## Институт физики микроструктур РАН — филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения "Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук"

На правах рукописи

Бушуйкин Павел Александрович

### Оптические и фотоэлектрические свойства нитрида индия

специальность

2.2.2. Электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых устройств

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук Андреев Борис Александрович

Нижний Новгород – 2022

### Оглавление

|  | стр. |
|--|------|
| Введение   | 4    |
| Глава 1. Нитрид индия: методы получения и свойства. (Литературный обзор)     | 10   |
| 1.1 Основные методы выращивания монокристаллических слоев InN. Проблемы      |      |
| получения качественных монокристаллических образцов                          | 10   |
| 1.2 Зонная структура. Особенности оптических переходов в вырожденном         |      |
| n-InN  | 15   |
| 1.3 Абсорбционная и люминесцентная спектроскопия InN                         | 21   |
| 1.4 Фотоэлектрические свойства нитрида индия. Положительная и отрицательная  |      |
| фотопроводимость   | 25   |
| 1.5 Электролюминесценция и стимулированная эмиссия в InN                     | 29   |
| 1.6 Постановка задач диссертации   | 30   |
| Глава 2. Спектры поглощения, фотопроводимости и люминесценции в              |      |
| эпитаксиальных слоях гексагонального нитрида индия                           | 32   |
| 2.1 Зависимость края межзонного поглощения от концентрации равновесных       |      |
| электронов в нитриде индия, выращенном методом молекулярно-пучковой          |      |
| эпитаксии с плазменной активацией азота                                      | 32   |
| 2.2 Спектры фотолюминесценции нитрида индия, выращенного методом             |      |
| молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Акцепторные    |      |
| состояния в спектрах фотолюминесценции n-InN                                 | 38   |
| 2.3 Межзонная фотопроводимость в эпитаксиальных слоях n-InN                  | 45   |
| 2.4 Связь оптических и электрофизических характеристик с ростовыми условиями | 48   |
| 2.5 Выводы   | 51   |
| Глава 3. Положительная и отрицательная фотопроводимость нитрида индия.       | 52   |
| 3.1 Кинетика фотопроводимости в широком временном интервале                  | 52   |
| 3.2 Механизм отрицательной межзонной фотопроводимости                        | 58   |
| 3.3 Выводы   | 62   |
| Глава 4. Стимулированное излучение в монокристаллическом нитриде             |      |
| индия  | 63   |
| 4.1. Наблюдение эмиссии при оптической накачке                               | 63   |
| 4.2. Зависимость стимулированного излучения в InN от концентрации свободных  |      |
| носителей, температуры и структуры эпитаксиального слоя                      | 67   |
| 4.3 Выводы   | 72   |

| Заключение ′  | 73 |
|---|----|
| Приложение А. Кинетика фотолюминесценции в эпитаксиальных слоях |    |
| нитрида индия   | 74 |
| Приложение Б. Температурная зависимость спектра спонтанной ФЛ и |    |
| процесс локализации носителей ́                                 | 76 |
| Список сокращений и условных обозначений                        | 79 |
| Цитируемая литература   | 81 |
| Публикации по теме работы                                       | 96 |

#### Введение

Нитриды элементов III группы (AlN, GaN и InN) составляют уникальную группу прямозонных материалов, ширина запрещенной зоны которых изменяется от 6.2 эВ для AlN до 0.67 эВ для InN, охватывая области спектра от ультрафиолетовой до инфракрасной [1]. Известны достижения исследовательских лабораторий и промышленности по созданию на основе III-нитридов светодиодов [2], лазеров [3], фотодетекторов [4], солнечных элементов [5] и однофотонных источников [6]. Но все эти достижения относятся к GaN и AlN, а также к их тройным соединениям с малым содержанием In. Спектральный диапазон работы этих приборов ограничен ультрафиолетовой и видимой областью спектра. Перспективы расширения спектрального диапазона работы приборов, основанных на этой группе материалов, в ИК область связаны с развитием технологии получения высококачественного нитрида индия.

#### Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Актуальность исследований оптических и фотоэлектрических свойств нитрида индия определяется перспективой создания практически важных оптоэлектронных устройств на основе нового материала. InN – прямозонный полупроводник, ширина запрещенной зоны которого соответствует ближнему ИК диапазону (длина волны 1-2 мкм), важному для телекоммуникаций [1]. В связи с этим реализация светодиодов и лазеров на основе InN представляется очень важным шагом в развитии фотоники этого диапазона. Малая эффективная масса и высокая подвижность электронов [7] в InN определяют перспективу создания эффективных быстродействующих фотоэлектрических устройств.

InN был получен последним из нитридов, а технология его роста оказалась наиболее сложной. Оптические и фотоэлектрические свойства этого материала изучены недостаточно, как и возможности приборных применений. Основной трудностью при реализации ожидаемых электрофизических, оптических характеристик и приборных применений гетероструктур на основе InN является высокая концентрация дефектов и электрически активных примесей, связанная с отсутствием согласованных подложек для эпитаксии [8]. Все выращенные на данный момент нелегированные эпитаксиальные слои InN на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si с буферными слоями AlN, GaN были вырожденными полупроводниками п-типа проводимости, что затрудняет получение материала с дырочным типом проводимости [9]. На момент начала данной работы были хорошо изучены зонная структура, спектры комбинационного рассеяния, отражения, поглощения и люминесценции InN (отмечается высокая квантовая эффективность спонтанной межзонной эмиссии) [10]. Наиболее интересными применениями структур на основе InN являются фотоэлектрические и излучающие устройства: фотоприемники

(потенциально высокая подвижность и быстродействие, соответственно; важный спектральный диапазон), светодиоды и лазеры (прямозонный полупроводник, высокая квантовая эффективность, работа в ближнем ИК-диапазоне 1-2 мкм). О наблюдении спектров фотопроводимости (ФП) InN сообщалось лишь в двух работах [11, 12] и их данные противоречивы. В литературе имеются результаты наблюдения «медленного» отрицательного и положительного фотоотклика с временами порядка нескольких секунд [13-16], не характерными для прямозонных материалов. Кинетика ФП с высоким временным разрешением в нитриде индия не исследовалась. Стимулированная эмиссия наблюдалась только в низкоразмерных структурах с InN-наноремнями (nanobelts) в диапазоне длин волн 1590-1680 нм при T=20 K при оптической накачке [17]. Порог возникновения стимулированного излучения составлял 75 кВт/см<sup>2</sup> при накачке на длине волны 488 нм. Генерация в планарных структурах не исследовалась.

#### Цель работы, объекты и методы исследования

Целью данной работы является исследование оптических и фотоэлектрических свойств эпитаксиальных слоев нитрида индия, прежде всего спектров и кинетики фотопроводимости, а также спектров поглощения, отражения и эмиссии для диагностики образцов нитрида индия. Одной из главных задач является определение условий для достижения стимулированного излучения нитрида индия: концентрации свободных носителей, температуры и структурных особенностей.

Объектом исследования были эпитаксиальные слои нитрида индия, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Для слоёв InN в планарных гетероструктурах InN/GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были измерены спектры поглощения, отражения, стационарной фотолюминесценции и фотопроводимости, а также временные зависимости фотопроводимости в интервале температур от 4.2 до 300 К и фотолюминесценции при гелиевых температурах. Определялись такие параметры материала, как эффективное значение ширины запрещенной зоны, положение уровня Ферми в зоне проводимости, коэффициент поглощения для межзонных переходов, плазменная частота, времена релаксации фотопроводимости и экспериментах с фотолюминесценции. В интенсивным импульсным возбуждением регистрировались спектры эмиссии в зависимости от плотности мощности накачки и определялись пороги перехода к стимулированному излучению. Результаты фотоэлектрических, абсорбционных и люминесцентных спектроскопических экспериментов сопоставлялись с технологическими параметрами, данными сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

#### Научная новизна и практическая значимость работы

Научная новизна данной работы заключается в следующем:

1. Фотоотклик InN впервые исследован с высоким (наносекундным) временным разрешением. Показано, что эпитаксиальные слои n-InN в зависимости от концентрации равновесных электронов и температуры эксперимента демонстрируют сигналы положительной и отрицательной фотопроводимости с несколькими характерными временами спада в интервале  $\tau$ >7 нс. Предложен механизм формирования отрицательной фотопроводимости, связанный с уменьшением подвижности электронов на дополнительных рассеивающих центрах, возникающих при фотовозбуждении.

2. В спектрах фотолюминесценции эпитаксиальных слоев n-InN с концентрацией равновесных электронов 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> обнаружена новая полоса эмиссии, с энергией ниже, чем у доминирующих переходов «зона-зона». Эта полоса была связана с излучательным переходом свободных электронов в локализованное акцепторное состояние с энергией связи ~100 мэВ.

3. Впервые получено стимулированное излучение в диапазоне длин волн  $\lambda$ =1.66-1.89 мкм на межзонных переходах в планарных волноводных гетероструктурах InN/GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с активным слоем InN в интервале температур от 8 до 215К.

К результатам, отражающим практическую значимость работы, можно отнести следующие:

1. Показано, что выращивание InN в металлобогащенных условиях приводит к появлению низкоэнергетической полосы люминесценции, связанной с переходами в локализованное акцепторное состояние, и препятствует возникновению стимулированного излучения.

2. Исследованные спектры фотопроводимости эпитаксиальных слоев нитрида индия, при комнатной температуре и температуре жидкого гелия, характеризуют InN как однородный вырожденный полупроводник с эффективной шириной запрещенной зоны E<sub>g</sub>(n)=0.6-0.65 эВ при концентрации электронов от 3×10<sup>17</sup> до 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>. Нахождение красной границы фотопроводимости и поглощения позволяет определить концентрацию свободных носителей в InN, дополняя измерения методом Холла. Сравнение спектров поглощения И фотопроводимости co спектрами люминесценции позволяет оценить однородность эпитаксиальных слоев.

3. Определены параметры гетероструктур InN/GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, позволившие реализовать стимулированное излучение в диапазоне длин волн  $\lambda$ =1.66-1.89 мкм на межзонных переходах в монокристаллических эпитаксиальных слоях InN в интервале температур от 8 до 215 К. Основные ограничения для достижения режима стимулированного поглощения связаны

с образованием включений металлической фазы, локализованных примесных состояний и с ростом концентрации равновесных электронов. Показана перспектива формирования планарных лазерных структур для практически важного телекоммуникационного ИК диапазона.

#### Основные положения, выносимые на защиту

1. Наблюдаемые спектры межзонной фотопроводимости эпитаксиальных слоев нитрида индия, а также спектры фотолюминесценции и поглощения характеризуют этот материал, как стабильный прямозонный вырожденный полупроводник с шириной запрещенной зоны 0.61 эВ при концентрации носителей порядка 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> и комнатной температуре.

2. Эпитаксиальные слои *n*-InN в зависимости от концентрации равновесных электронов и температуры эксперимента демонстрируют положительный или отрицательный фотоотклик с несколькими характерными временами спада в интервале τ>7 нс. Отрицательная фотопроводимость эпитаксиальных слоев вырожденного n-InN с временами релаксации ~10<sup>-8</sup> с связана с уменьшением подвижности электронов вследствие образования дополнительных рассеивающих центров при фотовозбуждении.

3. В планарных волноводных структурах InN/GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с активным слоем n-InN возможна реализация стимулированного излучения на межзонных переходах в диапазоне длин волн λ=1.9-1.65 мкм (0.65-0.74 эВ).

#### <u>Личный вклад автора</u>

Постановка задач работы осуществлялась научным руководителем автора, Б.А. Андреевым. Рост гетероструктур с активным слоем InN проводился в Институте физики микроструктур (ИФМ РАН) Д.Н.Лобановым и А.В.Новиковым с использованием метода молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота и в Корнельском университете (США). Основные результаты диссертации были получены при определяющем участии автора. Экспериментальные исследования спектров поглощения, спектров и кинетики фотопроводимости были проведены соискателем самостоятельно. Интерпретация полученных данных была выполнена автором либо самостоятельно, либо при непосредственном участии. Эксперименты по реализации стимулированного излучения были выполнены К.Е Кудрявцевым и А.Н.Яблонским. В исследовании стимулированного излучения вклад автора состоял в характеризации структур, в определении совместно с Д.Н.Лобановым, А.В.Новиковым и К.Е Кудрявцевым оптимальных ростовых условий и параметров образцов InN, в обсуждении результатов технологических и спектроскопических экспериментов. Коллектив, участвовавший в обсуждении результатов и подготовке публикаций, указан в качестве соавторов в работах [C1] – [C5].

#### Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием апробированных в ИФМ РАН и других лабораториях методик для их получения. Полученные экспериментальные результаты сопоставляются с расчетами и литературными данными.

Материалы данной работы докладывались на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2013 – 2019 г.); XI, XII, XIII Российской конференции по физике полупроводников (Санкт-Петербург 2013 г., Ершово 2015 г., Екатеринбург 2017 г.); 16, 17 Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург 2014 – 2015 г.).

#### <u>Публикации</u>

По теме диссертации опубликованы 24 печатные работ, в том числе 5 статей в реферируемых журналах и 19 публикаций в сборниках трудов, материалов и тезисов конференций и симпозиумов. Библиографический список публикаций приведен в конце диссертации.

#### Структура диссертации

Данная диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, содержащего основные результаты, двух приложений, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и списка основных публикаций автора по теме работы.

Глава 1 «Нитрид индия: методы получения и свойства» посвящена обзору методов выращивания InN и их качества. Рассматривается зонная структура и предшествующие результаты исследований оптических и фотоэлектрических свойств нитрида индия.

Глава 2 «Спектры поглощения, фотопроводимости и люминесценции в эпитаксиальных слоях гексагонального нитрида индия» содержит изложение результатов исследования оптических свойств, спектров и кинетики люминесценции, спектров фотопроводимости эпитаксиальных слоев вырожденного нитрида индия n-типа, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Обсуждаются особенности излучательной релаксации в вырожденном материале, роль локализации возбужденных

носителей, природа пиков в спектрах фотолюминесценции, связи оптических и электрофизических характеристик InN с ростовыми условиями.

Глава 3 «Положительная и отрицательная фотопроводимость нитрида индия» содержит результаты изучение межзонной фотопроводимости InN с наносекундным временным разрешением в зависимости от концентрации равновесных носителей и температуры, включая наблюдение абсолютной отрицательной фотопроводимости. Обсуждается механизм отрицательной межзонной фотопроводимости.

Глава 4 «Стимулированное излучение в монокристаллическом нитриде индия» содержит результаты наблюдения стимулированного излучения в эпитаксиальных слоях InN, а также условия его возникновения в зависимости от концентрации равновесных носителей, температуры и структурного качества полупроводника.

В Заключении дается сводка основных результатов работы. Основные результаты и выводы представлены также в конце каждой главы.

Приложение А содержит результаты исследования кинетики фотолюминесценции InN и рассматриваются механизмы, определяющие времена спада ФЛ. В Приложение Б приведены данные по температурным зависимостям положения пика и ширины пиков ФЛ в InN, на основание которых делаются выводы о причинах локализации носителей заряда.

#### Глава 1. Нитрид индия: методы получения и свойства (Литературный обзор)

# 1.1 Основные методы выращивания монокристаллических слоев InN. Проблемы получения качественных монокристаллических образцов

Пионерские опыты по синтезу InN были выполнены Juza и Hahn в 1938 г. [11]. Они получили нитрид индия из  $InF_6(NH_4)_3$  и сообщили, что полученный InN обладает кристаллической структурой типа вюрцита. Ряд авторов сообщили о попытках синтезировать этот материал [12-20]. Получаемые образцы были поликристаллическими. Matsuoka и Wakahara с соавт. в 1989 году первыми получили монокристаллический нитрид индия в виде эпитаксиальных слоев [21-23]. Первые попытки вырастить кристаллический нитрид индия толучили монокристаллический нитрид индия в виде эпитаксиальных слоев [21-23]. Первые попытки вырастить кристаллический нитрид индия столкнулись с трудностями, которые полностью не преодолены до сих пор. В ходе разработки технологии были определены две наиболее существенные проблемы:

1. низкая температура разложения InN <550°C [24], что ограничивает диапазон ростовых температур, возможности источников активного азота и приводит в конечном итоге к высокой концентрации дефектов;

2. отсутствие подходящих для эпитаксии InN подложек с малым рассогласованием решеток.

Применяемые в ростовых экспериментах сапфировые и кремниевые подложки в сочетании с буферными слоями AlN и GaN не устраняют рассогласование решеток. Это обстоятельство влияет на кристаллическое совершенство эпитаксиальных слоев InN, формирующихся с высокой плотностью дислокаций  $10^9 - 10^{10}$  см<sup>-2</sup> вблизи границы с подложкой или с буферным слоем. Высокая плотность дислокаций считается одной из причин большой концентрации равновесных электронов в эпитаксиальных слоях InN, которая в наиболее качественных образцах достигает порядка  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> [25]. Первые полученные эпитаксиальные слои InN были сильно вырожденным полупроводником с n-типом проводимости. Измерения спектров пропускания столь «грязных» образцов привело к ошибочной оценке ширины запрещенной зоны  $E_g \sim 2$  эВ, которое долгое время указывалось в справочниках.

Наиболее распространенным методом выращивания монокристаллических слоев нитридов III группы является молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ). В качестве источников металлов Al, Ga, In используются эффузионные ячейки [26], а источником активного азота наиболее часто служит плазма при пониженном давлении [27].

Для получения качественных слоев InN методом МПЭ с плазменной активацией азота предпочтительным является режим двумерного роста. Y.F. Ng с соавт. исследовали взаимосвязь между режимом роста пленки и условиями осаждения InN на подложках GaN (0001) [28]. Было отмечено, что низкая температура роста или азотобогащенные условия (относительно In)

способствует 3D-росту, тогда как при высокой температуре и в металлобогащенных условиях наблюдается двумерный рост. В работе [29] более подробно исследовалось влияние соотношения потоков III/V на рост пленок нитрида индия при температуре роста ~480°C (на начальных этапах осаждение проводилось при ~ 420°C). При соотношении меньше 0.6 наблюдался трехмерный рост в виде наноколонн. При значении III/V от 0.6 до 0.9 наноколонны начинают срастаться при толщине порядка 400 нм. Приближаясь к соотношению III/V~1 слой растет двумерным, но пористым. Лишь в металлобогащенных условиях (~1.1) эпитаксиальная пленка InN растет однородной и двухмерной. Но при переходе от трехмерного роста к двухмерному увеличивается плотность прорастающих дислокаций.

Температура роста также является одним из наиболее важных параметров роста. Большая часть экспериментов проводилась в диапазоне температур от 450 до 550°С. При двухстадийном росте низкотемпературный буферный слой выращивают при температурах  $\leq$ 350°С [8] или  $\leq$ 420°С [29], затем температура увеличивается. При температуре выше 550°С скорость роста InN становится чрезвычайно низкой из-за диссоциации InN, испарения азота с поверхности и накопления металлического индия. При ростовых температурах ниже 450°С кристаллическое качество слоев ухудшается. Но последующий отжиг позволяет в ряде случаев улучшить эти характеристики материала [30]. В работах Saito было показано, что кристаллическое качество InN, выращиваемого методом МПЭ, улучшается с увеличением температуры роста до предела, определяемого диссоциацией InN [31]. Сообщалось также, что температура роста существенно влияет на соотношение между вюрцитной и сфалеритной фазами кристаллической структуры, а также на полярность выращиваемой пленки InN [32,33]. Также в работе [25] было показано, что при росте эпитаксиального слоя InN стоит следить за граничной температурой эпитаксии, т.к. она много выше температуры подложки и эта разница увеличивается с увеличением толщины пленки.

Значительный интерес представляет металлоорганическая газофазная эпитаксия InN (МОГФЭ), как метод, ориентированный на практическое применение. Исходными материалами в процессе МОГФЭ InN, служат, как правило, триметилиндий и аммиак. Одна из проблем этого метода заключается в том, что скорость роста InN в процессе МОГФЭ ограничивается низкой скоростью разложения NH<sub>3</sub>. Интервал ростовых температур невелик: увеличение ростовой температуры выше 500°С ведет к термическому разложению или травлению InN, рост при низкой температуре (ниже ~ 400°С) приводит к образованию металлических капель из-за нехватки активного азота. Возможности метода МОГФЭ продемонстрированы в работах Бузынина с соавт., в которых получены качественные слои InN из триметилиндия и аммиака впервые на темплейтах GaN/a-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сопоставление спектров фотолюминесценции показало, что концентрация электрически активных дефектов в этих структурах меньше, чем в

слоях на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (с-plane), обычно применяемых для эпитаксии InN [34]. В этой группе методом МОГФЭ с активацией азота в гиротронной плазме, получены монокристаллические пленки InN гексагональной модификации на подложках сапфира, фианита и темплейтах GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Достигнута рекордная скорость роста пленок 10 мкм/час. Слои InN обладают п-типом проводимости с достаточно высокой концентрацией равновесных электронов (n=8×10<sup>19</sup>-4.9×10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>) [35]. Исследования температурной зависимости оптических и электрофизических свойств выращенных методом МОГФЭ слоев нитрида индия показало, что материал с наименьшей равновесной концентрацией свободных электронов (n=3.9×10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>) и максимальной подвижностью (µ=938 см<sup>2</sup>/(B×c)) получается при температуре роста около 600°C [36] и демонстрирует максимальную фотолюминесценцию (ФЛ).

Еще одной проблемой для получения качественного нитрида индия является отсутствие собственных или других хорошо согласованных подложек. Наиболее часто используемой подложкой для роста эпитаксиальных слоев InN, как и в случае других III-нитридов, является сапфир. Эпитаксиальный слой InN на сапфировых подложках формируют с помощью процессов МОГФЭ и МПЭ. InN имеет большое несоответствие решетки с сапфиром ~ 25%. Разность коэффициентов теплового расширения и большое различие постоянных решеток приводят к чрезвычайно высокой плотности структурных дефектов. Для частичного решения этой проблемы применяется предварительная обработка поверхности подложки и выращивание промежуточного буферного слоя. В качестве буферных слоев выращивают последовательно AlN и GaN, которые имеют кристаллическую структуру вюрцита. Причем одним преимуществ сапфира в этом случае является возможность нитридизации поверхности AbO<sub>3</sub> под воздействием азотной плазмы или аммиака (в зависимости от метода роста). Рассогласование решеток GaN и InN составляет 11% и остается достаточно большим.

Большое значение для приборных применений имеют технологические эксперименты по эпитаксии InN на кремниевых подложках. Рассогласование решеток составляет 8% для структуры InN[0001]/Si[111]. Используют также ориентацию Si[100]. Однако прямой рост нитрида индия на кремнии осложнен тем фактом, что при температуре роста выше 400°C образуется промежуточный слой SiN<sub>x</sub>, являющийся аморфным [37,38]. При температуре роста ниже  $400^{\circ}$ C нитрид индия растет поликристаллическим из-за уменьшения миграции осажденных на Si атомов и снижения скорости разложения исходных материалов. Поэтому для улучшения качества используется буферный слой GaAs(111) [39,40]. В своей работе Yodo et al. сообщили о росте пленки InN на подложке Si методом МПЭ [41,42] и показали, что слой InN на Si (111) и Si (001) давал интенсивную фотолюминесценцию при комнатной температуре. По данным рентгеноструктурного анализа в этих пленках InN доминирует гексагональная

структура типа вюрцита, но также присутствует низкоинтенсивный пик кубической фазы. В работе [43] был указан один из недостатков кремневой подложки перед сапфировой: слои нитрида индия на кремневой подложке с буферными слоями GaN и AlN разлагался при температуре отжига 450°C, в то время как для слоя на сапфировой подложке с буфером GaN данная температура составляла 500°C.

Наиболее качественные эпитаксиальные слои InN на кремниевой подложке с буферными слоями GaN были выращены в группе профессора X.Wang [44]. В ходе изучения зависимости концентрации и подвижности свободных носителей от параметров роста методом МПЭ в металлобогащенных условиях эта группа показала, что данные параметры улучшаются при увеличении соотношения потоков III/V. Причем при достижении величины In/V~1.3 удалось получить слой InN с концентрацией равновесных носителей  $n=2.96\times10^{17}$  см<sup>-3</sup> и их подвижностью  $\mu=3640$  см<sup>2</sup>/(B×c), достигнув тем самым почти качества пленок, полученных этой же группой на сапфировой подложке с буферными слоями AlN/GaN [15].

Другие материалы подложек: GaAs, InAs, GaP, InP, GaN, AlN используются, как правило, в качестве буферных слоев на сапфире или кремнии. Рассогласование решетки между InN и GaAs составляет около 11.5%. В ряде работ [39,40,45,46] было показано, что при ориентации подложки GaAs(111) нитрид индия растет монокристаллическим в вюрцитной фазе. Предварительная нитридизация подложки потоком азота с созданием буферного слоя GaN значительно улучшает качество выращиваемого на ней нитрида индия [47]. Сравнительное исследование InN, полученного в процессе МОГФЭ на подложке GaAs (111) с использованием азотированного или выращенного буферного слоя GaN, было проведено в работе [48].

В первых попытках роста нитрида индия на InAs не удавалось получить даже поликристаллическую структуру: на выходе получалось образование AsN<sub>x</sub> и вкрапления металлического индия [49]. Впоследствии группам Lima и Tabata удалось получить InN на InAs, причем последний был буферным слоем на подложке GaAs и подвергался азотированию в потоке азота при температуре 450°C [50,51].

По величине рассогласования решетки (8%) и тепловому расширению подложки из GaP(111) могли бы оказаться подходящими для роста качественных слоев InN. Результатом группы Guo по росту InN методом МОГФЭ с микроволновым возбуждением [47] стала структура InN(0001)//GaP(111). В этой работе отмечено существенное улучшение качества получаемого нитрида индия при предварительном азотировании поверхности подложки путем травления в потоке азотной плазмы.

В качестве интересного, но уникального примера применения других подложек необходимо отметить работу группы Садофьева [52], где рост InN производился на монокристаллическом In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рассогласование решеток между In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111) и InN(0001) составляет

~ 1%. Методом МПЭ с плазменной активацией азота был выращен слой нитрида индия толщиной 1 мкм. По данным просвечивающей электронной микроскопией отсутствуют прорастающие дислокации на гетерогранице. Положение пика фотолюминесценции свидетельствует о низкой концентрации равновесных электронов.

Результаты измерений электрофизических и оптических характеристик эпитаксиальных слоев InN показывают, что наиболее качественные и перспективные для приборных применений образцы получены методом МПЭ с плазменной активацией азота на подложках  $Al_2O_3$  с буферными слоями AlN/GaN, в которых плотность дислокаций и концентрация электрически активных дефектно-примесных центров падает с увеличением толщины слоя. В работе Xinqiang Wang с соавторами была достигнута самая низкая концентрация равновесных электронов и их высокая подвижность ( $1.47 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup> и 3280 см<sup>2</sup>/( $B \times c$ )) в слое InN толщиной 5 мкм [25]. Все еще достаточно высокая фоновая концентрация примесей в слоях InN затрудняет получение легированных областей, необходимых для формирования p-n-переходов. В связи с этим снижение фоновой концентрации донорных центров в n-InN является важной задачей технологии этого материала.

Трудности поиска оптимальных подложек существенно уменьшаются при переходе к формированию низкоразмерных структур, в частности нанопроволок. Недавние исследования показали, что бездислокационные нанопроволоки из нитридов третьей группы можно эпитаксиально выращивать на различных кристаллических и аморфных подложках [53-61]. Обе технологии - МОГФЭ и МПЭ - были использованы для роста. Методом МПЭ с тщательно контролируемыми условиями роста, были выращены нанопроволоки собственного InN на кремниевой подложке с концентрацией равновесных электронов 10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup> и подвижностью 12000 см<sup>2</sup>/(В×с) при комнатной температуре [62]. Перед началом роста был нанесен тонкий (0.6 нм) затравочный слой In. При температуре роста исходный слой In превращался в капли индия, которые являлись центрами зарождения для последующего вертикального роста нанонитей, что способствовало их улучшению качества и однородности. Детальные исследования просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с высокой разрешающей способностью указывают на отсутствие дефектов упаковки и дислокаций несоответствия. Отмечено, что нанопроволоки InN, легированные Si и Mg обладают ненапряженной гексагональной структурой и свободны от дефектов упаковки и дислокаций несоответствия [63,64]. Сложность постростовых методов формирования приборных структур с нанопроволоками оставляет приоритетной задачу выращивания планарных структур, пригодных для формирования волноводов, микрорезонаторов и фотонных кристаллов.

