.

Таким образом, дальнейший прогресс в области создания и применения вюрцитных структур на основе АЗ-нитридов и А2-оксидов требует решения ряда задач, которые можно разделить на три группы. 1) Задачи продолжения канонического исследования свойств экситонов и экситон-поляритонов в кристаллах полупроводников со структурой вюрцита, включая исследование механизмов переноса излучения. 2) Задачи исследования эффектов, связанных с наличием специфических протяженных дефектов - инверсных доменов. 3) Задачи исследования металл-полупроводниковых нанокompозитов – перспективных сред для плазмоники. Диссертационная работа представляет ряд актуальных исследований, имеющих отношение ко всем трем группам задач.

Цели и задачи работы.

Целью диссертационной работы являлось изучение оптических свойств, определяемых экситонными и плазмонными эффектами в неидеальных объемных кристаллах и наноструктурах на основе вюрцитных полупроводников. Особенность применяемого подхода состояла в систематическом учете несовершенства вюрцитных структур, избыточных точечными и протяженными дефектами, такими как примесные центры, инверсные домены и металлические кластеры. В качестве объектов исследования были использованы: кристаллы GaN, слои и наноклонны GaN и ZnO, квантовые ямы GaN/AlGaN и ZnO/ZnMgO, наноконпозиты InN/In с кластерами In.

Поставленная цель достигалась посредством решения следующих задач:

1. Определение типов доминирующих дефектов на основе сопоставления данных спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) с результатами рентгено-дифракционного анализа тензора микродисторсии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и других методов структурной характеристики.
2. Развитие методов поляризационной спектроскопии с высоким пространственным разрешением для проведения измерений микро-фотолюминесценции (μ -ФЛ) и микро-отражения с целью уточнения правил отбора для экситонных переходов, структуры поляритонных мод и наблюдения узких линий люминесценции одиночных локализованных экситонов.
3. Применение методов спектроскопии с временным разрешением для исследования процесса переноса излучения и кинетики экситонной рекомбинации в исследуемых структурах.
4. Развитие методов экспериментального и теоретического анализа механизмов переноса излучения в вюрцитных кристаллах с целью разграничения двух возможных способов: баллистического (поляритонного) и диффузного, вызванного резонансным рассеянием на примесных центрах.
5. Экспериментальное наблюдение и теоретическая интерпретация влияния областей инверсной полярности на оптические свойства вюрцитных эпитаксиальных слоев и наноструктур, включающая анализ возможных нано-метрических флуктуаций толщин, встроенных электрических полей и локализуемых потенциалов.
6. Исследование поведения экситонов и их комплексов при трехмерном ограничении в местах пересечения квантовых ям инверсными доменами. Установление взаимосвязи между дефектами, кинетикой рекомбинации и возможностью достижения стимулированного излучения в гетероструктурах с квантовыми ямами смешанной полярности.
7. Теоретическое и экспериментальное рассмотрение наноконпозита как среды с эффективной диэлектрической функцией, особенности которой определяются плазмонными возбуждениями в металлических кластерах (Ми резонансами), наряду с эффектами нестехиометрии в полупроводниковой матрице.
8. Развитие методов экспериментального наблюдения эффектов, связанных с присутствием металлических кластеров в полупроводниковой матрице, в первую очередь:
 - i) метода термического детектирования оптического поглощения (ТДОП) для определения оптических потерь, вносимых кластерами;
 - ii) метода микро-катодолуминесценции (μ -КЛ), сопровождаемого структурным микроанализом, для исследования усиления излучения около кластеров локальными электромагнитными полями.

9. Экспериментальное исследование и моделирование электромагнитного усиления в нанокompозитах, где металлические кластеры могут иметь случайную форму и ориентацию относительно внешнего электромагнитного поля. Определение влияния структуры электронных зон в индии на плазмонные резонансы.

Научная новизна и практическая значимость работы заключаются в следующем:

- Впервые проведено исследование переноса излучения в кристаллах GaN, важное для создания оптоэлектронных приборов, для работы которых существенны времена прохождения светового импульса. Продемонстрировано уменьшение скорости света в окрестности экситонных резонансов и дана теоретическая интерпретация наблюдаемому явлению как результату совокупной задержки вследствие изменения групповой скорости распространения поляритонов и упругого рассеяния фотонов на донорных центрах.
- Впервые проведено совместное рассмотрение и анализ спектров отражения, поглощения и задержки света в высококачественных кристаллах, позволившее уточнить экситонные параметры в GaN, необходимые для расчета оптоэлектронных приборов.
- Выполнено исследование спектров фотолюминесценции и отражения света с поляризационным разрешением в кристаллах, слоях и наноколоннах, позволившее подтвердить существование смешанных экситон-поляритонных мод в GaN и ZnO.
- Систематически исследована кинетика излучения свободных экситонов, экситонов связанных на доноре и их двухэлектронных сателлитов, а также фононных реплик свободных и связанных экситонов. Это позволило определить характерные времена излучательной рекомбинации, пространственную идентификацию излучающих областей и правила отбора переходов с участием фононов.
- Впервые исследовано влияние инверсных доменов на оптические свойства слоев и квантовых ям. Продемонстрировано возникновение дополнительных полос излучения и краев поглощения и уменьшение уровня внутренних электрических полей, приводящее к возможности существования интенсивной ФЛ вплоть до комнатных температур.
- Впервые продемонстрированы узкие линии экситонной фотолюминесценции в квантовых ямах GaN/AlGaIn, пересекаемых инверсными доменами, свидетельствующие о трехмерном характере квантоворазмерного ограничения в местах пересечений. Показано, что наблюдаемые дублеты узких линий служат проявлением формирования заряженных экситонных комплексов - трионов.
- Впервые проанализировано влияние смешанной полярности на достижение стимулированного излучения. Продемонстрирована возможность лазерной генерации при оптической накачке в двойных гетероструктурах ZnO/ZnMgO с одиночной квантовой ямой ZnO в активной области.
- Впервые обнаружены диэлектрические аномалии – Ми резонансы в кластерах In, расположенных внутри вюрцитного полупроводника. Исследованы фундаментальные параметры нестехиометрической полупроводниковой матрицы и эффективная диэлектрическая функция нанокompозита InN/In.
- Продемонстрировано, что для нанокompозитов является характерным протекание процессов люминесценции, поглощения света и генерации фототока в пространственно различных областях, находящихся под различным влиянием плазмонов.

- Впервые обнаружено усиление ФЛ за счет плазмонных возбуждений в кластерах индия, расположенных внутри вюрцитного полупроводника – эффект, перспективный для увеличения эффективности светодиодов. Проведена оценка средней величины усиления оптических процессов в нанокompозитах при статистическом разбросе формы и положения кластеров.
- Обнаружено селективное подавление плазмонных резонансов межзонными переходами в InN и электронными переходами между параллельными зонами в In, которые являются типичными для ряда поливалентных металлов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Перенос излучения в GaN осуществляется двумя способами: баллистическим, соответствующим экситон-поляритонному механизму распространения света, и диффузным, определяемым резонансным рассеянием фотонов на донорных центрах. Соответствующие времена задержки сигнала в окрестности резонанса экситона, связанного на нейтральном доноре, близки и зависят линейно от длины образца. Распространение света в окрестности экситонных резонансов в GaN существенно замедлено – эффективная групповая скорость падает до 2100 км/сек.
2. Аномально поляризованный пик фотолюминесценции в окрестности A экситона, наблюдаемый методом поляризационной спектроскопии с высоким пространственным разрешением в кристаллах, эпитаксиальных слоях и наноколоннах GaN и ZnO, возникает как результат замешивания продольных и поперечных экситон-поляритонных мод, а также процессов рассеяния между поляритонными ветвями, частично объединенными вследствие близости резонансов экситонов разных типов с одинаковой поляризацией.
3. Кинетика излучения в GaN различна для безфононных экситонных линий и для их фононных реплик и двухэлектронных переходов. Это различие определяется разной длиной поглощения и сечением рассеяния на частоте переходов, и, как следствие, неодинаковым влиянием поверхности. Излучательные времена жизни экситонов в объеме материала наиболее адекватно описываются кинетикой двухэлектронных переходов и фононных реплик, поляризация которых зависит от симметрии вовлекаемых в процесс фононов и примесей.
4. В слоях и наноструктурах на основе A3-нитридов и A2-оксидов в областях сосредоточения инверсных доменов существует нано-метрическая флуктуация потенциального рельефа. В результате, в структурах смешанной полярности появляются дополнительные полосы излучения и край поглощения, а также происходит снижение величины встроенных электрических полей, обусловленных явлениями спонтанной и пьезоэлектрической поляризации.
5. В местах пересечения квантовых ям с инверсными доменами реализуется трехмерное ограничение экситонов, приводящее к появлению узких линий экситонной люминесценции, характерная дублетная структура которых в GaN/AlGaIn квантовых ямах отражает формирование экситонных комплексов (трионов). При наличии подобной локализации в квантовых ямах ZnO/ZnMgO возможность достижения стимулированного излучения определяется статистическим распределением локализованных экситонных состояний в ямах и барьерах.
6. Полупроводниковые соединения с металлическими включениями (кластерами) представляют собой нанокompозиты, эффективная диэлектрическая функция которых зависит от формы, количества кластеров и отклонения матрицы от

стехиометрии. В таких материалах, в частности в InN/In, процессы излучения и поглощения света, а также генерации фототока могут происходить в пространственно различных областях, в разной степени подверженных влиянию локальных плазмонов (Ми резонансов), возбуждаемых в кластерах.

7. В нанокompозите InN/In яркая инфракрасная люминесценция, области излучения которой пространственно совпадают с металлическими кластерами, и край термически детектируемого поглощения определяются, соответственно, радиационным и диссипативным затуханием плазменных резонансов, наряду с усилением дипольных переходов локальными электрическими полями плазмонов. Величина усредненного усиления ($<10^2$) и спектральное положение его максимума зависят от статистического распределения кластеров. Переходы между параллельными зонами в In и межзонные переходы в InN селективно подавляют плазмонное усиление.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы докладывались на 33 Всероссийских и Международных конференциях и симпозиумах: 29 Международной конференции по физике полупроводников (ICPS-29), Рио-де Жанейро, Бразилия, 2008 (приглашенный доклад); 16 Международном симпозиуме "Nanostructures: Physics and Technology", Владивосток, Россия, 2008 (приглашенный доклад); 5 Международной конференции по физике взаимодействия света с веществом в наноструктурах, PLMCN5, Глазго, Шотландия, 2005 (приглашенный доклад); Европейской Международной конференции Общества исследования материалов, E-MRS Fall Meeting 2005, Варшава, Польша (приглашенный доклад); Европейской Международной конференции Общества исследования материалов, E-MRS Spring Meeting 2004, Страсбург, Франция (приглашенный доклад); Международном симпозиуме по нитридным компаундам, IWN4, 2004, Питсбург, США (приглашенный доклад); 11 Международном симпозиуме "Nanostructures: Physics and Technology", С. Петербург, Россия, 2003 (приглашенный доклад); Российско-Тайванском симпозиуме по нитриду индия, JSNS-2005, С. Петербург, Россия, 2005 (приглашенный доклад); 15 Международной конференции по сверхрешеткам, наноструктурам и наноприборам (ICSNN 2008), Натал, Бразилия, 2008; VII и VIII Российских конференциях по физике полупроводников: Москва, 2005; Екатеринбург, 2007; 27 и 28 Международных конференциях по физике полупроводников: ICPS27, Флагстаф, США, 2004; ICPS28, Вена, Австрия, 2006; Международном симпозиуме по нитридным компаундам: IWN2000, Нагоя, Япония, 2000; IWN2002, Аахен, Германия, 2002; IWN2006, Киото, Япония, 2006; 4 и 5 Международной конференции по нитридным полупроводникам ICNS4, Денвер, США, 2001; ICNS5, Нара, Япония, 2005; 3 Международной конференции по когерентным процессам в экситонных системах, Лез Ош, Франция, 2007; Зимней школе по физике полупроводников, С. Петербург-Зеленогорск, 2005; 9, 12 и 13 Международных симпозиумах "Nanostructures: Physics and Technology", С. Петербург, Россия: 2001, 2004, 2005; 2 и 3 Международном симпозиуме по нитриду индия: Кайлуа-Кона, Гавайи, США 2005; Ильябела, Бразилия, 2006; 1, 2, 4 и 7 Международной конференции по физике взаимодействия света с веществом в наноструктурах: PLMCN1, Рим, Италия, 2001; PLMCN2, Ритимнон, Греция, 2002; PLMCN4, С. Петербург, Россия, 2004; PLCMN7, Гавана, Куба, 2007.; 1 и 2 Всероссийской конференции "Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы": Москва, 2001; С. Петербург, 2003; 3 Русско-Французском совещании по современной физике, Клермонт-Ферранд, Франция, 2006; 5

Российско-Белорусском совещании “Semiconductor lasers and systems”, Минск, Белоруссия, 2005.

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 49 печатных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 8 глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 254 наименований. Общий объем диссертации составляет 201 страницу, включая 150 страниц текста и 88 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** дан анализ современного состояния исследований вюрцитных полупроводников и наноструктур, продемонстрирована их перспективность для использования в приборах оптоэлектроники, обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, сформулированы научная новизна и практическая значимость, а также кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава “Оптические процессы в полупроводниках со структурой вюрцита и металл-полупроводниковых наноконпозитах на их основе. Проблемы, поднимаемые в диссертации” представляет собой обзор состояния исследований в мире по основным проблемам, поднимаемым в диссертации. Первый параграф посвящен рассмотрению фундаментальной проблемы переноса излучения в конденсированных средах и важности задачи замедления прохождения светового сигнала для средств коммуникации, квантовой фотоники и оптоэлектроники. Приводятся данные по наблюдению замедления света в различных системах. Существуют два основных механизма прохождения света через среду: баллистический с сохранением волнового вектора и диффузный, когда волновой вектор и частота могут изменяться в процессе многократных актов рассеяния [5*]. При баллистическом прохождении электромагнитной волны с частотой ω через среду с показателем преломления n групповая скорость $v_g = c/[n + \omega(dn/d\omega)]$ формально может принимать в окрестности резонанса любые, включая отрицательные, значения. Баллистический (поляритонный) механизм неоднократно наблюдался в полупроводниках. Диффузия света наблюдалась в различных мутных средах [7*]. Однако до работы [1] отсутствовали данные о возможности наблюдения такого процесса в полупроводниковых кристаллах.