Образование на поверхности и в объеме InN включений металлической фазы при некоторых режимах роста приводит к формированию композитного материала, необычные

свойства которого существенно отличаются от однородных монокристаллов InN [65]. Авторы этой работы приводят аргументы, указывающие на нестабильность композитного состава InN.

Одной из целей данной работы, наряду с исследованиями других авторов [66], является доказательство того, что InN является достаточно стабильным по составу прямозонным монокристаллическим полупроводником, дополняющим свойства широко применяемых III нитридов AlN и GaN.

В данной работе для исследования оптических и фотоэлектрических свойств нитрида индия наряду со структурами, выращенными в ИФМ РАН, будут изучены слои InN на сапфировых и кремниевых подложках, полученные в других лабораториях: группой профессора William J. Schaff из Корнелльского университета (США) и группой профессора Xinqiang Wang из Пекинского университета (КНР).

#### 1.2. Зонная структура. Особенности оптических переходов в вырожденном n-InN

Экспериментальные и расчетные данные о зонной структуре нитрида индия долгое время были противоречивы. Из первых измерений спектров пропускания нитрида индия был сделан вывод, что этот материал является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 2$  эВ [1, 16,67-69]. В этих работах не удалось наблюдать спектры фотолюминесценции, что говорит о низком качестве исследованного материала. Представление о нитриде индия как о широкозонном материале поддерживались феноменологическим правилом, согласно которому ширина запрещенной зоны прямозонного перехода в Г-точке должна убывать в ряду изоморфных кристаллических структур с увеличением атомного номера катиона или аниона. Согласно этому правилу, проиллюстрированному на рисунке 1.2.1 [1], ширина запрещенной зоны InN должна быть больше чем у InP  $E_g \sim 1.46$  эВ. Стоит отметить, что правило общих катиона и аниона нарушается не только нитридом индия - на рисунке 1.2.1а видно, оксид цинка также обладает этой особенностью.



**Рис. 1.2.1**. (а) Нарушение правила общего катиона в полупроводниках Zn-VI, Cd-VI и In-V. (б) Зависимость ширины запрещенной зоны E<sub>g</sub> для полупроводников A3B5. [1].

Давыдов с соавт. [70] впервые показали, что ширина запрещенной зоны InN близка к 0.7 эВ. Это стало возможным при улучшении качества эпитаксиальных слоев InN, уменьшении концентрации носителей до  $n\sim10^{18}$  см<sup>-3</sup> и выразилось в изменении наблюдаемой оптической ширины запрещенной зоны: 1.5 и 1.1 эВ [71], 0.9 эВ [72], 0.77 эВ [73], 0.7–1.0 эВ [74]. В результате исследований тройных соединений In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N в работе [75] была получена оценка ширины запрещенной зоны нитрида индия 0.7 эВ.

Улучшение качества нитрида индия позволило наблюдать спектры фотолюминесценции (ФЛ) при T=77K [72] в образце с концентрацией электронов ~ $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Позднее спектры ФЛ InN регистрировались при комнатной температуре, и было показано, что ширина запрещенной зоны составляет величину E<sub>g</sub>=0.7 - 0.8 эВ [73,74]. Исследование спектров ФЛ эпитаксиальных слоев InN с концентрацией свободных носителей меньше  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> позволило уточнить ширину запрещенной зоны - E<sub>g</sub>=0.665-0.670 эВ [76] и величину её температурного сужения при T=300K – 55–60 мэВ. Была показана высокая эффективность спонтанной межзонной люминесценции InN [10].

Теоретический расчет зонной структуры важен для объяснения и прогнозирования свойств материалов. Первоначальные расчеты для InN с использованием стандартной теории функционала плотности в приближении локальной плотности (ПЛП) [77-79] были сделаны задолго до открытия, того что его запрещенной зоны является узкой. Хорошо известно, что ПЛП хорошо предсказывает структурные параметры, такие как постоянная равновесной решетки, но эта модель обычно ошибается в оценке ширины запрещенной зоны.

16

Действительно, расчеты в рамках ПЛП и при ряде усовершенствований этого метода [80,81] предсказывали ширину запрещенной зоны InN более 1.4 эВ.

Получение экспериментальной оценки ширины запрещенной зоны InN стимулировало расчетные методы. Используя полуэмпирический метод на основе ПЛП, Wei с соавт. [82,83] рассчитали ширину запрещенной зоны InN для кристаллической структуры типа вюрцита  $E_g$ =0.85 эВ. Используя специальный тип псевдопотенциалов, Bechstedt и Furthmueller получили  $E_g$ =0.81 эВ для InN типа вюрцита [84]. Чуть позже этим же методом Bagayoko с соавт. получили значение  $E_g$ =0.88 эВ [85].

Недавно разработанный метод [86] основан на другой версии модели ПЛП полулокальном обобщенно-градиентном приближении (ОГП) и преодолел некоторые из ее недостатков. Отметим, что ОГП в отличие от ПЛП считает потенциал связывания в InN меньше, чем в реальности, что приводит к расчетным величинам постоянной кристаллической решетки на 2% и больше, чем в эксперименте. Метод в работе [86] был разработан для систем с различной электронной плотностью (например, систем, состоящих из объемных и поверхностных областей). В нем использовалась идея разбиения интегрирования основного функционала на подходящие области со специальной аппроксимацией. В работе R. Armiento и A. E. Mattsson [87] описываются условия, налагаемые на разбиение областей интегрирования, и используемые аппроксимации основного функционала. Эта группа сравнила параметры решетки, полученные с использованием данного метода, для большого набора кристаллических твердых веществ, рассчитанных с помощью ПЛП и других ОГП-функционалов. В работе [88] метод Armiento и A. E. Mattsson был использован для расчета вюрцитной и сфалеритной фазы кристаллической решетки и соответствующие им зонной структуры трех нитридов III группы: InN, GaN и AlN. В таблице 1.2.1 представлены результаты расчета параметров кристаллической решетки InN типа вюрцита.

**Таблица 1.2.1**. Параметры гексагональной решетки *a*, *c* (в Å), а также *c/a* приведены для вюрцитной фазы InN.  $E_g$  (эВ) - ширина фундаментальной запрещенной зоны,  $\Delta E_I = \varepsilon(\Gamma_{9v}) - \varepsilon(\Gamma_{7+v})$  и  $\Delta E_2 = \varepsilon(\Gamma_{9v}) - \varepsilon(\Gamma_{7-v})$  константы спин-орбитального расщепления валентной зоны в центре зоны Бриллюэна [88].

|                   | <i>a</i> , Å      | <i>c</i> , Å       | c/a                | <i>Еg</i> , эВ | $\Delta E_1$ , мэВ | $\Delta E_2$ , мэВ |
|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------|
|                   |                   |                    |                    |                |                    |                    |
| Расчет для wz-InN | 3.549             | 5.736              | 1.616              | 0.638          | 6.3                | 42.8               |
|                   |                   |                    |                    |                |                    |                    |
| Эксперимент       | 3.54 <sup>a</sup> | 5.718 <sup>6</sup> | 1.613 <sup>a</sup> | 0.67в          | -                  | -                  |
| 1                 |                   |                    |                    |                |                    |                    |

<sup>а</sup> [89] – получено путем измерения дифракции рентгеновского излучения.

<sup>6</sup> [90] - дифракция рентгеновского излучения.

<sup>в</sup> [76] -.спектры фотолюминесценции.

На рисунке 1.2.2 показана зонная структура квазичастиц в InN, рассчитанная для вюрцитной атомной геометрии методом из работы [88]. Поскольку спин-орбитальные расщепления малы, на этих рисунках они не показаны. Цифрами обозначены соответствующие неприводимые представления. На этом рисунке видно, что минимум зоны проводимости также как и валентной зоны находится в Г-точке зоны Бриллюэна. Запрещенная зона отделяет состояния зоны проводимости типа  $\Gamma_{1c}$  от состояний валентной зоны типа  $\Gamma_{5v}$ . (Таким образом, используется обозначение Букаерта, Смолуховского и Вигнера Г<sub>15</sub>, которое приводит к Г<sub>5</sub>, и  $\Gamma_{1v}$  вместо  $\Gamma_{6v}$  и  $\Gamma_{1v}$ , как в обозначении Рашбы, примененном на рисунке 1.2.2.). Стоит отметить, полученная ширина запрещенной зоны хорошо согласуется последними что с экспериментально полученными результатами.



**Рис. 1.2.2.** Зонная структура квазичастиц и без спин-орбитального взаимодействия для InN со структурой вюрцита [88]. Числа указывают неприводимые представления в соответствующих точках с высокой симметрией с использованием обозначения Рашбы (см. [91]). Максимум  $\Gamma_6$  используется как нулевой уровень энергии. Фундаментальная запрещенная зона обозначена заштрихованной областью. Вертикальные стрелки показывают на межзонные переходы, разрешенные для конфигурации **E** $\perp$ **c** [92].

На рисунке 1.2.3 показаны валентные зоны нитрида индия со структурой вюрцита. Вдоль направления Г-М наблюдаются эффекты спинового расщепления, в тоже время вдоль гексагонального направления Г-А все три валентные зоны являются вырожденными по спину. Результаты расчета ширин спин орбитального расщепления валентных зон  $\Delta E_1 = \varepsilon(\Gamma_{9v}) - \varepsilon(\Gamma_{7+v})$  и  $\Delta E_2 = \varepsilon(\Gamma_{9v}) - \varepsilon(\Gamma_{7-v})$  приведены в таблице 1.2.1.



Рис. 1.2.3. Расчет трех верхних валентных зон InN для структуры типа вюрцита вдоль двух высокосимметричных направлений в зоне Бриллюэна [88]. Показано до 1/16 направления Г-М и до 1/12 направления Г-А. Зона тяжелых дырок обозначена как HH, зона легких дырок - LH, зона отщепленных дырок - CH. Нулевой уровень энергии отсчитывается от потолка верхней валентной зоны.

Результат расчета эффективных масс носителей в валентных зонах для InN со структурой вюрцита приведен в таблице 1.2.2. Следует подчеркнуть, что из-за непараболичности, особенно зоны легких дырок, ее эффективная масса в плоскости, перпендикулярной оси с, чувствительна к величине k, выбранной для её расчета. Следовательно, если в измерении больше играют роль области с большим значением модуля k, то ожидается увеличение массы легких дырок (см. рисунок 1.2.3).

**Таблица 1.2.2**. Эффективные массы тяжелых дырок (hh), легких дырок (lh), отщепленных дырок (ch) и электронов (e) (в единицах массы свободного электрона *m*<sub>0</sub>) для InN со структурой вюрцита, рассчитанные в работе [88]. Массы оцениваются вдоль направления Г-А, Г-М и Г-К в зоне Бриллюэна. Результаты сравниваются с экспериментами.

|             | $m_{hh}^{A}/m_{0}$ | $m_{lh}^A/m_0$ | $m_{ch}^{A}/m_{0}$ | $m_e^A/m_0$        | $m_{hh}^{M,K}/m_0$ | $m_{lh}^{M,K}/m_0$ | $m_{ch}^{M,K}/m_0$ | $m_e^{M,K}/m_0$    |
|-------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|             |                    |                |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| Расчет для  | 1.98               | 1.02           | 0.08               | 0.06               | 0.44               | 0.09               | 0.18               | 0.06               |
|             |                    |                |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| w7-InN      |                    |                |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|             |                    |                |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| Эксперимент |                    |                |                    | 0.068 <sup>a</sup> |                    |                    |                    | 0.065 <sup>a</sup> |
| Эксперимент |                    |                |                    | 0.008              |                    |                    |                    | 0.005              |
|             |                    |                |                    |                    |                    |                    |                    |                    |

<sup>а</sup>[90] - дифракция рентгеновского излучения.

На рисунке 1.2.2 также отмечены разрешенные межзонные переходы для поляризации перпендикулярной оси с в InN типа вюрцита, которые были описаны в [92] на основе метода из работы [88]. Переход  $E_0$  характеризует низкоэнергетический край спектра поглощения для чистого материала. Но, как уже говорилось выше, образцы объемного InN являются вырожденным материалом п-типа, что приводит к возникновению сдвига Бурштейна-Мосса для края поглощения. Пример данного сдвига в зависимости от концентрации свободных носителей приведен на рисунке 1.2.4 из работы [93,94]. Стоит отметить, что для образцов с концентрацией носителей меньше  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> положение края спектра поглощения близко к величине 0.64 эВ, равной ширине запрещенной зоны. Это вызвано тем фактом, что кроме сдвига Бурштейна-Мосса на положение края поглощения влияет эффект обменного взаимодействия электронов, который приводит к уменьшению наблюдаемой ширины запрещенной зоны, что компенсирует сдвиг. При больших концентрациях свободных электронов в InN эта компенсация пропадает.



Рис. 1.2.4. Инфракрасные спектры поглощения четырех образцов InN с концентрациями свободных электронов  $5.71 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>,  $5.5 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $1.2 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> и  $5.5 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, соответственно [93].

Большая часть измерений и оценок ширины запрещенной зоны, её температурных и концентрационных зависимостей выполнена методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Фотоэлектрические эксперименты в исследованиях InN единичны и не применялись для получения данных о зонной структуре InN.

#### 1.3. Абсорбционная и люминесцентная спектроскопия InN

Одним из первых методов изучения оптических свойств нитрида индия было измерение спектра поглощения. Существенное влияние на спектр поглощения в вырожденном *n*-InN оказывает эффект Бурштейна-Мосса, приводящий к синему сдвигу края поглощения, игнорирование которого долгое время был источником ошибочной оценки ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Положение было исправлено в работах [70,73-76], в которых на основании экспериментальных данных спектров ФЛ и поглощения была установлена величина  $E_g \approx 0.7$  эВ. Накопление экспериментальный данных для образцов InN с различной концентрацией равновесных электронов позволило J. Wu, W. Walukiewicz и др. [94,95] построить зависимость положения края межзонного поглощения от концентрации свободных носителей в n-InN, которая представлена на рисунке 1.3.1. Для описания этой зависимости использовалось непараболическое дисперсионное соотношение для зоны проводимости, полученное из двухзонной **k\*p** модели Кэйна:

$$E_{c}(k) = E_{g} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{0}} + \frac{1}{2} \times \left( \sqrt{E_{G}^{2} + 4E_{p} \times \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{0}}} - E_{G} \right),$$
(1.3.1)

где  $E_g$ - ширина запрещенной зоны,  $m_0$  - масса электрона в вакууме, а  $E_P=2|\langle S|P_x|X\rangle|^2/m_0$  параметр, связанный с матричным элементом импульса взаимодействия. Увеличение энергии Ферми с ростом концентрации электронов определяется дисперсионным соотношением в уравнении (1.3.1) с подстановкой в качестве k волнового вектора Ферми  $k_F=(3\pi n)^{1/3}$ , где n – концентрация свободных носителей (электронов), полученная с помощью холловских измерений. Из данного описания J. Wu, W. Walukiewicz с соавт. получили значения  $E_g=0.7$ эВ и  $E_P\approx10$ эВ. Измеренная зависимость края межзонного поглощения от концентрации свободных носителей позволяет определять концентрацию носителей, дополняя холловские измерения.



**Рис. 1.3.1**. Энергия края оптического поглощения в зависимости от концентрации свободных электронов. Сплошная кривая - теоретическая граница оптического поглощения (1.3.1) [94,95].

Для вырожденного полупроводника - нитрида индия, характерны дополнительные факторы, изменяющие спектр коэффициента поглощения для разрешенных прямых переходов. К ним относятся: заполнение носителями свободных зон (эффект Бурштейна-Мосса), изменение (уменьшения) ширины запрещенной зоны вследствие хартри-фоковского обменного взаимодействия (BGN – band gap narrowing), непрямые переходы и переходы между хвостами зон. В работе [96] была предложена модель для описания коэффициента поглощения, учитывающая эти факторы:

$$\alpha(E) = A \times \left[ (E - E_g^*) / E_g^* \right]^{\gamma/2} \left( 1 - \frac{1}{1 + \exp\left\{ \left[ \frac{\mu}{m_e} (E - E_g^*) - E_F \right] / T^* \right\}} \right),$$
(1.3.2)

здесь A - константа,  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$  - приведенная масса электронов и дырок,  $m_e$  и  $m_p$  -

эффективные массы электронов и дырок, соответственно,  $E_F$  – положение уровня Ферми электронов относительно дна зоны проводимости,  $T^*$  - эффективная температура,  $E_g^*(T, n)$  эффективная ширина запрещенной зоны,  $\gamma$  - показатель степени, характеризующий вклад непрямых переходов и принимающий значение от 1 (разрешенные прямые переходы) до 4 (непрямые переходы). Кроме сдвига Бурштейна-Мосса в этой формуле учтены и непрямые переходы, возникающие за счет рассеяния на примесях и свободных носителях.

Распределение электрически активных примесей и дефектов в объеме может быть неоднородным, что проявляется в спектрах как размытие края поглощения и полос люминесценции. Согласно [96] в результате неоднородного размытия маскируется температурная зависимость, как коэффициента поглощения, так и формы полосы ФЛ. Наклоны коротковолнового крыла полосы ФЛ и рост спектра поглощения не определяются температурой эксперимента, но могут быть описаны введением эффективной температуры, которая может быть существенно выше.

Большая концентрация свободных носителей приводит к тому, что существенную роль начинает играть эффект обменного взаимодействия между ними. Это приводит к сужению ширины запрещенной зоны, наблюдаемой при поглощении. В формуле (1.3.2) это учтено введением величины эффективной ширины запрещенной зоны. В работе [97] приведена формула для зависимости сужения ширины запрещенной зоны, как сдвиг положения дна зоны проводимости  $\Delta E_c^*(n)$  от концентрации свободных носителей n. Эта зависимость имеет вид:

$$\Delta E_c^*(n) = -\frac{e^2 k_F}{\pi \varepsilon_0} - \frac{e^2 \chi}{2\varepsilon_0} \left( 1 - \frac{4}{\pi} \arctan\left\{\frac{k_F}{\chi}\right\} \right) - \frac{4\pi e^2 n}{\varepsilon_0 a_b \chi^3}, \qquad (1.3.3)$$

где  $\varepsilon_0$  - статическая диэлектрическая постоянная в InN,  $a_b = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2}$  - радиус Бора для носителя с эффективной массой  $m^*$ ,  $\chi = \sqrt{2k_F/(\pi a_b)}$  - волновой вектор экранирования Томаса-Ферми. Эффективная масса $m^*$  для электронов из-за учета не параболичности зоны определяется на квазиуровне Ферми  $E_{Fn}$  для электронов выражением:

$$m^* = m_e \left( 1 + \frac{E_{Fn} - E_c}{E_0} \right)$$
(1.3.4)

где  $m_e = 0.06 m_0$ -эффективная масса электронов на дне зоны проводимости [88],  $E_c$ - положение дна зоны проводимости,  $E_0 = 0.4$  эВ – характерная энергия непараболичности зоны проводимости [98]. Для образцов с большой концентрацией свободных носителей зависимость (1.3.3) стоит учитывать в описании (1.3.1) при определении фундаментальной ширины запрещенной зоны.

Первые спектры фотолюминесценции на нитриде индия, полученные в работах [31,70,72-75,99,100], подтвердили ширину запрещенной зоны данного материала, как величину

~0.7 эВ. Переходы со спонтанным излучением в люминесценции описываются также как и переходы с поглощением кванта света [96]:

$$I_{PL} \propto \left[ (E - E_g^*) / E_g^* \right]^{\gamma/2} / \left( 1 + \exp\left\{ \left[ \frac{\mu}{m_e} (E - E_g^*) - E_F \right] / T^* \right\} \right).$$
(1.3.5)

Все параметры, описывающие спектр фотолюминесценции, такие же, как в (1.3.2) для спектра поглощения. Описание спектров ФЛ с использованием модели (1.3.5) позволяет определить концентрацию свободных носителей в InN, если использовать зависимость  $E_F$  от концентрации и эффективной массы носителей [96], полученную в приближении параболической дисперсии зоны проводимости:

$$E_F = 3.58 \,\text{M} \Im B \cdot (m_0 / m_e) \times (n / 10^{18} \,\text{cm}^{-3})^{2/3}. \tag{1.3.6}$$

Но формула (1.3.6) плохо работает при больших температурах, а также при больших концентрациях электронов >5×10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> из-за того, что дисперсия зоны проводимости перестает быть параболической.

Для вырожденных полупроводниковых материалов в формировании низкоэнергетической области спектров поглощения, фотолюминесценции и фотопроводимости существенную роль начинает играть искажение потенциального рельефа ширины запрещенной зоны [101]. Данный край спектров может плохо апроксимироваться выражением (1.3.2) для поглощения и фотопроводимости или (1.3.5) для ФЛ. Вместо этого он имеет форму экспоненциального хвоста, описываемый формулой вида  $A \times \exp\left(\frac{E}{E_U}\right)$  и называемый хвостом

Урбаха. Величина  $E_U$  называется энергией Урбаха.

Важную роль в излучательных процессах в III-нитридах, включая InN, играет локализация неравновесных носителей. Было показано, что этот эффект отвечает за высокую эффективность излучения в светодиодах на основе InGaN [102], и утверждается, что локализация неравновесных носителей в минимумах флуктуаций потенциала InGaN препятствует безызлучательной рекомбинации на дислокациях при условии, что время локализации носителей короче времени перемещения до дислокаций, которые играют роль центров безызлучательной рекомбинации. Влияние локализации носителей на спектр и кинетику спонтанной люминесценции InN изучалось в работах [103-105]. Основными особенностями люминесценции n-InN, связанными с локализацией дырок в минимумах флуктуаций потенциала, являются немонотонные температурные зависимости положения максимума полосы люминесценции, а также зависимость времени спада низкотемпературной ФЛ от энергии излучаемого фотона. Эта зависимость позволяет оценить величину флуктуаций потенциала, параллельно наблюдению хвостов Урбаха [106]. Пионерские работы в этом

направлении были выполнены Пермогоровым с соавторами для SdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> [107]. Для описания кинетики ФЛ используется модель Gourdon и Lavallrard [108], в которой наблюдаемое время спада ФЛ  $\tau_{PL}$  определяется двумя временами: временем излучательной рекомбинации  $\tau_R$  и временем безызлучательных переходов в локализованные низкоэнергетические состояния, которое уменьшается с увеличением энергии излученного кванта. В рамках этой модели ширина запрещенной зоны искажена потенциальным рельефом, в результате чего в каждой зоне возникают разнесенные в пространстве потенциальные ямы с различной глубиной и шириной. Локализация генерируемых носителей в таких ямах происходит вследствие термализации, включая процессы туннелирования в более глубокие ямы. Распределение плотности состояний в таких ямах описывают как экспоненциально спадающие хвосты с уменьшением энергии носителя и характерную энергию такого спада  $E_0$  называют энергией локализации. Таким образом экспериментальную зависимость  $\tau_{PL}$  от энергии излучаемого кванта E можно, согласно модели [108], аппроксимировать следующим соотношением

$$\tau_{PL} = \tau_R / [1 + \exp\{(E - E_{me}) / E_0\}], \qquad (1.3.7)$$

где  $\tau_{\rm R}$  – излучательное время жизни;  $E_{\rm me}$  – энергия, соответствующая краю подвижности носителей, выше которой они больше релаксируют безызлучательно в состояния с меньшей энергией и ниже которой носители чаще рекомбинируют [103-105]. Отметим, что в литературе  $\tau_{\rm R}$  обозначается как «radiative lifetime» - излучательное время жизни. По-видимому, термин «время рекомбинации» является более точным. Локализация неравновесных носителей, определяющая кинетику ФЛ в n-InN, связана с локализацией генерируемых дырок т.к. в вырожденных образцах дно зоны проводимости «залито» электронами. Найденная из кинетики ФЛ величина энергии локализации  $E_0$  совпадает с величиной энергии Урбаха  $E_U$ , найденной из стационарных спектров ФЛ в том же образце [109]. Результаты экспериментов, показывающие влияние локализации фотогенерируемых носителей на излучательные свойства исследуемых в данной работе структур, приведены в Приложениях A и Б.

Возможные применения InN в качестве фоточувствительного материала должны основываться на результатах исследований, как спектров поглощения, так и спектров и кинетики фотопроводимости. К настоящему времени работы по фотопроводимости InN единичны. Рассмотрим применяемые в этих работах методы и полученные результаты.

# 1.4. Фотоэлектрические свойства нитрида индия. Положительная и отрицательная фотопроводимость

Трудности исследования фотопроводимости (ФП) InN связанны с высокой концентрацией равновесных электронов. Теоретическая оценка подвижности электронов в

чистом нитриде индия при комнатной температуре составляет порядка 14000 см<sup>2</sup>/(B×c) [7], но из-за низкого качества получаемых материалов максимально достигнутое значение этого параметра составляет 3570 см<sup>2</sup>/(B×c) [110] в эпитаксиальных слоях и 12000 см<sup>2</sup>/(B×c) [62] в низкоразмерных структурах. Эпитаксиальные слои InN при достигнутом уровне технологии являются вырожденным полупроводником, что затрудняет наблюдение фотоотклика и приводит противоречивым результатам исследований межзонной к единичным фотопроводимости. Спектральные зависимости фотопроводимости при гелиевых температурах зарегистрированы в двух работах [111] и [112]. Как видно на рисунке 1.4.1а край спектра ФП в [111] наблюдается при энергиях возбуждающего кванта 0.7 эВ, и согласуется с положением пика фотолюминесценции в вырожденном полупроводнике с учетом эффекта Бурштейна-Мосса. Результаты работы [112] существенно отличаются. Спектр ФП, приведенный на рисунке 1.4.16, сдвинут относительно края поглощения и пика ФЛ на 400 мэВ. В работе [65] этот результат является одним из основных аргументов для доказательства метастабильности InN, и его композитной структуры.



Рис. 1.4.1. *а* - Сигналы ФП и ФЛ слоя InN при T=10K [110]; *б* - Спектры поглощения (термодетектируемое поглощение – ТДП) и фотопроводимости двух образцов InN с концентрацией носителей 2×10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>. Стрелки указывают положение пиков ФЛ. На вставке спектры GaN [112].

Во всех других работах фотоотклик InN регистрировался только при интенсивной лазерной накачке в области межзонных переходов. Были получены неожиданные результаты по наблюдению положительной и отрицательной межзонной фотопроводимости с длинными (до сотен секунд) временами релаксации сигнала. Впервые отрицательный сигнал ФП в InN, т.е. уменьшение проводимости полупроводника при фотовозбуждении, был продемонстрирован в работе [113]. Полученная кинетика ФП представлена на рисунке 1.4.2. Характерные времена

спада фотоотклика составляли порядка десятков секунд. Явление отрицательной ФП авторы работы объясняли наличием нейтральных ловушек вблизи валентной зоны. Возбуждённые неравновесные дырки захватываются ловушками, которые становятся дополнительными заряженными центрами рассеяния для электронов и уменьшают подвижность электронов при фотовозбуждении. Эффект уменьшения подвижности превосходит увеличение проводимости, обусловленное появлением фотогенерируемых свободных носителей.





В работе [114] так же сообщалось о медленной отрицательной фотопроводимости InN, но был отмечен переход от положительной к отрицательной ФП при повышении температуры. Температура смены знака ФП уменьшается при увеличении темновой концентрации носителей. Изменение сигнала ФП описывается формулой

$$\Delta \sigma = e(n + \Delta n)(\mu + \Delta \mu) - en\,\mu \approx e\,\mu\,\Delta n + en\,\Delta\mu\,,\tag{1.4.1}$$

где *n* - темновая концентрация свободных электронов,  $\mu$  - темновая подвижность электронов,  $\Delta\sigma(t)$  - изменение проводимости под действием возбуждения,  $\Delta n(t) \ge 0$  - концентрация возбужденных электронов,  $\Delta\mu(t) \le 0$ - уменьшение подвижности, возникающие из-за захвата возбужденных дырок на нейтральные центры рекомбинации и появления заряженных центров рассеяния электронов. При росте температуры образца увеличивается концентрация свободных электронов, что ведет к росту абсолютной величины слагаемого  $e n \Delta \mu$ . В то же время темновая подвижность падает и слагаемое  $e \mu \Delta n$  уменьшается. Т.е. существует температура перехода, при которой правая часть выражения (1.4.1) обращается в нуль. Для образцов InN с темновой концентрацией электронов при комнатной температуре больше  $3.3 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> температура перехода становиться меньше 100К, что, по мнению авторов, должно объяснить только отрицательную фотопроводимость, наблюдаемую во всем температурном интервале измерений в работе Wei с соавт. [113].

Медленная отрицательная и положительная фотопроводимость InN сопровождалась при некоторых условиях короткими фотооткликами различного знака при включении и выключении межзонного света. Временное разрешение экспериментов ~1 секунды затрудняло определение времени спада.

В работе [114] сообщалось о наблюдение аномальной долговременной положительной фотопроводимость после выключения возбуждающего лазера при температуре измерений ниже температуры смены знака ФП. Это объяснялось тем, что возбужденным с донорных состояний электронам после релаксации на дно зоны проводимости требуется преодолеть потенциальный барьер для возвращения на доноры. Позднее Kang с соавт. [115] исследовали влияние эффекта разогрева лазерным излучением на наблюдаемую в InN фотопроводимость. Они обнаружили, что данная аномальная фотопроводимость наблюдается только при большой мощности возбуждающего излучения совместно с эффектом лазерного разогрева. При малых мощностях накачки эти эффекты отсутствовали, и характерное время фотоклика было порядка секунды, что близко к временному разрешению применяемой системы регистрации. Kang с соавт. делают вывод, что все предшествующие результаты ПО наблюдению долговременной фотопроводимости [113,114,116] нуждаются в последующей перепроверке.

О временах спада фотоотклика меньше секунды сообщала группа Krishna с соавт. в своей работе [117]. Данная группа создала фотодетектор на основе эпитаксиального слоя InN с островками, выращенного на AlN/Si(111). Время спада фотоотклик данной структуры в ближнем ИК диапазоне составляло 1 мс. При этом о наблюдении отрицательной фотопроводимости не сообщалось.

Анализ литературных данных показывает, что предшествующие результаты исследования спектров и кинетики фотопроводимости InN противоречивы. Отсутствует описание спектров ФП в рамках модели прямых оптических переходов. Не исследованы временные зависимости и знак фотоотклика для быстрых процессов рекомбинации, характерных для прямозонных материалов. Результаты изучения фотопроводимости будут приведены в главе 3.

28

#### 1.5. Электролюминесценция и стимулированная эмиссия в InN

Диапазон изменений ширины прямой запрещенной зоны III-нитридов при комнатной температуре от 6.2 эВ у AlN и 3.6 эВ у GaN до 0.6 эВ у InN допускает создание излучающих устройств, работающих от УФ до ИК области спектра [1]. Известны успехи в разработке и практических применениях светоизлучающих диодов и, в меньшей степени, лазеров на основе нитридов элементов III группы (III-нитридов)- AlN, GaN, их соединений InGaN [2,3]. Основные достижения в этом направлении относятся к УФ и видимой области спектра, т.е. к соединениям с малой долей In. Особо выделяется разработка GaN светодиодов, удостоенная Нобелевской премии 2014 года. На пути продвижения III-нитридных устройств в ИК область спектра - в область прозрачности кремния и кварцевых световодов, важную для развития оптических методов обработки и передачи информации, - есть значительные трудности. Решающую роль в освоении ближнего ИК диапазона с помощью излучателей на III-нитридах играют эффективно излучающие и фоточувствительные структуры с активной средой InN или InGaN с большой долей индия. Основные трудности приборных применений структур на основе InN связаны с все еще низким качеством выращиваемых эпитаксиальных слоев, обладающих большой концентрацией электрически активных примесей и дефектов, а также с трудностями получения этого материала с дырочным типом проводимости.

Сложность легирования акцепторами слоев вырожденного *n*-InN для формирования *p*-*n* перехода привела к тому, что впервые ЭЛ в диодной структуре с активным слоем n-InN была получена на гетеропереходе с p-GaN [118]. Электролюминесценция характеризуются доминирующим узким пиком излучения при энергии кванта 0.79 эВ. Максимальная световая мощность полученного светодиода составляет 10.2 мкВт.

Позднее в нескольких исследовательских группах была реализована электролюминесценция из нитрида индия, с использованием для этого наноточек *n*-InN на p-Si [119] и гетероперехода p-NiO и n-InN [120]. Электролюминесценция на *p*-*n*-гомопереходе InN наблюдалась при энергии 0.71 эВ (T=77 K) только в низкоразмерных структурах типа наноремней (nanobelts) [121], которые имели малую концентрацию дефектов. Для получения дырочной проводимости нитрид индия был легирован магнием, играющим роль акцептора.

Одним из основных направлений в разработке и исследовании излучающих структур на основе нитридов элементов III группы является в настоящее время реализация лазерной генерации. Продвижение в этом направлении от УФ и видимого диапазонов в ИК область, связанное с формированием активных слоев InGaN и InN, затруднено падением кристаллического качества и ростом дефектности в структурах с высокой долей индия. Все

результаты реализации стимулированного излучения и лазерной генерации в слоях InN и InGaN в ИК диапазоне, известные к началу данной работы, были получены для низкоразмерных структур. По-видимому, первым результатом было наблюдение стимулированного излучения в диапазоне длин волн 1590-1680 нм при T=20 К при оптической накачке в структурах с InNнаноремнями (nanobelts) с максимальными размерами ~60x0.25x0.035 мкм<sup>3</sup>, выращенными на подложке Si(100), с буферным слоем аморфного SiN<sub>x</sub> [122]. Порог возникновения стимулированного излучения составлял 75 кВт/см<sup>2</sup> при накачке на длине волны 488 нм. Существенно лучшие параметры удалось получить при переходе к нанодискам из InGaN и InN с барьерами из InGaN. В работе [123] было показана, что структура In<sub>0.85</sub>Ga<sub>0.15</sub>N/In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N в нанодисков, выращенных внутри наноремня InGaN на кремневой подложке, виде демонстрирует лазерную генерацию на длине волны 1.2 мкм с токовой накачкой и при температуре вплоть до комнатной и выше. Пороговая плотность тока при Т=300 К равнялась 1.3 кА/см<sup>2</sup>, что эквивалентно пороговой плотности мощности 0.65 кВт/см<sup>2</sup> для оптической накачки, т.е. на 2 порядка меньше, чем в работе [122]. В той же работе сообщалось о другой лазерной структуре, в которой в качестве активной области использовались нанодиски InN вместо In<sub>0.85</sub>Ga<sub>0.15</sub>N. Пороговая плотность тока для данной структуры при комнатной температуре составляла уже ~0.7 кА/см<sup>2</sup>. Для достижения таких низких порогов требовалось вырастить перед активной областью серию буферных участков наноремня из In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N с пошаговым увеличением доли InN от x=0 до x=0.4 и аналогичные участки после активной области с уменьшением х в обратном направлении. Т.е. для развития этого направления до промышленного применения требуется создавать сложную производственную цепочку.

Значительный интерес для реализации лазеров представляют планарные структуры с активным волноведущим слоем InN, на основе которых возможно формирование фотонных кристаллов, микрорезонаторов и волноводов.

#### 1.6. Постановка задач диссертации

Обзор литературы показывает, что фотоэлектрические, излучательные свойства InN и их связь с ростовыми условиями изучены недостаточно, но, наряду с другими нитридам элементов III-группы, InN имеет значительный потенциал для приборных применений в качестве активной среды излучателей, фотоприемников и фотовольтаических структур в ближней ИК области спектра, расширяющей рабочий диапазон устройств на основе нитридов элементов III группы.

В связи с этим основные задачи работы состоят:

в исследовании оптических и электрофизических параметров эпитаксиальных слоев InN в зависимости от ростовых условий на основе измерений спектров фотопроводимости, поглощения, фотолюминесценции;

в исследовании спектров и кинетики фотопроводимости и определении механизмов рекомбинации носителей;

в отборе эффективно излучающих структур с активным слоем InN для ближнего ИК диапазона и оценке возможности получения стимулированной эмиссии в планарных эпитаксиальных структурах с активным слоем из монокристаллического нитрида индия.

## Глава 2. Спектры поглощения, фотопроводимости и люминесценции эпитаксиальных слоев гексагонального нитрида индия

Методы оптической спектроскопии поглощения, люминесценции и фотопроводимости широко применяются для исследования свойств и для диагностики InN. Как отмечено выше, возможность фотолюминесцентных исследований InN стала возможна относительно недавно, благодаря улучшению качества получаемых образцов. Фотопроводимость нитрида индия к началу настоящей работы была не изучена. Каждый из этих спектроскопических методов позволяет получить информацию об энергетическом спектре образцов нитрида индия, определить (при наличии калибровки) концентрацию свободных носителей в InN, а также получить некоторые характеристики структурного совершенства эпитаксиальных слоев. В данной главе приведены результаты экспериментальных исследований спектров поглощения, фотолюминесценции и фотопроводимости InN, получены данные о ширине запрещенной зоны, характере излучательных переходов, связи оптических и электрофизических характеристик с ростовыми параметрами. Будут сопоставлены результаты описания спектров поглощения фотолюминесценции и фотопроводимости InN с данными предшествующих работ, дополнена и уточнена практически важная калибровочная зависимость края межзонных переходов от концентрации свободных носителей, определены статические характеристики этого описания. Результаты приведены в работах [С1,С2,С5] и материалах конференции [Т1,Т2,Т5-Т9].

## 2.1. Зависимость края межзонного поглощения от концентрации равновесных электронов в нитриде индия, выращенном методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота

Регистрация и описание спектральных зависимостей коэффициента поглощения для межзонных переходов - один из наиболее распространенных методов оценки качества полупроводниковых кристаллов. Для количественных определений концентрации равновесных электронов  $n_e$  необходимо предварительное построение калибровочной зависимости одного из параметров спектра поглощения от  $n_e$ . В данной работе этот метод был одним из основных при исследовании эпитаксиальных слоев гексагонального InN, выращенных в Институте физики микроструктур (ИФМ РАН) Д.Н.Лобановым и А.В.Новиковым с использованием метода МПЭ с плазменной активацией азота [29] (образцы помечены в тексте префиксами InN), и в Корнельском университете [30,124] (образцы помечены в тексте префиксами GS). В обоих случаях слои InN выращивались на сапфировых подложках с ориентацией (0001) с буферными слоями AlN (толщиной от 10 до 300 нм) и GaN (толщиной 200-900 нм). Структуры из ИФМ

РАН отличались большей толщиной буферного слоя GaN. Результаты рентгеноструктурных измерений показывают, что все исследованные слои InN являются монокристаллами с гексагональной структурой типа вюрцита и шириной кривых качания от InN (0004) – 0.14°, InN (10-12) – 0.27° (образец GS2054); InN (0004) – 0.31°, InN (10-12) – 0.64°(образец GS1792) и InN (0004) – 0.27°, InN (10-12) – 0.5° (образец InN80). Были исследованы также несколько структур, выращенных в зарубежных лабораториях на кремниевых подложках [44,125]. Все исследованные образцы п-InN имели п-тип проводимости. Концентрация равновесных электронов, определенная по эффекту Холла, составила в различных образцах  $0.3 \div 47 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (см. таблицу 2.1.1).

| N⁰ | Образец                 | Электронная                                  |             |  |
|----|-------------------------|--|-------------|--|
|    | (толщина слоя InN, мкм) | электронов 10 <sup>17</sup> см <sup>-3</sup> | подвижность |  |
|    |                         |  | см²/(В×с)   |  |
| 1  | GS1804-2 (1.7)          | 7.3  | 1300        |  |
| 2  | GS2054-3 (5.5)          | 3.0  | 2100        |  |
| 3  | GS2060-2 (12)           | 3.6  | 2000        |  |
| 4  | GS2050-2 (7)            | 5.7  | 1600        |  |
| 5  | GS1792 (1.1)            | 10   | 1000        |  |
| 6  | GS2042 (1.5)            | 14   | 1672        |  |
| 7  | P015 (1.9)              | 470  | 453         |  |
| 8  | InN34 (0.5)             | 80   | -           |  |
| 9  | InN35 (0.9)             | 49   | 880         |  |
| 10 | InN36 (0.7)             | 74   | 1100        |  |
| 11 | InN55 (0.8)             | 130  | 810         |  |
| 12 | InN61 (0.7)             | 170  | 950         |  |
| 13 | InN80 (0.7)             | 110  | 1330        |  |
| 14 | InN81 (1.1)             | 163  | 1230        |  |
| 15 | InN141 (0.8)            | 118  | 1664        |  |
| 16 | InN142 (0.75)           | 100  | 1816        |  |

Таблица 2.1.1. Параметры исследуемых образцов.

Спектры поглощения записывались на фурье-спектрометре с быстрым сканированием IFS 125HR «BRUKER» с вольфрамовой лампой накаливания в качестве источника излучения в диапазоне 0.4-1.9 эВ и инфракрасным термоэлектрическим фотоприемником с окном из KBr.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения  $\alpha(E)$  определялась из спектра пропускания с помощью известного приближенного выражения [126]:

$$\alpha(E) \approx (1/l) \times \ln\left\{ (1-R)^2 / T \right\}, \tag{2.1.1}$$

где *R*- коэффициент отражения InN, *T* – спектр пропускания образца (нормированный на эталонный спектр пустого канала), *l* – толщина поглощающего слоя InN в образце. Для описания спектральной зависимости коэффициента поглощения для межзонных переходов в вырожденном прямозонном полупроводнике использовалась формула (1.3.2). Примеры описания экспериментальных спектров поглощения этой формулой приведены на рис. 2.1.1а. Погрешность определения энергетических параметров ( $E_g^*$  и  $E_F$ ) для образцов с концентрацией носителей n<1.5×10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> не превышала 5 мэВ, а для образца с n>1.5×10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> – 30 мэВ. Для слоя Gs1804-2 такое описание определяет ширину запрещенной зоны, равную  $E_g^*$  (n<sub>Hall</sub>=7.3×10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, T=294K)=0.59 эВ (см. таблицу 2.1.2). С учетом зависимости  $E_g^*$  от концентрации электронов (1.3.3) ширина запрещенной зоны в предельном случае невырожденного InN равна  $E_g(0,T=294K)=0.61$  эВ и хорошо согласуется с оценками, полученными в предшествующих работах: 0.62 эВ [93] и 0.6-0.62 эВ [127]. Это свидетельствует о применимости модели для определения  $E_g^*$  в слоях с минимальным вырождением.



Рис. 2.1.1. a – спектр поглощения ( $\alpha$ , отн. ед.) InN для образцов GS1804-2, InN35, InN55 и InN61 при T=294 К и аппроксимация выражением (1.3.2) (сплошные красные линии);  $\delta$  – пример расчетных плотности состояний dn/dE, функции распределения свободных состояний  $f_{free}$  и коэффициента поглощения  $\alpha$  в нормированных координатах.

Для образцов с высокой концентрацией равновесных электронов величина эффективной ширины запрещенной зоны  $E_g^*$  (n, T=294K), как видно из таблицы 2.1.2 заметно больше величины фундаментальной величины запрещенной зоны 0.61 (наши данные) и 0.62 эВ [127]. Учёт поправки на эффект обменного взаимодействия (выражение (1.3.3)) дополнительно увеличит расхождение  $E_g^*$  (n=0, T=294K) от величины для невырожденного материала (см. таблицу 2.1.2). Причину наблюдаемого расхождения можно объяснить, рассматривая выражение (1.3.2), которое состоит из двух множителей: плотности состояний  $dn/dE = A \times \left[ (E - E_g^*) / E_g^* \right]^{\gamma/2}$  и функции распределения свободных состояний в зоне проводимости  $f_{free} = 1 - 1/(1 + \exp\{\left[\mu \times (E - E_g^*)/m_e - E_F\right]/T^*\}\right)$ . Пример этих функций для случая сильного вырождения представлен на рисунке 2.1.16. Когда значение Е<sub>F</sub> мало, вклад функции  $f_{free}$  достаточно велик и произведение  $f_{free} \times dn/dE \neq 0$  вблизи  $E = E_g^*$ , что позволяет корректно определить величину  $E_g^*$  при описании экспериментальной зависимости. В случае большого значения энергии Ферми (большая концентрация свободных носителей) функция распределения свободных состояний становится очень малой при значениях Е близких к величине эффективной ширины запрещенной зоны  $E_g^*$  (хвост функции распределения). Как следствие этого наблюдаемый в эксперименте край спектра поглощения сдвигается в область высоких энергий относительно истинного значения  $E_g^*$ . При описании спектров поглощения искомые величины  $E_g^*$  и  $E_F$  определяются функцией распределения свободных состояний в зоне проводимости, в которой они обе линейно связаны. Эта связь приводит к тому, что для случая сильного вырождения при описании экспериментального спектра в рамках метода наименьших квадратов с помощью выражения (1.3.2) коэффициенты корреляции определяемых параметров  $E_g^*$  и  $E_F$  будут близки к единице и их раздельное определение невозможно.

|          |                           |                                     |                   |            |                 | -              |                                   |
|----------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------|------------|-----------------|----------------|-----------------------------------|
| Образцы  | n <sub>Hall</sub> ,       | $E^*_g(\mathbf{n}), \Im \mathbf{B}$ | $E_{g}^{*}(n=0),$ | $E_F$ , эВ | $\gamma/2$      | $E_{abs}$ , эВ | $n_{opt}\pm\sigma(n),$            |
|          | $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ |                                     | эВ                |            |                 |                | 10 <sup>18</sup> см <sup>-3</sup> |
| Gs1804-2 | 0.73                      | 0.59                                | 0.61              | 0.039      | $0.57 \pm 0.01$ | 0.63           | <1.4                              |
| InN35    | 4.9                       | 0.70                                | 0.74              | 0.052      | 0.50±0.02       | 0.78           | 8.6±5.9                           |
| InN55    | 13                        | 0.73                                | 0.79              | 0.055      | 0.95±0.01       | 0.83           | 14.5±8.0                          |
| InN61    | 17                        | 0.77                                | 0.93              | 0.096      | 0.5±0.04        | 0.9            | 26.0±11.3                         |

Таблица 2.1.2. Результаты описания спектров поглощения образцов InN.

Проведенный выше анализ функции (1.3.2) указывает на то, что для образцов с концентрацией  $n>10^{18}$ см<sup>-3</sup> нужно искать вместо параметров  $E_g^*$  и  $E_F$  энергию перегиба функции  $f_{free}$ . Обозначим этот параметр символом  $E_{abs}$ , и будем далее называть его красной границей. Параметры  $E_g^*$  и  $E_F$  связаны с красной границей следующим образом

$$E_{abs} = E_g^* + m_e \times E_F / \mu. \tag{2.1.2}$$

Из свойств выражения (1.3.2) видно, что *E*<sub>*abs*</sub> можно определить с достаточно хорошей точностью как положение точки перегиба в спектре коэффициента поглощения:

$$\left(\alpha(E)\right)''\Big|_{E=E_{abs}} \approx 0.$$
(2.1.3)

На практике удобнее использовать выражение для описания края поглощения, примененное в работе [93] и по виду похожее на функцию *f*<sub>free</sub>:

$$\alpha(E) \approx \frac{\alpha_0}{1 + \exp\left\{\frac{E_{abs} - E}{\Delta E}\right\}}, npu \ E \approx E_{abs},$$
(2.1.4)

где  $\alpha_0$  - некоторая константа,  $\Delta E$  - параметр уширения.

Для построения практически важной калибровочной зависимости величины  $E_{abs}$  от концентрации равновесных носителей для эпитаксиальных слоев InN использовались холловские данные о концентрации свободных носителей при комнатной температуре для серии образцов IPM и GS (см. табл. 2.1.1) и измеренные в данной работе спектры поглощения, а также результаты измерений из предшествующих работ [93,95], суммированные в [93]. Для определения  $E_{abs}$  край поглощения апроксимировался соотношением (2.1.4). Погрешность определения величины  $E_{abs}$  не превышала 5 мэВ. Результаты определения красной границы  $E_{abs}$ для образцов InN35, InN55 и InN61 приведены в таблице 2.1.2. Экспериментальная зависимость величины  $E_{abs}$  от концентрации свободных носителей для всего массива данных, приведенная на рис.2.1.2, описывалась формулой

$$E_{abs}(n) = 0.662\,\vartheta B + \Delta E_c(n) + \frac{E_f(n)}{0.99},\tag{2.1.5}$$
где

$$\begin{split} E_{f}(n) &= 3.6 \times 10^{-3} \, \Im B \times \left(\frac{n}{10^{18} \, cm^{-3}}\right)^{2/3} + 0.5 \left(\sqrt{(0.662 \Im B)^{2} + 0.22 \Im B^{2}} \left(\frac{n}{10^{18} \, cm^{-3}}\right)^{2/3} - 0.662 \Im B\right), \\ \Delta E_{c}(n) &= -3.2 \times 10^{-2} \, \Im B \times \left(\frac{n}{10^{18} \, cm^{-3}}\right)^{1/3} - \frac{2.7 \times 10^{-2} \, \Im B}{\sqrt{1 + \frac{E_{f}(n)}{8.6 \Im B}}} \left(\frac{n}{10^{18} \, cm^{-3}}\right)^{1/2} - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{E_{f}(n)}{8.6 \Im B}}} \left(\frac{1 - \frac{4}{\pi} \arctan\left\{\frac{1.6\left(\frac{n}{10^{18} \, cm^{-3}}\right)^{1/6}}{\sqrt{1 + \frac{E_{f}(n)}{8.6 \Im B}}\right\}}\right]. \end{split}$$

Выражение (2.1.5) получается из формул (1.3.1), (1.3.3) и (2.1.2). Из этого описания были получены следующие значения параметров:  $E_G$  (n=0, T=300K)=0.662 эВ,  $E_P$ =14.8 эВ,  $\mu/m_e$ =0.99. Полученное значение ширины запрещенной зоны хорошо согласуется с результатами ФЛ, полученными в работах [93,127].



**Рис. 2.1.2**. Зависимость края поглощения от концентрации свободных носителей в InN. Черные точки – образцы GS, (для которых холловские данные взяты в [127], а спектры поглощения измерены в настоящей работе; красные точки – результаты данной работы для образцов ИФМ РАН, пурпурные - результаты из работы [95], зеленые – из работы [93];. Синяя сплошная кривая - аппроксимация с помощью формулы (1.3.1), две пунктирные кривые границы доверительного интервала σ(n) с уровнем достоверности 0.68.

Данная уточненная (по сравнению с приведенной на рис. 1.3.1) калибровочная зависимость  $E_{abs}(n)$  позволяет определять концентрацию носителей  $n_{opt}$  в эпитаксиальных структурах с нитридом индия (см. таблицу 2.1.2 и рис. 2.1.2). Для этого нужно измерить спектр поглощения исследуемого образца нитрида индия и описать его формулой (2.1.4), чтобы найти величину  $E_{abs}$ . После чего, используя выражение (2.1.6), вычислить концентрацию свободных носителей  $n_{opt}$ .

Как видно из таблицы 2.1.2 для чистых образцов с n<10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> не удается определить нижнюю границу nopt. Также полученная из описания (2.1.5) величина E<sub>G</sub> (n=0, T=300K)=0.662 эВ на 52 мэВ больше результата описания спектра поглощения образца Gs1804-2 (см. табл. 2.1.2). Одна из причин этого является, по-видимому, недостаточная точность определения холловских данных, о чем упоминалось в работе [128]. Это вызвано неоднородностью исследуемых эпитаксиальных слоев InN, обсуждаемой в пункте 2.4. Вторая причина - это влияние интерференции в слое InN на спектр поглощения и на определение величины Eabs. На рис.2.1.1а интерференция проявляется в виде немонотонных участков вблизи края спектра поглощения образцов InN35, InN55 и InN61. С ростом толщины слоя (см. спектр и данные для Gs1804-2 в табл. 2.1.1) интерференционные искажения края поглощения уменьшаются. Для минимизации погрешностей, связанных с интерференционными искажениями необходимо проводить измерения пропускания для образцов с толщиной ~2 мкм и больше. Как видно из, данных, приведенных на рис.2.1.2 и в табл. 2.1.2, результаты определения концентрации свободных электронов по спектрам поглощения имеют невысокую точность, но позволяют быстро оценить ne слоя без сложной процедуры приготовления контактов, сопровождающей холловские измерения.

## 2.2 Спектры фотолюминесценции нитрида индия, выращенного методом молекулярнопучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Акцепторные состояния в спектрах фотолюминесценции n-InN

Люминесцентные свойства эпитаксиальных слоев нитрида индия интенсивно исследуются с целью реализации эффективных излучающих устройств на межзонных переходах в диапазоне длин 2-1.5 мкм, оптимальном для телекоммуникаций, а также для диагностики формируемых структур. Для спектров фотолюминесценции многих слоев InN характерно наличие нескольких полос люминесценции, связанных как с фононными репликами межзонных переходов, так и с переходами в локализованные состояния акцепторов [127]. В литературе наиболее часто сообщается о наблюдении в спектрах ФЛ полосы переходов в акцепторные состояния с энергиями около 5 и 50 мэВ относительно потолка валентной зоны.

В данной работе спектры стационарной фотолюминесценции (ФЛ) исследовались при температурах 77 К и 300 К. Для возбуждения ФЛ использовалось непрерывное лазерное излучение с длиной волны 440 нм, 532 нм или 800 нм. Мощность возбуждения не превышала 500 мВт. Регистрация спектров фотолюминесценции в диапазоне 0.8÷2.2 мкм осуществлялась с помощью решеточного монохроматора Acton 2300i и многоканального фотоприемника OMA-V:1024-2.2 (Princeton Instruments) на основе линейки фотодиодов InGaAs.

На рисунке 2.2.1 показаны спектры фотолюминесценции InN (образцы GS1804-2, InN35, InN55 и InN61) при комнатной температуре и температуре жидкого азота и результаты их описания в рамках двухзонной модели без учета непараболичности [96] (см. формулу (1.3.5)). Форма спектра спонтанной ФЛ (ширина, положение максимума и форма крыљьев полосы ФЛ) в этой модели зависит от концентрации свободных носителей, их эффективных масс, температуры и эффективной ширины запрещенной зоны. Влияние легирующих примесей и дефектов на рассеяние носителей, учитывалось также с помощью параметра  $\gamma$ , отражающего вклад невертикальных межзонных переходов. Спектры, приведенные на рис.2.2.1. демонстрируют уширение и синий сдвиг максимума полосы ФЛ при комнатной и азотной температурах с увеличением концентрации свободных носителей (см. таблицу 2.1.1), что позволяет проводить быстрое качественное сравнение образцов. Искомые параметры  $E_g^*$ ,  $E_F$ ,  $\gamma/2$  в (1.3.5), полученные при описании спектров ФЛ, приведены в таблице 2.2.1. Погрешность определения энергетических параметров ( $E_g^*$  и  $E_F$ ) не превышала 5 мэВ.

Видно, что величина эффективной ширины запрещенной зоны  $E_g^*$  (n)=0.58 эВ для образца Gs1804-2 с низкой концентрацией равновесных носителей при комнатной температуре согласуется с результатом, полученным из спектра пропускания ( $E_g^*$  (n)=0.59 эВ). При температуре T=78K ширина запрещенной зоны  $E_g^*$  (n<sub>Hall</sub>=7.3×10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>,T=78K) равна 0.62 эВ (см. таблицу 2.2.1). С учетом зависимости  $E_g^*$  от концентрации электронов (1.3.3) ширина запрещенной зоны при температуре жидкого азота равна в предельном случае невырожденного InN  $E_g(0,T=78K)=0.64$  эВ.