Второй параграф этой главы посвящен рассмотрению сложного спектра экситонных и экситон-поляритонных состояний и их поляризационных особенностей в вюрцитном GaN. Кристаллическое поле и спин-орбитальное взаимодействие приводят к формированию трех экситонных серий А, В и С экситонов. Обменное взаимодействие снимает вырождение, приводя к появлению 12 экситонных состояний. Из них разрешенными являются состояния, соответствующие неприводимым представлениям Γ_5 и Γ_1 . Состояния Γ_5 разрешены для $E \perp c$ поляризации, а Γ_1 - для $E \parallel c$ поляризации. Состояния Γ_2 и Γ_6 запрещены для дипольных переходов. Взаимодействие экситонов с электромагнитными волнами приводит к формированию единого возбуждения – экситон-поляритонов [14*]. Для одиночного резонанса дисперсионная кривая поляритона содержит две ветви, однако, поскольку А, В, и С экситоны в GaN расположены в энергетическом интервале ~20-30 мэВ, экситон-поляритонные ветви разных экситонных серий не могут рассматриваться отдельно. Совместное решение системы уравнений Максвелла для трех экситонов наглядно демонстрирует

формирование объединенных поляритонных ветвей внутри энергетического интервала, занимаемого экситонами [15]. Эффекты, обусловленные существованием смешанных мод и рассеянием между объединенными ветвями, наблюдались экспериментально в GaN и ZnO, в частности, в рамках данной работы [3,4].

Среди экситон-примесных комплексов наибольший интерес представляет экситон, связанный на нейтральном доноре, обозначаемый далее как VX (в ряде случаев как D^0X). Излучательная рекомбинация связанного экситона доминирует в низкотемпературных спектрах ФЛ [16*]. Нижнее возбужденное состояние VX сдвинуто относительно основного состояния на энергию порядка 3/4 от энергии связи донорных состояний, что позволяет определять ее величину путем анализа спектров ФЛ. В спектрах излучения качественных кристаллов можно наблюдать сопутствующие линии двухэлектронных переходов (ТЕТ). Эти сателлиты появляются, когда соответствующий нейтральный донор после акта рекомбинации остается в возбужденном состоянии. Важным следствием сильной связи экситонов с фононами в вюрцитных полупроводниках является появление фононных реплик, т.е. линий, соответствующих рекомбинации экситона, сопровождаемой испусканием продольного оптического (LO) или поперечного оптического (TO) фонона. Вероятность излучения различна для первой (1LO) и второй (2LO) реплики вследствие различных правил отбора по импульсу для этих переходов [17*]. Форма фононных реплик, в первую очередь 2LO, отражает распределение экситонов по кинетической энергии. Четкая интерпретация линий излучения с участием фононов предполагает применение поляризационной микроспектроскопии для идентификации переходов в соответствии с правилами отбора [5].

Исследование кинетики экситонной рекомбинации в GaN позволяет получить важную информацию о транспорте носителей, локализации экситонов и влиянии дефектов. Спектры ФЛ, снятые с временным разрешением, демонстрируют падение интенсивности, которое на определенной частоте может быть аппроксимировано суммой двух экспонент: $A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$. Времена t_1 и t_2 интерпретируются как характеристические времена затухания быстрой и медленной компонент. Важными целями анализа кинетики рекомбинации является определение излучательного времени жизни свободного и связанного экситонов, затрудненного недостаточностью данных о механизме переноса излучения в GaN и о влиянии поверхности [6].

Третий параграф данной главы посвящен экситонам и экситон-поляритонам в ZnO. Отличительными особенностями ZnO являются гигантская энергия связи экситона (~60 мэВ) и уникально большая величина продольно-поперечного расщепления порядка 1.5, 11 и 13 мэВ для А, В и С экситонов, соответственно. Неприводимые представления, соответствующие валентным зонам А, В и С, определялись ранее как Γ_7 , Γ_9 и Γ_7 в порядке роста энергии соответствующих переходов, что возможно только при отрицательной константе спин-орбитального взаимодействия. Позднее эти данные были пересмотрены, однако полного согласия по этому вопросу нет до настоящего времени. Экситон-поляритонные эффекты в ZnO наблюдались, в частности, при измерении поглощения в магнитном поле [18*].

Анализ данных по наблюдению стимулированного излучения в слоях и квантоворазмерных структурах на основе ZnO [10*] позволил сделать вывод о двух возможных механизмах возникновения стимулированного излучения: посредством экситон-экситонного рассеяния или электрон-дырочной рекомбинации. Причем рекомбинация электрон-дырочной плазмы считается характерной для эпитаксиальных слоев, тогда как экситонное рассеяние доминирует в низкоразмерных структурах, где

имеет место дополнительное увеличение энергии связи экситона. Взаимосвязь кинетики излучения, дефектов и стимулированного излучения до работы [7] не рассматривалась.

Четвертый параграф первой главы посвящен явлениям, обусловленным пьезоэлектрической и спонтанной поляризациями в вюрцитных структурах. При рассмотрении квантовых ям GaN/AlGaIn первоначально принимались во внимание только встроенные электрические поля, возникающие вследствие пьезоэлектрической поляризации [12*]. Позднее Бернардини с соавторами [19*] указали на то, что спонтанная поляризация столь же существенна для возникновения внутренних электрических полей. Однако экспериментальные исследования выявили, что предложенные ими теоретические значения констант поляризации нитридных соединений существенно завышены. Среди причин, вызывающих расхождение, рассматривались нелинейная зависимость поляризации от напряжений, экранировка полей носителями, поверхностный потенциал. Влияние смешанной поляризации, а именно наличия множества инверсных доменов с характерными размерами 3-30 нм, вплоть до работ [8,9] не изучалось.

Пятый параграф первой главы посвящен плазмонным эффектам в металл-полупроводниковых наноконструкциях. Впервые многомодовые возбуждения электронов в металлических частицах, распределенных в диэлектрической среде, были рассмотрены Г. Ми в 1908 г. [20*]. Свойства локальных плазмонов, возникающих в металлических кластерах [21*], существенно отличаются от свойств поверхностных плазмонных волн, распространяющихся вдоль границы металл-диэлектрик, так как нарушение трансляционной симметрии приводит к отмене правила отбора по импульсу и разрешает взаимодействие с излучательными электромагнитными модами. При возбуждении плазмонов концентрация электромагнитного поля около металлической поверхности приводит к усилению оптических процессов. Этот эффект принято рассматривать в рамках электромагнитного механизма усиления [22*], основанного на том, что напряженность электрического поля E вблизи поверхности может значительно превышать напряженность падающей световой волны E_0 . Эффективность как люминесценции, так и поглощения, при наличии усиления описывается квадратичной зависимостью от коэффициента усиления поля $g = |E/E_0|$.

Плазмонная мода может затухать радиационно с излучением энергии и нерадиационно с преобразованием энергии в тепло. Оптические процессы в паре излучающий диполь – плазмон составляют единое целое, поскольку существует обмен электромагнитной энергией между ними. При радиационном затухании плазмона металлическая частица играет роль излучающей антенны для связанного состояния, а при нерадиационном затухании плазмона может гасить возбуждение в излучающем диполе. Баланс между этими составляющими зависит от ряда факторов – размеров, поляризации, разницы резонансных частот, взаимной ориентации и т. п., которые определяют все разнообразие наблюдаемых эффектов от полного гашения до усиления на несколько порядков. Для поддержания плазмонных мод диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega) = \text{Re } \varepsilon + i \text{Im } \varepsilon$ металла должна удовлетворять следующим условиям: $\text{Re } \varepsilon < 0$ и $|\text{Re } \varepsilon| / \text{Im } \varepsilon \gg 1$ [23*]. Хотя In не относится к числу широко используемых плазмонных материалов, его свойства позволяют наблюдать плазмонные эффекты в инфракрасной спектральной области. Отличительной особенностью структуры электронных зон In, как и ряда других поливалентных металлов, является наличие параллельных участков электронных зон в определенных кристаллических направлениях [24*], между которыми возможны интенсивные оптические переходы. Влияние подобных переходов на плазмонные резонансы в In ранее не исследовалось.

Последний раздел параграфа рассматривает основные свойства InN как возможной полупроводниковой матрицы для создания нанокompозитов. До 2002 г. InN относился к широкозонным соединениям ($E_g \sim 2$ эВ). В настоящее время его, с определенными основаниями [25*], рассматривают как узкозонный полупроводник ($E_g \sim 0.7$ эВ), несмотря на ряд необычных свойств. Нитрид индия имеет тенденцию к нестехиометрическому росту и преципитации In. Фундаментальная причина этого заключается в малой энергии формирования и, следовательно, легкости диссоциации InN [26*]. Слабые связи In-In наряду с сильными связями N-N зачастую приводят к выделению металлической фазы, а низкое давление паров In над жидкой фазой не позволяет удалить кластеры In с ростовой поверхности [10]. Этот процесс сопровождается отклонением матрицы от стехиометрии [11]. Обратная сторона нестабильности соединения – легкость создания металл-полупроводниковых нанокompозитов на основе InN, пригодных для исследования плазмонных эффектов. Поскольку существуют определенные сложности в проведении квалифицированных исследований методом просвечивающей электронной микроскопии из-за нестабильности InN [12], представляется результативным подход, развитый в работе, а именно создание и исследование InN/In нанокompозитов с известным количеством специально введенного In.

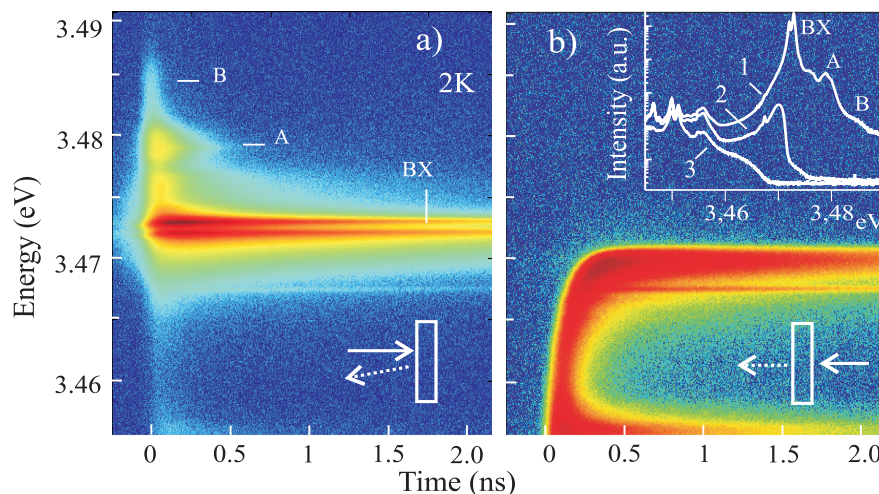


Рис. 1. Диаграммы изменения ФЛ во времени, измеренные в геометрии обратного рассеяния (а) и на просвет, после прохождения через образец (б). Спектры ФЛ, измеренные в 1-мм образце с поверхности (1) и на просвет (2), а также на просвет в 2-мм образце (3), приведены на вставке [1].

Вторая глава “Перенос излучения и “медленный” свет в GaN” посвящена проблеме замедления света в GaN. §2.1 описывает подход к отбору образцов с заданными свойствами, в основе которого лежит рентгеновское измерение тензора микродисторсии и анализ на его основе дефектной структуры слоев. Применение этого метода позволило сделать заключение о типах и геометрии расположения протяженных дефектов, а также отобрать наиболее качественные образцы для исследований [13-15]. Исследование μ -ФЛ вдоль сколотых торцов слоев показало резкое снижение интенсивностей желтой и красной полос ФЛ, связанных с дефектами, вблизи поверхности [16]. Поэтому именно приповерхностная область использовалась для исследования экситонных эффектов. Наиболее качественные образцы получались при росте газофазной эпитаксией слоев толщиной до нескольких миллиметров с последующим удалением подложки и прилегающей интерфейсной области. Оставшаяся часть имела крайне низкий уровень протяженных дефектов ($<10^6$ см⁻²). Такие образцы по ряду параметров являются лучшими в мире в настоящее время (концентрация

свободных носителей менее 10^{17} см^{-3}) и могут рассматриваться как объемные монокристаллы, где доминирует один вид дефектов – нейтральные доноры. Именно эти кристаллы использовались для исследования переноса излучения в GaN.

Второй параграф этой главы посвящен экспериментальному наблюдению задержки света методами спектроскопии с временным разрешением. Впервые это явление в GaN было обнаружено при возбуждении ФЛ на одной грани кристалла и регистрации ее с противоположной стороны. Спектры ФЛ, прошедшей через образец, резко отличаются от спектров, регистрируемых в геометрии обратного рассеяния (Рис. 1). Выше границы, совпадающей с линией связанного на доноре экситона, люминесценция отсутствует. Более того, сигнал ФЛ изгибается по направлению к этой границе, что означает нарастание задержки при приближении к ВХ резонансу. Перестройка длины волны лазера позволила наблюдать аналогичную картину при прохождении светового импульса с энергией ниже энергии ВХ, когда ФЛ не возбуждалась (Рис. 2). При исследовании образцов различных длин было найдено, что максимальная задержка сигнала практически линейно зависит от длины образца L . Измерения, проведенные при разных температурах, показали сдвиг резонансной границы, воспроизводящий температурный сдвиг зон.