Рис. 2.2.1. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов InN GS1804-2 (а), InN35 (б), InN55 (в) и InN61 (г) при T=294K и T=78K. Сплошные кривые – результат описания соотношением (1.3.5). Черной стрелочкой указан пик ФЛ<sub>A</sub>, соответствующий переходу из зоны проводимости в локализованное состояние акцептора. Цветная стрелочка отмечает положение хвоста Урбаха.

| Образцы  | $n_{\rm Hall}, 10^{18} \ {\rm cm}^{-3}$ | Т, К | $E_{g(n),}^{*}$<br>$_{3\mathrm{B}}$ | <i>Е<sub><i>F</i></sub>, эВ</i> | γ/2          | E <sub>abs</sub> ,<br>эВ | $n_{opt}\pm\sigma(n),$<br>10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> | $E^*_{abs}{}^a,$<br>$\Im \mathbf{B}$ |
|----------|---|------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------|--------------------------|---|--------------------------------------|
| Gs1804-2 | 0.73                                    | 294  | 0.58                                | 0.020                           | $2\pm0.3$    | 0.6                      | <0.3  | 0.63                                 |
|          |   | 78   | 0.62                                | 0.045                           | $2 \pm 0.14$ | 0.67                     | <1.2  | -                                    |
| InN35    | 4.9                                     | 294  | 0.55                                | 0.125                           | 2±0.09       | 0.68                     | 2.4±2.1   | 0.78                                 |
|          |   | 78   | 0.62                                | 0.105                           | 1.3±0.05     | 0.73                     | 2.6±2.3   | -                                    |
| InN55    | 13                                      | 294  | 0.56                                | 0.145                           | 2±0.10       | 0.71                     | 3.7±3.4   | 0.83                                 |
|          |   | 78   | 0.64                                | 0.122                           | 1.0±0.02     | 0.77                     | 4.2±4   | -                                    |
| InN61    | 17                                      | 294  | 0.61                                | 0.181                           | 0.5±0.01     | 0.8                      | 10.8±6.7  | 0.9                                  |
|          |   | 78   | 0.55                                | 0.244                           | 2±0.03       | 0.81                     | 6.4±6.4   | -                                    |

Таблица 2.2.1. Результаты описания спектров фотолюминесценции образцов InN.

<sup>а</sup> результаты описания спектров поглощения из таблицы 2.1.2, приведенные для сравнения.

40

Отметим наиболее существенные особенности результатов описания спектров люминесценции, приведенных в таблице 2.2.1 и затрудняющих количественные определения концентрации свободных носителей по спектрам ФЛ.

1) Наблюдается существенное увеличение коэффициента  $\gamma/2$  до величины  $\gamma/2 \sim 2$  по сравнению со спектрами поглощения. Этот факт свидетельствует об увеличении вклада в эмиссию непрямых переходов и связывается с переходами «свободное состояние - связанное состояние». Предполагается, что роль этого связанного состояния в наших наблюдениях играют неравновесные дырки, локализованные в хвостах Урбаха валентной зоны и на акцепторах вблизи края зоны [127]. Переход из зоны проводимости в Урбаховский хвост валентной зоны наблюдается как экспоненциальный спад низкоэнергетической части в низкотемпературном спектре ФЛ (рис. 2.2.1в, г). Как уже говорилось в пункте 1.3, причиной возникновения хвостов Урбаха является флуктуация зонного потенциала. Это же явление является причиной наблюдаемых в люминесцентых спектрах InN эффектов локализации носителей ФЛ (см. Приложение А), немонотонной температурной зависимости положения и ширины пика (см. Приложение Б). Переходы в локализованные состояния акцепторов наблюдаются в виде низкоэнергетического пика в спектре ФЛ на рисунке 2.2.1а. Данное акцепторное состояние было описано в работе [127].

2) Полученные значения  $E_g^*(\mathbf{n})$  не показывают заметного уменьшения ширины запрещенной зоны с ростом концентрации равновесных носителей вследствие хартрифоковского обменного взаимодействия. Для образца InN61 сужение запрещенной зоны по оценке [127] должно составлять  $\Delta E_{BGN} \sim 52$  мэВ.

3) На основе определенных значений эффективной ширины запрещенной зоны  $E_g^*$  (n) и энергии Ферми  $E_F$  была найдена величина красной границы  $E_{abs}$  по формуле (2.1.2) и, используя уточненную зависимость (2.1.6), оценена концентрация свободных носителей  $n_{opt}$  (см. таблицу 2.2.1). Результаты измерений при температуре жидкого азота были экстраполированы к температуре 300К с использованием уравнения Варшни [129]:

$$E_{g}^{*}(T) = E_{g}^{*}(0) - \frac{\alpha T^{2}}{\beta + T},$$
(2.2.1)

где параметры  $\alpha$  и  $\beta$ , измеренные в работе [130], равны 0.414 мэВ/К и 454 К, соответственно. Полученные из спектров ФЛ значения красной границы  $E_{abs}$  и концентрации свободных носителей  $n_{opt}$  значимо меньше полученных в холловских измерениях и при описании спектров поглощения (см. таблицу 2.2.1). Можно предположить, что наблюдаемые отличия связаны с неоднородностью образцов, влияние которой будет рассмотрено в разделе 2.4. В приведенных выше спектрах люминесценции, кроме ФЛ образца GS1804 (см. рис.2.2.1а), наблюдается одна доминирующая полоса эмиссии, которая хорошо описывается переходами «зона-зона», включая излучательную рекомбинацию свободных электронов и генерируемых дырок, локализованных в минимумах потенциала валентной зоны. В общем случае форма спектров спонтанной ФЛ *n*-InN определяется вкладами конкурирующих процессов: переходов «зона-зона», «зона проводимости – урбаховский хвост валентной зоны» и «зона проводимости - локализованное акцепторное состояние» [131]. Два первых типа переходов, близких по энергии, сливаются в общую полосу ФЛ и наблюдаются во всех спектрах образцов InN, выращенных при разных температурах и соотношениях потоков III/V (индия и азота). Отметим также низкоэнергетическую полосу в спектре спонтанной ФЛ на рис.2.2.1.а, сдвинутую на ~50 мэВ относительно переходов «зона-зона». Эта полоса, согласно [127], связана с переходами «зона-акцептор» и наблюдались во многих работах в спектрах ФЛ эпитаксиальных слоев InN с относительно низкой концентрацией свободных электронов.

Значительные изменения в спектрах ФЛ возникают при увеличении соотношения потоков Ш/V в ростовом процессе для образцов с высокой концентрацией свободных носителей. С увеличением соотношения потоков Ш/V и переходом к металлобогащённым условиям при росте InN наблюдаются значительные изменения его структурного качества и электрофизических параметров. Увеличение соотношения потоков Ш/V приводило к значительному снижению шероховатости поверхности, важному для получения качественных волноведущих слоёв. Среднеквадратичная шероховатость слоя InN, выращенного при 470°С и соотношении Ш/V ~ 1.1, составила ~ 3 нм, в то время как при росте в азотобогащённых условиях Ш/V < 1 шероховатость > 10 нм. Подвижность электронов при увеличении соотношения потоков Ш/V с 0.8 до 1.1 в образцах, выращенных при 470°С, выросла с 1750 до 1820 см<sup>2</sup>/В·с. Этот рост наблюдался несмотря на то, что по данным рентгеноструктурного анализа плотность прорастающих дислокаций выросла с  $2.4 \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup> для образца с Ш/V ~ 0.8 до  $5.7 \times 10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Интенсивность спонтанной ФЛ снижалась с увеличением соотношения Ш/V.

Как видно на рис.2.2.2 в спектрах образцов InN81, InN142, InN141, выращенных в металлобогащённых условиях, появляется низкоэнергетическая полосы ФЛ, сдвинутая относительно переходов «зона-зона» на ~100 мэВ, что не совпадает с обнаруженными ранее [127] переходами в локализованное акцепторное состояние с энергией ~50 мэВ относительно потолка валентной зоны. С ростом температуры обе полосы в спектре ФЛ демонстрируют красный сдвиг, соответствующий температурному сужению запрещенной зоны InN, с сохранением энергетического интервала в ~100 мэВ. При перемещении пятна возбуждения по поверхности образца относительные интенсивности высоко- и низкоэнергетической полос в

42

спектрах ФЛ изменяются при стабильном положении максимумов. Положение и форма высокоэнергетической полосы (~ 0.8 эВ) на рис. 2.2.2 при описании в рамках модели излучательной рекомбинации для переходов «зона-зона» из работы [127] соответствуют InN с концентрацией электронов  $n\sim10^{19}$  см<sup>-3</sup>, что согласуется с результатом измерений эффекта Холла, спектров поглощения и отражения. Если, следуя данным работы [132] о влиянии на форму спектра ФЛ поверхностного аккумуляционного слоя с высокой концентрацией электронов или неоднородности образцов [133], предположить, что низкоэнергетическая полоса в этом спектре соответствует переходам «зона-зона» в областях неоднородного слоя с низкой концентрацией электронов, то её величина должна быть  $n\sim10^{18}$  см<sup>-3</sup>.



Рис. 2.2.2. (а) Спектры спонтанной ФЛ с низкоэнергетической (1) и высокоэнергетической (2) полосами эмиссии для образца InN81. (б) Нормированные спектры спонтанной ФЛ образцов InN81 (1), InN142 (2) и InN141 (3), выращенных при T=470°C и соотношении потоков III/V: 0.9 (1), 1 (2) и 1.1 (3). Спектры измерялись при T=78K.

Для исследования возможной неоднородности слоя InN по толщине были проведены описанные ниже эксперименты. На рис. 2.2.3а приведены результаты измерения спектров ФЛ при возбуждении одной и той же области слоя InN, выращенного при 470°С и соотношении III/V ~ 1.1, на длинах волн 800 и 440 нм, на которых, по данным [95], длина пути поглощения возбуждающего излучения уменьшается от 200 до 80 нм, соответственно, при толщине слоя InN 700 нм. Уменьшение вклада поверхностного слоя за счёт увеличения толщины области возбуждения не приводит к каким-либо изменениям формы спектра (рис. 2.2.3а). На рисунке 2.2.46 сопоставлены спектры исходного слоя InN толщиной 700 нм и уменьшенного до 300 нм ионным травлением. Устранение поверхностного слоя и приближение возбуждаемой и излучающей областей к границе с буферным слоем не смещает положения максимумов двух полос  $\Phi$ Л, но отношение интенсивностей изменяется при перемещении пятна накачки по поверхности. Наличие двух полос эмиссии с близкими интенсивностями и шириной, а также стабильность их положения указывают на отсутствие связи наблюдаемых спектров  $\Phi$ Л с

аккумуляционным поверхностным слоем, вклад которого в высокоэнергетическую часть спектра на порядки меньше [132]. Также наблюдаемые полосы ФЛ не связаны с известным неоднородном распределением, относящимся к дислокациям донорных центров, плотность которых растет при увеличение плотности дислокаций у границы с буферным слоем [134].



Рис. 2.2.3. Спектры спонтанной ФЛ при T=78K структуры InN142 с концентрацией свободных носителей  $n=10^{19}$  см<sup>-3</sup>, нормированные на максимальные значения. (а) Спектры, измеренные при возбуждении на длинах волн 800 нм (спектр 1) и 440 нм (спектр 2). (б) Спектры, измеренные в различных участках образца (1 - ближе к краю образца, 2- между центром и краем, 3 – в центре) до (пунктирные линии) и после травления (сплошные линии) при толщине слоя InN 700 и 300 нм, соответственно.

Полученные экспериментальные данные и примененные ростовые условия позволяют высказать предположения природе излучательных переходов. 0 связанных с низкоэнергетической полосой ФЛ, возникающей в слоях InN с высокой концентрацией фоновых доноров. В работе [135] в сильно легированных слоях n-InN наблюдался рост концентрации акцепторов, который интерпретируется авторами как самокомпенсация с участием акцепторов, относящихся к вакансиям азота и многозарядным комплексам вакансий азота. Результаты этого исследования, по мнению его авторов, резко отличаются от теоретических расчетов энергии формирования примесно-дефектных центров в InN, выполненных в [136] методом функционала плотности. Можно предположить, что низкоэнергетические полосы, наблюдаемые нами в спектрах ФЛ ряда сильно легированных слоев InN, относятся к переходам в акцепторные состояния с энергией связи ~100 мэВ. Это предположение поддерживается ростовыми условиями: вклад этой полосы растет для образцов InN141 и InN142, выращенных в металлообогащенных (III/V>1) условиях, способствующих образованию вакансий азота.

#### 2.3. Межзонная фотопроводимость в эпитаксиальных слоях n-InN

В литературе содержится очень мало данных о фотопроводимости нитрида индия. Это связанно с сильной вырожденностью данного материала. Как отмечено в обзоре спектры межзонной фотопроводимости InN были зарегистрированы в двух работах [111,112] и интерпретация экспериментальных данных вызывает сомнение. В данной работе спектры межзонной ФП InN были зарегистрированы при комнатной и гелиевой температурах и сопоставлены со спектрами поглощения и фотолюминесценции.

Спектры стационарной ФП регистрировались на спектрометрах Bruker Vertex80v и IFS 125HR с вольфрамовой лампой накаливания в качестве источника излучения в диапазоне 0.4-1.9 эВ. Стандартная схема измерения для стационарной фотопроводимости и с временным разрешением, состоявшая из батареи (V<sub>B</sub>), исследуемого фоторезистора InN и нагрузочного сопротивления (R<sub>L</sub>), показана на рисунке 2.3.1а. Контакты со слоем InN были сделаны из индиевого припоя. Сопротивление образцов InN не превышало 200 Ом и существенно не изменялось при понижении температуры от 300 до 4.2 К. Низкотемпературные измерения ФП проводились с образцами, помещенными в гелиевый сосуд Дьюара. Возбуждающие излучение передавалось от источника Фурье-спектрометра к образцу через металлическую трубку диаметром 10 мм. Соотношение «сигнал/шум» для фотоотклика при использовании широкополосного теплового источника возбуждения было очень низким для вырожденных образцов с высокой темновой концентрацией свободных электронов. Для получения спектров ФП применялось длительное накопление интерферограмм.

Спектры фотопроводимости InN при комнатной температуре и температуре жидкого гелия для образца Gs1804-2 представлены на рисунке 2.3.16. Спектральная зависимость сигнала фотопроводимости ФП(E) определяется, в основном, спектром поглощения  $\alpha(E)$  и вблизи края межзонных переходов ( $\alpha(E) \times l < 1$ ) может быть описана соотношением  $\Phi\Pi(E) \approx A \cdot \alpha(E)$ , где *A*-константа,  $\alpha(E)$  задается формулой (1.3.2). Результаты описания спектров ФП приведены на рис. 2.3.1 и в табл. 2.3.1. Погрешность определения эффективной ширины запрещенной зоны  $E_g^*$  не превышала 5 мэВ. В расчетах использовались фиксированные значения энергии Ферми, полученные при описании спектров ФЛ (см. таблицу 2.2.1). Значение ширины запрещенной зоны  $E_g=0.59$  эВ при  $\gamma=1$ , полученное при описании спектра ФП, зарегистрированного при комнатной температуре, и положение уровня Ферми ( $E_F=0.02$  эВ) определяют красную границу поглощения  $E_{abs}=0.61$  зВ. Принимая во внимание концентрационное сужение запрещенной зоны (1.3.3) можно получить значение ширины запрещенной зоны  $E_g^*(n=0,T=294K)$  невырожденного нитрида индия равное 0.61 эВ. Описание спектров ФП при температуре

жидкого гелия с помощью выражений (1.3.2), (2.1.2) и (1.3.3) дает величину запрещенной зоны  $E_g^*$  (n=0, T=4.2K)=0.67 эВ. Полученные из спектров ФП величины хорошо согласуются со значениями ширины запрещенной зоны, определенными ранее в ряде работ, которые использовали измерения спектров люминесценции [93,127], а также с теоретическими результатами, предсказанными в работе [88].



Рис. 2.3.1. *а* – схема измерений фотопроводимости (V<sub>B</sub> =  $0.1\div1$  B, R<sub>L</sub>  $\approx$  R<sub>InN</sub>);  $\delta$  – спектр фотопроводимости для образца GS1804-2 при температурах 294 K и 4.2K (красная линия аппроксимация экспериментальных данных выражением (1.3.2)), *в* – нормированные спектр (ФП) образца InN35 (красная кривая аппроксимация экспериментальных данных выражением (2.1.4)).

Значения коэффициента  $\gamma/2$ , полученные при описании спектров ФП на рисунке 2.3.16 при комнатной и гелиевой температурах, равны 0.5 и 0.8, соответственно, что свидетельствует о доминировании в процессах возбуждения фотоносителей разрешенных прямых оптических переходов. Этот вывод согласуется с результатами работы [128], где было показано, что наблюдаемый низкотемпературный фотоотклик не соответствует прыжковой проводимости, что исключает участие в процессе фотовозбуждения переходы типа «примесь-примесь» и «валентная зона-примесь».

| Образцы  | $n_{\rm Hall}, 10^{18} {\rm ~cm}^{-3}$ | Т, К | $E_{abs}(\mathbf{n}),$<br>$\Im \mathbf{B}$ | <i>Е<sub><i>F</i></sub>, эВ</i> | <i>E<sub>G</sub></i> (n=0),<br>эВ | $n_{opt} \pm \sigma(n),$<br>10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> | <i>E<sub>abs</sub></i> из α. <sup>6</sup> ,<br>эВ |
|----------|--|------|--|---------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| Gs1804-2 | 0.73                                   | 294  | 0.61                                       | 0.020 <sup>a</sup>              | 0.61                              | <0.6  | 0.63  |
|          |  | 4.2  | 0.68                                       | 0.033 <sup>a</sup>              | 0.67                              | <1.5  | -   |
| InN35    | 4.9                                    | 294  | 0.75                                       | 0.125 <sup>a</sup>              | 0.62                              | 5.4±5.3   | 0.78  |

Таблица 2.3.1. Результаты описания спектров фотопроводимости InN.

<sup>а</sup> Использовалось Е<sub>F</sub> из описания спектров ФЛ для анализа спектров ФП.

<sup>6</sup> результаты описания спектров поглощения из таблицы 2.1.2, приведенные для сравнения.

Для образцов с равновесной (темновой) концентрацией свободных носителей  $n_0 \ge 10^{18}$ см<sup>-3</sup> спектр стационарной ФП при использовании маломощного теплового источника фурье-спектрометра наблюдать не удалось. Одной из основных причин слабых сигналов стационарной ФП, пропорциональных  $\delta n/n_0$  (где  $\delta n$  - концентрация сгенерированных носителей), является высокая «темновая» концентрация носителей  $n_0$ . Фотоотклик в этом случае удается регистрировать только при импульсном лазерном возбуждении.

Для получения спектров ФП образцов InN с концентрацией свободных носителей свободных носителей  $n_0 \ge 10^{18}$  см<sup>-3</sup> регистрировался фотоотклик, используя более мощное импульсное возбуждение с помощью оптического параметрического генератора OPO («Solar LS»), перестраиваемого в диапазоне длин волн 0.44 ÷ 18 мкм, с длительностью импульсов 7 нс. Для регистрации сигнала фотоотклика применялась схема измерения, приведенная на рис. 2.3.1а, подключенная к цифровому осциллографу LeCroy WP7100A с полосой пропускания до 1000 МГц. Измерительная схема обеспечивала временное разрешение лучше, чем 1 нс, но была ограниченна параметрами лазерного импульса, т.е. не могла дать время спада кинетики меньше 7 нс. Сигнал фотоотклика образца InN35 (рис. 2.3.1в) при комнатной температуре был отрицательным во всем диапазоне энергии возбуждающего кванта. Особенности кинетики ФП в нитриде индия будут рассмотрены в главе 3. Для построения спектральной зависимости сигнала ФП для образца InN35 (рис. 2.3.1в) использовались интегральные значения фотоотклика, нормированные на максимальное значение. Значения концентрации свободных носителей  $n_{opt}$  (см. таблицу 2.3.1), оцененные по величине красной границы ФП  $E_{abs}$ (п) (см. выражения (2.1.4) и (2.1.6), рис. 2.1.2), близко к результату холловских измерений.

Спектры фотопроводимости регистрировались на фурье-спектрометре с быстрым сканированием, что возможно для фотоприемника со временем отклика менее 1 миллисекунды, или при наносекундном импульсном возбуждении. Можно утверждать, что InN, как и для

других прямозонных полупроводников, характерна быстрая релаксация фотопроводимости, не связанная с эффектом лазерного нагрева образца [115] или с медленным захватом генерируемых дырок на центры рекомбинации [113], т.е. с механизмами формирования фотоотклика InN, которые предлагались ранее для интерпретации медленного отрицательного фотоотклика InN. Результаты исследования кинетики фотопроводимости, подтверждающие этот вывод, будут изложены в главе 3.

Отметим также, что полученные спектры стационарной ФП n-InN и результаты их описания, в отличие от некоторых предшествующих работ [112], полностью соответствуют межзонным переходам в однородном полупроводнике и согласуются со спектрами поглощения и фотолюминесценции на рисунке 2.3.1 в.

Необходимо отметить, что структуры GS, выращенные в Корнельском университете исследуются в различных лабораториях и в ИФМ РАН с 2004 года и показывают стабильные электрофизические параметры и оптические свойства. Это обстоятельство характеризует эпитаксиальные слои InN как стабильный полупроводниковый материал.

#### 2.4. Связь оптических и электрофизических характеристик с ростовыми условиями

Одной из основных проблем на пути приборных применений нитрида индия является разработка методик роста высококачественных монокристаллических слоёв данного материала. Для этого требуется изучить связь между условиями роста этого полупроводника и его оптическими и электрофизическими свойствами.

В данной работе рост образцов из ИФМ РАН проводился методом молекулярнопучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) на установке STE 3N3 (ЗАО HTO) и на подложках *c*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Слой InN осаждался на буферный слой, состоящий из слоя AlN толщиной ~ 0.3 мкм и слоя GaN толщиной ~ 0.9 мкм. Среднеквадратичная шероховатость поверхности полученных GaN/AlN-буферов была меньше 1 нм, а суммарная плотность дислокаций в них, по данным рентгеноструктурного анализа, составляла (2–3)×10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup>. Слои InN, выращенные на таких буферных слоях, имели толщину ~ 1 мкм.

Для проведения исследований были отобраны структуры со слоями InN, выращенными методом МПЭ ПА тремя различными широко используемыми способами. Образец InN35 выращен "традиционным" методом: первые ~ 25 нм слоя InN осаждались при пониженной температуре ~ 430°C, а затем температура роста поднималась до ~ 480°C. Из литературы хорошо известно, что осаждение на начальных этапах зародышевого слоя при низкой температуре способствует улучшению кристаллического качества пленки InN [137,138]. Рост пленки InN проходил в азотобогащенных условиях при соотношении потоков элементов III и V групп ~ 0.8,

48

при этом поток индия на подложку составлял ~ 0.4 мкм/ч. В образцах InN55 и InN61 для роста пленок InN применялся метод эпитаксии с модуляцией потока металла (metal-modulated epitaxy, ММЕ), суть которого состоит в попеременном росте [95,139]. Сначала слой нитрида индия раститься на подложке под сильным потоком In, в результате чего возникают металлобогащенные условия роста, способствующие поверхностной диффузии адатомов. Затем поверхность роста выдерживается в потоке азота, что приводит к формированию слоя InN из излишков атомов In, накопившихся во время первой части периода осаждения. Далее этот процесс многократно повторяется. В образцах InN55 и InN61 цикл составлял 30 с, из которых 15 с проходил рост в металлобогащенных условиях, а 15 с поверхность роста выдерживалась в потоке азота. Во время фазы роста в металлобогащенных условиях на поверхности скапливалось 1.5-2 монослоя (МС) металлического In. Согласно теории [140], при росте нитридов в металлобогащенных условиях поверхность роста смачивается 2МС металла, а остальной излишек металла собирается в капли. Ограничение в накоплении 1.5-2 монослоя In во время фазы роста в металлобогащенных условиях необходимо для подавления образования капель металлического индия на поверхности и, таким образом, проблем с формированием кластеров металлического In внутри слоя InN [65,141]. Средняя скорость роста слоев InN в структурах InN55 и InN61 составляла ~ 0.25 мкм/ч. Отличие образцов состояло в том, что в образце InN61 осаждение InN начиналось при низкой температуре (как в образце 35). Первые 5 мин (~ 20 нм по толщине) рост InN в образце InN61 проходил при температуре ~ 430°C, а затем температура увеличивалась до ~ 450°С. Слой InN в образце InN55 полностью выращен при фиксированной температуре ~ 450°С.

Были сопоставлены наблюдаемые особенности в спектрах фотовозбуждения InN, различия положение красной границы  $E_{abs}$  в спектрах поглощения, фотолюминесценции и фотопроводимости с ростовыми параметрами и возникающими особенностями структур. Результаты, представленные на рисунке 2.4.1а и в таблицах 2.1.2, 2.2.1, показывают увеличение концентрации свободных носителей и соответствующий сдвиг уровня Ферми при переходе к эпитаксии InN методом MME в образцах InN55 и InN61.

Результаты рентгенодифракционных измерений полуширины отражений в направлении (0004) и (10–12) для исследованных образцов оказались близки: ~0.25°(образцы InN35 и InN61) и ~0.22°(образцы 55) для отражения (0004) и ~0.5° (образцы InN35 и InN61) и ~0.48°(образец InN55) для отражения (10–12), при значительных отличиях в структуре слоев InN, обнаруженных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Из данных по полуширинам кривых качания рассчитывались значения плотности винтовых и краевых прорастающих дислокаций по модели из работы [142]. Плотность винтовых дислокаций составила ~1.8×10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup> (образцы InN35 и InN61) и ~ 1.4×10<sup>9</sup> см<sup>-2</sup> (образец InN55), плотность

краевых дислокаций составила ~3.4×10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup> (образцы InN35 и InN61) и ~3.2×10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup> (образец InN55). По-видимому, увеличение концентрации электронов определяется особенностями образования в процессе MEE электрически активных примесно-дефектных центров, не связанных с дислокациями.



Рис. 2.4.1. *а*- Нормированные спектры  $\Phi \Pi$  - *1*,  $\Phi \Pi$  - *2* и  $\alpha$  -*3* образца InN35,  $\alpha$ - *4* образца InN55 и  $\alpha$  -5 образца InN61 при комнатной температуре. Сплошные линии на спектрах ( $\Phi \Pi$ ) и  $\alpha$  – результаты аппроксимации выражением (2.1.5), на спектре  $\Phi \Pi$  - аппроксимация выражением (1.3.5). Красными точками указаны положения красных границ  $E_{abs}$  на соответствующих кривых (см. формулу (2.1.2) и таблицы 2.1.2, 2.2.1 и 2.3.1). *б*- Изображение эпитаксиального слоя InN35, полученные методом СЭМ.

Рост величины  $E_{abs}$  при определении ее в ряду спектров фотолюминесценции (спектр 1) фотопроводимости (спектр 2) и поглощения (спектр 3) (см. рисунок 2.4.1а) можно объяснить неоднородностью слоев InN, содержащих области с различной концентрацией дефектов. Спектр люминесценции выделяет вклад наиболее «чистых» участков излучающего слоя, поскольку безызлучательная релаксация, зависящая от концентрации центров рекомбинации, уменьшает долю сигнала фотолюминесценции от менее совершенных участков слоя InN. Сигнал фотопроводимости определяется отношением числа генерируемых носителей к числу равновесных и пропорционален подвижности носителей заряда. Оба фактора увеличивают вклад более качественных, "чистых" областей в фотоотклик. Одностадийный процесс поглощения фотонов уравнивает вклады различных областей, поэтому измерения спектров поглощения дают максимальные значения энергии Ферми, Eabs и концентрации свободных носителей соответственно. Косвенным подтверждением изложенного предположения о влиянии неоднородности слоёв является изображение, полученное методом СЭМ. В образце InN35, выращенном "традиционным" методом, при соотношении потоков III/V ~ 0.8 значительную часть InN составляет неоднородный нанопористый слой, постепенно превращающийся в сплошной (см. рисунок 2.4.16). Возможными причинами такой структуры

слоя InN могут быть как постоянные азотобогащенные условия, так и достаточно высокие температуры роста (~480°С), способствующие трехмерному росту пленки. Неоднородность исследованных слоев не может быть отнесена к образованию областей гексагональной и кубической фаз InN, как это сделано в [143], где наблюдались изменения красной границы в спектрах поглощения, подобные наблюдаемым в спектре образца InN55 (кривая 4 на рисунке 2.4.16), поскольку рентгеноструктурные данные свидетельствуют о наличии только гексагональной фазы InN в исследованных слоях.