Третий параграф главы описывает исследования, направленные на то, чтобы определить, какой механизм – баллистический или диффузный, доминирует в переносе излучения и определяет замедление света. В изображениях с временным разрешением, полученных на лучших образцах, регистрировались слабые рефлексии, времена задержки которых точно соответствовали n -кратному прохождению света с отражением от границ кристалла (Рис. 2, b). Эти рефлексии свидетельствуют о баллистическом прохождении определенной доли сигнала, поскольку при диффузном прохождении фотон теряет память о первоначальном направлении после нескольких актов рассеяния.

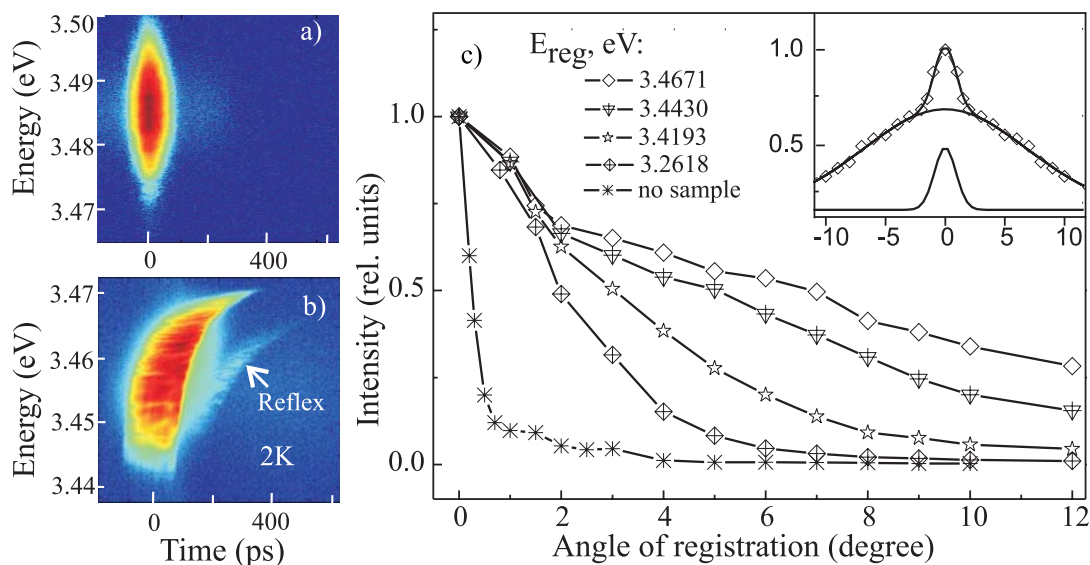


Рис. 2. Изображения импульса, зарегистрированные с временным разрешением (a) до и (b) после прохождения через образец длиной 1 мм. (c) Угловые диаграммы интенсивности света, прошедшего через образец, измеренные на различных энергиях. Вставка показывает разложение сигнала на две компоненты, соответствующие баллистическому (узкая) и диффузному (широкая) прохождению света [1].

Доказательство существования диффузной компоненты было получено измерением угловых зависимостей дальнего поля прошедшего излучения. При постановке эксперимента предполагалось, что баллистическая компонента будет давать узкое угловое распределение, тогда как диффузное прохождение сигнала будет приводить к

рассеянию в широкий телесный угол. В угловых диаграммах обнаружено наличие двух компонент (Рис. 2, с), причем диффузная компонента усиливается при приближении к энергии ВХ. Сосуществование двух возможных механизмов распространения света при отсутствии заметного расплывания волнового пакета означает, что диффузия фотонов обеспечивает зависимость задержки от длины образца близкую к линейной, а не квадратичной.

Моделирование процессов прохождения света в полупроводнике с несколькими резонансными линиями представлено в §2.4. Задержка при баллистическом прохождении сигнала определялась как $T_B = L/v_g$, где L – длина образца. Групповая скорость $v_g(\omega) = d\omega/dk$, где волновой вектор $k(\omega) = (\omega/c)\sqrt{\varepsilon(\omega)}$. Частотно-зависимая проницаемость среды с несколькими резонансами записывалась в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b + \sum_j \int \frac{f_j \omega_{0,j}}{\omega_{0,j} + \xi - i\Gamma_j - \omega \sqrt{\pi} \Delta_j} \exp\left(\frac{\xi^2}{\Delta_j^2}\right) d\xi, \quad (1)$$

где ε_b есть фоновая диэлектрическая проницаемость, $j=A, B, C$ или ВХ обозначает соответствующий экситонный резонанс с силой осциллятора f_j , резонансной частотой $\omega_{0,j}$ и параметром затухания Γ_j . В выражении (2) каждый резонанс предполагается неоднородно уширенным. В данной записи это достигается сверткой лоренциана с затуханием Γ_j , характеризующим однородное уширение резонансной линии, с гауссовым распределением с шириной Δ_j , характеризующим неоднородное уширение. Выбор такого подхода определяется тем, что только с его помощью удалось описать с использованием одних и тех же экситонных параметров спектры отражения, пропускания и задержки. Исходя из ожидаемого влияния плотности донорных центров на нормированную силу осциллятора связанного экситона, предложено оценивать ее величину при концентрации доноров N как

$$f = \frac{4\pi N}{\hbar \omega_{0,BX}} \left(\frac{e|\rho_{cv}|}{m_0 \omega_{0,BX}} \right)^2 \left[\int \Psi(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r} \right]^2, \quad (2)$$

где m_0 есть масса свободного электрона, e – элементарный заряд, ρ_{cv} межзонный матричный элемент, $\Psi(\mathbf{r}, \rho)$ есть огибающая волновой функции электрон-дырочной пары, зависящая от положения центра масс \mathbf{r} и вектора относительного движения электрона и дырки ρ .

При рассмотрении диффузии полагалось, что она вызвана упругим рассеянием фотонов на экситон-донорных комплексах, базируясь на резонансном возрастании времени задержки при приближении к линии ВХ. Решение уравнения диффузии для концентрации фотонов $n(x, \omega, t)$ с частотой ω в момент t на расстоянии x позволило получить выражение для задержки на выходе из кристалла ($x=L$)

$$T_D(\omega) = \sqrt{\frac{\tau(\omega)^2}{16} + \frac{L^2 \tau(\omega)}{4D(\omega)}} - \frac{\tau(\omega)}{4}, \quad (3)$$

где $D(\omega)$ и $\tau(\omega)$ есть частотно-зависимые коэффициент диффузии и время жизни фотонов. Анализ выражения (4) показал, что в условиях сильного поглощения около резонансной линии, когда $\tau(\omega) \ll L^2/D(\omega)$, задержка пропорциональна длине образца: $T_D(\omega) = (L/2) \times \sqrt{\tau(\omega)/D(\omega)}$, как и при баллистическом прохождении. Результаты моделирования спектральных зависимостей с использованием двух развитых моделей

приведены на Рис. 3. Обе модели достаточно хорошо описывают эксперимент, что согласуется с комплексным характером прохождения света в GaN.

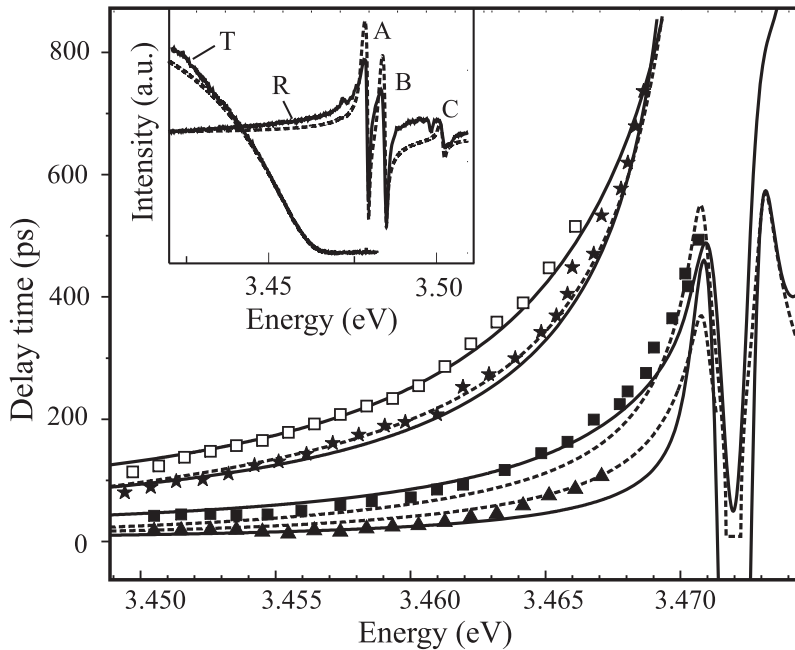


Рис. 3. Спектры задержки, измеренные в образцах длиной: 1 мм (черные квадраты – основной сигнал, белые – 3-х кратный рефлекс), 2 мм (звезды) и 0.3 мм (треугольники). Теоретические кривые получены при расчете в баллистической (сплошные линии) и диффузной (пунктир) моделях. Моделирование спектров отражения (R) и пропускания (T) показано на вставке [1].

Последний параграф главы посвящен анализу полученных результатов. Важными параметрами для практического применения явления “медленного” света в GaN являются: скорость переноса излучения, которая вблизи экситонных резонансов была оценена как 2100 км/с (~0.7% от скорости света в вакууме); соотношение временной ширины выходного импульса и времени его задержки (1:10), и уменьшение интенсивности прошедшего света (на два порядка на 1 мм длины). Рассеяние на донорных центрах приводит к тому, что длина свободного пробега фотонов падает до величин менее одного микрона в окрестности резонансной линии связанного экситона. Подгонка спектральных зависимостей задержки рефлексов, которые точно описываются баллистической моделью, совместно со спектрами отражения и поглощения дала величины сил осциллятора свободных экситонов в ~1.5 раз меньше ранее используемых [17], что может быть использовано в последующих модельных расчетах.

Третья глава “Экситон-поляритоны в GaN и ZnO. Смешанные поляритонные моды” посвящена исследованию экситон-поляритонных спектров в GaN и ZnO. §3.1 описывает методику поляризационной микроспектроскопии с пространственным разрешением 1-1.5 микрона, которая позволяет проводить исследования как с поверхности, так и со стороны сколотых краев тонких пленок [18,19]. Таким образом, для исследования линейной поляризации могут быть использованы все три поляризационные конфигурации: одна с поверхности [α : $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$] и две со скола [σ : ($\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) и π : ($\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$)], где \mathbf{k} есть волновой вектор света, \mathbf{E} – вектор электрического поля, \mathbf{c} – полярная ось.

§3.2 посвящен исследованию этим методом поляритонных мод в слоях GaN. Слои демонстрировали каноническую структуру и поляризацию экситонных контуров в спектрах отражении, тогда как в спектрах μ -ФЛ была обнаружена уникальная особенность – аномальный пик $X(\pi)$ в окрестности A экситона, имеющий π -поляризацию, что запрещено правилами отбора (Рис. 4). Температурные и мощностные измерения, а также исследования фононных реплик [3,19-22] позволили доказать, что этот пик не имеет отношения ни к связанному на доноре В экситону, ни к запрещенному Γ_6 A-экситону. Основная причина появления аномально поляризованного пика состоит в

возможности наблюдения смешанных продольно-поперечных поляритонных мод в геометрии необыкновенного луча при $\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$ [27*], которая реализуется как за счет использования фокусирующей оптики с большой апертурой, так и локальных отклонений полярной оси. Существенным фактором, увеличивающим интенсивность π -поляризованной компоненты, является сложная структура поляритонных мод в этой спектральной области, допускающая рассеяние из близкорасположенных ветвей в нижнюю свето-подобную ветвь. Последующее исследование более совершенных образцов позволило обнаружить дублетную структуру пика и уточнить величину продольно-поперечного расщепления A экситона в GaN как 1-1.5 мэВ [6].

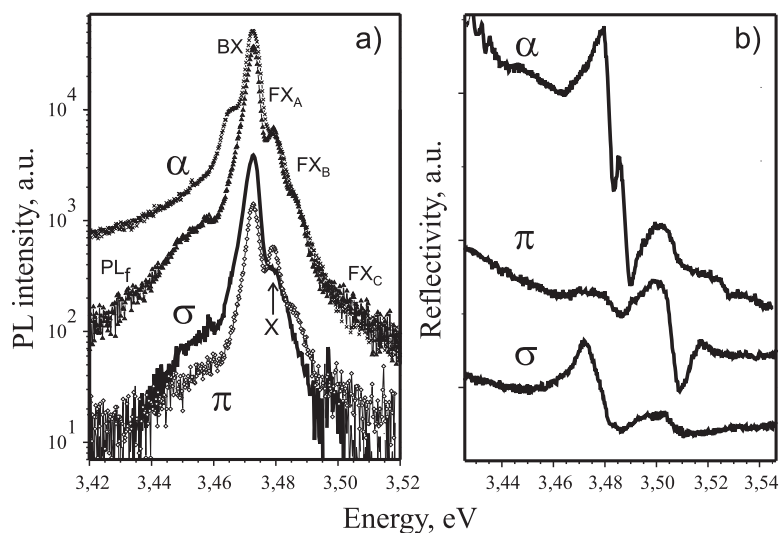


Рис. 4. Спектры (а) μ -ФЛ и (б) микро-отражения слоя GaN, измеренные при 5 К в различных поляризациях: α - $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, σ - $\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и π - $\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. PL_f - неполяризованная ФЛ с торца, FX – свободные экситоны, BX – связанный на доноре экситон. Аномальный пик X в π -поляризованном спектре указан стрелкой [3].

В §3.3 приводятся результаты исследования этого эффекта в ZnO [4,23,24]. Две линейно-поляризованные линии хорошо разрешимы в окрестности A экситона в спектре слоя ZnO толщиной 1.2 μm . Этот дублет возникает вследствие излучения смешанных продольно-поперечных поляритонных мод, аналогично тому, как это происходит в GaN. Подобный дублет линий, несколько более сглаженный, был обнаружен в спектре образца с наноколоннами. Наблюдение смешанных мод в геометрии необыкновенного луча в ZnO облегчено большей величиной продольно-поперечного расщепления, которое было определено как 2-3 мэВ для A экситона. Рассчитанная структура поляритонных дисперсионных кривых для A и B экситонов в ZnO приведена на Рис. 5, где резонансные энергии Γ_5 экситонов брались из низкотемпературных спектров возбуждения ФЛ. В целом, можно заключить, что в ZnO, как и в GaN, процесс поляритонного излучения является комплексным, зависящим от структуры поляритонных ветвей, рассеяния между ветвями и замешивания экситонных состояний.