#### 2.5. Выводы

Получена калибровочная зависимость, позволяющая определить концентрацию равновесных электронов п≥10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> из спектральной зависимости коэффициента поглощения. Методика используется в данной работе для бесконтактного определения концентрации свободных электронов наряду с холловскими измерениями.

Спектры фотолюминесценции качественно характеризуют содержание свободных носителей, демонстрируя синий сдвиг и уширение полосы межзонной ФЛ с ростом концентрации равновесных электронов. Для структур с высокой концентрацией электронов (~ $10^{19}$  см<sup>-3</sup>) при росте InN в условиях обогащения металлом характерно появление низкоэнергетической полосы оптических переходов в спектрах спонтанной ФЛ, которая может быть отнесена к рекомбинационным переходам в локализованное состояние акцептора с энергией ~100 мэВ относительно дна валентной зоны.

Полученные спектры  $\Phi\Pi$  определяются прямыми межзонными переходами в вырожденном полупроводнике с шириной запрещенной зоны (n =  $7.3 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>), равной 0.67 и 0.61 эВ при T=4.2К и комнатной температуре соответственно. Эти значения хорошо согласуются с данными спектров поглощения, фотолюминесценции и с результатами предыдущих исследований. Наблюдение спектров фотопроводимости свидетельствует о доминировании быстрых процессов релаксации, в отличие от результатов предшествующих работ, и ставят задачу детального исследования кинетики  $\Phi\Pi$ .

### Глава 3. Положительная и отрицательная фотопроводимость нитрида индия

В обзоре литературы (глава 1) было отмечено, что фотоэлектрические свойства нитрида индия мало изучены, что связано с высокой концентрацией равновесных носителей. Результаты исследования кинетики фотопроводимости единичны и противоречивы. В работах [113,114,116] сообщалось о наблюдении положительных и отрицательных сигналов фотопроводимости в InN. Характерные времена спада этих сигналов были порядка минуты. Позднее в работе [115] было показано, что на результаты предшествующих наблюдений отрицательной ФП влияет эффект разогрева образцов излучением лазера. Временное разрешение измерительных систем в работах [113-116] составляло не менее секунды. Медленные времена релаксации межзонной фотопроводимости не характерны для прямозонных полупроводников. В главе 2 было отмечены признаки быстрых процессов релаксации в спектрах фотопроводимости. В связи с этим представляет интерес изучения кинетики ФП. В данном разделе будут приведены результаты экспериментального исследования кинетики фотопроводимости эпитаксиальных слоев InN с временным разрешением от единиц наносекунд до сотен секунд. Результаты приведены в работе [C3] и материалах конференции [T10,T11,T13].

#### 3.1. Кинетика фотопроводимости в широком временном интервале

Измерения ФП с временным решением для образцов n-InN проводилось в данной работе при различных температурах с использованием перестраиваемого импульсного оптического параметрического генератора (optical parametrical oscillator - OPO) с длительностью импульса 7 наносекунд. Длина волны излучения накачки выбиралась в зависимости от величины равновесной концентрации носителей в слое InN и обеспечивала одноступенчатую генерацию электронов выше уровня Ферми в зоне проводимости, энергия E фотона возбуждения превышала  $E_{abs}$ , определенную с помощью (2.16) (см. таблицу 3.1.1). Плотность мощности возбуждающего излучения варьировалась в интервале 30-250 Вт/см<sup>2</sup>. Для регистрации сигнала фотоотклика применялась схема измерения, приведенная на рис. 2.3.1а, и описанная в пункте 2.3.

Измерения кинетики ФП проводились для образцов n-InN трех типов: 1) с минимальной концентрацией свободных электронов n~ $10^{17}$  см<sup>-3</sup> (GS2054 и GS1804), 2) с промежуточной концентрацией (InN35) n~ $10^{18}$  см<sup>-3</sup> и 3) с максимальной концентрацией n~ $10^{20}$  см<sup>-3</sup> (PO15). Слои InN, близкие по концентрации с 2) и 3), исследовались в предшествующих работах, что позволяет сопоставлять результаты экспериментов с литературными данными.

Кривые спада фотопроводимости для образцов с различной равновесной концентрацией свободных электронов приведены на рис. 3.1.1 и 3.1.2 и показывают в ряде случаев на наличие нескольких времён релаксации. Наблюдаемые кинетики ФП хорошо описывались одно- или двухэкспоненциальными временными зависимостями:

$$PC(t) = A_0 + \sum_{i=1}^{2} A_i \exp(-t/\tau_i)$$
(3.1.1)

Результаты описания представлены в таблице 3.1.1. Знак амплитудных коэффициентов *A<sub>i</sub>* отражает знак соответствующей компоненты на кривой спада ФП.



Рис. 3.1.1. Временные зависимости фотопроводимости образцов Gs2054-3 (а), InN35 (б) и PO15 (в) в наносекундном диапазоне при T=294K (красные кривые) и при T=78K (синие кривые), полученные при импульсном возбуждении. Для образцов PO15 (в) и InN35 (б) наблюдается отрицательная наносекундная ФП. (г) - Временная эволюция сигнала ФП при комнатной температуре в образце Gs2054-3 при различных мощностях накачки P<sub>возб</sub>= 33, 105, 178 и 238 кВт/см<sup>2</sup>. Увеличение P<sub>возб</sub> обозначается стрелкой. Зависимость интегрального сигнала ФП от мощности показана на вставке.



Рис. 3.1.2. Кинетика ФП образца Gs2054-3 при T=78K (а) и T=300K (б). Мощность оптической накачки здесь была больше, чем для аналогичных кривых на рис. 3.1.1а, что позволило наблюдать медленную составляющую фотоотклика. Временные зависимости ФП даны в логарифмическом масштабе. При T=78K ФП всегда положительна с двумя характерными экспоненциальными участками. При T=300K на начальном участке (пурпурная линия) ФП положительна. Зелёная линия соответствует модулю отрицательной фотопроводимости.

| Образец   | $n_{ m Hall}, \ 10^{17}~{ m cm}^{-3}$ | μ,<br>см²/(В × с) | <i>Е<sub>аbs</sub></i> ,<br>эВ | Т, К | Знак А1 | τ1, нс | Знак А2 | τ <sub>2</sub> ,<br>мкс |
|-----------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------|------|---------|--------|---------|-------------------------|
| GS1804    | 7.3                                   | 1300              | 0.66                           | 294  | +       | 8      | 0*      |                         |
| CS2054    | 2                                     | 2100              | 0.64                           | 78   | +       | 8      | +       | 0.34                    |
| G52034    | GS2054 3                              | 2100              |                                | 294  | +       | 10     | _       | 0.56                    |
| L N/25 40 | 000                                   | 0.74              | 78                             | +    | 7       | _      | >0.3    |                         |
| 1111135   | 49                                    | 800               |                                | 294  | _       | 9      | 0*      |                         |
| D015      | 470                                   | 452               | 1.07                           | 78   | _       | 10     | 0*      |                         |
| P015      | 470                                   | 470 453           |                                | 294  | _       | 21     | 0*      |                         |

Таблица 3.1.1. Результаты описания кинетики фотопроводимости InN.

\*сигнал не наблюдался

Для всех исследованных образцов n-InN в кинетике ФП доминировала быстрая наносекундная составляющая со временем затухания, близким к длительности импульса возбуждения (~ 7 нс) (см. рисунки 3.1.1 и 3.1.2.). Для образцов с наименьшей концентрацией свободных носителей заряда (образцы Gs2054-3 и GS1804) эта быстрая компонента была положительной как при T=300K, так и при T=78K (см. рисунок 3.1.1а). Для InN35 с более высокой концентрацией электронов знак быстрой компоненты ФП изменился с положительного при T=78K на отрицательный при T=300K (см. рисунок 3.1.1б). Для образца P015 с наибольшей равновесной концентрацией свободных электронов быстрая компонента ФП была

отрицательной как при комнатной, так и при низкой (78К) температуре (см. рисунок 3.1.1в). Зависимость сигнала ФП от плотности мощности накачки, изображенная на рисунке 3.1.1г, показывает, что исследование кинетики ФП проводилось в линейном режиме. Время релаксации ФП, как видно на рис. 3.1.1г, остается постоянным в рассматриваемом диапазоне изменения плотности мощности накачки. Наблюдение отрицательной фотопроводимости указывает на существование процесса, приводящего к уменьшению проводимости InN при межзонной генерации неравновесных носителей.

Наряду с наносекундной компонентой ФП для некоторых из исследуемых образцов наблюдалась вторая относительно медленная составляющая с характерным временем спада около 1 мкс (см. рисунок 3.1.2 и таблицу 3.1.1), которая может отличаться знаком, как это видно на рис. 3.1.2 для ФП при T=300K. Наблюдение двух времен спада ФП свидетельствует о существенно различающихся процессах рекомбинации возбужденных носителей, механизм которых будет обсуждаться в следующем разделе. Здесь отметим, что кинетика ФП InN с наносекундными и микросекундными временами релаксации, наблюдаемая для этого материала впервые, соответствует процессам рекомбинации в прямозонных полупроводниках и резко отличается от медленных времён нарастания и спада ФП, зарегистрированных во всех предшествующих работах [113-116].

Для сопоставления результатов данной работы с предшествующими наблюдениями медленной отрицательной и положительной фотопроводимости [113-116] проводились измерения сопротивления на постоянном токе в темновых условиях и при включении непрерывного лазера на длине волны 650 нм при комнатной температуре и в жидком азоте. Плотность мощности возбуждения была 150-500 мВт/см<sup>2</sup>. Сопротивление измерялось с помощью вольтметра В7-38. Результаты представлены на рис. 3.1.3 и в таблице 3.1.2. Условия экспериментов были близки к использованным в работах [113-116].

Для образца с низкой концентрацией  $n=3\times10^{17}$  см<sup>-3</sup> (Gs2054-3, см. рис. 3.1.3а,б) при температуре 78К наблюдается положительная ФП (сопротивление образца падало при включении и возрастало при выключении возбуждающего излучения). При комнатной фотопроводимость температуре становилась отрицательной (сопротивление образца увеличивалось при освещении и уменьшалось в темноте). В тоже время для образца с концентрацией носителей  $n=7.5\times10^{18}$  см<sup>-3</sup> (InN35) фотоотклик был отрицательным при всех измеряемых температур. Для образцов GS1804, и P015 заметных изменений сопротивления при включении межзонного света не зарегистрировано. Знаки наблюдаемых медленных фотооткликов качественно согласуются с экспериментальными результатами работ [113,114,116].



**Рис. 3.1.3.** Изменение сопротивления эпитаксиальных слоев InN под действием постоянного возбуждения лазером на длине волны 650 нм и при разных температурах. (а) и (б) - образец Gs2054-3 при температурах 78 и 294К, соответственно; (в) и (г) - образец InN35 при температурах 78 и 294К, соответственно.

|        | N,                        | ФП(нс)     | ФП(нс)     | ФП(мкс)    | ФП(мкс)  | ФП(ПТ)*    | ФП(ПТ)*  |
|--------|---------------------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|
|        | $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ | T=78K      | Т=300К     | T=78K      | Т=300К   | T=78K      | Т=300К   |
|        |                           |            |            |            |          |            |          |
| GS1804 | 73                        | $+\Phi\Pi$ | $+\Phi\Pi$ | Не набл.   | Не набл. | Не набл.   | Не набл. |
|        | 1.5                       |            |            |            |          |            |          |
| GS2054 | 3                         | $+\Phi\Pi$ | $+\Phi\Pi$ | $+\Phi\Pi$ | -ФП      | $+\Phi\Pi$ | -ФП      |
|        |                           |            |            |            |          |            |          |
| InN 36 | 74                        | $+\Phi\Pi$ | $+\Phi\Pi$ | $+\Phi\Pi$ | -ФП      | Не набл.   | -ФП      |
|        | , .                       |            |            |            |          |            |          |
| InN 35 | 74                        | $+\Phi\Pi$ | -ФП        | -ФП        | -ФП      | -ФП        | -ФП      |
|        | <i>,</i> .                |            |            |            |          |            |          |
| PO15   | 470                       | -ФП        | -ФП        | -ФП        | Не набл. | Не набл.   | Не набл. |
|        |                           |            |            |            |          |            |          |

Таблица 3.1.2. Знак сигнала фотопроводимости.

\*Измерение сопротивления на постоянном токе.

Для интерпретации изменений проводимости  $\Delta \sigma$ , возникающих в InN под действием света воспользуемся известным соотношением (1.4.1), где  $\Delta \sigma \approx e \,\mu \Delta n + e \,n \Delta \mu$  и которое показывает, что отрицательный фотоотклик может быть вызван уменьшением подвижности

электронов, т.е.  $\Delta \mu \leq 0$ . В данной работе предполагается, что наблюдаемые медленные изменения подвижности (и фотоотклика) связаны с нагревом образцов при оптическом возбуждении. Подобная интерпретация приводится в работе [115] и отличается от моделей, предложенных в [113,114,116]. Следующие аргументы указывают на разогрев как причину медленного отрицательного фотоотклика InN:

1. Холловские измерения для образца InN35 при T=294К при возбуждением лазером с длиной волны 650 нм и плотностью мощности 0.2 Bt/cm<sup>2</sup> показали значительное уменьшение подвижности на  $\Delta\mu$ =25 cm<sup>2</sup>/(B×c) ( $\Delta\mu$  /  $\mu$  = 0.03).

2. Изменение медленного фотоотклика с положительного при T=78K на отрицательный при T=294K для образца (GS2054) с наиболее низкой концентрацией равновесных электронов (см. рис.3.1.3 а,б) объясняется лазерным разогревом и особенностями температурной зависимости подвижности электронов  $\mu$ , имеющей максимум. Измеренная в работе [144] подвижность аналогичного образца InN растет при увеличении температуры до T≤150K и падает при дальнейшем росте температуры (см. рис. 3.1.4а).

3. Для образцов с большей концентрацией равновесных носителей уменьшение подвижности при нагреве сохраняется при низких температурах (см. рис. 3.1.3 в,г).



**Рис. 3.1.4.** (а) Температурная зависимость подвижности свободных электронов  $\mu$  в образце InN, выращенном методом МПЭ, с концентрацией равновесных электронов при комнатной температуре N<sub>e</sub>=5.8×10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>. (б) Температурная зависимость концентрации равновесных электронов. Данные эксперимента показаны черными квадратиками, а теоретическое описание – красными кружками [144].

#### 3.2. Механизм отрицательной межзонной фотопроводимости

Рассмотрим вопрос о механизме отрицательной фотопроводимости InN с нано- и микросекундными временами релаксации. Экспериментальные работы по наблюдению отрицательной наносекундной фотопроводимости при однофотонном межзонном возбуждении прямозонных полупроводников нам не известны. Один из возможных «быстрых» механизмов абсолютной отрицательной фотопроводимости полупроводников, связанный с релаксацией электронов, возбужденных вблизи границы активной области (процесс 1 и 1а на рисунке 3.2.1а), был теоретически описан О.Е. Райчевым и Ф.Т. Васько [145]. Электроны с энергией выше границы ( $E_F + \hbar \omega_0$ , где  $\hbar \omega_0$ - энергия оптического фонона) за время ~ 1 пс теряют энергию при спонтанной эмиссии LO-фононов (процесс 2 и 4 на рисунке 3.2.1a). Часть электронов при возбуждении вблизи границы активной области имеет возможность перейти в активную область при поглощении акустического фонона (процесс 3 на рисунке 3.2.1а). Поглощение акустических фононов, переход в активную область и излучение оптических фононов значительно меняют распределение электронов ниже активной области и приводят к отрицательной фотопроводимости. Согласно [145] характерное время процессов рекомбинации в таком механизме должно быть того же порядка, что и время релаксации импульса (см. таблицу 3.2.1). Но время менее 7 нс не разрешается измерительной системой (см. пункт 2.3).



Рис. 3.2.1. На диаграммах энергетического уровня показаны механизмы электронных переходов, ответственных за релаксацию ФП: (а) релаксация электронов вблизи края активной области, (б) захват дырок центрами рекомбинации.

| Механизм рассо | еяния              | Т, К | τр, нс |
|----------------|--------------------|------|--------|
|                | деформационный     | 78   | 0.032  |
| Акустические   | потенциал          | 294  | 0.0084 |
| фононы         | пьезоэлектрическое | 78   | 3.33   |
|                | рассеяние          | 294  | 0.87   |
| Оптические фо  | ноны               | 78   | 1.28   |
| T              |                    | 294  | 0.34   |

Таблица 3.2.1. Оценка времени релаксации импульса электрона в случае рассеяния на фононах.

Одной из основных особенностей процесса ФП, согласно этой модели, является зависимость знака фотопроводимости от энергии возбуждения, а именно от генерации неравновесных электронов в активную область или ниже её. [146]. Применение возбуждения с различными длинами волн на образце InN35 при комнатной температуре (рис. 2.3.1в) показало, что знак фотоотклика отрицательный и не меняется ни вблизи красной границы ( $E_g^* + E_F = 0.75$  эВ), ни до границы активной области и выше ( $E_g^* + E_F + \hbar \omega_0 = 0.82$  эВ [1]). Таким образом, можно заключить, что изложенный механизм отрицательной фотопроводимости не позволяет объяснить наблюдаемые в эксперименте зависимости.

Отрицательная ФП может быть связана с уменьшением подвижности электронов, например вследствие захвата возбужденных дырок нейтральными ловушками. Такой механизм рассматривался в работах [113,114,116] применительно к отрицательной ФП с минутными временами релаксации. При межзонной оптической накачке (Ev) возбуждается большое количество электронов в зону проводимости (E<sub>C</sub>) над уровнем Ферми (E<sub>F</sub>) (процесс 1 на рисунке 3.2.16). Затем часть свободных неравновесных дырок может быть захвачена центрами рекомбинации (E<sub>R</sub>), что делает последние положительно заряженными (процесс 2 на рисунке 3.2.16) и они действуют как дополнительные центры рассеяния электронов, уменьшая подвижность электронов. Следует отметить, что такой механизм может объяснить быстрый отрицательный фотоотклик, при существовании центров захвата дырок с большим сечением таким, чтобы скорость захвата превышала наблюдаемую скорость релаксации фотопроводимости.

При наличии захвата неравновесных дырок в вырожденном n-InN анализ соотношения  $\Delta \sigma \approx e \,\mu \Delta n + e \,n \,\Delta \mu$  (уравнение (1.4.1)) позволяет объяснить наблюдаемые температурные и концентрационные зависимости знака фотоотклика. Как показывают данные [144], приведенные на рис. 3.1.4 подвижность равновесных электронов при температурах выше ~100К уменьшается, а их концентрация растет. Падение подвижности равновесных носителей

уменьшает вклад положительного слагаемого  $e\mu\Delta n(t)$ , а рост их концентрация увеличивает слагаемое  $en\Delta\mu(t)$ , ответственное за отрицательный фотоотклик ( $\Delta\mu \leq 0$  вследствие дополнительного рассеяния электронов). Может существовать критическая температура, при которой  $e\mu\Delta n(t) \approx en\Delta\mu(t)$ , и сигнал фотопроводимости  $\Delta\sigma$  меняет знак. Эта температура перехода зависит от качества материала. В более «грязных» образцах концентрация равновесных носителей *n* увеличивается, и отрицательное слагаемое  $en\Delta\mu(t)$  растет по модулю. В тоже время уменьшается подвижность равновесных электронов  $\mu$ , и положительная составляющая фотоотклика  $e\mu\Delta n(t)$  уменьшается. Вследствие этого температура достижения баланса  $e\mu\Delta n(t) \approx en\Delta\mu(t)$  снижается. В образце InN35 она находиться между 78 и 294K из-за чего и наблюдается изменение знака быстрой ФП. А в наиболее «грязном» образце P015 критическая температура ниже температуры жидкого азота для наносекундной ФП, поэтому сигнал фотоотклика отрицателен во всем интервале температур от T=78 до 294 К. Для сигналов ФП с разными характерными временами спада это температура перехода может быть различной, что можно наблюдать по поведению знака ФП между температурами 78 и 294K в зависимости от временного масштаба в таблице 3.1.2.

Экспериментальные и расчетные данные по скорости захвата и термического возбуждения дырок для нитрида индия отсутствуют в литературе, но для грубой оценки можно воспользоваться данными из книги В.Н. Абакумова и др. [147]. Согласно экспериментальным и теоретическим значениям коэффициент захвата дырок составляет величину *с*~10<sup>-7</sup> см<sup>3</sup>/с для разных типов центров рекомбинации в Si. В этом случае времени захвата  $\tau = (N_R \times c)^{-1} < 10^{-8}$ секунды соответствует концентрация центров рекомбинации N<sub>R</sub>>10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>. Центрами рекомбинации в InN могут быть дефекты структуры: примесно-дефектные центры с глубокими уровнями, дислокации, неоднородности фазового состава. В качестве примера можно привести данные работы [148], где была оценена концентрация металлических нановключений в InGaN -10<sup>15</sup>-10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>. Подобные нанодомены и неоднородности состава формируют флуктуации зонного потенциала, которые могут играть роль нейтральных ловушек для фотовозбужденных дырок. Описание температурной зависимости полуширины спектров ФЛ, приведенное приложении Б показывает наличие двух масштабов таких флуктуаций. Мелкие флуктуации с характерной дисперсией о~10 мэВ на роль таких ловушек не годятся, т.к. при температурах порядка 100 К и выше дырки делокализуются за счет термализации. Более глубокие флуктуации с дисперсией Г~30 мэВ способны играть роль центров локализации дырок и при комнатной температуре. Из данных приложения А можно оценить время локализации дырок ≤1 нс, т.е. дырки захватываются достаточно быстро, чтобы обеспечить дополнительный механизм рассеяния в наблюдаемом диапазоне времен ФП.

Рассмотрим возможные механизмы рекомбинации носителей, определяющие кинетику фотопроводимости. Для оценки времени поверхностной рекомбинации  $\tau_{surf}$  воспользуемся следующей формулой [149]:

$$\tau_{surf} = \frac{1}{D_a \times \beta_1^2}; \tan \beta_i d = -\frac{D_a (S_{back} + S_{front})\beta_i}{S_{back} S_{front} - (D_a \beta_i)^2} \quad \text{if } 0 < \beta_i < \beta_{i+1}$$
(3.2.1)

где  $D_a$  - коэффициент амбиполярной диффузии, который зависит от температуры T, подвижности электронов  $\mu_e$  и дырок  $\mu_h$  и равен  $\frac{k_B T}{e} \left( \frac{2\mu_e \mu_h}{\mu_e + \mu_h} \right)$ ,  $k_B$  - постоянная Больцмана,

е - заряд электрона по модулю, d - толщина слоя InN,  $S_{front}$  - скорость поверхностно рекомбинации на границе InN/воздух,  $S_{back}$  - скорость поверхностно рекомбинации на границе InN/буфер. Параметры для образца Gs2054-3 приведены в таблице 3.2.2. Время  $\tau_{surf}$  при комнатной температуре для этого слоя равняется 32.3 нс ( $\beta_1 d = 2.43$ ). При температуре жидкого азота время поверхностной рекомбинации будет почти в 2 раза больше. Таким образом, поверхностная рекомбинация не является доминирующим процессом в формировании кинетики быстрой ФП.

**Таблица 3.2.2**. Параметры для оценки времени поверхностной рекомбинации в образце InN Gs2054-3 ( $n=3\times10^{17}$  см<sup>-3</sup>) [150,151].

| <i>d</i> , мкм | $\mu_e$ , cm <sup>2</sup> /(B*c) | $\mu_h$ , cm <sup>2</sup> /(B*c) | $D_a$ , cm <sup>2</sup> /c | $S_{front}, 10^4 \mathrm{cm/c}$ | $S_{back}$ , $10^4  { m cm/c}$ |
|----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 5.5            | 2100                             | 39                               | 2                          | 4                               | 0.8                            |

В работе [152] приведены формулы для оценки времени Оже-рекомбинации  $au_{Aug}$ :

$$\tau_{Aug} = \frac{1}{C(n) \times n^2},\tag{3.2.2}$$

где *n*- концентрация электронов,  $C(n) = \frac{C_0}{1 + (n/n_0)^b}$ - коэффициент оже-рекомбинации в зависимости от концентрации равновесных электронов,  $C_0$ - коэффициент оже-рекомбинации в случае низкой концентрации равновесных электронов,  $n_0$ - характерная плотность заполнения фазового пространства, *b* - показатель степени, который обычно равен или чуть меньше 1. Эти параметры приведены в таблице 3.2.3. Для образца Gs2054-3 с  $n=3\times10^{17}$  см<sup>-3</sup> формула (3.2.2) дает оценку  $\tau_{Aug} = 103$  нс. Для образца PO15 эта величина равна  $\tau_{Aug} = 10^{-2}$  нс. Таким образом, оже-рекомбинация может быть одним из механизмов, определяющим быструю кинетику фотопроводимости для сильно вырожденных образцов.

| Таблица 3.2.3. Пар | раметры для оценки вр | ремени Оже-рекомбинации | в InN из | работы [ | [152] |
|--------------------|-----------------------|-------------------------|----------|----------|-------|
|--------------------|-----------------------|-------------------------|----------|----------|-------|

| <i>C</i> <sub>0</sub> , см <sup>6</sup> /с | $n_0, 10^{18} \mathrm{cm}^{-3}$ | b    |
|--|---------------------------------|------|
| 1.1×10 <sup>-28</sup>                      | 19                              | 0.98 |

В ряде работ были исследованы зависимости времени спада фотолюминесценции  $\tau_{rad}$  от энергии кванта излучения [103,105,153]. Зависимости, подобные приведенной на рис. А.1 в Приложении А, объясняются локализацией неравновесных дырок с последующей излучательной рекомбинацией. Определенные в этих экспериментах времена излучательной рекомбинации  $\tau_{rad} \leq 10$  нс и уменьшались с увеличение концентрации равновесных носителей *n*. В Приложении А подобные измерения на образце Gs1804-2 дали время  $\tau_{rad}$  равное 0.86 нс. Таким образом, излучательная рекомбинация локализованных дырок со свободными экситонами может быть одним из механизмов, определяющим быструю кинетику фотопроводимости. Полученные оценки времен излучательной и оже-рекомбинации (в случае сильно вырожденных образцов) много меньше наблюдаемых на рис. 3.1.1 и 3.1.2. В этом случае сказываются ограничения, связанные с временным разрешением в эксперименте, поскольку длительность импульса возбуждающего лазера OPO «Solar LS»  $\approx$  7 нс (см. 2.3).

#### 3.3. Выводы

При исследовании кинетики межзонной фотопроводимости эпитаксиальных слоев InN впервые наблюдались процессы релаксации с временами от единиц наносекунд, характерным для прямозонных полупроводников.

Медленные отрицательные изменения фотопроводимости InN с временами релаксации до сотен секунд связаны с нагревом образца непрерывным лазерным излучением, приводящим к существенному уменьшению подвижности электронов и уменьшению проводимости при освещении.

Отрицательная фотопроводимость с нано- и микросекундными временами релаксации обнаружена при импульсном возбуждении в ряде образцов InN с концентрацией равновесных электронов  $>10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Механизм отрицательной фотопроводимости связан, по-видимому, с образованием заряженных центров при захвате фотовозбужденных дырок на нейтральные ловушки, приводящим к дополнительному рассеянию электронов и уменьшению подвижности.

## Глава 4. Стимулированное излучение в монокристаллическом нитриде индия

Одной из перспективных задач развития полупроводниковых технологий и приборных применений структур на основе нитрида индия является создание эффективного излучателя в диапазоне длин волн 1.5-2 мкм, оптимальном для оптических линий связи и прозрачном для кремния. Решение этой задачи связано с реализацией лазерной генерации в структурах с активной средой InN. К началу настоящей работы стимулированное излучение из нитрида индия удалось наблюдать только в низкоразмерных структурах [122] при низких температурах (T=20K) и больших мощностях накачки (~70 кВт/см<sup>2</sup>). Планарные структуры представляют значительный практический интерес в качестве основы для резонаторных, волноводных и фотонно-кристаллических структур и упрощения технологии формирования приборных структур. В данном разделе будут приведены результаты получения стимулированного излучения в планарных эпитаксиальных структурах с активным слоем InN и определения условий генерации. Результаты исследований опубликованы в работах [C4,C5] и материалах конференций [T14,T15,T17,T18].