Четвертая глава “Экситонный спектр и кинетика излучательной рекомбинации в GaN” посвящена исследованию экситонных переходов с участием примесей и оптических фононов. В §4.1 показано, что оптические переходы экситонов, связанных на Si и O, подчиняются правилам отбора, соответствующим группе симметрии C_{3v} , что позволяет определить эти примеси как примеси замещения. В спектрах высококачественных кристаллов удалось наблюдать ТЕТ линии, соответствующие переходам, оставляющим доноры в $2s$, $3s$ и $4s$ возбужденных состояниях. Наблюдение

возбужденных состояний позволило уточнить энергию связи O и Si нейтральных доноров как 33.2 ± 0.4 мэВ и 30.4 ± 0.4 мэВ, соответственно [25-28].

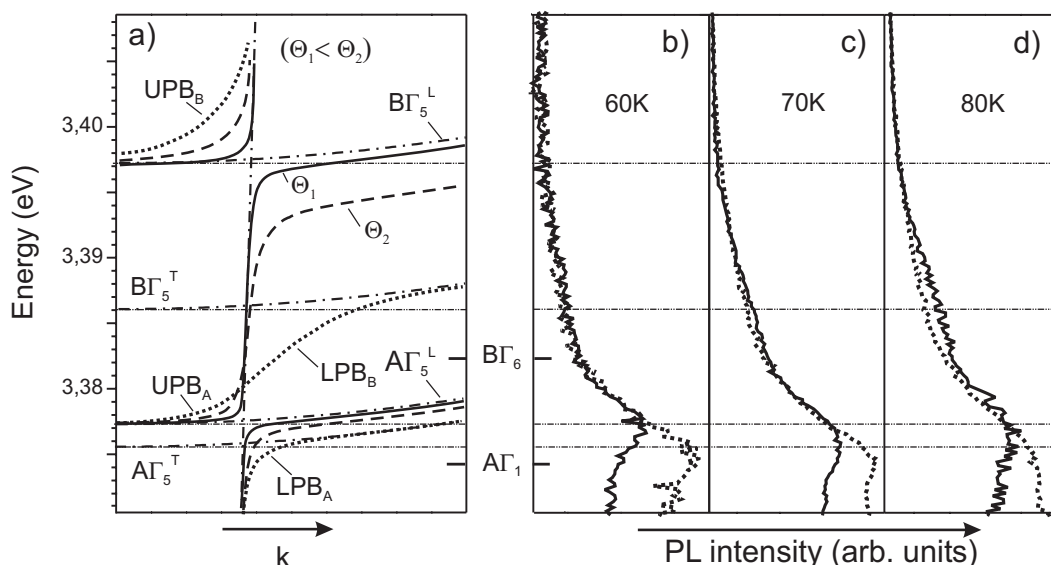


Рис. 5. Поляритонные дисперсионные кривые в ZnO в районе A и B экситонов. Пунктир - $E_{\perp c}$ моды; сплошные и штриховые линии - смешанные моды в геометрии необыкновенного луча для двух углов θ ($\theta_2 > \theta_1$). UPB и LPB обозначают верхние и нижние поляритонные ветви, соответственно. (b-d) Спектры ФЛ, сдвинутые по шкале энергии, измеренные в π (сплошные линии) и σ (пунктир) поляризациях при различных температурах [4].

§4.2 рассматривает переходы свободных и связанных экситонов с участием оптических фононов. Идентификация линий в спектрах проводилась посредством вычитания известных энергий оптических фононов из энергии соответствующего связанного экситона, а также сравнением характерных времен затухания безфононных линий и фононных реплик. Фононные LO (A_1 и E_1) реплики связанных на доноре экситонов, расположенные ~ 90 мэВ ниже безфононных линий, оказались, по преимуществу, σ -поляризованы со степенью поляризации не превышающей 60%. Это наблюдалось как для E_1 моды, где примесь π -компоненты разрешена согласно правилам отбора, так и для A_1 моды, которая должна быть полностью σ -поляризованной. Последний факт объясняется спектральным перекрытием двух реплик и снятием строгих правил отбора по импульсу вследствие локализации экситона. Помимо LO фононных мод, наблюдалась реплика с участием оптически неактивной “немой” моды $B_1(\text{high})$, что согласуется с теоретическими правилами отбора, полученными для экситона, связанного на примеси. Линии люминесценции A экситона, связанного на нейтральных донорах, появляющиеся в результате рекомбинации с участием поперечных оптических (ТО) фононов A_1 и E_1 и неполярной $E_2(\text{high})$ оптической моды (~ 70 мэВ ниже безфононных линий), ранее практически не исследовались. Оказалось, что этот набор реплик содержит сильно поляризованную π -компоненту, соответствующую $E_1(\text{TO})$ фононной реплике. Данные поляризационной спектроскопии оказались полезными для проведения Китаевым Ю.Э. симметричного анализа переходов связанного экситона и его фононных реплик. В целом, сопоставление результатов эксперимента и теоретического анализа подтвердило, что правила отбора и, следовательно, линейная поляризация переходов связанных экситонов с участием фононов чувствительны как к положению атома примеси в кристаллической решетке, так и к симметрии вовлеченного фонона.

§4.3 посвящен исследованию кинетики экситонной люминесценции в GaN. Обнаружено, что она различна для безфононных линий, их фононных реплик и ТЕТ

[3,28]. Используя данные об особенностях прохождения света (глава 2), был сделан вывод, что это несоответствие определяется различной длиной поглощения и сечением рассеяния на частоте данных переходов. На энергии резонанса связанного экситона средняя длина свободного пробега фотона составляет ~ 150 нм при концентрации рассеивающих донорных центров $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, тогда как в области ТЕТ и фононных реплик она равна 1-2 см. Рассеяние фотонов сопровождается их поглощением. Поэтому фотон с энергией свободных экситонов имеет мало шансов как возбудится внутри объема, так и излучиться из глубины кристалла. Значительная часть переходов, дающая вклад в безфононную ФЛ, происходит в приповерхностной области, где плотность безызлучательных центров велика. Взаимодействие с дефектами приводит к появлению быстрозатухающих компонент ФЛ. Поэтому кинетика рекомбинации экситонов в толще материала наиболее адекватно описывается кинетикой фононных реплик и двухэлектронных сателлитов.

Пятая глава “Нанометрическая флуктуация внутренних полей и напряжений в структурах с инверсными доменами” посвящена исследованию основных свойств структур смешанной полярности. §5.1 представляет результаты исследования экситонных переходов в GaN/AlGaN структурах с доминирующей N-полярностью [8,29,30]. Структуры содержали множественные квантовые ямы (MQW) или три ямы различных толщин (3-QW). Обнаружено, что при наличии инверсных доменов из каждой ямы регистрируется двухполосное излучение. Сопоставление с данными ПЭМ выявило увеличение интенсивности нижней компоненты ФЛ при возрастании плотности инверсных доменов (Рис. 6, 7), сопровождаемое увеличением средних толщин ям и уменьшением величин латеральной деформации, ε_a .

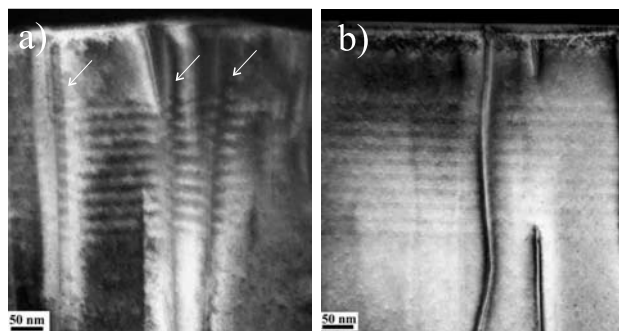


Рис. 6. (а) Темнопольные ПЭМ изображения полученные при $g=(0002)$ центральной (а) и периферической (б) областей структуры с MQW, имеющими разную плотность инверсных доменов (указаны стрелками) [8].

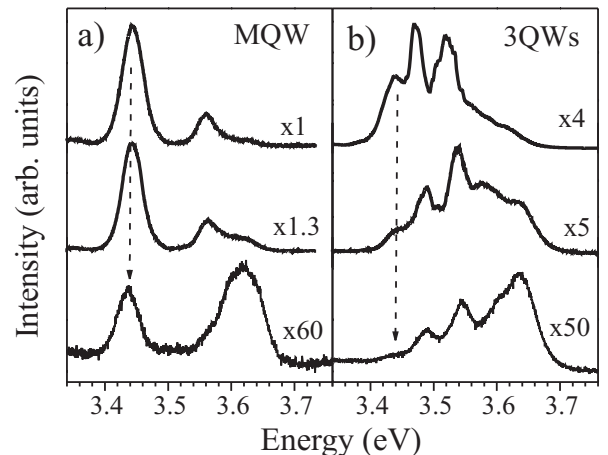


Рис. 7. (а) Изменение спектров μ -ФЛ вдоль градиента плотности инверсных доменов в образцах: (а) MQW, (б) 3-QW. Стрелки показывают уменьшение плотности инверсных доменов [8].

Оценка величин встроенных электрических полей была проведена, используя данные структурной характеристики и известные выражения для электрических полей, вызванных пьезоэлектрической и спонтанной поляризацией [28*]. Моделирование зависимостей энергий экситонных переходов от ширины квантовых ям проводилось вариационным методом в приближении огибающих волновых функций с однопараметрической вариационной функцией квазидвумерного экситона. Наилучшее совпадение теоретических и экспериментальных зависимостей (энергий пиков ФЛ и особенностей отражения, величин сдвигов пиков ФЛ при экранировании фото-

возбужденными носителями) было получено при значениях полей 20 кВ/см и 180 кВ/см для полос люминесценции, соответствующих основной поверхности и инверсным доменам (Рис. 8). Уменьшение полей в N-полярных областях связано с ухудшением кристаллической структуры, присущим N-полярности. Значения полей в Ga-полярных инверсных доменах, имеющих лучшее структурное качество, тем не менее, оказались в ~2 раза меньше ранее опубликованных величин для однородных квантовых ям Ga-полярности. Основные причины этого – частичная релаксация напряжений в структурах смешанной полярности и компенсация величин флуктуирующих электрических полей на границах инверсных доменов. Малые величины полей в квантовых ямах, наряду с локализацией носителей в инверсных доменах, обеспечивают возможность наблюдения яркой ФЛ из широких ям вплоть до комнатной температуры.

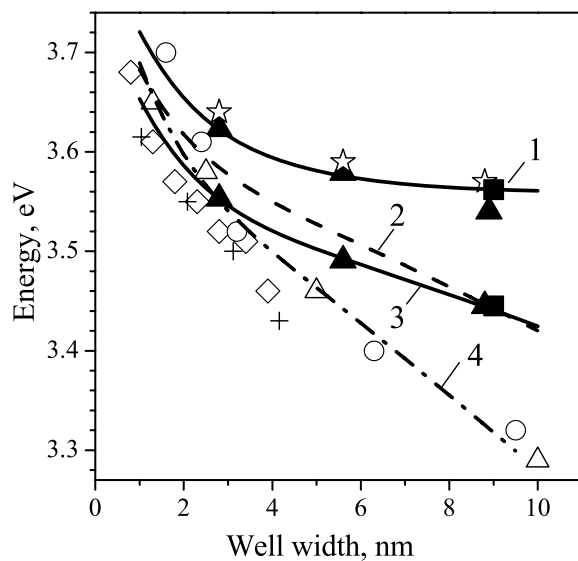


Рис. 8. Энергии пиков ФЛ MQW образца (светлые квадраты), ФЛ (темные круги) и особенностей отражения (звезды) 3-QW образца. Расчетные зависимости энергий экситонов от ширины квантовых ям приведены для: (1) $E = 20$ кВ/см, $E_g = 3.570$ эВ, $\varepsilon_a = -0.0058$; (2) $E = 240$ кВ/см, $E_g = 3.541$ эВ, $\varepsilon_a = -0.0027$; (3) $E = 180$ кВ/см, $E_g = 3.504$ эВ, $\varepsilon_a = 0$. Опубликованные данные по ФЛ в ямах Ga-полярности различной ширины аппроксимированы зависимостью (4) $E = 390$ кВ/см, $E_g = 3.504$ эВ, $\varepsilon_a = 0$ [8].

§5.2 рассматривает инверсные домены как возможную причину возникновения излучения с энергией 3.42 эВ в слоях и наноколоннах. Это излучение в отдельных случаях превосходит краевую ФЛ по интенсивности [31-33]. В отличие от электрических полей, которые важны для квантовых ям, механические напряжения действуют в любых структурах с инверсными доменами, обеспечивая энергетический зазор между линиями 100-200 мэВ. Это приводит к появлению дополнительного края поглощения, а также варьированию интенсивности полос μ -ФЛ в плоскости роста. Интересным фактом является смена типа поляризации. Линия на 3.42 эВ оказалась π -поляризованной, тогда как краевая 3.47 эВ линия преимущественно σ -поляризована. Изменение знака поляризации происходит в районе 3.45 эВ. Можно предположить, что это изменение связано с ожидаемым изменением порядка следования Γ_9 и Γ_7 экситонов при растягивающих напряжениях [29*], реализуемых в инверсных доменах.

Шестая глава “Локализация экситонов в наноструктурах с инверсными доменами” рассматривает эффекты трехмерной локализации экситонов в специфических местах, образуемых на пересечении квантовых ям и инверсных доменов. Эти пересечения в ряде случаев могут рассматриваться как квантовые точки. В §6.1 приводятся данные о наблюдении узких линий экситонной ФЛ в квантовых ямах GaN/AlGaN методом μ -ФЛ при фокусировке на скопления инверсных доменов. Спектры μ -ФЛ, измеренные с поверхности, содержали две серии узких линий. Верхний набор линий был приписан возбужденным состояниям в квантовых точках, поскольку он исчезал при измерении со сколотых граней, что было вызвано понижением высоты барьеров вследствие релаксации механических напряжений [9,34]. Отмечается, что

узкие экситонные линии могут наблюдаться также в наноклоннах GaN малого диаметра [31].