#### 4.1. Наблюдение стимулированной эмиссии при оптической накачке

Для наблюдения стимулированного излучения важной особенностью исследуемых структур является расположение активного слоя InN на достаточно толстых буферных слоях AlN и GaN и подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Схема структуры InN/GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изображена на рисунке 4.1.1 вместе с изображением, полученным с помощью СЭМ. Вследствие существенной разности показателей преломления между активным слоем InN (n = 2.9), буферными слоями GaN, AlN (n = 2.3 и 2.1, соответственно) и подложкой с-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n = 1.74) структуры, формируемые в процессе МПЭ, являются волноводными. В структуре с толщиной слоев, указанной на рисунке 4.1.1, локализация фундаментальной моды TE<sub>0</sub> составляет 90%. Исследуемые структуры представляют собой асимметричный планарный волновод и обеспечивают условия наблюдения оптического усиления и стимулированного излучения подобно пионерским работам по лазерной генерации в GaN [154].



**Рис. 4.1.1**. Изображение СЭМ изучаемой характерной плоскослоистой структуры InN/GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образец InN80, слева) и рассчитанный профиль фундаментальной TE<sub>0</sub> моды в этой структуре (справа). Видно, что выращенная последовательность InN/GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является асимметричным волноводом.

Спектры излучения изучались при оптическом возбуждении с использованием как непрерывного (CW) лазера (до 500 мВт на длине волны 0.8 мкм), так и импульсного оптического параметрического генератора, перестраиваемого в спектральном диапазоне от 0.43 до 2.2 мкм (с энергией до 3 мДж в импульсе длительностью ~10 нс и с частотой повторения 10 Гц). В случае импульсного возбуждения длина волны накачки устанавливалась так, чтобы добиться равномерного возбуждения по все толщине активной области для эпитаксиальных слоев InN. Принимая во внимание тот факт, что коэффициент собственного поглощения InN вблизи границы межзонных переходов превышает  $10^4$  см<sup>-1</sup> для падающего света с длиной волны менее 1.7 мкм, образцы со слоями InN толщиной 1 мкм считались оптимальными для реализации однородного возбуждения.

Для наблюдения эмиссии применялась оптическая схема, приведенная на рисунке 4.1.2, в которой возбуждающее лазерное излучение падало на поверхность образца почти нормально. Пятно накачки фокусировалось на поверхности образца в полоску шириной ~200 мкм и длиной до 10 мм. Положение образца относительно оптики, фокусирующей излучение эмиссии на входную щель монохроматора, выбиралось таким, чтобы собирать излучение преимущественно с ростовой поверхности структуры при регистрации спонтанной люминесценции или с торца при наблюдении стимулированной эмиссии. Поскольку торцы образцов специально не обрабатывались для формирования зеркал, то наблюдение излучения идет в однопроходном режиме.



## цикла (T=8-300 K)

Рис. 4.1.2. Схема эксперимента по наблюдению стимулированного излучения.

Излучение исследуемых образцов анализировалось с помощью решеточного монохроматора Acton 2300i и детектировалось многоэлементным приемником OMA-V InGaAs линейной диодной матрицей в спектральном диапазоне 0.8÷2.1 мкм. В зависимости от длины волны эмиссии исследуемого образца использовался фильтр из монокристаллического германия или стандартный низкочастотный оптический фильтр для подавления света накачки.

Исследуемые структуры InN/GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при непрерывной оптической накачке демонстрировали интенсивную спонтанную фотолюминесценцию в широком интервале температур, включая комнатную. Пример спектра спонтанной эмиссии образца InN80 при T=78K показан на рисунке 4.1.3 (кривая 1). Положение полос спонтанной ФЛ соответствует переходам «зона-зона» в слое InN и демонстрирует сдвиг в область коротких длин волн при увеличении концентрации свободных носителей, следуя за изменением положения уровня Ферми в зоне проводимости вырожденного n-InN. Низкоэнергетическая часть полосы ФЛ связана с переходами в локализованные состояния вблизи потолка валентной зоны, как это отмечено в разделе 2.2. Зависимость интенсивности ФЛ от мощности непрерывной накачки была сублинейной.



(λ<sub>возб</sub>=800 нм, 1 Вт/см<sup>2</sup>); 2 - импульсное возбуждение (λ<sub>возб</sub>=1300 нм, 80 кВт/см<sup>2</sup>). Вставки: (а) переход от спонтанного к вынужденному излучению вблизи пороговой плотности мощности;
 (б) зависимость интегральной интенсивности излучения от плотности мощности накачки.

Качественные изменения спектров эмиссии наблюдались при существенном увеличении плотности мощности накачки, реализуемой в импульсном режиме. В этом режиме при превышении порогового значения плотности мощности накачки (~ 60 кВт/см<sup>2</sup> при T=78K для образца InN80, на рисунке 4.1.3б) вблизи максимума полосы спонтанной люминесценции, ширина которой на полувысоте (Full width at half maximum) FWHM=90 мэВ, возникает узкая линия эмиссии с FWHM=16 мэВ для слоя нитрида индия на рисунке 4.1.3а. Интенсивность этой линии растет суперлинейно с увеличением мощности накачки, что вместе с пороговым изменением формы спектра свидетельствует о возникновении стимулированной эмиссии на межзонных переходах в сильно вырожденном полупроводнике с концентрацией равновесных электронов  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

66

# 4.2. Зависимость стимулированного излучения в InN от концентрации свободных носителей, температуры, структуры и состава эпитаксиального слоя

В ходе работы исследовалось возникновение стимулированного излучения в ряде эпитаксиальных слоев InN. Описание структурных и электрофизических свойств исследованных образцов InN дано в пункте 2.1.

Концентрация свободных носителей в образцах, выращенные в Корнельском университете, была существенно меньше, чем 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>, что приводит к снижению порога генерации и наблюдению линий стимулированной эмиссии при больших длинах волн (см. рисунок 4.2.1 и 4.2.2) в соответствии с условием [155]:

$$E_{\rm g}^* < h\nu < E_{\rm g}^* + E_{\rm Fe} + E_{\rm Fh}$$
(4.2.1)

где  $E_{g}^{*}$ ,  $E_{Fe}$  и  $E_{Fh}$  - эффективная ширина запрещенной зоны, энергии Ферми для электронов и для дырок, соответственно.



Рис. 4.2.1. *а* - Спектра эмиссии образцов Gs2042 от плотности мощности импульсной накачки на длине волны  $\lambda$ =1700 нм (729 мэВ) при T=78К. *б* - зависимость интегральной эмиссии от плотности мощности накачки, порог возникновения стимулированного излучения равен 4 кВт/см<sup>2</sup>.

На рисунке 4.2.2, и в таблице 4.2.1 суммируются результаты наблюдения стимулированного излучения в исследованных образцах InN. Эти результаты показывают, что изменению концентрации свободных электронов  $2 \times 10^{19}$  до  $3.6 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup> соответствует сдвиг линии стимулированного излучения от 1.64 мкм (755 мэВ) до 1.89 мкм (655 мэВ) и уменьшение её ширины от 23 мэВ до ~2 мэВ. Наиболее важным является снижение порога стимулированной эмиссии в слоях InN при уменьшении концентрации равновесных электронов. Для образца GS2042 порог возникновения стимулированной эмиссии составил  $P_{\rm th} \sim 6$  кВт/см<sup>2</sup> при T=78K

(см. рисунок 4.2.16), что на порядок ниже чем в образце InN80. Одной из основных причин является подавление безызлучательной рекомбинации в более «чистых» слоях [156], что поддерживается наблюдением в них более интенсивной спонтанной люминесценции при равных условиях. При T =8K пороговая плотность мощности для образца GS2042 ниже, чем  $P_{\rm th}$  = 400 BT/cm<sup>2</sup>. При гелиевых температурах для всех образцов с низкой концентрацией свободных носителей значение  $P_{\rm th}$  было меньше, чем 1 кBт/см<sup>2</sup>, что соответствует пороговой плотности тока <1кA/см<sup>2</sup> при токовой накачке. При увеличении температуры наблюдается экспоненциальный рост пороговой плотности мощности

$$P_{\rm th} = P_0 \exp\{\frac{T}{T_0}\}. \tag{4.2.2}$$



**Рис. 4.2.2**. Линии стимулированного излучения исследованных образцов InN. 1- GS2060, 2- GS1804, 3-GS2050, 4-GS2042, 5-GS1792, 6-InN36 и 7- InN80. Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности эмиссии. T=78K.

Для структуры GS2042, как показано на рисунке 4.2.3, температурная зависимость соответствует характеристической температуре  $T_0 \approx 30$  K, определяющей верхнюю границу лазерной генерации T=204 K. Максимальная температура наблюдения стимулированной эмиссии составляла T=215 K для образца GS2060. Отметим, что порог стимулированной эмиссии в исследованных планарных структурах был более чем на порядок величины ниже, чем в случае нанопроволок InN  $P_{th}$ =70 кВт/см<sup>2</sup> при T=20K [122].

Несмотря на выявленное сильное влияние концентрации равновесных электронов на параметры вынужденного излучения, анализ всех исследованных образцов показал, что низкая концентрация равновесных электронов не является достаточным условием для реализации стимулированного излучения в слоях InN. Например, стимулированное излучение не наблюдалось в образце InN34 (см. таблицу 4.2.1), который имел одно из самых низких значений плотности дислокаций и концентрации электронов в слое InN среди образцов ИФМ РАН. СЭМ показала, что в образце InN34 был реализован трехмерный наноколончитый рост InN-слоя (см.

рисунок 4.2.4а) вместо формирования сплошного планарного слоя InN, как это наблюдалось для остальных образцов. В этом случае сильное рассеяние излучения в активном слое InN должно приводить к увеличению оптических потерь, что препятствует режиму стимулированного излучения.

**Таблица 4.2.1**. Параметры исследуемых образцов и характеристики стимулированного излучения при T=78K: концентрация свободных носителей ( $n_{\text{Hall}}$ ), толщина активного слоя InN ( $D_{\text{InN}}$ ), спектральное положение и ширина линии стимулированного излучения ( $E_{\text{max}}$ ,  $\Delta E_{\text{FWHM}}$ ), пороговая плотность мощности накачки ( $P_{\text{th}}$ ).

| Образцы | $n_{\rm Hall},$ cm <sup>-3</sup> | D <sub>InN</sub> ,<br>мкм | Е <sub>тах</sub> ,<br>мэВ | ΔЕ <sub>FWHM</sub> ,<br>мэВ | $P_{\rm th},\ \kappa {\rm BT/cm}^2$ |
|---------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| InN34   | 8×10 <sup>18</sup>               | 0.53                      | не наблюдалось            | -                           | -                                   |
| InN36   | $7.4 \times 10^{18}$             | 0.65                      | 747                       | 19                          | 60                                  |
| InN80   | $1.1 \times 10^{19}$             | 0.71                      | 747                       | 16                          | 65                                  |
| InN81   | 1.6×10 <sup>19</sup>             | 1.1                       | 755                       | 23                          | 330                                 |
| InN137  | 1×10 <sup>19</sup>               | 0.7                       | 753                       | 25                          | <90                                 |
| InN141  | $1.2 \times 10^{19}$             | 0.8                       | не наблюдалось            | -                           | -                                   |
| InN142  | 1×10 <sup>19</sup>               | 0.75                      | не наблюдалось            | -                           | -                                   |
| GS2054  | 3×10 <sup>17</sup>               | 5.5                       | не наблюдалось            | -                           | -                                   |
| GS2060  | 3.6×10 <sup>17</sup>             | 12.0                      | 655                       | 2.2                         | (5-10)                              |
| GS2050  | 5.7×10 <sup>17</sup>             | 7.0                       | 659                       | 7.8                         | (5-10)                              |
| GS1804  | $7.3 \times 10^{17}$             | 1.7                       | 658                       | 4                           | 5                                   |
| GS1792  | 1×10 <sup>18</sup>               | 1.1                       | 672                       | 6.7                         | (5-10)                              |
| GS2042  | $1.4 \times 10^{18}$             | 1.5                       | 665                       | 5.6                         | 6                                   |
| .10-    |                                  |                           |                           |                             |                                     |



**Рис. 4.2.3**. *а* - Спектры эмиссии образца GS2042 в зависимости от температуры; *б* – температурная зависимость пороговой плотности мощности накачки.



**Рис. 4.2.4**. *a* - Изображение СЭМ образца InN34. *б* - (0002) ω-2θ спектры рентгеновской дифракции образцов InN80, GS1804 и GS2054. Пик от металлической фазы In обозначается буквой «In».

Стимулированное излучение также не наблюдалось в образце GS2054, несмотря на самую низкую плотность винтовых дислокаций  $(10^{10} \text{ см}^{-2})$  и низкую концентрацию равновесных электронов (3×10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>). Было обнаружено два фактора, которые могут быть ответственны за подавление генерации в этом образце. Во-первых, рентгеноструктурный анализ показал наличие металлической фазы In. Интенсивный пик фазы металлического индия можно увидеть на соответствующей кривой  $\omega$ -20 (см. рисунок 4.2.4б). Для образцов, выращенных в металлобогащенных условиях, образование металлических кластеров In в слое InN может привести к увеличению рассеяния излучения и потерь, что затрудняет возникновение генерации. Второй фактор - сильная шероховатость поверхности образца GS2054; субмикронные (~ 0.2 мкм) неоднородности наблюдались на изображениях атомносиловой микроскопии.

В структурах InN141 и InN142 с доминирующей низкочастотной полосой ФЛ также наблюдается отсутствие стимулированной эмиссии в доступном диапазоне плотностей мощности накачки. При этом концентрация свободных электронов в них не выше, чем в структурах InN80 и InN81 (см. таблицу 4.2.1). Появление подобной полосы ФЛ в структуре InN81, приводит к росту пороговой мощности накачки до ~300 кВт/см<sup>2</sup> по сравнению с ~60 кВт/см<sup>2</sup> для структуры InN80 (см. таблицу 4.2.1), что может быть частично связано с ростом концентрации свободных носителей (с n= $1.1 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> для InN80 до  $1.9 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> для InN81). Таким образом, рост относительной интенсивности низкочастотной полосы (рис. 2.3.16) в спектрах InN сопровождается подавлением стимулированного излучения. Наблюдаемые особенности эмиссионных спектров можно объяснить в предположении о связи

70

низкоэнергетической полосы ФЛ с переходами в локализованное состояние в нижней половине запрещенной зоны. В этом случае возникает конкуренция прямых переходов «зона-зона», которые с ростом интенсивности накачки переходят в режим стимулированного излучения и переходов «зона - локализованное состояние акцептора» (низкоэнергетическая полоса ФЛ), насыщающихся с увеличением интенсивности накачки. Таким образом, высокая концентрация равновесных носителей, неоднородности активного слоя (колончатая структура и включения металлической фазы), а также локализованные акцепторные состояния являются препятствием для реализации стимулированного излучения в активном слое InN.

Получение стимулированного излучения позволило оценить коэффициент оптического усиления на межзонных переходах в слоях InN. Для экспериментального определения коэффициента усиления были сформированы полосковые волноводы шириной 10 мкм и длиной 2-10 мм (рис. 4.2.5а).



Рис. 4.2.5. Изображение полоскового волновода, полученное методом СЭМ.

Измерение величины оптического усиления g проводилось по стандартной методике VSL (variable stripe length) [157] при описании зависимости интенсивности линии стимулированного излучения I от длины полосы возбуждения L (рис. 4.2.5а).

$$I = \frac{I_0}{g} \left( e^{g \times L} - 1 \right)$$
(4.2.3)

Результаты описания для структуры InN137 при различных уровнях возбуждения приведены на рис. 4.2.66. Проведенные эксперименты показали, что в слоях с фоновой концентрацией носителей заряда на уровне  $n=3-10\times10^{18}$  см<sup>-3</sup> коэффициент усиления в максимуме линии стимулированной эмиссии (~1.65 мкм), определенный по начальному участку с минимальными значениями L, превышает ~100 см<sup>-1</sup> при температуре T=78K. В более чистых образцах с  $n<10^{18}$  см<sup>-3</sup> применяемая методика VSL в значительной степени ограничивается эффектом «насыщения усиления»; полученные данные позволяют лишь утверждать, что коэффициент усиления превышает 200 см<sup>-1</sup> при той же температуре T=78K.



**Рис. 4.2.6**. (а) схема измерений коэффициента усиления в полосковом волноводе с переменной длиной полосы возбуждения *L*; (b) зависимость интенсивности стимулированного излучения от *L* - длины засвечиваемой области волновода.

#### 4.3. Выводы

В данной работе впервые наблюдалось стимулированное излучение в эпитаксиальных слоях вырожденного n-InN при оптическом возбуждении. Для лучших образцов пороговая мощность накачки меньше 400 Вт/см<sup>2</sup> при T=8K и 6 кВт/см<sup>2</sup> при T=78K. В таких образцах при температуре T=78K коэффициент усиления на длине волны ~1.65 мкм превышает 200 см<sup>-1</sup>. Стимулированное излучение наблюдается вплоть до температуры 215K. Для эпитаксиальных слоев с концентрацией равновесных электронов от  $3.6 \times 10^{17}$  до  $2 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> длина волны излучения находилась в диапазоне 1.64–1.9 мкм.

Возникновению стимулированного излучения в слоях нитрида индия препятствуют неоднородность активного слоя (колончатая структура и включения металлической фазы), сильная шероховатость поверхности, высокая концентрация равновесных носителей и достаточно глубоких акцепторных состояний.
### Заключение

В ходе выполнения диссертационной работы были получены следующие основные результаты.

1. Исследованы спектры фотопроводимости, фотолюминесценции и поглощения эпитаксиальных слоев нитрида индия концентрацией свободных электронов от  $n=3\times10^{17}$  см<sup>-3</sup> до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> в интервале температур T=300-4.2K. Полученные спектры фотопроводимости определяются прямыми межзонными переходами в вырожденном полупроводнике с шириной запрещенной зоны  $E_g(n=0)$ , равной 0.67 и 0.61 эВ при жидком гелии и комнатной температуре, соответственно. Ширина запрещенной зоны, определенная из спектров фотопроводимости, совпадает с данными абсорбционной спектроскопии и результатами предыдущих исследований.

2. Для структур с высокой концентрацией электронов (~10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>) при росте InN в металлообогащенных условиях впервые наблюдалась низкоэнергетическая полоса переходов в спектрах спонтанной ФЛ, которая может быть отнесена к рекомбинационным излучательным переходам свободных электронов в локализованное состояние акцептора с энергией ~100 мэВ относительно валентной зоны. Показано, что наличие таких состояний препятствует возникновению стимулированного излучения.

3. При исследовании спектров и кинетики межзонной фотопроводимости с временным разрешением до 7 нс наблюдалась положительная и отрицательная фотопроводимость. Знак сигнала фотопроводимости зависит от температуры и равновесной концентрации электронов в n-InN. В отличие от предыдущих исследований положительная и отрицательная фотопроводимость характеризовались временами спада в нано- и микросекундном диапазоне. Отрицательная наносекундная фотопроводимость InN, наблюдаемая впервые, связывается с уменьшением подвижности электронов вследствие их рассеянием на положительно заряженных центрах, возникающих при захвате генерируемых дырок центрами рекомбинации.

4. Получено стимулированное излучение с длиной волны от 1.662 до 1.896 мкм в монокристаллических эпитаксиальных слоях нитрида индия с концентрацией равновесных электронов  $n=0.3\div10\times10^{18}$  см<sup>-3</sup> в интервале температур от 6 до 215К при импульсном оптическом возбуждении. Порог возникновения стимулированного излучения оказался весьма низким (до 0.4 кВ/см<sup>2</sup> при T=8K и до 6 кВ/см<sup>2</sup> при T=78K. Определены факторы, препятствующие возникновению стимулированного излучения: неоднородность эпитаксиальных слоев, наличие включений металлической фазы индия, высокая концентрация примесно-дефектных центров. Коэффициент усиления по экспериментальным оценкам в наиболее чистых образцах с  $n<10^{18}$  см<sup>-3</sup> при температуре T=78K превышает 200 см<sup>-1</sup>.

# Приложение А. Кинетика фотолюминесценции в эпитаксиальных слоях нитрида индия

Как было отмечено в разделе 1.3 важную роль в процессах излучательной рекомбинации InN играет локализация неравновесных носителей. В приложениях приведены экспериментальные данные, показывающие влияние локализации носителей на кинетику и форму спектров спонтанной люминесценции исследуемых слоев InN.

Измерение кинетики ФЛ с временным разрешением не хуже 200 фс проводилось методом «up-conversion» при T=10K в криостате замкнутого цикла с использованием титансапфирового лазера Tsunami (SpectraPhysics): длина волны излучения 800 нм, мощность 100 мВт, длительность импульса ~70 фс при частоте повторения 80 МГц. Для смешения сигнала ФЛ с импульсом лазера использовался кристалл BBO (type II) толщиной 1 мм. Регистрация излучения производилась с помощью монохроматора на фиксированной длине волны, соответствующей суммарной частоте сигнала ФЛ и импульсом лазера, и фотоэлектронного умножителя в режиме счета фотонов.

Результаты измерений зависимости времени спада ФЛ от энергии излучаемого кванта для образца GS1804-2 приведены на рисунке А.1 вместе со спектром люминесценции. Рост времени спада ФЛ в полосе эмиссии от 65 до ~800 пс при уменьшении энергии излучаемого кванта связан с процессами локализации возбужденных носителей, как и в случае неупорядоченных полупроводниковых растворов [104,107]. Наблюдаемая зависимость отражает процесс локализации генерируемых носителей (в данном случае дырок) в минимумах потенциала с последующей рекомбинацией [103-105]. Выражение  $\tau_{PL} = \tau_R / [1 + \exp\{(E - E_{me}) / E_0\}]$  (1.3.7) для зависимости времени спада ФЛ  $\tau_{PL}(E)$  от энергии кванта эмиссии дает лучшее описание экспериментальных данных при  $\tau_{R} = (836 \pm 79)$  пс, E<sub>ms</sub>=(699±5) мэВ, E<sub>0</sub>=(18±1) мэВ. Величина E<sub>ms</sub>, интерпретируемая как уровень подвижности, хорошо совпадает с величиной края фотопроводимости при Т=10К, полученной в работе [111]. Полученное значение энергии локализации Е<sub>0</sub> удовлетворительно согласуется с результатами предшествующих работ: Е<sub>0</sub> больше, чем в работе [104] (Е<sub>0</sub>=12 и 8 мэВ для исходного и отожженного слоев InN, соответственно) и на треть меньше чем, в работе [103] E<sub>0</sub>=25 мэВ. Поскольку величина энергии локализации характеризует степень неупорядоченности кристаллической решетки, то легирование Si слоев InN в [103], по видимому, усиливает данную неупорядоченность и приводит к увеличению энергии локализации, а отжиг образцов [104] упорядочивает кристаллическую решетку, что приводит к уменьшению Е<sub>0</sub>.



Рис. А.1. а) Временные зависимости интенсивности ФЛ при различной энергии квантов: 1- 0.74 эВ, время спада кинетики τ=65 пс; 2 - 0.708 эВ, τ=300 пс; 3 - 0.66 эВ, τ=800 пс. б) Спектр ФЛ образца InN Gs1804-2 и результаты измерения времени спада ФЛ. Кривая 1 – результат описания зависимости времени спада ФЛ от энергии кванта в модели (1.3.7). Энергия возбуждения ФЛ-1.55 эВ и T=10K.

Для оценки излучательного времени жизни  $\tau_{rad}$ , соответствующего измерениям на рис. А.1, нужно учесть тот факт, что величина энергии локализации для образца GS1804-2, равная E<sub>0</sub>=18 мэВ, что соответствует температуре T=209K, т.е. при температуре T=10K в излучательную рекомбинацию существенный вклад будет давать локализация носители. Таким образом, согласно [158] время жизни  $\tau_{rad}$  соответствует времени излучательной рекомбинации электрона и дырки в нульмерном нитриде индия, которое в приближение одноуровневой квантовой ямы равно [159]:

$$\frac{1}{\tau_{\rm loc}} = \frac{8e^2 \sqrt{\varepsilon_s} E_p E_g}{3c^3 \hbar^2 m_0},\tag{A.1}$$

где  $\varepsilon_s$  – статическая диэлектрическая проницаемость, равный в InN 10.5 [1];  $E_g$  – ширина запрещенной зоны, принятая равной  $E_{ms}$ =699 мэВ;  $E_g$  - параметр, связанный с матричным элементом импульса взаимодействия, который был найден в пункте 2.1 и равный 14.8 эВ; е, m<sub>0</sub>, с и h – заряд и масса свободного электрона, скорость света и постоянная Планка, соответственно. Формула (A.1) дает значение  $\tau_{rad}$  равное 516 пс, что близко к величине, полученной из измерений на рис. А.1. Стоит отметить, что время жизни в формуле (A.1) не зависит от концентрации носителей или распределения флуктуаций зонного потенциала, т.е. общее для всех образцов InN. Но в работе [104] было показано, что это не так: для двух образцов с разной концентрацией свободных носителей было измерено разное излучательного времени жизни  $\tau_{rad}$ : 1.5 нс для n=8×10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> и 0.4 нс для n=1.2×10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>.

# Приложение Б. Температурная зависимость спектра спонтанной ФЛ и процесс локализации носителей

Одним из проявлений локализации рекомбинирующих носителей в люминесцентных спектрах III-нитридов являются S– и W-образные температурные зависимости положения максимума и ширины полосы спектров ФЛ, соответственно, наблюдаемые при низких уровнях возбуждения [160]. Согласно существующей модели при низких температурах генерируемые носители локализуются в различных минимумах потенциала и их распределение неравновесно (см. рис. Б1б). С ростом температуры носители, локализованные в мелких ямах, заполняют нижние состояния в наиболее глубоких минимумах, что выражается в первоначальном «красном» сдвиге положения максимума ФЛ. Дальнейший рост температуры выше некоторой характеристической величины  $T_0$  ведет к равновесному энергетическому распределению локализованных состояний и пик ФЛ начинает смещаться к высоким энергиям. Когда с ростом температуры большинство носителей становится свободными, то положение пика ФЛ начинает повторять сужение запрещенной зоны и смещается к низким энергиям, в соответствии с формулой (2.2.1). Во многих предшествующих исследованиях III-нитридов [160] для описания зависимости положения пика ФЛ от температуры использовалась следующая модель:

$$E_{PL}(T) = E_{PL}(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} - \frac{\sigma^2}{k_B T},$$
 (5.1)

где  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $\sigma$ - стандартное отклонение для флуктуаций ширины запрещенной зоны в рамках описания их распределением Гаусса, характеризующее энергию локализации носителей (см. рис. Рис.Б.1. (б)),  $\alpha$  и  $\beta$  - параметры Варшни [130]. В работе [161] параметры модели (Б.1) были определены для ряда слоев n-InN с концентрацией равновесных электронов от  $3.6 \times 10^{17}$  до  $2 \times 10^{20}$  см<sup>-3</sup> (см. таблицу Б1) и сделан вывод о том, что величина  $\sigma$ , характеризующая одномасштабные флуктуации потенциала растет с увеличением концентрации электронов  $\sigma \propto n^{5/12}$  и определяется концентрацией случайно распределенных примесей.

Наши эксперименты с образцом GS2054 (образец D в табл. Б1) и образцами GS2050 и #050118 с низкой концентрацией равновесных электронов показали, что во всех случаях наблюдаются немонотонные температурные зависимости положения максимума и ширины полосы люминесценции (Рис. Б.2) и полученные при описании в рамках модели (Б.1) величины  $\sigma$  указывают на существенно большие флуктуации потенциала.



Рис.Б.1. (а) Экспериментальная (точки) и расчетные (линии) температурные зависимости сдвига пика ФЛ в образце Al<sub>0.1</sub>In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.89</sub>N. Пунктирные линии - моделирование методом Монте-Карло для флуктуаций потенциала с дисперсией σ=16 мэВ; сплошная линия – описание в модели потенциала с двойным масштабом флуктуаций (Г=42 мэВ). (б) Схема двухмасштабного профиля потенциала в сплаве AllnGaN. Дисперсия распределения локализованных состояний внутри каждого минимума равна σ, а распределение средней энергии флуктуаций характеризуется величиной Г [162].