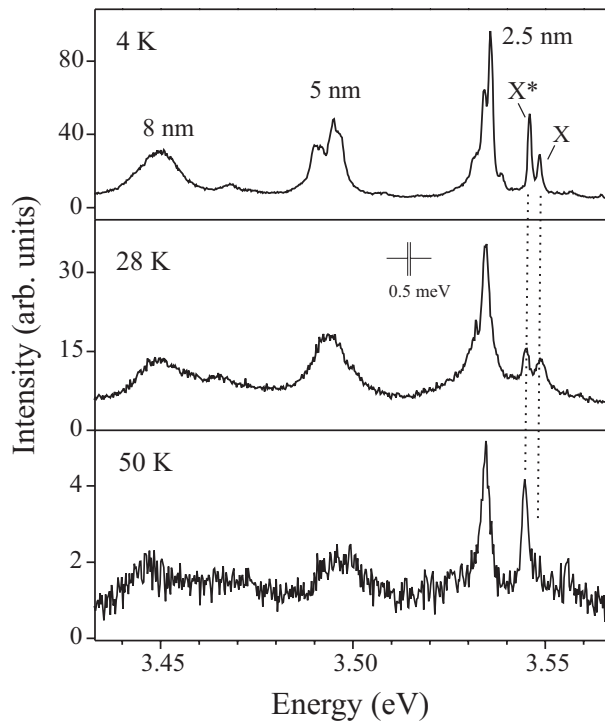


Рис. 9. Спектры μ -ФЛ, зарегистрированные со сколотого торца образца с 3 КЯ при различных температурах. Пунктирные линии указывают дублет узких линий X и X^* , соответствующих основному экситонному и трионному состояниям [9].

§6.2 посвящен описанию дублетов узких линий, воспроизводимо наблюдаемых в спектрах μ -ФЛ. Верхняя компонента X появляется первой в спектрах при увеличении накачки, однако ее рост быстро насыщается с увеличением мощности, тогда как нижняя компонента X^* продолжает расти. Подобное изменение интенсивности с накачкой обычно ассоциируется с экситонными комплексами. В данном случае энергетическое расстояние между линиями соответствует энергии связи триона. Эта трактовка была подтверждена температурными измерениями (Рис. 9). При увеличении температуры происходит увеличение концентрации свободных носителей в ямах, что приводит к увеличению вероятности формирования отрицательно заряженного экситона, и как следствие, росту нижней линии в дублете.

§6.3 рассматривает локализацию носителей и стимулированное излучение в структурах с квантовыми ямами ZnO/ZnMgO смешанной полярности, выращенными методом молекулярно-пучковой эпитаксии [7,35]. Энергия линий ФЛ из квантовых ям демонстрировала последовательный сдвиг в сторону низких энергий при увеличении их ширины согласно расчетной зависимости. Изменение же характерных времен затухания ФЛ зависело немонотонно от ширины квантовой ямы, уменьшаясь в узких и широких ямах вследствие ослабления локализации и увеличения плотности дефектов, соответственно. Характеристические времена затухания ФЛ были максимальны (~ 1 нс) в квантовых ямах шириной 2-3 нм, в них же была наиболее интенсивна ФЛ. Такие ямы были использованы в качестве активной области двойных гетероструктур, предназначенных для оптической накачки. Стимулированное излучение было получено при комнатной температуре в структурах с отчетливыми экситонными особенностями в спектрах возбуждения ФЛ при пороговых плотностях накачки ~ 650 кВт/см². Проведенный анализ показал, что стимулированное излучение возникает только тогда, когда отсутствует перекрытие статистически распределенных плотностей состояний в квантовых ямах и барьерах на флуктуациях потенциала, вносимых инверсными

доменами. Это обстоятельство является существенным для структур ZnO/ZnMgO при низкой концентрации Mg в барьерах.

Седьмая глава “Основные свойства металл-полупроводникового нанокompозита InN/In” посвящена исследованию слоев InN с кластерами In [2,11,33,36-49]. В §7.1 дана общая характеристика применяемых методик и исследуемых образцов, общим числом около 250, выращенных в ФТИ и других научных центрах. Исследовались образцы двух типов 1) со спонтанно формируемыми кластерами и 2) со специально сформированными периодическими металлическими вставками различных толщин. Последняя серия структур позволяла проследить закономерности изменения оптических свойств в зависимости от количества введенного металла. Наличие металлических кластеров в композитах подтверждалось рентгеновской дифрактометрией, ПЭМ, микроструктурным анализом (по характеристическому излучению In) и исследованиями распределения интенсивности отраженных электронов при сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Поглощение в нанокompозитах исследовалось как обычным методом оптического пропускания, так и калориметрическим методом - ТДОП. Исследование люминесцентных свойств проводилось при возбуждении как оптически, лазерами, так и сфокусированным электронным лучом при исследовании катодолуминесценции.

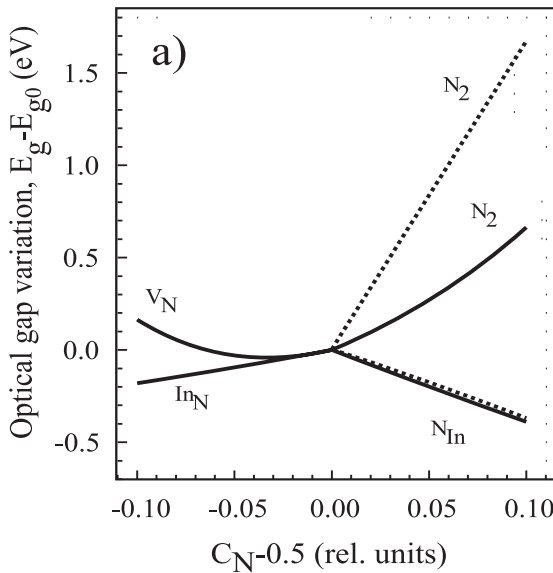


Рис. 10. Относительное отклонение эффективной ширины оптической щели InN при нестехиометрии, рассчитанное в приближении сильной связи для ближайших атомов (сплошные линии) и в модели орбитальных связей (пунктир) для основных типов дефектов [37].

В §7.2 рассмотрены фундаментальные параметры нестехиометрической матрицы InN ($N/In \neq 1$). Эффективная ширина запрещенной зоны при отклонении от стехиометрии определялась, исходя из того, что энергетический зазор в Γ точке прямозонных полупроводников есть функция энергий атомных орбиталей, которые сильно различаются для N и In. Для расчетов использовалось эмпирическое приближение сильной связи для ближайших атомов [30*], согласно которому

$$E_g = \frac{1}{2} \left[E_{s,a} + E_{s,c} - E_{p,a} - E_{p,c} + \sqrt{(E_{s,a} - E_{s,c})^2 + 4V_{ss}^2} + \sqrt{(E_{p,a} - E_{p,c})^2 + 4V_{pp}^2} \right]. \quad (4)$$

Здесь $E_{s,a}$, $E_{s,c}$, $E_{p,a}$, $E_{p,c}$ есть s - и p -орбитальные энергии для анионов и катионов, соответственно, известные как диагональные компоненты энергий; V_{ss} и V_{pp} есть элементы матрицы переноса между s - и p -орбиталями ближайших соседей. Изменение ширины запрещенной зоны нестехиометрического компаунда было также оценено с использованием модели орбитальных связей Харрисона [31*], которая дала близкие результаты. Зависимости для наиболее важных дефектов замещения и вакансий, а также для легко образуемых и встраиваемых молекул N_2 , показывают, что 5-10% избыток

атомов одного типа может привести к увеличению эффективной ширины запрещенной зоны до 1.5 эВ (Рис. 10). В целом, полученные зависимости для ширины оптической щели, а также эффективной массы и диэлектрической проницаемости, согласуются с экспериментальными данными [11,38,39]. Для учета влияния концентрации носителей и сопутствующего явления компенсации на спектры поглощения было проведено обобщение формализма Эфроса-Шкловского для плотности состояний в сильнолегированном компенсированном полупроводнике [32*] на случай соединений с непараболической зонной структурой [36,37].

В §7.3 приводятся данные просвечивающей электронной микроскопии специально адаптированной для исследования кластеров In в нестабильной матрице InN [12]. Показано, что характерные размеры кластеров зависят от температуры роста (Рис. 11). Структура решеточных рефлексов соответствует псевдоморфному характеру встраивания In кластеров в матрицу InN (без релаксации напряжений).

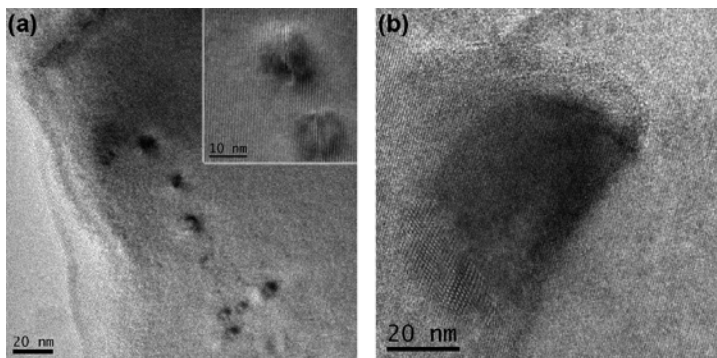


Рис. 11. ПЭМ изображения кластеров In. Образцы с размерами кластеров 5-10 нм (а) и 20 нм (б) были приготовлены из областей с низкой и высокой температурой роста одной и той же структуры, выращенной при градиенте температуры ($\Delta T=20^\circ\text{C}$) вдоль подложки [12].

§7.4 посвящен описанию основных люминесцентных свойств слоев InN с металлическими кластерами. Исследованные образцы демонстрировали достаточно яркую люминесценцию, интенсивность которой, как правило, превышала интенсивность в слоях, где следы металлической фазы не были обнаружены [2]. Была отмечена определенная зависимость интенсивности от размеров кластеров. К примеру, образец с 20-нм кластерами демонстрировал излучение в районе 0.7 эВ, сопоставимое по интенсивности с люминесценцией из прямозонного полупроводника GaSb, несмотря на большую плотность дефектов (концентрация свободных носителей – $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Излучение из образца с 5-нм кластерами было на порядок слабее по интенсивности. В целом, это согласуется с известным фактом, что в крупных кластерах доминирует радиационный распад плазмонов, способный увеличить интенсивность ФЛ, тогда как в маленьких кластерах преобладает нерадиационный распад с превращением энергии плазмонов в тепло [33*]. Также было обнаружено, что в слоях со спонтанно образуемыми плоскими включениями ФЛ имеет **p**-поляризацию, характерную для процессов, происходящих с участием поверхностных плазмонов.

§7.5 приводит результаты экспериментального наблюдения Ми резонансов в спектрах термически детектируемого поглощения слоев с кластерами In (Рис. 12), измеренных при экстремально низких температурах 0.35 К. Обнаружена корреляция между интенсивностью Ми резонансов в поглощении и количеством In (в первом приближении пропорционального интенсивности рефлексов In(101) в рентгеновских сканах). Было подтверждено соответствие между энергиями Ми резонансов в поглощении и рассеянии [33].

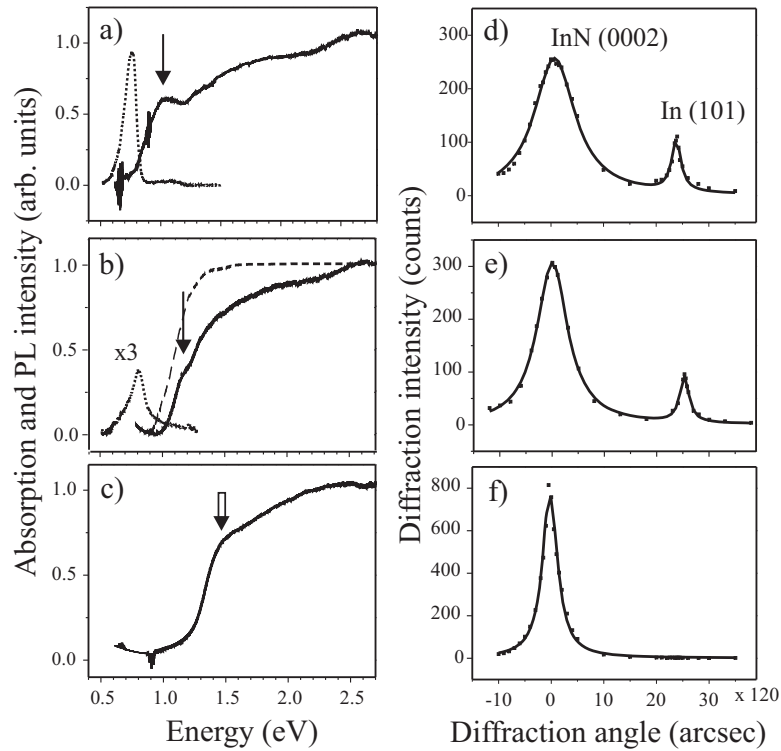


Рис. 12. Спектры ТДОП (сплошные линии) и люминесценции (точки) в слоях с (а) высоким, (b) средним и (с) малым избытком индия. Соответствующие сканы рентгеновской дифракции показаны на (d)-(f). Одинарные стрелки указывают дополнительные пики в поглощении, двойная отмечает ориентировочно край поглощения в InN матрице [2].