**Таблица Б1.** Параметры образцов InN с различной концентрация свободных носителей n, полученные из температурной зависимости положения пика ФЛ: положения пика ФЛ при абсолютном нуле  $E_{PL}(0)$ , параметры Варшни  $\alpha$  и  $\beta$  [130], стандартное отклонение для флуктуаций ширины запрещенной зоны  $\sigma$ .

| Образец             | n, $10^{18}$ cm <sup>-3</sup> | Е <sub>РL</sub> (0), эВ | α, мэВ/К       | β, Κ    | σ, мэВ  |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------|----------------|---------|---------|
| A <sup>a</sup>      | 200                           | 0.816                   | 0.39           | 46.7    | 16.03   |
| B <sup>a</sup>      | 36                            | 0.778                   | 0.33           | 147.5   | 11.73   |
| C <sup>a</sup>      | 3.9                           | 0.741                   | 0.49           | 387.6   | 6.38    |
| $D^{a}$             | 0.36                          | 0.675                   | 0.28           | 454     | 1.4     |
| GS2054 <sup>6</sup> | 0.36                          | $0.682 \pm 0.001$       | $0.67 \pm 0.2$ | 882±470 | 8.5±0.5 |

<sup>а</sup> образцы InN, исследованные в [161]

<sup>6</sup> данные этой работы (образцы GS2054 и D одинаковы)

На рис. Б.2 приведены зависимости положения и ширины пиков ФЛ для структур InN/GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GS2054 на рис. Б.2а) и InN/GaN/AlN/Si (InN#059118 на рис. Б.2б). Для структуры на сапфировой подложке (n=3.6×10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>) красный сдвиг пика ΔE<sub>1</sub>≈-8 мэВ при увеличении температуры от 4.4 до 30К сменяется синим сдвигом ΔE<sub>2</sub>≈12 мэВ в температурном

интервале  $\Delta T=30-83$  К. При дальнейшем увеличении температуры пик ФЛ смещается к низким энергиям, отслеживая температурное сужение запрещенной зоны InN (формула (2.2.1)). Для структуры на кремнии (n=4×10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>) низкотемпературный красный сдвиг равен и  $\Delta E_1 \approx -7$  мэВ (T=4.2-37.5K), последующий синий сдвиг наблюдается с ростом температуры от 37.5 до 96.6K. Температурное сужение запрещенной зоны определяет положение пика ФЛ в этой структуре при T> 96.6K.



Рис.Б.2. Температурные зависимости положения и ширины пика ФЛ для образцов (a) GS2054 (InN/GaN/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, n= $3.6 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, d=5.5 мкм) и (б) InN #050118 (InN/GaN/AlN/Si, n= $4 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, d=0.65 мкм). Кривые – описание формулой (Б.1) для положения пиков ФЛ, и формулой (Б.2) для ширины полос.

Зависимость положения пика ФЛ от температуры для образцов на рис. Б.1 хорошо описывается выражением (Б.1) при температуре больше 32К для GS2054 и 53К для InN #050118. Из этого описания получаем, что для образца на сапфировой подложке 8.5 мэВ, для слоя InN на кремнии  $\sigma$ =10.7 мэВ.

Приведенные на рис. Б.2 температурные зависимости ширины пиков ФЛ (FWHM) позволяют оценить флуктуации потенциала, ответственные за локализацию носителей. Характер зависимостей FWHM(T) согласуется с результатами работы [163] (см. рис. Б.3), в которой показано, что для удовлетворительного объяснения W-образной температурной зависимости ширины полосы необходимо использовать модель с двумя масштабами флуктуаций (см. рис. Б.16). В работе [162] флуктуация потенциала, ответственного за локализацию носителей, для ряда образцов также характеризовалась двухмасштабной моделью, где дисперсия о была связана с распределением локализованных состояний внутри кластеров, а вторая дисперсия Г характеризует распределением средней энергии кластеров (см. рис. Б.16). Для определения этих дисперсий нужно в температурной зависимости FWHM определить положение и высоту первого максимума кривой. На рис. Б.2 эти параметры обозначены как T<sub>s</sub> и Г<sub>s</sub>, соответственно. Используя выражения для дисперсий из работы [162]:

$$\sigma = 2k_B T_s, \tag{b.2}$$

$$\Gamma = \sqrt{\Gamma_{\rm s}^2 / \ln 4 - \sigma^2} , \qquad (B.3)$$

где  $k_B$ - постоянная Больцмана, получаем для образца на сапфировой подложке  $\sigma$  равна 7.7 мэВ и  $\Gamma$  – 32.5 мэВ, для слоя InN на кремнии  $\sigma$  – 10.7 мэВ и  $\Gamma$  – 36.7 мэВ.



Рис.Б.З.Температурные зависимости ширины пика ФЛ при малой мощности возбуждения в образце AllnGaN с долей индия 0 (кружки), 1 (треугольники) и 2% (квадраты) [163]. Неоднородность слоёв, растущая с увеличением доли индия приводит к W-образной температурной зависимости.

Отсутствие корреляции величины σ с концентрацией носителей, а также существование двух масштабов флуктуаций, позволяют предположить, что флуктуации потенциала определяются не концентрацией случайно распределенных электрически активных примесей, и связаны, по-видимому, с неоднородностями структуры и фазового состава исследованных слоёв InN.

#### Список сокращений и условных обозначений

| ΦП    | фотопроводимость                         |
|-------|--|
| ИК    | инфракрасный                             |
| МПЭ   | метод молекулярно-пучковой эпитаксии     |
| 3D    | трехмерный                               |
| МОГФЭ | металлоорганическая газофазная эпитаксия |
| ФЛ    | фотолюминесценция                        |
| ПЭМ   | просвечивающая электронная микроскопия   |

- ПЛП приближение локальной плотности
- ОГП обобщенно-градиентное приближение
- МПЭ ПА молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота
- МС монослой
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия
- FWHM ширина пика на полувысоте

#### Цитируемая литература

[1] Wu, J. When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives / Wu J. //Journal of Applied Physics.  $-2009. - Vol. 106. - N_{\odot}. 1. - P. 5.$ 

[2] Mukai T. Recent progress in group-III nitride light-emitting diodes //IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. -2002. - Vol. 8. - No. 2. - P. 264-270.

[3] Feng, M. III-nitride semiconductor lasers grown on Si/ Feng M., Liu J., Sun Q., Yang H. //Progress in Quantum Electronics. – 2021. – Vol. 77. – P. 100323.

[4] Rivera, C. Advances in Group-III-Nitride Photodetectors / Rivera C., Pereiro J., Navarro Á.,

Muñoz E., Brandt O., Grahn H. T. //Open Electrical & Electronic Engineering Journal. – 2010. – Vol. 4. – P. 1-9.

[5] Reichertz, L.A. Demonstration of a III–nitride/silicon tandem solar cell / Reichertz L.A., Gherasoiu
I., Yu K.M., Kao V.M., Walukiewicz W., Ager III J.W. //Applied physics express. – 2009. – Vol. 2. – №. 12. – Р. 122202.

[6] Holmes, M.J. Room-temperature triggered single photon emission from a III-nitride site-controlled nanowire quantum dot / Holmes M.J., Choi K., Kako S., Arita M., Arakawa Y. //Nano letters. – 2014.
– Vol. 14. – №. 2. – P. 982-986.

[7] Polyakov, V. M. Low-field electron mobility in wurtzite InN / Polyakov V. M., Schwierz F.
 //Applied physics letters. – 2006. – Vol. 88. – №. 3. – P. 032101.

[8] Bhuiyan, A. G. Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties / Bhuiyan A. G., Hashimoto A., Yamamoto A. //Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94. – №. 5. – P. 2779-2808.

[9] Хлудков, С.С. Физические свойства нитрида индия, примеси и дефекты / Хлудков С.С.,
 Прудаев И.А., Толбанов О.П. //Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – №. 9. – С. 23-31.

[10] Давыдов, В. Ю. Оптические исследования полупроводниковых структур на основе нитридов металлов III группы и разработка количественных методик их диагностики: дис. ... д. физ.-мат. наук: 01.04.07/ Давыдов, Валерий Юрьевич. – Физико-технический институт им. АФ Иоффе Российской академии наук, 2009. – 352 с.

[11] Juza, R.Über die kristallstrukturen von Cu<sub>3</sub>N, GaN und InN metallamide und metallnitride / Juza
R., Hahn H. //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1938. – Vol. 239. – №. 3. – P. 282-287.

[12] Горюнова, Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. / Горюнова Н. А. – Москва: Сов. радио, 1968.–267 с. [13] MacChesney, J. B. Thermal stability of indium nitride at elevated temperatures and nitrogen pressures / MacChesney J. B., Bridenbaugh P. M., O'connor P. B. //Materials Research Bulletin. – 1970. – Vol. 5. – №. 9. – P. 783-791.

[14] Hovel, H. J. Electrical and optical properties of rf-sputtered GaN and InN / Hovel H. J., Cuomo J.
J. //Applied Physics Letters. – 1972. – Vol. 20. – №. 2. – P. 71-73.

[15] Trainor, J. W. Some properties of InN films prepared by reactive evaporation / Trainor J. W.,
 Rose K. //Journal of Electronic Materials. – 1974. – Vol. 3. – №. 4. – P. 821-828.

[16] Тягай, В.А. Свойства нитрида индия, выращенного методом реактивного распыления / Тягай В.А., Евстигнеев А.М., Красико А.Н., Андреева А.Ф., Малахов В.Я. //Физика и Техника Полупроводников. – 1977. – Т. 11. – С. 2142-2146.

[17] Westra, K. L. The effects of oxygen contamination on the properties of reactively sputtered indium nitride films / Westra K. L., Lawson R. P. W., Brett M. J. //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1988. – Vol. 6. – №. 3. – P. 1730-1732.

[18] Natarajan, B. R.Mechanisms of reactive sputtering of indium I: Growth of InN in mixed Ar-N<sub>2</sub> discharges / Natarajan B. R., Eltoukhy A. H., Greene J. E., Barr T. L. //Thin Solid Films. – 1980. – Vol. 69. – No. 2. – P. 201-216.

[19] Osamura, K. Fundamental absorption edge in GaN, InN and their alloys / Osamura K., Nakajima K., Murakami Y., Shingu P. H., & Ohtsuki A. //Solid State Communications. – 1972. – Vol. 11. – №.
5. – P. 617-621.

[20] Osamura, K.Preparation and optical properties of  $Ga_{1-x}In_xN$  thin films / Osamura K., Naka S., Murakami Y. //Journal of Applied Physics. – 1975. – Vol. 46. – No. 8. – P. 3432-3437.

[21] Matsuoka, T. Wide-gap semiconductor (In, Ga)N / Matsuoka T., Tanaka H., Sasaki T., Katsui K.
 //Proceedings of the 16th International Symposium on GaAs and Related Compounds. – 1990. – Vol. 1
 – P. 141-146.

[22] Wakahara, A. Heteroepitaxial growth of InN by microwave-excited metalorganic vapor phase epitaxy / Wakahara A., Yoshida A. //Applied Physics Letters. – 1989. – Vol. 54. – №. 8. – P. 709-711.

[23] Wakahara, A. Epitaxial growth of indium nitride / Wakahara A., Tsuchiya T., Yoshida A.
 //Journal of crystal growth. – 1990. – Vol. 99. – №. 1-4. – P. 385-389.

[24] Guo, Q. Thermal stability of indium nitride single crystal films / Guo Q., Kato O., Yoshida A. //Journal of applied physics. – 1993. – Vol. 73. – №. 11. – P. 7969-7971.

[25] Wang, X. High-electron-mobility InN layers grown by boundary-temperature-controlled epitaxy / Wang X., Liu S., Ma N., Feng L., Chen G., Xu F., Tang N., Huang S., Chen K. J., Zhou S., Shen B. //Applied physics express. – 2012. – Vol. 5. – №. 1. – P. 015502

[26] Ambacher, O. Growth and applications of group III-nitrides / Ambacher O. //Journal of Physics
D: Applied Physics. – 1998. – Vol. 31. – №. 20. – P. 2653.

[27] Jennings, K. R. Active nitrogen / Jennings K. R., Linnett J. W. //Quarterly Reviews, Chemical Society. – 1958. – Vol. 12. – №. 2. – P. 116-132.

[28] Ng, Y. F. Growth mode and strain evolution during InN growth on GaN (0001) by molecularbeam epitaxy / Ng Y. F., Cao Y. G., Xie M. H., Wang X. L., Tong S. Y. //Applied physics letters. – 2002. – Vol. 81. – №. 21. – P. 3960-3962

[29] Lobanov, D. N. Features of InN growth by nitrogen-plasma-assisted MBE at different ratios of fluxes of group-III and-V elements / Lobanov D. N., Novikov A. V., Andreev B. A., Bushuykin P. A., Yunin P. A., Skorohodov E. V., Krasilnikova L. V. //Semiconductors. – 2016. – Vol. 50. – №. 2. – P. 261-265.

[30] Lu, H. Improvement on epitaxial grown of InN by migration enhanced epitaxy / Lu H., Schaff W.
J., Hwang J., Wu H., Yeo W., Pharkya A., Eastman L. F. //Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 77.
– №. 16. – P. 2548-2550.

[31] Saito, Y. Growth Temperature Dependence of Indium Nitride Crystalline Quality Grown by

RF - MBE / Saito Y., Harima H., Kurimoto E., Yamaguchi T., Teraguchi N., Suzuki A., Araki T.,

Nanishi Y. //physica status solidi (b). -2002. - Vol. 234. - №. 3. - P. 796-800.

[32] Yamaguchi, T. Study of Epitaxial Relationship in InN Growth on Sapphire (0001) by RF - MBE / Yamaguchi T., Saito Y., Kano K., Araki T., Teraguchi N., Suzuki A., Nanishi, Y. //physica status solidi (b). - 2001. - Vol. 228. - №. 1. - P. 17-20.

[33] Saito, Y. Polarity of High-Quality Indium Nitride Grown by RF Molecular Beam Epitaxy / Saito Y., Tanabe Y., Yamaguchi T., Teraguchi N., Suzuki A., Araki T., Nanishi, Y. //physica status solidi
(b). -2001. - Vol. 228. - №. 1. - P. 13-16.

[34] Водопьянов, А. В. Рост с высокими скоростями пленок InN на подложках фианита и сапфира методом металлоорганической газофазной эпитаксии с плазменной активацией азота / Водопьянов А. В., Голубев С. В., Дроздов М. Н., Дроздов Ю. Н., Лукьянов А. Ю., Мансфельд Д. А., Хрыкин О. И., Шашкин В. И., Юнин П. А. //Письма в журнал технической физики. – 2015. – Т. 41. – №. 6. – С. 17-25.

[35] Buzynin, Y. N. InN Layers Grown by MOCVD on a - Plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Buzynin Y. N., Khrykin O.

I., Yunin P. A., Drozdov M. N., Luk'yanov A.Yu. //physica status solidi (a). – 2018. – Vol. 215. – №. 11. – P. 1700919.

[36] Liu B. et al. The growth temperatures dependence of optical and electrical properties of InN films / Liu B., Zhang R., Xie Z., Xiu X., Li L., Kong J., Yu H., Han P., Gu S., Shi Y., ChenGuang T.,

YongHai C., ZhanGuo W. and YouDou Z. //Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy. – 2008. – Vol. 51. – №. 3. – P. 237-242.

[37] Yamamoto, A. Metalorganic chemical vapor deposition growth of InN for InN/Si tandem solar cell / Yamamoto A., Tsujino M., Ohkubo M., Hashimoto A. //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1994. – Vol. 35. – P. 53-60.

[38] Yamamoto, A. Nitridation effects of substrate surface on the metalorganic chemical vapor deposition growth of InN on Si and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates / Yamamoto A., Tsujino M., Ohkubo M., Hashimoto A. //Journal of crystal growth. – 1994. – Vol. 137. – No. 3-4. – P. 415-420.

[39] Yamamoto, A. Nitridation of GaAs (111) B substrates and heteroeplitaxial growth of InN on the nitrided substrartes / Yamamoto A., Yamauchi Y., Ogawa T., Ohkubo M., Hashimoto A. //Institute of Physics Conference Series. – 1996. – Vol. 142. – P. 879-882.

[40] Yamamoto, A. Heteroepitaxial growth of InN on Si (111) using a GaAs intermediate layer / Yamamoto A., Yamauchi Y., Ohkubo M., Hashimoto A., Saitoh T. //Solid-State Electronics. – 1997. – Vol.  $41. - N_{\odot}$ . 2. – P. 149-154.

[41] Yodo, T. Growth and Characterization of InN Heteroepitaxial Layers Grown on Si Substrates by ECR-Assisted MBE / Yodo T., Ando H., Nosei D., Harada Y. //physica status solidi (b). -2001. - Vol.228.  $- N_{\odot}$ . 1. - P. 21-26.

[42] Yodo, T. Strong band edge luminescence from InN films grown on Si substrates by electron cyclotron resonance-assisted molecular beam epitaxy / Yodo T., Yona H., Ando H., Nosei D., Harada Y. //Applied physics letters. – 2002. – Vol. 80. –  $N_{2}$ . 6. – P. 968-970.

[43] Kučera M. Structural, electrical, and optical properties of annealed InN films grown on sapphire and silicon substrates / Kučera M., Adikimenakis A., Dobročka E., Kúdela R., Ťapajna M., Laurenčíková A., Georgakilas A., Kuzmík J. //Thin Solid Films. – 2019. – Vol. 672. – P. 114-119.

[44] Liu, H. High-electron-mobility InN epilayers grown on silicon substrate / Liu H., Wang X., Chen Z., Zheng X., Wang P., Sheng B., Wang T., Rong X., Li M., Zhang J., Yang X., Xu F., Ge W., and Shen B. // Applied physics letters. – 2018. – Vol. 112. – №. 16. – P. 162102.

[45] Adachi, M. Marked Substrate-Surface Dependence of In Content Included in High-Temperature Grown InN / Adachi M., Seki A., Hashimoto A., Yamamoto A. // IPAP conference series – 2000. – Vol. 1. – P. 347-350.

[46] Sato, Y. Growth of InN on GaAs substrates by the reactive evaporation method / Sato Y., Sato S. //Japanese journal of applied physics. – 1989. – Vol. 28. – №. 9A. – P. L1641.

[47] Guo, Q. Growth of InN films on GaAs (111) and GaP (111) substrates by microwave-excited metalorganic vapor phase epitaxy / Guo Q., Ogawa H., Yamano H., Yoshida A. //Applied physics letters. – 1995. – Vol. 66. – No. 6. – P. 715-717.

[48] Yamamoto, A. A comparative study of MOVPE growth of InN on GaAs (111) substrates using a nitrided or grown GaN buffer layer / Yamamoto A., Adachi M., Arita T., Sugiura T., Hashimoto A. //physica status solidi (a). – 1999. – Vol. 176. – №. 1. – P. 595-598.

[49] Yamamoto, A. Nitridation of InAs (1 0 0) surface in a flowing NH3: formation of InNAs? / Yamamoto A., Shin-ya T., Sugiura T., Ohkubo M., Hashimoto A. //Journal of crystal growth. – 1998.
– Vol. 189. – P. 476-480.

[50] Lima, A. P. Growth of cubic InN on InAs (0 0 1) by plasma-assisted molecular beam epitaxy / Lima A. P., Tabata A., Leite J. R., Kaiser S., Schikora D., Schottker B., Frey T., As D. J., Lischka K. //Journal of crystal growth. – 1999. – Vol. 201. – P. 396-398.

[51] Tabata, A. Structural properties and Raman modes of zinc blende InN epitaxial layers / Tabata A., Lima A. P., Teles L. K., Scolfaro L. M. R., Leite J. R., Lemos V., Schöttker, B., Frey T., Schikora D., Lischka K. //Applied physics letters. – 1999. – Vol. 74. – №. 3. – P. 362-364.

[52] Sadofev, S. Growth of wurtzite InN on bulk In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (111) wafers / Sadofev S., Cho Y., Brandt O., Ramsteiner M., Calarco R., Riechert H., Erwin S. C., Galazka Z., Korytov M., Albrecht M., Fornari R., Uecker R. //Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101. – №. 17. – P. 172102.

[53] Calleja, E. Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks / Calleja E., Ristić J., Fernández-Garrido S., Cerutti L., Sánchez-García M. A., Grandal J.,

Trampert A., Jahn U., Sánchez G., Griol A., Sánchez B.//physica status solidi (b). - 2007. - Vol. 244.

– №. 8. – P. 2816-2837.

[54] Ristić, J. On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasmaassisted molecular beam epitaxy / Ristić J., Calleja E., Fernández-Garrido S., Cerutti L., Trampert A., Jahn U., Ploog K. H. //Journal of crystal growth. – 2008. – Vol. 310. – №. 18. – P. 4035-4045.

[55] Xiang, H. J. Strain relaxation and band-gap tunability in ternary  $In_xGa_{1-x}N$  nanowires / Xiang H. J., Wei S. H., Da Silva J. L., Li J.//Physical Review B. – 2008. – Vol. 78. – No. 19. – P. 193301.

[56] Knelangen, M. In situ analysis of strain relaxation during catalyst-free nucleation and growth of GaN nanowires / Knelangen M., Consonni V., Trampert A., Riechert H. //Nanotechnology.  $-2010. - Vol. 21. - N_{\odot}. 24. - P. 245705.$ 

[57] Stoica, T. Interface and Wetting Layer Effect on the Catalyst - Free Nucleation and Growth of GaN Nanowires / Stoica T., Sutter E., Meijers R. J., Debnath R. K., Calarco R., Lüth H., Grützmacher D. //Small. - 2008. - Vol. 4. - №. 6. - P. 751-754.

[58] Zhao, S. Growth of large-scale vertically aligned GaN nanowires and their heterostructures with high uniformity on SiO x by catalyst-free molecular beam epitaxy / Zhao S., Kibria M. G., Wang Q., Nguyen H. P. T., Mi Z. //Nanoscale. -2013. - Vol. 5. - N $_{\odot}$ . 12. - P. 5283-5287.

[59] Geelhaar, L. Properties of GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy / Geelhaar L., Cheze C., Jenichen B., Brandt O., Pfueller C., Münch S., Rothemund R., Reitzenstein S., Forchel A., Kehagias T., Dimitrakopulos G. P., Karakostas T., Lari L., Chalker P. R., Gass M. H., Riechert H., Komninou P.//IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. – 2011. – Vol. 17. – №. 4. – P. 878-888.

[60] Bertness, K. A. GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy / Bertness K. A., Sanford N. A., Davydov A. V. //IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. – 2011. – Vol. 17. – №. 4. – P. 847-858.

[61] Schörmann, J. Germanium doping of self-assembled GaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy / Schörmann J., Hille P., Schäfer M., Müßener J., Becker P., Klar P. J., Kleine-Boymann M., Rohnke M., de la Mata M., Arbiol J., Teubert J., Eickhoff M., Hofmann D. M. //Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – No. 10. – P. 103505.

[62] Zhao, S. Probing the electrical transport properties of intrinsic InN nanowires / Zhao S., Salehzadeh O., Alagha S., Kavanagh K. L., Watkins S. P., Mi Z. //Applied Physics Letters. -2013. - Vol. 102.  $- N_{\odot}$ . 7. - P. 073102.

[63] Zhao, S. Tuning the surface charge properties of epitaxial InN nanowires / Zhao S., Fathololoumi S., Bevan K. H., Liu D. P., Kibria M. G., Li Q., Wang G. T., Guo H., Mi Z. //Nano letters. -2012. - Vol.  $12. - N_{\odot}$ . 6. - P. 2877-2882.

[64] Zhao, S. p-Type InN nanowires / Zhao S., Le B. H., Liu D. P., Liu X. D., Kibria M. G., Szkopek
T., Guo H., Mi Z. //Nano letters. – 2013. – Vol. 13. – №. 11. – P. 5509-5513.

[65]. Ivanov, S. V. Metastable nature of InN and In-rich InGaN alloys / Ivanov S. V., Shubina T. V., Komissarova T. A., Jmerik V. N.//Journal of Crystal Growth. – 2014. – Vol. 403. – P. 83-89.

[66] Eisele, H. Intrinsic electronic properties of high-quality wurtzite InN / Eisele H., Schuppang J.,

Schnedler M., Duchamp M., Nenstiel C., Portz V., Kure T., Bügler M., Lenz A., Dähne M., Gwo S.,

Choi S., Speck J.S., Dunin-Borkowski R.E., Ebert Ph. and Hoffmann A. //Physical Review B. – 2016. – Vol. 94. – №. 24. – P. 245201.

[67] Sato, M. Epitaxial growth of InN by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition / Sato M. //Japanese journal of applied physics. – 1997. – Vol. 36. – №. 5B. – P. L595.

[68] Tansley, T. L. Electron mobility in indium nitride / Tansley T. L., Foley C. P. //Electronics Letters. – 1984. – Vol. 20. – №. 25. – P. 1066-1068.

[69] Tansley. T. L. Optical band gap of indium nitride / Tansley T. L., Foley C. P. //Journal of Applied Physics. – 1986. – Vol. 59. – №. 9. – P. 3241-3244.

[70] Davydov, V. Y. Band gap of hexagonal InN and InGaN alloys / Davydov V. Y., Klochikhin A. A., Emtsev V. V., Kurdyukov D. A., Ivanov S. V., Vekshin V. A., Sakharov A. V., Bechstedt F.,

Furthmueller J., Aderhold J., Graul J., Harima H., Hashimoto A., Yamamoto A., Wu J., Feick H., Haller E. E., Mudryi A. V. //physica status solidi (b). – 2002. – Vol. 234. – №. 3. – P. 787-795.

[71] Inushima, T. Physical properties of InN with the band gap energy of 1.1 eV / Inushima T., Mamutin V. V., Vekshin V. A., Ivanov S. V., Sakon T., Motokawa M., Ohoya S.//Journal of crystal growth. – 2001. – Vol. 227. – P. 481-485.

[72] Davydov, V. Y. Absorption and emission of hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap / Davydov V. Y., Klochikhin A. A., Seisyan R. P., Emtsev V. V., Ivanov S. V., Bechstedt F., Furthmuller J., Harima H., Mudryi V., Aderhold J., Graul J., Semchinova O.//physica status solidi (b). – 2002. – Vol. 229. – №. 3. – P. r1-r3.

[73] Wu, J. Unusual properties of the fundamental band gap of InN / Wu J., Walukiewicz W., Yu K.
M., Ager III J. W., Haller E. E., Lu H., Schaff W. J., Saito Y., Nanishi Y.//Applied Physics Letters. –
2002. – Vol. 80. – №. 21. – P. 3967-3969.

[74] Matsuoka, T. Optical bandgap energy of wurtzite InN / Matsuoka T., Okamoto H., Nakao M.,
Harima H., Kurimoto E.//Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 81. – №. 7. – P. 1246-1248.

[75] Davydov, V. Y. Band Gap of InN and In-Rich  $In_xGa_{1-x}N$  alloys (0.36 < x < 1) / Davydov V. Y., Klochikhin A. A., Emtsev V. V., Ivanov S. V., Vekshin V. V., Bechstedt F., Furthmüller J., Harima H., Mudryi A. V., Hashimoto A., Aderhold J., Graul J., Haller E. E., Yamamoto A.//physica status soldi (b). – 2002. – Vol. 230. – No. 2. – P. R4-R6.

[76] Klochikhin, A. Photoluminescence of n-InN with low electron concentrations / Klochikhin A., Davydov V., Emtsev V., Sakharov A., Kapitonov V., Andreev B., Lu H., Schaff W. J. //physica status solidi (a). -2006. - Vol. 203. - No. 1. - P. 50-58.

[77] Yeh, C. Y. Relationships between the band gaps of the zinc-blende and wurtzite modifications of semiconductors / Yeh C. Y., Wei S. H., Zunger A. //Physical Review B. – 1994. – Vol. 50. – №. 4. – P. 2715.

[78] Van Schilfgaarde, M. Theory of AlN, GaN, InN and their alloys / Van Schilfgaarde M., Sher A., Chen A. B.//Journal of crystal growth. – 1997. – Vol. 178. – №. 1-2. – P. 8-31.

[79] Kotani, T. All-electron GW approximation with the mixed basis expansion based on the full-potential LMTO method / Kotani T., Van Schilfgaarde M. //Solid State Communications. -2002. - Vol.  $121. - N_{\odot}$ . 9-10. -P. 461-465.