Моделирование оптических параметров было проведено в приближении эффективной среды при аппроксимации кластера эллипсоидом вращения, полярная ось c которого совпадает с направлением роста, а оси $a = b$ лежат в плоскости слоя [34*]. Частотно-зависимая диэлектрическая функция композита $\varepsilon_k(\omega)$ в этом случае записывается как

$$\frac{\varepsilon_k(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{L_i \varepsilon_k(\omega) + (1 - L_i) \varepsilon_1(\omega)} = (1 - f) \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{L_i \varepsilon(\omega) + (1 - L_i) \varepsilon_1(\omega)}. \quad (5)$$

Здесь, $\varepsilon(\omega)$ и $\varepsilon_1(\omega)$ обозначают диэлектрические проницаемости металла и среды, f – долю металла, L_i – коэффициент деполяризации, зависящий от c/a .

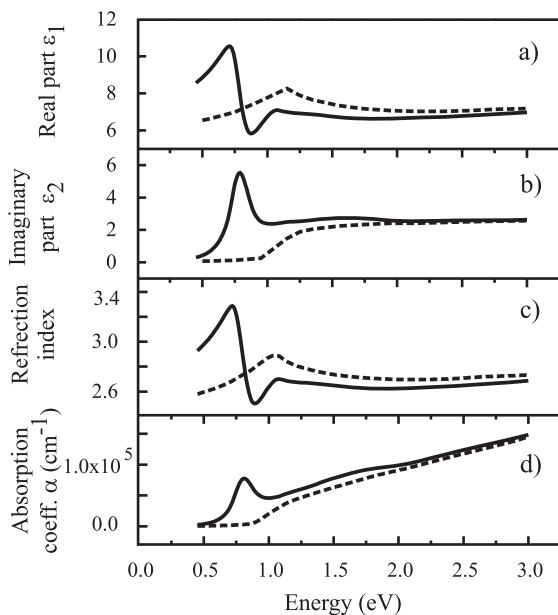


Рис. 13. Спектральные зависимости оптических параметров нанокompозита InN/In при 1% In и $L_i=0.05$: (a) реальная и (b) мнимая части диэлектрической проницаемости; коэффициенты (c) преломления и (d) поглощения. Параметры исходного полупроводника показаны пунктиром для сравнения. В расчетах использовались экспериментальная диэлектрическая функция In [24] и диэлектрическая функция InN матрицы, соответствующая краю поглощения около 1 эВ.

Результаты расчета показывают, что даже 1% металла существенно изменяет все оптические константы (Рис. 13). Приближение эффективной среды позволило осуществить в ряде случаев подгонку спектров поглощения при замене реальных кластеров набором, состоящим из одинаковых частиц с величиной коэффициента деполяризации репрезентативного эллипсоида в диапазоне 0.05-0.1.

Последний параграф этой главы посвящен рассмотрению характерного свойства металл-полупроводниковых наноконкомпозитов – несопоставимости основных оптических процессов в этих крайне неоднородных средах. Эта особенность возникает, поскольку такие процессы как излучение, поглощение и генерация фото-возбужденных носителей протекают в областях, находящихся под различным воздействием локальных плазмонов. Наиболее отчетливые результаты были получены при исследовании поглощения и фототока в системе InN/In [47]. Оба процесса отражают оптические потери, однако природа их существенно различается. Генерация носителей заряда при возбуждении светом возникает в области межзонного поглощения полупроводниковой матрицы. Именно поэтому измерение фототока есть один из методов определения краев поглощения полупроводников. Поглощение же света в наноконкомпозите, помимо межзонного поглощения в матрице, должно включать оптические потери на возбуждение плазмонов. Спектрально, плазменная компонента сигнала усилена в области ниже фундаментального края поглощения в полупроводниковой матрице, поскольку выше него резонансы подавлены межзонными переходами [48]. Эта компонента должна быть особенно выражена в спектрах термически детектируемого поглощения за счет повышения температуры образца, вызванного безызлучательным распадом плазмонов.

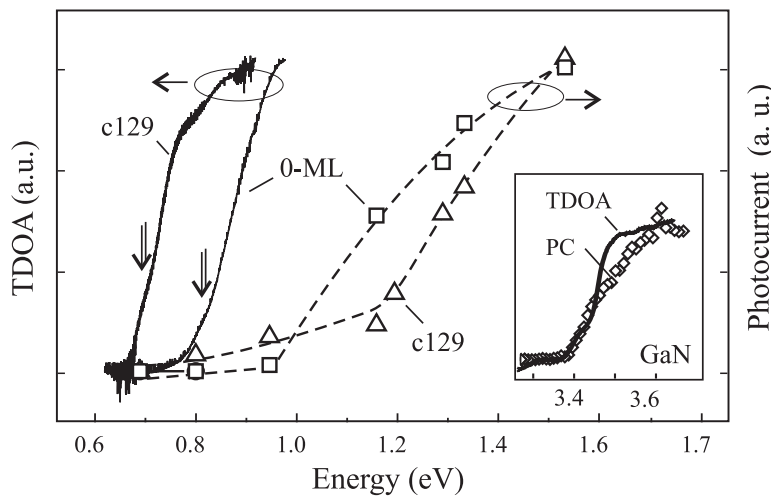


Рис. 14. Спектры фототока (25 К) и ТДОП в двух InN/In структурах. Сдвиг края фототока зависит от нестехиометрии. Вставка показывает совпадение начала ТДОП и фототока в спектрах эпитаксиального слоя GaN.

Спектры фототока в InN/In (Рис. 14) были зарегистрированы при возбуждении полупроводниковыми лазерами, имеющими различную длину волны, при мощности лазерного излучения 100 мВт. Было найдено, что край фототока расположен спектрально в области 1.0-1.5 эВ, что существенно выше края оптического поглощения, регистрируемого в диапазоне 0.7-0.8 эВ как при обычном пропускании, так и методом ТДОП. Регистрируемое различие является доказательством существования плазменных резонансов в наноконкомпозитах, поскольку в полупроводниках без металлических кластеров края поглощения, измеренные различными методами, как правило, совпадают. Это было проверено на GaN и GaAs при тех же экспериментальных условиях, причем фототок в чистых полупроводниках легко возбуждался светом малой интенсивности. Обнаруженное несоответствие носит общий характер. Следствием из него является то, что характерные энергии различных спектральных зависимостей таких оптических

процессов как излучение, поглощение и генерация фото-возбужденных носителей, совпадающие в полупроводнике, различаются в плазмонных наноконпозитах.

Восьмая глава “Усиление оптических процессов локальными плазмонами в наноконпозитах InN/In” рассматривает основные плазмонные эффекты - усиление люминесценции и поглощения света [2,42-46]. В §8.1 приводятся соотношения для определения усиления плазмонными резонансами, возбуждаемыми в металлических кластерах, при аппроксимации отдельного кластера сфероидом вращения. При поляризации плазмона вдоль i -ой оси локальный коэффициент усиления поля в окрестности соответствующего полюса равен:

$$|g_i(\omega)| = \left| \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_1(\omega) + L_i(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_1(\omega))} \right|. \quad (6)$$

На резонансной частоте ω_i локальный коэффициент достигает значения $L_i^{-1} |\operatorname{Re} \varepsilon| / \operatorname{Im} \varepsilon \gg 1$. Коэффициент усиления $|g_i(\omega, \mathbf{r})|$ как функция положения \mathbf{r} относительно сфероида варьируется от значения, задаваемого выражением (7) до $L_i^{-1} |\operatorname{Re} \varepsilon| / \operatorname{Im} \varepsilon \sim 1$ на полюсе ортогональной оси. Эта же величина характеризует поле внутри сфероида, где оно однородно. Как усиление, так и резонансная частота ω_i зависят от соотношения осей a/c через коэффициент деполаризации L_i . Для InN/In ω_i может быть в инфракрасном диапазоне при поляризации плазмона вдоль длинной оси сфероида, что для сплюснутого (вытянутого) сфероида соответствует большим (малым) значениям a/c .

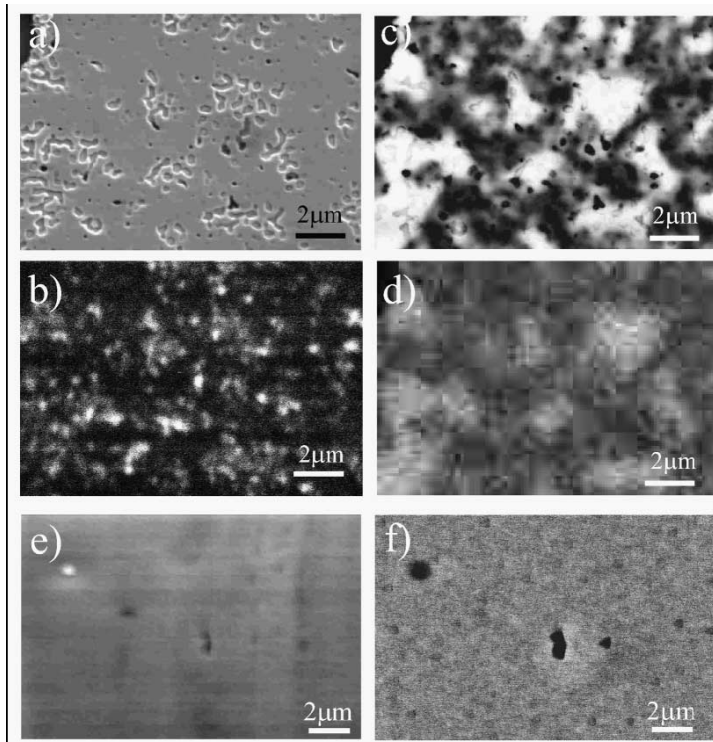


Рис. 15. Изображения, полученные с одного и того же места пленки InN с кластерами In с использованием следующих методик регистрации: (a) вторичных электронов; (b) μ -КЛ; (c) отраженных электронов, (d) InLa1 и InLb1 характеристического излучения. Пятна излучения КЛ совпадают со светлыми областями в (c) и (d), обогащенными In. Для сравнения приведены изображения вторичных (e) и отраженных (f) электронов, полученные в слое, где отсутствовали как кластеры In, так и люминесценция [2].

В §8.2 приводятся экспериментальные свидетельства усиления излучения около кластеров и пор в слоях InN, полученные методом μ -КЛ с использованием аналитического сканирующего электронного микроскопа. Исследование проводилось при 5 К и сопровождалось регистрацией спектров излучения. Показано, что значительная часть инфракрасного излучения (~ 0.7 эВ) рождается в областях, содержащих кластеры индия (Рис. 15). Также систематически отмечалось усиление интенсивности люминесценции вокруг пор, окруженных преципитатами In. Кластеры In

зачастую формируются на интерфейсе с сапфиром, вследствие сильных механических напряжений. Исследование снятой с подложки пленки InN с двух сторон [43] показало, что интенсивность ФЛ со стороны, содержащей кластеры, в несколько раз выше, чем с гладкой бездефектной стороны.

Аналогичные данные по усилению люминесценции около кластеров In были получены при исследовании структур с периодическими металлическими вставками. Вставки имели номинальную толщину 0, 2, 4, 8, 16 и 48 монослоев (ML). Число вставок в образцах было 20, за исключением 48-ML образца (6 вставок). С увеличением толщины планарные вставки трансформировались в агломераты кластеров, около которых и концентрировались пятна яркой люминесценции. Их интенсивность в 70 раз превышала интенсивность излучения из прилегающих областей. При увеличении количества металла наблюдался сдвиг пика люминесценции в сторону меньших энергий, тогда как основной пик ТДОП сдвигался в противоположном направлении. В рамках концепции нанокompозита как неоднородной системы, можно предположить, что излучение и нагрев структуры имеет место в пространственно различных областях и определяется кластерами разного размера. В частности, сдвиг в сторону меньших энергий на несколько десятков мэВ возможен в агломератах кластеров вследствие коллективного взаимодействия плазмонных мод.

Параграф 8.3 посвящен расчету спектров усредненного усиления в нанокompозитах. Для этого была рассмотрена модель сфероидов со случайным отношением a/c , имеющих равный (единичный) объем. Неоднородно уширенный спектр усиления $G(\omega) = \langle |g(\omega, \mathbf{r})|^2 \rangle$, определяемый полным набором плазмонных резонансов с различными частотами, был получен усреднением усиления при варьировании формы кластера, определяемой a/c . При этом проводился учет изменения соотношения площадей областей с малой и большой кривизной поверхности и глубины проникновения поля в полупроводник посредством соответствующих угловых зависимостей. Статистическое распределение формы относительно сферы ($a/c = 1$) для сплюснутых (вытянутых) сфероидов полагалось гауссовым с шириной δ ($1/\delta$). При расчетах учитывались особенности зонной электронной структуры индия, а именно переходы между параллельными зонами. Было найдено, что максимальное значение коэффициента усиления для элементарного плазмонного возбуждения соответствует $|g(\omega_i)|^2 \sim 10^3 - 10^4$ на поверхности сфероида с наибольшей кривизной. Однако среднее значение усиления не превышает 10^2 на энергии 0.7 эВ вследствие малого объема таких участков и разброса формы сфероидов, задаваемой соотношением осей. Эта величина хорошо согласуется с усилением интенсивности излучения около кластеров, обнаруженном при исследовании микро-катодолюминесценции. Ширина статистического распределения формы кластеров является наиболее важным параметром, определяющим положение пика в спектрах ТДОП. Переходы между параллельными зонами в In, так же как и межзонные переходы в InN, селективно подавляют усиление локальными плазмонами. Это проявляется, в частности, в появлении провала на энергии 1.5 эВ, неоднократно регистрируемого в спектрах ТДОП различных образцов.

В Заключение приводятся основные результаты диссертационной работы:

1. Выполнен цикл работ по исследованию “медленного” света в высококачественных объемных кристаллах GaN:

- впервые проведено экспериментальное наблюдение задержки света в GaN в окрестности экситонных резонансов, показавшее возможность уменьшения скорости света до значений менее 1% от скорости света в вакууме (2100 км/с);
- впервые продемонстрирована задержка света за счет диффузии фотонов, возникающая при упругом резонансном рассеянии на донорных центрах в GaN;
- предложены модели, описывающие спектральные зависимости при баллистическом и диффузном механизмах переноса излучения, показавшие хорошее согласие с экспериментом;
- рассмотрение спектров задержки света совместно со спектрами отражения и пропускания позволило уточнить ряд экситонных параметров GaN (силу осциллятора свободных и связанных экситонов и однородную ширину резонансных линий).

2. Выполнен цикл работ по исследованию тонкой структуры экситонного и экситон-поляритонного спектра излучения в GaN и ZnO:

- впервые обнаружен аномально поляризованный пик ФЛ в окрестности А экситона, служащий подтверждением сложной структуры поляритонных ветвей в GaN и ZnO, которая содержит смешанные поляритонные моды и допускает рассеяние поляритонов с перераспределением плотности состояний между ветвями;
- показано, что продольно-поперечные смешанные поляритонные моды возникают не только в совершенных кристаллах, но также в наноколоннах и в эпитаксиальных слоях с заметной плотностью протяженных дефектов;
- проведена оценка продольно-поперечного расщепления для Γ_1 и Γ_5 экситонных состояний А экситон-поляритонной серии, составляющего 1-1.5 мэВ в GaN и 2-3 мэВ в ZnO.

3. Проведено сопоставление поляризационных характеристик и кинетики рекомбинации свободных и связанных экситонов в GaN, их фононных реплик, а также двухэлектронных сателлитов:

- в результате исследования возбужденных состояний и двухэлектронных сателлитов линий экситонов, связанных на нейтральном доноре, уточнены энергии связи О и Si доноров, составляющие 33.2 ± 0.4 мэВ и 30.4 ± 0.4 мэВ, соответственно;
- исследование поляризации фононных реплик позволило определить, что i) экситон-фононное взаимодействие в случае связанного экситона имеет локальный характер, ii) поляризация фононной реплики перехода экситона, связанного на примеси, чувствительна к положению атома примеси в кристаллической решетке и к симметрии вовлеченного в процесс фонона;
- сопоставление характерных времен жизни излучения бесфононных линий свободных и связанных экситонов с временами жизни соответствующих фононных реплик и двухэлектронных сателлитов показало, что медленное время затухания ФЛ связано с истинным радиационным временем жизни экситонов, тогда как быстрое затухание определяется захватом на центры безызлучательной рекомбинации вблизи поверхности.

4. Впервые проведен цикл работ по исследованию GaN слоев, наноколонн и квантовых ям с инверсными доменами:

- обнаружено расщепление полосы ФЛ на две и появление дополнительного края поглощения вследствие различных деформаций, электрических полей и ширин КЯ в районах различной полярности, причем нижний пик ФЛ в структурах N-полярности относится к инверсным доменам;
- путем сопоставления экспериментальных данных с результатами вариационного расчета определены электрические поля в КЯ структурах с инверсными доменами, величины которых оказались сравнительно малы (< 200 кВ/см), что обеспечивает ярную

ФЛ в квантовой яме N-полярности шириной 8-9 нм вплоть до комнатной температуры;
- исследование двух полос ФЛ с максимумами на 3.42 эВ и 3.47 эВ, регистрируемых в GaN слоях и наноклоннах с инверсными доменами, показало, что разница энергий соответствующих переходов определяется различием в величинах упругих напряжений в областях противоположной полярности.

5. Впервые рассмотрены эффекты локализации экситонов в специфических местах, образуемых на пересечении квантовых ям и инверсных доменов:

- обнаружен трехмерный характер ограничения экситонов в местах пересечений КЯ инверсными доменами, что приводит к появлению в спектрах микрофотолюминесценции узких линий одиночных локализованных экситонов; характерная дублетная структура этих линий, обнаруженная в квантовых ямах GaN/AlGaN, свидетельствует о формировании экситонных комплексов – трионов;

- при наличии подобной локализации носителей в области инверсных доменов возможность достижения стимулированного излучения в гетероструктурах с квантовыми ямами определяется перекрытием распределений плотности состояний в ямах и барьерах, что является существенным для двойных гетероструктур ZnO/ZnMgO с одиночными квантовыми ямами ZnO при концентрации Mg в барьерах менее 12-14 %.

6. Проведен цикл исследований базовых свойств нанокompозитов InN/In:

- показано, что свойства металл-полупроводниковых нанокompозитов радикально отличаются от свойств полупроводниковой матрицы, а именно: i) нанокompозиты характеризуются эффективной диэлектрической функцией среды, которая зависит от плазмонных резонансов в металлических кластерах, ii) процессы люминесценции, поглощения света и генерации фототока в нанокompозитах преимущественно протекают в пространственно разделенных областях, отличающихся плотностью, формой и размерами металлических кластеров и, как следствие, различными проявлениями плазмонных эффектов;

- проанализировано влияние нестехиометрии (отношения N/In) на основные свойства InN матрицы, включая ширину оптической щели, которая может изменяться на величину до 1.5 эВ при значительном отклонении от стехиометрии, а также рассмотрено влияние явления компенсации на край поглощения в модели Эфроса-Шкловского для сильнолегированного полупроводника с непараболической зонной структурой;

- зарегистрированы диэлектрические аномалии (Ми резонансы) в спектрах термически детектируемого оптического поглощения в слоях InN/In, моделирование которых в приближении эффективной среды показало существенное изменение всех оптических констант даже при незначительных количествах введенного In (~1%);

7. Исследованы эффекты плазмонного усиления в InN/In нанокompозитах, в том числе с периодическими вставками In:

- методом катодолюминесценции с высоким пространственным разрешением впервые обнаружено локальное усиление инфракрасного (~0.7 эВ) излучения около металлических кластеров, величина которого (~70) согласуется с теоретически предсказанным усилением (~10²);

- предложена модель для определения усредненного усиления в нанокompозитах, учитывающая статистический разброс формы кластеров, а также особенности электронной структуры In; применение модели к анализу экспериментальных данных позволило описать спектры термически детектируемого поглощения и продемонстрировать, что межзонные переходы между параллельными зонами в In, также как и межзонные переходы в полупроводниковой матрице, селективно подавляют плазмонные резонансы.

Результаты работы изложены в следующих основных публикациях:

1. T. V. Shubina, M. M. Glazov, A. A. Toropov, N. A. Gippius, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, A. Usui, J. P. Bergman, G. Pozina, and B. Monemar, Resonant light delay in GaN with ballistic and diffusive propagation, // *Phys. Rev. Lett.* – 2008 – Vol. 100 – P. 087402 (1-4).
2. T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, D. D. Solnyshkov, V. A. Vekshin, P. S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, K. Shimono, A. Kasic and B. Monemar, Mie resonances, infrared emission, and the band gap of InN // *Phys. Rev. Lett.* – 2004 – Vol. 92 – P. 117407 (1-4).
3. T. V. Shubina, T. Paskova, A. A. Toropov, S. V. Ivanov, and B. Monemar, Polarised micro-photoluminescence and reflectance spectroscopy of GaN with $k \perp c$: strongly π -polarized line near the A exciton // *Phys. Rev. B* – 2002 – Vol. 65 – P. 075212 (1-11).
4. A. A. Toropov, O. V. Nekrutkina, T. V. Shubina, Th. Gruber, C. Kirchner, A. Waag, K. F. Karlsson, P. O. Holtz, and B. Monemar, Temperature-dependent exciton polariton photoluminescence in ZnO films // *Phys. Rev. B* – 2004 – Vol. 69 – P. 165205 (1-4).
5. A. A. Toropov, Yu. E. Kitaev, T. V. Shubina, P. P. Paskov, J. P. Bergman, B. Monemar, and A. Usui, Polarization-resolved phonon-assisted optical transitions of bound excitons in wurtzite GaN // *Phys. Rev. B.* – 2008 – Vol. 77 – P. 195201 (1-6).
6. B. Monemar, P. P. Paskov, J. P. Bergman, A. A. Toropov, T. V. Shubina, T. Malinauskas, and A. Usui, Recombination of free and bound excitons in GaN // *Phys. Stat. Sol. (b)* – 2008 – Vol. 245, no. 9 – P. 1723–1740.
7. T. V. Shubina, A. A. Toropov, O. G. Lublinskaya, P. S. Kop'ev, S. V. Ivanov, A. El-Shaer, M. Al-Suleiman, A. Bakin, A. Waag, A. Voinilovich, E. V. Lutsenko, G. P. Yablonskii, J. P. Bergman, G. Pozina, and B. Monemar, Recombination dynamics and lasing in ZnO/ZnMgO single quantum well structures // *Appl. Phys. Lett.* – 2007 – Vol. 91 – P. 201104 (1-3).
8. T. V. Shubina, A. A. Toropov, V. N. Jmerik, M. G. Tkachman, A. V. Lebedev, V. V. Ratnikov, A. A. Sitnikova, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, P. S. Kop'ev, P. Bigenwald, J. P. Bergman, P. O. Holtz, and B. Monemar, Intrinsic electric fields in N-polarity GaN/AlGaIn quantum wells with inversion domains // *Phys. Rev. B* – 2003 – Vol. 67 – P. 195310 (1-10).
9. T. V. Shubina, V. N. Jmerik, S. V. Ivanov, P. S. Kop'ev A. Kavokin, K. F. Karlsson, P. O. Holtz, and B. Monemar, Narrow-line excitonic photoluminescence in GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum well structures with inversion domains // *Phys. Rev. B* – 2003 – Vol. 67 – P. R241306 (1-4).
10. S. V. Ivanov, T. V. Shubina, V. N. Jmerik, V. A. Vekshin, P. S. Kop'ev, and B. Monemar, Plasma-assisted MBE growth and characterization of InN on sapphire // *J. Crystal Growth* – 2004 – Vol. 269 – P. 1-9.
11. T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, M. M. Glazov, A. P. Kalvarskii, M. G. Tkachman, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, I. Akasaki, K. S. A. Butcher, Q. Guo, B. Monemar, and P. S. Kop'ev, Optical properties of InN with stoichiometry violation and indium clustering // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2005 – Vol. 202, no. 3 – P. 377–382.
12. T. P. Bartel, C. Kisielowski, P. Specht, T.V. Shubina, V. N. Jmerik, and S. V. Ivanov, High resolution transmission electron microscopy of InN // *Appl. Phys. Lett.* – 2007 – Vol. 91 – P. 101908 (1-3).
13. В. В. Ратников, Р. Н.Кютт, Т. В. Шубина, Рентгеновское измерение тензора микродисторсии и анализ на его основе дислокационной структуры толстых слоев GaN, полученных методом хлоргидридной газофазной эпитаксии // *ФТТ* – 2000 – Т. 42, no. 12 – С. 2140-2146.
14. V. V. Ratnikov, T. V. Shubina, R. N. Kyutt, T. Paskova, E. Valcheva, and B. Monemar, Bragg and Laue x-ray diffraction study of dislocations in thick hydride vapor phase epitaxy GaN films // *J. Appl. Phys.* – 2000 – Vol. 88 – P. 6252-6254.

15. V. V. Ratnikov, R. N. Kyutt, T. V. Shubina, T. Paskova, E. Valcheva, B. Monemar, X-Ray measurement of deformation tensor and analysis on its base of GaN layer dislocation structure // *Surface* – 2001 – Vol. 10 – P. 101-104.
16. T. V. Shubina, A. A. Toropov, V. V. Ratnikov, R. N. Kyutt, S. V. Ivanov, T. Paskova, E. Valcheva, and B. Monemar, Polarized photoluminescence spectroscopy of HVPE GaN with different dislocation structures // *J. J. Appl. Phys., Proc. IWN* – 2000 – P. 595-598.
17. T. V. Shubina, M. M. Glazov, A. A. Toropov, N. A. Gippius, J. P. Bergman, B. Monemar, A. Usui, A. Vasson, J. Leymarie, S. V. Ivanov, and P. S. Kop'ev, Slow light in GaN // *Proc. 16th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology"* – Vladivostok, Russia – 2008 – P. 152-154.
18. Т. В. Шубина, Спектроскопия вюрцитных полупроводников с высоким пространственным и временным разрешением // *Труды международной зимней школы по физике полупроводников*, – 2005 – С.-Петербург-Зеленогорск – С. 38-43.
19. T. V. Shubina, A. A. Toropov, A. V. Lebedev, S. V. Ivanov, T. Paskova, and B. Monemar, Micro-photoluminescence spectroscopy of exciton-polaritons in GaN with the wave vector k normal to the c axis // *Phys. Stat. Sol. (b)* – 2001 – Vol. 228 (2) – P. 481-484.
20. T. V. Shubina, M. G. Tkachman, A. A. Toropov, A. I. Karlik, S. V. Ivanov, P. S. Kop'ev, T. Paskova and B. Monemar, Dissimilarity between cleaved edge and surface regions of GaN (0001) epitaxial layers studied by spatially-resolved photoluminescence and reflectivity // *Proc. 9th Int. Symposium "Nanostructures: Physics and Technology"*, St. Petersburg, Russia – 2001 – P. 146-147.
21. T. V. Shubina, A. A. Toropov, S. V. Ivanov, T. Paskova, and B. Monemar, peculiarities of exciton-polaritons in GaN at different polarizations studies by μ -photoluminescence spectroscopy // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2002 – Vol. 190 – P. 205-208.
22. М. Г. Ткачман, Т. В. Шубина, В. Н. Жмерик, С. В. Иванов, П. С. Копьев, Т. Паскова, Б. Монемар, Фононная люминесценция экситонов в слоях GaN, выращенных методами молекулярно-пучковой и хлорид-гидридной газовой эпитаксии // *ФТП* – 2003 – Т. 37, no. 5 – С. 552-556.
23. A. A. Toropov, O. V. Nekrutkina, T. V. Shubina, Th. Gruber, C. Kirchner, A. Waag, K. F. Karlsson, and B. Monemar, Temperature-dependent polarized luminescence of exciton polaritons in a ZnO film // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2005 – Vol. 202, no. 3 – P. 392–395.
24. A. A. Toropov, O. V. Nekrutkina, T. V. Shubina, S. V. Ivanov, Th. Gruber, R. Kling, F. Reuss, C. Kirchner, A. Waag, K. F. Karlsson, J. P. Bergman, and B. Monemar, Excitonic properties of ZnO films and nanorods // *AIP Conf. Proc.* – 2005 – Vol. 772 – P. 991-992.
25. B. Monemar, P. P. Paskov, J. P. Bergman, A. A. Toropov, T. V. Shubina, Recent developments in the III-nitride materials // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2007 – Vol. 244, no.6 – P. 1759-1768.
26. B. Monemar, P. P. Paskov, J. P. Bergman, A. A. Toropov, T. V. Shubina, S. Figge, T. Paskova, D. Hommel, A. Usui, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, Optical signatures of dopants in GaN // *Materials Science in Semicond. Processing* – 2006 – Vol. 9 – P. 168-174.
27. B. Monemar, P. P. Paskov, J. P. Bergman, T. Malinauskas, K. Jarasiunas, A. A. Toropov, T. V. Shubina, A. Usui, Time-resolved spectroscopy of excitons bound at shallow neutral donors in HVPE GaN // *Materials Research Society Symposium Proceedings* – 2006 – Vol. 892 – P. 479-484.
28. B. Monemar, P. P. Paskov, J. P. Bergman, A. A. Toropov, T. V. Shubina, A. Usui, Recombination dynamics of free and bound excitons in bulk GaN // *Superlattices and Microstructures* – 2008 – Vol. 43, no. 5-6 – P. 610-614.
29. T. V. Shubina, V. N. Jmerik, M. G. Tkachman, V. A. Vekshin, V. V. Ratnikov, A. A. Toropov, A. A. Sitnikova, S. V. Ivanov, J. P. Bergman, P. O. Holtz, and B. Monemar, Nanometric fluctuations of intrinsic electric fields in GaN/AlGaIn quantum wells with inversion domains // *Phys. Stat. Sol. (b)* – 2002 – Vol. 234, no. 3 – P. 919-923.

30. T. V. Shubina, V. N. Jmerik, M. G. Tkachman, V. A. Vekshin, A. A. Toropov, S. V. Ivanov, P. S. Kop'ev, J. P. Bergman, F. Karlsson, P. Holtz, and B. Monemar, Optical properties of GaN/AlGa_N quantum wells with inversion domains // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2003 – Vol. 195, no. 3 – P. 537-542.
31. T. V. Shubina, V. N. Jmerik, S. V. Ivanov, D. D. Solnyshkov, N. A. Cherkashin, K. F. Karlsson, P. O. Holtz, A. Waag, P. S. Kop'ev, and B. Monemar, Polarized micro-photoluminescence spectroscopy of GaN nanocolumns // *Phys. Stat. Sol. (c)* – 2003 – Vol. 0, no. 7 – P. 2602–2605.
32. T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, A. A. Toropov, P. O. Holtz, B. Monemar, and P.S. Kop'ev, Role of inversion domains in optical properties of GaN-based layers and nanostructures // *Proc. 11th Int. Symposium "Nanostructures: Physics and Technology"* – St. Petersburg, Russia – 2003 – P. 42-43.
33. A. Vasson, T. V. Shubina, and J. Leymarie, Thermally detected optical absorption in sophisticated nitride structures // *Phys. Stat. Sol. (c)* – 2005 – Vol. 2, no. 2 – P. 833–836.
34. T. V. Shubina, F. Karlsson, V. N. Jmerik, S. V. Ivanov, A. Kavokin, P. Holtz, P. S. Kop'ev, and B. Monemar, Narrow-line excitonic luminescence in GaN/AlGa_N nanostructures based on inversion domains // *Phys. Stat. Sol. (c)* – 2003 – Vol. 0, no. 7 – P. 2716-2720.
35. S.V. Ivanov, A. El-Shaer, T.V. Shubina, S.B. Listoshin, A. Bakin, A. Waag, Growth kinetics and properties of ZnO/ZnMgO heterostructures grown by radical-source molecular beam epitaxy // *Phys. Stat. Sol. (c)* – 2007 – Vol. 4, no. 1 – P. 154-157.
36. T. V. Shubina and M. M. Glazov, Fundamental parameters of InN versus non-stoichiometry, *Proc. 13 Int. Symposium "Nanostructures: Physics and Technology"* – St. Petersburg, Russia – 2005 – P. 292-293.
37. T. V. Shubina, M. M. Glazov, S. V. Ivanov, A. Vasson, J. Leymarie, B. Monemar, T. Araki, H. Naoi, and Y. Nanishi, Effects of non-stoichiometry and compensation on fundamental parameters of heavily-doped InN // *Phys. Stat. Sol. (c)* – 2007 – Vol. 4, no. 7 – P. 2474-2477.
38. K. S. A. Butcher, M. Wintrebert-Fouquet, P. P.-T. Chen, K. E. Prince, H. Timmers, S. K. Shrestha, T. V. Shubina, S. V. Ivanov, R. Wuhrer, M. R. Phillips, and B. Monemar, Non-stoichiometry and non-homogeneity in InN // *Phys. Stat. Sol. (c)* – 2005 – Vol. 2, no. 7 – P. 2263–2266.
39. P. S. Kop'ev, T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, D. D. Solnyshkov, V. A. Vekshin, Effects of stoichiometry violation and indium nano-clusters formation on band gap of InN // *Proc. 12th Int. Symposium "Nanostructures: Physics and Technology"* – St. Petersburg, Russia – 2004 – P. 374-375.
40. M. Kuball, J. W. Pomeroy, M. Wintrebert-Fouquet, K. S. A. Butcher, Hai Lu, W. J. Schaff, T. V. Shubina, and S. V. Ivanov, Resonant Raman spectroscopy on InN // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2005 – Vol. 202, no. 5 – P. 763–767.
41. T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, A. M. Mizerov, J. Leymarie, A. Vasson, B. Monemar, and P. S. Kop'ev, Inhomogeneous InGa_N and InN with In-enriched nanostructures // *AIP Conf. Proc.* – 2007 – Vol. 893 – P. 269-272.
42. T. V. Shubina, D. S. Plotnikov, A. Vasson, J. Leymarie, M. Larsson, P. O. Holtz, B. Monemar, H. Lu, W. J. Schaff, and P. S. Kop'ev, Surface-plasmon resonances in indium nitride with metal-enriched nanoparticles // *Journal of Crystal Growth* – 2006 – Vol. 288 – P. 230-235.
43. T. V. Shubina, J. Leymarie, V. N. Jmerik, A. A. Toropov, A. Vasson, H. Amano, W. J. Schaff, B. Monemar, and S. V. Ivanov, Optical properties of InN related to surface plasmons // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2005 – Vol. 202, no. 14 – P. 2633–2641.
44. T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, A. A. Toropov, A. Vasson, J. Leymarie, and P. S. Kop'ev, Plasmonic effects in InN-based structures with nano-clusters of metallic indium // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2006 – Vol. 203, no. 1 – P. 13–24.

45. T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, D. D. Solnyshkov, P. S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, S. Kamiyama, M. Iwaya, I. Akasaki, H. Lu, W. J. Schaff, A. Kasic, and B. Monemar, Mie Resonant absorption and infrared emission in InN related to metallic indium clusters // AIP Conf. Proc. – 2005 – Vol. 772 – P. 263-264.
46. T. V. Shubina, J. Leymarie, N. A. Gippius, A. Vasson, V. N. Jmerik, B. Monemar, and S. V. Ivanov, Localized plasmons at pores and clusters within inhomogeneous indium nitride films // Phys. Stat. Sol. (c) –2007 –Vol. 4, no. 7 – P. 2445-2448.
47. T. A. Komissarova, T. V. Shubina, V. N. Jmerik, M. A. Timofeeva, N. A. Pikhtin, L. I. Ryabova, D. R. Khokhlov, P. S. Kop'ev, and S. V. Ivanov, Photovoltaic effect in InN films with In clusters // Proc. 16th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" – Vladivostok, Russia – 2008 – P. 64-65.
48. T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, P. S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, B. Gil, O. Briot, B. Monemar, Reply on Comment of F. Bechstedt et al. // Phys. Rev. Lett. – 2004 – Vol. 93 – P. 269702.
49. D. S. Plotnikov, T. V. Shubina, V. N. Jmerik, A. N. Semenov, and S. V. Ivanov, Optical absorption in periodic InN:In structures // Acta Physica Polonica A – 2007 – Vol. 112, no. 2 – P. 191-196.

Список литературы

- 1* Е. Ф. Гросс, Экситон и его движение в кристаллической решетке // Успехи физических наук – 1962 – Т. LXXVI, no. 3 – С. 433-466.
- 2* J. J. Hopfield, Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 1960 – Vol. 15, no. 1-2 – P. 97-107.
- 3* Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках – М.: Наука. Главная редакция Физико-математической литературы, 1972.
- 4* S. Nakamura, G. Fasol, and I. Davies, The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers – Berlin: Springer-Verlag Telos, 1997.
- 5* E. L. Ivchenko, Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. – Alpha Science, Harrow UK, 2005.
- 6* R. Loudon, The propagation of electromagnetic energy through an absorbing dielectric // J. Phys. A – 1970 – Vol. 3 – P. 233-245.
- 7* M. P. van Albada, B. A. Van Tiggelen, A. Lagendijk, and A. Tip, Speed of propagation of classical waves in strongly scattering media // Phys. Rev. Lett. – 1991 – Vol. 66 – P. 3132-3135.
- 8* A. Kavokin and G. Malpuech, Cavity polaritons – Elsevier, New York, 2003.
- 9* M. Bigelow N. N. Lepeshkin, R. W. Boyd, Superluminal and slow light propagation in a room-temperature solid // Science – 2003 – Vol. 301 – P. 200-203.
- 10* C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert, and H. Kalt, Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing // Phys. Rev. B – 2007 – Vol. 75, P. 115203 (1-10).
- 11* R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems, Absorption, reflectance, and luminescence of GaN epitaxial layers // Phys. Rev. B – 1971 – Vol. 4 – P. 1211-1218.
- 12* J. S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter, Reduction of oscillator strength due to piezoelectric fields in GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum wells // Phys. Rev. B – 1997 – Vol. 57 – P. R9435 (1-4).
- 13* E. Ozbay, Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions – Science – 2006 – Vol. 311 – P. 189-203.
- 14* С. И. Пекар, Теория электромагнитных волн в кристалле, в котором возникают экситоны // ЖЭТФ – 1957 – Т. 33, no. 4, С. 1022-1036.
- 15* R. Stepniewski, K. P. Korona, A. Wysmolek, J. M. Baranowski, K. Pakula, M. Potemski, G. Martinez, I. Grzegory, and S. Porowski, Polariton effects in reflectivity and emission spectra of homoepitaxial GaN // Phys. Rev. B – 1997 – Vol. 56 – P. 15151-15156.

- 16*B. Monemar, Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra // *Phys. Rev. B* – 1974 – Vol. 10 – P. 676-681.
- 17*С. А. Пермогоров, Экситоны – ред. Е. И. Рашба, М. Д. Стюрге, North-Holland, Amsterdam, 1982.
- 18*J. J. Hopfield and D. G. Thomas, Polariton absorption lines // *Phys. Rev. Lett.* – 1965 – Vol. 15 – P. 22-25.
- 19*F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides // *Phys. Rev. B* – 1997 – Vol. 56 – P. R10024 (1-4).
- 20*G. Mie, Beitrage zur optic trüber medien, zpeziell kolloidaler metallösungen // *Ann. Phys. (Leipzig)* – 1908 – Vol. 25 – P. 377-412.
- 21*U. Kreibig and M. Vollmer, Optical properties of metal clusters – Springer, Berlin, 1995.
- 22*J. Gersten and A. Nitzan, Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules absorbed on rough surface // *J. Chem. Phys.* – 1980 Vol. 73 no.7 – P. 3023-3038.
- 23*В.А. Кособукин, Коллективные эффекты в усилении внешнего электрического поля на поверхности металлов // *Известия Академии наук СССР, Серия Физическая* – 1985 – Т. 49, no. 6 – С. 1111-1120.
- 24*А. И. Головашкин, И. С. Левченко, Г. П. Мотулевич, А. А. Шубин, Оптические свойства индия // *ЖЭТФ* – 1966 – Т. 51, no. 6 – С. 1623-1633.
- 25*V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, Absorption and emission of hexagonal InN: Evidence of narrow fundamental band gap // *phys. status sol. (b)* – 2002 – Vol. 229 – P. R1-5.
- 26*С. Stampfl, C. G. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, Native defects and impurities in InN: First-principles studies using the local-density approximation and self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials // *Phys. Rev. B* – 2000 – Vol. 61 – P. R7847-R7850.
- 27*С. Benoit a la Guillaume, A. Bonnot, and J.M. Debever, Luminescence from polaritons // *Phys. Rev. Lett.* – 1970 – Vol. 24 – P. 1235-1238.
- 28*V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della Sala, A. Di Carlo, and P.Lugli, Effects of macroscopic polarization in III-V nitride multiple quantum wells // *Phys. Rev. B* – 1999 – Vol. 60 – P. 8849-8858.
- 29*B. Gil, Group III nitride semiconductor compounds: Physics and applications – Series on Semiconductor Science and Technology, Vol. 6, Oxford University Press, 1998.
- 30*D. W. Jenkins and J. D. Dow, Electronic structures and doping of InN, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ // *Phys. Rev. B* – 1989 – Vol. 39 – P. 3317-3329.
- 31*W. A. Harrison, Bond-orbital model and the properties of tetrahedrally coordinated solids // *Phys. Rev. B* – 1973 – Vol. 8 – P. 4487-4498.
- 32*A. L. Efros and B. L. Shklovskii, Electronic properties of doped semiconductors – Springer, Heidelberg, 1989.
- 33*J. Crowell and R. H. Ritchie, Radiative Decay of coulomb-stimulated plasmons in spheres // *Phys. Rev.* – 1968 – Vol. 172 – P. 436-440.
- 34*R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts, and B. Abeles, Optical properties of granular silver and gold films // *Phys. Rev. B* – 1973 – Vol. 8 – P. 3689-3704.