[80] Johnson, K. A. Corrections to density-functional theory band gaps / Johnson K. A., Ashcroft N. W. //Physical Review B. – 1998. – Vol. 58. – №. 23. – P. 15548.

[81] Vogel, D. Structural and electronic properties of group-III nitrides / Vogel D., Krüger P.,
Pollmann J. //Physical Review B. – 1997. – Vol. 55. – №. 19. – P. 12836.

[82] Wei, S. H. Breakdown of the band-gap-common-cation rule: The origin of the small band gap of InN / Wei S. H., Nie X., Batyrev I. G., Zhang S. B.//Physical Review B. – 2003. – Vol. 67. – №. 16. – P. 165209.

[83] Carrier, P. Theoretical study of the band-gap anomaly of InN / Carrier P., Wei S. H. //Journal of applied physics. – 2005. – Vol. 97. – №. 3. – P. 033707

[84] Bechstedt, F. Do we know the fundamental energy gap of InN? / Bechstedt F., Furthmüller J. //Journal of crystal Growth. – 2002. – Vol. 246. – №. 3-4. – P. 315-319.

[85] Bagayoko, D. Density-functional theory band gap of wurtzite InN / Bagayoko D., Franklin L.
//Journal of applied physics. – 2005. – Vol. 97. – №. 12. – P. 123708.

[86] Armiento, R. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory / Armiento R., Mattsson A. E. //Physical Review B.  $-2005. - Vol. 72. - N_{\odot}. 8. - P. 085108.$ 

[87] Armiento, R. Subsystem functionals in density-functional theory: Investigating the exchange energy per particle / Armiento R., Mattsson A. E. //Physical Review B. – 2002. – Vol. 66. – №. 16. – P. 165117.

[88] de Carvalho, L. C. Influence of exchange and correlation on structural and electronic properties of AlN, GaN, and InN polytypes / de Carvalho L. C., Schleife A., Bechstedt F. //Physical Review B. – 2011. – Vol. 84. – №. 19. – P. 195105.

[89] Ueno, M. Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN / Ueno M., Yoshida M., Onodera A., Shimomura O., Takemura K.//Physical Review B. – 1994. – Vol. 49. – №. 1. – P. 14.

[90] Schulz, H. Crystal structure refinement of AlN and GaN / Schulz H., Thiemann K. H. //Solid State Communications. – 1977. – Vol. 23. – №. 11. – P. 815-819.

[91] Rashba, E. I. Properties of semiconductors with an extremum loop. I. Cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop / Rashba E. I. //Physics of the Solid State. – 1960. – Vol. 2. – P. 1109-1122.

[92] Sakalauskas E. Optical Properties of Wurtzite InN and Related Alloys : дис. ... Dr. rer. nat./ Sakalauskas, Egidijus. – Technische Universitat Ilmenau, 2012. – 143 p.

[93] Fu, S. P. Photoluminescent properties of InN epifilms / Fu S. P., Chen T. T., Chen Y. F. //Semiconductor science and technology. -2006. - Vol. 21. - No. 3. - P. 244.

[94] Wu, J. Effects of the narrow band gap on the properties of InN / Wu J., Walukiewicz W., Shan W., Yu K. M., Ager III J. W., Haller E. E., Lu H., Schaff W. J. //Physical Review B. – 2002. – Vol. 66.
– №. 20. – P. 201403.

[95] Wu, J. Effects of electron concentration on the optical absorption edge of InN / Wu J., Walukiewicz W., Li S. X., Armitage R., Ho J. C., Weber E. R., Haller E. E., Lu H., Schaff W. J., Barcz A., Jakiela R.//Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 84. – №. 15. – P. 2805-2807. [96] Давыдов, В. Ю. Электронные и колебательные состояния InN и твердых растворов In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N / Давыдов В. Ю., Клочихин А. А. //Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38. – №. 8. – С. 897-936.

[97]. Walukiewicz, W. Carrier scattering by native defects in heavily doped semiconductors / Walukiewicz W. //Physical Review B. – 1990. – Vol. 41 – №.14. – P. 10218. (1990).

[98] Davydov, V.Y. Indium Nitride and Related Alloys / V.Y. Davydov, A.A.Klochikhin; edited by T.D.Veal, C.F. McConville, and W.J. Schaff. – Florida: Taylor and Francis Group LLC, 2010. –645 p.

[99] Hori, M. Optical Properties of  $In_xGa_{1-x}N$  with Entire Alloy Composition on InN Buffer Layer Grown by RF-MBE / M. Hori, K. Kano, T. Yamaguchi, Y. Saito, T. Araki, Y. Nanishi, N. Teraguchi, A. Suzuki //physica status solidi (b). – 2002. – Vol. 234. – No. 3. – P. 750-754.

[100] Miyajima, T. Structure Analysis of InN Film Using Extended X-Ray Absorption Fine Structure Method / Miyajima T., Kudo Y., Liu K.-L., Uruga T., Honma T., Saito Y., Hori M., Nanishi Y., Kobayashi T., Hirata S. //physica status solidi (b). – 2002. – Vol. 234. – №. 3. – P. 801-804.

[101] Bansal B. Alloying induced degradation of the absorption edge of  $InAs_xSb_{1-x}$  / Bansal B., Dixit V.K., Venkataraman V., Bhat H.L. //Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90. – No. 10. – P. 101905.; Chernikov A. Investigation of carrier dynamics in  $Zn_{1-x}Mg_xO$  by time-resolved photoluminescence / Chernikov A., Horst S., Koch M., Volz K., Chatterjee S., Koch S.W., Wassner T.A., Laumer B., Eickhoff M. //Journal of luminescence. – 2010. – Vol. 130. – No. 11. – P. 2256-2259; Bhattacharya R. Measurements of the electric field of zero-point optical phonons in GaAs quantum wells support the Urbach rule for zero-temperature lifetime broadening / Bhattacharya R., Mondal R., Khatua P., Rudra A., Kapon E., Malzer S., Döhler G., Pal B., Bansal B. //Physical review letters. – 2015. – Vol. 114. – No. 4. – P. 047402.

[102] Nakamura, S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes / Nakamura S. //Science. – 1998. – Vol T. 281. – №. 5379. – P. 956-961.

[103] Mohanta, A. Carrier recombination dynamics in Si doped InN thin films / Mohanta A., Jang D.
J., Lin G. T., Lin Y. T., Tu L. W. //Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110. – №. 2. – P. 023703.

[104] Liu, H. C. Recombination lifetimes in InN films studied by time-resolved excitation-correlation spectroscopy / Liu H. C., Hsu C. H., Chou W. C., Chen W. K., Chang W. H.//Physical Review B. – 2009. – Vol. 80. – №. 19. – P. 193203.

[105] Intartaglia, R. Radiative and nonradiative recombination processes in InN films grown by metal organic chemical vapor deposition / Intartaglia R., Maleyre B., Ruffenach S., Briot O., Taliercio T., Gil B. //Applied Physics Letters.  $-2005. - Vol. 86. - N_{\odot}. 14. - P. 142104.$ 

[106] Hantke K. Carrier relaxation dynamics in annealed and hydrogenated (GaIn)(NAs) GaAs quantum wells / Hantke K., Heber J.D., Chatterjee S., Klar P.J., Volz K., Stolz W., Rühle W.W., Polimeni A., Capizzi M. //Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – №. 25. – P. 252111.

[107] Permogorov, S. A. Dispersion of lifetimes of localized excitons in the solid solution  $CdS_{1-x}Se_x / Permogorov S.A.$ , Rezniîskii A.N., Verbin S.Y., Bonch-Bruevich V.A. //JETP Lett. – 1983. – Vol. 38. – No. 1. – P. 25-28.

[108] Gourdon, C. Exciton transfer between localized states in  $CdS_{1-x}Se_x$  alloys / Gourdon C., Lavallard P. //physica status solidi (b). – 1989. – Vol. 153. – No. 2. – P. 641-652.

[109] Glennon J. J. Exciton localization and migration in individual CdSe quantum wires at low temperatures / Glennon J.J., Tang R., Buhro W.E., Loomis R.A., Bussian D.A., Htoon H., Klimov V.I. //Physical Review B. – 2009. – Vol. 80. – №. 8. – P. 081303.

[110] Fehlberg, T. B. Characterisation of multiple carrier transport in indium nitride grown by molecular beam epitaxy / Fehlberg T. B., Umana-Membreno G. A., Gallinat C. S., Koblmüller G., Bernardis S., Nener B. D., Parish G., Speck J. S. //physica status solidi (c). -2007. -Vol. 4.  $-N_{2}$ . 7. -P. 2423-2427.

[111] Anderson, P. A. Towards quantifying the bandgap energy of indium nitride / Anderson P. A., Kendrick C. E., Kinsey R. J., Williams L., Reeves R. J., Durbin S. M. //Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, 2004 Conference on. – IEEE, 2004. – P. 373-376.

[112] Shubina, T. V. Inconsistency of basic optical processes in plasmonic nanocomposites / Shubina
T. V., Kosobukin V. A., Komissarova T. A., Jmerik V. N., Semenov A. N., Meltser B. Y., Kop'ev
P.S., Ivanov S.V., Vasson A., Leymarie J., Araki T., Akagi T., Nanishi Y., Gippius N. A. //Physical
Review B. – 2009. – Vol. 79. – №. 15. – P. 153105.

[113] Wei, P. C. Room-temperature negative photoconductivity in degenerate InN thin films with a supergap excitation / Wei P. C., Chattopadhyay S., Yang M. D., Tong S. C., Shen J. L., Lu C. Y., Shih H.-C., Chen L.-C., Chen K. H. //Physical Review B. -2010. - Vol. 81. - No. 4. - P. 045306.

[114] Guo, L. Temperature sensitive photoconductivity observed in InN layers / Guo L., Wang X.,
Feng L., Zheng X., Chen G., Yang X., Xu F., Tang N., Lu L., Ge W., Shen B. //Applied Physics
Letters. - 2013. - Vol. 102. - №. 7. - P. 072103.

[115] Kang, T. T. Photoconductivity of InN grown by MOVPE: Low temperature and weak light illumination / Kang T. T., Zhang Y., Chen P. P., Wang Z., Yamamoto A. //Applied Physics Letters. – 2017. – Vol. 110. – №. 4. – P. 042104.

[116] Guo, L. Revealing of the transition from n-to p-type conduction of InN: Mg by photoconductivity effect measurement / Guo L., Wang X. Q., Zheng X. T., Yang X. L., Xu F. J., Tang N., Lu L. W., Ge W. K., Shen B., Dmowski L. H., Suski T. //Scientific reports. – 2014. – Vol. 4. – P. 4371. [117] Krishna, S. Ultrafast photoresponse and enhanced photoresponsivity of Indium Nitride based broad band photodetector / S. Krishna, A. Sharma, N. Aggarwal, S. Husale, & G. Gupta //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2017. – Vol. 172. – P. 376-383.

[118] Wu, G.G. Near infrared electroluminescence from n-InN/p-GaN light-emitting diodes / G.G. Wu, W.C. Li, C.S. Shen, F.B. Gao, H.W. Liang, H. Wang, L.J. Song, G.T. Du //Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100. – №. 10. – P. 103504.

[119] Wu, G. Near-infrared electroluminescence emission from an n-InN nanodots/p-Si heterojunction structure / G.G. Wu, G.T. Du, F.B. Gao, H. Wang, C.S. Shen, W.C. Li //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2012. – Vol. 45. – №. 21. – P. 215102.

[120] Zhao, Y. Near infrared electroluminescence from n-InN/p-NiO heterojunction light-emitting diode / Y. Zhao, H. Wang, G. Wu, Q. Jing, F. Gao, W. Li, B. Zhang, G. Du //Materials Research Express. – 2015. – Vol. 2. – №. 3. – P. 035901.

[121] Le, B.H. Electrically injected near-infrared light emission from single InN nanowire pin diode /
B.H. Le, S. Zhao, N.H. Tran, Z. Mi //Applied Physics Letters. – 2014. – Vol. 105. – №. 23. – P. 231124.

[122] Hu, M. S. Infrared lasing in InN nanobelts / Hu M.-S., Hsu G.-M., Chen K.-H., Yu C.-J., Hsu H.-C., Chen L.-C., Hwang J.-S., Hong L.-S., Chen Y.-F. //Applied physics letters.  $-2007. - Vol. 90. - N_{\odot}$ . 12. -P. 123109.

[123] Bhattacharya, P. III-nitride nanowire LEDs and diode lasers: monolithic light sources on (001)
Si emitting in the 600-1300nm range / Bhattacharya P., Hazari A., Jahangir S. //Novel In-Plane
Semiconductor Lasers XVII. – International Society for Optics and Photonics, 2018. – Vol. 10553. –
P. 105530.

[124] Lu, H. Surface charge accumulation of InN films grown by molecular-beam epitaxy / Lu H., Schaff W. J., Eastman L. F., Stutz C. E. //Applied physics letters. – 2003. – Vol. 82. – №. 11. – P. 1736-1738.

[125] Gwo, S. Heteroepitaxial growth of wurtzite InN films on Si (111) exhibiting strong near-infrared photoluminescence at room temperature / S. Gwo, C.-L. Wu, C.-H. Shen, W.-H. Chang, T. M. Hsu, J.-S. Wang, J.-T. Hsu //Applied physics letters. -2004. - Vol. 84. - No. 19. - P. 3765-3767.

[126] Мосс, Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. – М: Мир. – 1976. – 432 с.

[127] Klochikhin, A. A. Acceptor states in the photoluminescence spectra of n- In N / Klochikhin A.
A., Davydov V. Yu., Emtsev V. V., Sakharov A. V., Kapitonov V. A., Andreev B. A., Lu H., Schaff W. J. //Physical Review B. - 2005. - Vol. 71. - №. 19. - P. 195207.

[128] Anderson, P.A. Indium Nitride: An Investigation of Growth, Electronic Structure and Doping: дис. ... Dr. of Ph. / Anderson, Phillip Alistair. – University of Canterbury, Electrical and Computer Engineering, 2006. – 210 p.

[129] Teisseyre, H. Temperature dependence of the energy gap in GaN bulk single crystals and epitaxial layer / H. Teisseyre, P. Perlin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, J. Jun, A. Pietraszko, T.D. Moustakas //Journal of applied physics. – 1994. – Vol. 76. –  $N_{2}$ . 4. – P. 2429-2434.

[130] Wu, J. Temperature dependence of the fundamental band gap of InN / J. Wu, W. Walukiewicz,
W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager, S.X. Li, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff //Journal of Applied Physics. –
2003. – Vol. 94. – №. 7. – P. 4457-4460.

[131] Levanyuk, A.P. Edge luminescence of direct-gap semiconductors / Levanyuk A.P., Osipov V.V.
//Soviet Physics Uspekhi. – 1981. – Vol. 24. – №. 3. – P. 187.

[132] Emtsev, V.V. Effects of proton irradiation on electrical and optical properties of n-InN / V.V.

Emtsev, V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, A.V. Sakharov, A. N. Smirnov, V.V. Kozlovskii, C.-L. Wu, C.-H. Shen, S. Gwo //physica status solidi c. – 2007. – Vol. 4. – №. 7. – P. 2589-2592.

[133] Kučera, M. Structural, electrical, and optical properties of annealed InN films grown on sapphire and silicon substrates / M. Kučera, A. Adikimenakis, E. Dobročka, R. Kúdela, M. Ťapajna, A. Laurenčíková, A. Georgakilas, J. Kuzmík //Thin Solid Films. – 2019. – Vol. 672. – P. 114-119.

[134] Piper, L.F.J. Origin of the n-type conductivity of InN: The role of positively charged dislocations
/ L.F.J. Piper, T.D.Veal, C.F. McConville, H. Lu, W.J. Schaff //Applied physics letters. – 2006. – Vol. 88. – №. 25. – P. 252109.

[135] Rauch, C. Self-compensation in highly n-type InN / C. Rauch, F. Tuomisto, P.D.C. King, T.D.
Veal, H. Lu, W.J. Schaff //Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101. – №. 1. – P. 011903.

[136] Duan, X.M. Defect complexes and cluster doping of InN: First-principles investigations / X.M. Duan, C. Stampf //Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. – No. 3. – P. 035207; Duan, X. M. Vacancies and interstitials in indium nitride: Vacancy clustering and molecular bondlike formation from first principles / X.M. Duan, C. Stampfl //Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. – No. 17. – P. 174202.

[137] Ivanov, S. V. Plasma-assisted MBE growth and characterization of InN on sapphire / Ivanov S.
V., Shubina T. V., Jmerik V. N., Vekshin V. A., Kop'ev P. S., Monemar B.//Journal of crystal growth.
2004. – Vol. 269. – №. 1. – P. 1-9.

[138] Xiao, H. Growth and characterization of InN on sapphire substrate by RF-MBE / Xiao H., Wang X., Wang J., Zhang N., Liu H., Zeng Y., Li J., Wang Z. //Journal of crystal growth. – 2005. – Vol. 276. – №. 3-4. – P. 401-406.

[139] Miller, N. Effect of charged dislocation scattering on electrical and electrothermal transport in n-type InN / Miller N., Haller E. E., Koblmüller G., Gallinat C., Speck J. S., Schaff W. J., Hawkridge M. E., Yu K. M., Ager III J. W. //Physical Review B. – 2011. – Vol. 84. – №. 7. – P. 075315.

[140] Moseley, M. Transient atomic behavior and surface kinetics of GaN / Moseley M., Billingsley D., Henderson W., Trybus E., Doolittle W. A. //Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 106. – №.
1. – P. 014905.

[141] Bartel, T. P. High resolution transmission electron microscopy of InN / Bartel T. P., Kisielowski
C., Specht P., Shubina T. V., Jmerik V. N., Ivanov S. V. //Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91.
– №. 10. – P. 101908.

[142] Moram, M. A. X-ray diffraction of III-nitrides / Moram M. A., Vickers M. E. //Reports on progress in physics. -2009. - Vol. 72. - No. 3. - P. 036502.

[143] Zhang, Y. Optical properties of InN films grown by pressurized-reactor metalorganic vapor phase epitaxy / Zhang Y., Kimura T., Prasertusk K., Iwabuchi T., Kumar S., Liu Y., Katayama R., Matsuoka T. //Thin Solid Films. – 2013. – Vol. 536. – P. 152-155.

[144] Thakur, J.S. Temperature dependence of mobility and carrier density in InN films / J.S. Thakur,
R. Naik, V.M. Naik, D. Haddad, G.W. Auner, H. Lu, W.J. Schaff //Journal of applied physics. – 2006.
– Vol. 99. – №. 2. – P. 023504.

[145] Raichev, O. E. Absolute negative conductivity of electrons after ultrafast photoexcitation /
 Raichev O. E., Vasko F. T. //Physical Review B. – 2006. – Vol. 73. – №. 7. – P. 075204.

[146] Елесин, В.Ф. Явления абсолютной отрицательной проводимости в неравновесных трехмерных полупроводниках / Елесин В.Ф. //Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – №. 2. – С. 197-200.

[147] Абакумов, В. Н. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках // Абакумов В. Н., Перель В. И., Яссиевич И. Н. – СПб: Изд-во ПИЯФ, 1997. – 376 с.

[148] Strassburg, M. The origin of the PL photoluminescence Stokes shift in ternary group-III nitrides:

field effects and localization / Strassburg M., Hoffmann A., Holst J., Christen J., Riemann T., Bertram F., Fischer P. //physica status solidi (c). – 2003. – Vol. 0. – №. 6. – P. 1835-1845.

[149] Weiss, T.P. Bulk and surface recombination properties in thin film semiconductors with different surface treatments from time-resolved photoluminescence measurements / Weiss T.P., Bissig B., Feurer T., Carron R., Buecheler S., Tiwari A.N. //Scientific reports. – 2019. – Vol. 9. – No. 1. – P. 1-13.

[150] Cuscó, R. Photoexcited carriers and surface recombination velocity in InN epilayers: A Raman scattering study / R. Cuscó, J. Ibáñez, E. Alarcón-Lladó, L. Artús, T. Yamaguchi, Y. Nanishi //Physical Review B. – 2009. – Vol. 80. – №. 15. – P. 155204.

[151] Chen, F. Hole transport and carrier lifetime in InN epilayers / F. Chen, A.N. Cartwright, H. Lu,
W.J. Schaff //Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – №. 21. – P. 212104.

[152] McAllister, A. Radiative and Auger recombination processes in indium nitride / McAllister A.,
 Bayerl D., Kioupakis E. //Applied Physics Letters. – 2018. – Vol. 112. – №. 25. – P. 251108.

[153] Shu, G.W. Concentration dependence of carrier localization in InN epilayers / Shu G.W., Wu P.F., Lo M.H., Shen J.L., Lin T.Y., Chang H.J., Chen Y.F., Shih C.F., Chang C.A., Chen N.C. //Applied physics letters. – 2006. – Vol. 89. – №. 13. – P. 131913.

[154] Dingle, R. Stimulated emission and laser action in gallium nitride / Dingle R., Shaklee K. L.,
 Leheny R. F., Zetterstrom R. B. //Applied Physics Letters. – 1971. – Vol. 19. – №. 1. – P. 5-7.

[155] Bernard, M.G.A. Laser conditions in semiconductors / Bernard M. G. A., Duraffourg G.
 //physica status solidi (b). – 1961. – Vol. 1. – №. 7. – P. 699-703.

[156] Chen, F. Ultrafast carrier dynamics in InN epilayers / F. Chen, A.N. Cartwright , H. Lu, W.J. Schaff //Journal of crystal growth. – 2004. – T. 269. –  $\mathbb{N}_{2}$ . 1. – C. 10-14; Chen, F. Temperaturedependent optical properties of wurtzite InN / F. Chen, A.N. Cartwright, H. Lu, W.J. Schaff //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2004. – Vol. 20. –  $\mathbb{N}_{2}$ . 3-4. – P. 308-312.

[157] Mickevičius, J. Saturated gain in GaN epilayers studied by variable stripe length technique / Mickevičius J., Tamulaitis G., Shur M.S., Fareed Q., Zhang J.P., Gaska R. //Journal of applied physics.
 2006. – Vol. 99. – №. 10. – P. 103513.

[158] Hangleiter, A. Radiative recombination in polar, non-polar, and semi-polar III-nitride quantum wells / Hangleiter A., Langer T., Henning P., Ketzer F.A., Horenburg P., Korn E.R., Bremers H., Rossow U. //Gallium Nitride Materials and Devices XII. – SPIE, 2017. – Vol. 10104. – P. 72-79.

[159] Chen, H.Y. Ab initio calculations of exciton radiative lifetimes in bulk crystals, nanostructures, and molecules / Chen H.Y., Jhalani V.A., Palummo M., Bernardi M //Physical Review B. -2019. - Vol. 100.  $- N_{\odot}$ . 7. - P. 075135.

[160] Eliseev, P.G. The red  $\sigma^2/kT$  spectral shift in partially disordered semiconductors / P.G. Eliseev. //Journal of applied physics. – 2003. – Vol. 93. – No. 9. – P. 5404-5415; Eliseev, P.G. "Blue" temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources / Eliseev P.G., Perlin P., Lee J., Osiński M //Applied physics letters. – 1997. – Vol. 71. – No. 5. – P. 569-571; Jurkevičius, J. Photoluminescence efficiency in wide-band-gap iii-nitride semiconductors and their heterostructures: дис. ... Dr. / Jurkevičius, Jonas. – Vilniaus universitetas, 2016. – 122 p.

[161] Liu, B. Electron concentration dependence of exciton localization and freeze-out at local potential fluctuations in InN films / Liu B., Zhang Z., Zhang R., Fu D.Y., Xie Z.L., Lu H., Schaff W.J., Song L.H., Cui Y.C., Hua X.M., Han P., Zheng Y.D., Chen Y.H., Wang Z.G. //Applied Physics A. – 2010. – Vol. 99. – №. 1. – P. 139-143.

[162] Kazlauskas, K. Double-scaled potential profile in a group-III nitride alloy revealed by Monte Carlo simulation of exciton hopping / Kazlauskas K., Tamulaitis G., Žukauskas A., Khan M.A., Yang J.W., Zhang J., Simin G., M., Shur S., Gaska R. //Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 83. – №. 18. – P. 3722-3724.

[163] Kazlauskas, K. Localization and hopping of excitons in quaternary AlInGaN / Kazlauskas K., Tamulaitis G., Žukauskas A., Khan M. A., Yang J.W., Zhang J., Simin G., Shur M.S., Gaska R. //physica status solidi (c). – 2003. – Vol. 0. – №. 1. – P. 512-515.

## Публикации по теме работы

#### Статьи:

C1. Lobanov, D.N. Features of InN growth by nitrogen-plasma-assisted MBE at different ratios of fluxes of group-III and-V elements / Lobanov D.N., Novikov A.V., Andreev B.A., Bushuykin P.A., Yunin P.A., Skorohodov E.V., Krasilnikova L.V. //Semiconductors. – 2016. – Vol.  $50. - N_{\odot}. 2. - P. 261-265.$ 

С2. Бушуйкин, П.А. Особенности спектров фотовозбуждения эпитаксиальных слоев InN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота / Бушуйкин П.А., Новиков А.В., Андреев Б.А., Лобанов Д.Н., Юнин П.А., Скороходов Е.В., Красильникова Л.В., Демидов Е.В., Савченко Г.М., Давыдов В.Ю. //Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – №. 12. – С. 1594-1598.

C3. Bushuykin, P.A. New photoelectrical properties of InN: Interband spectra and fast kinetics of positive and negative photoconductivity of InN / Bushuykin P.A., Andreev B.A., Davydov V.Yu., Lobanov D.N., Kuritsyn D.I., Yablonskiy A.N., Averkiev N.S., Savchenko G.M., Krasilnik Z.F. //Journal of Applied Physics. – 2018. – Vol. 123. – №. 19. – P. 195701.

C4. Andreev, B.A. Towards the indium nitride laser: obtaining infrared stimulated emission from planar monocrystalline InN structures / Andreev B.A., Kudryavtsev K.E., Yablonskiy A.N, Lobanov D.N., Bushuykin P.A., Krasilnikova L.V., Skorokhodov E.V., Yunin P.A., Novikov A.V., Davydov V.Yu., Krasilnik Z.F. //Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – P. 9454.

C5. Andreev, B. A. Emission Properties of Heavily Doped Epitaxial Indium-Nitride Layers. / Andreev B.A., Lobanov D.N., Krasil'nikova L.V., Bushuykin P.A., Yablonskiy A.N., Novikov A.V., Davydov V.Yu., Yunin P.A., Kalinnikov M.I., Skorohodov E.V., Krasil'nik Z.F. //Semiconductors. – 2019. – Vol. 53. – №. 10. – P. 1357-1362.

#### Материалы конференций:

Т1. Б.А. Андреев, П.А.Бушуйкин, А.Н.Яблонский Спектры фотовозбуждения нитрида индия. Труды XVII международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 11–15 марта 2013 г., Нижний Новгород, т.2, с. 361-362

Т2. Б.А. Андреев, П.А. Бушуйкин, А.Н. Яблонский Спектры фотовозбуждения InN. Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников. Санкт-Петербург, 16–20 сентября 2013 с.149

ТЗ. Б. А. Андреев, П. А. Бушуйкин, Д. И. Курицын, А. Н. Яблонский Спектры и кинетика фотовозбуждения InN. Труды XVIII международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 10–14 марта 2014 г., Нижний Новгород, т. 2, с.392-393

Т4. П.А.Бушуйкин, Б.А. Андреев, Спектры и кинетика фотовозбуждения нитрида индия. Тезисы докладов 16-ой всероссийской молодежной конференции «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» 24-28 ноября 2014 года Санкт-Петербург. С.4.

Т5. Б.А. Андреев, П.А. Бушуйкин, В.Ю. Давыдов, А.Н. Яблонский Излучательная релаксация и фотопроводимость нитрида индия. Труды XIX Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 10–14 марта 2015 г., Нижний Новгород, Том 2, с.446-447

Т6. Д. Н. Лобанов, А. В. Новиков, Б. А. Андреев, П. А. Юнин, Е. В. Скороходов, П. А. Бушуйкин Особенности роста InN методом МПЭ с плазменной активацией азота при различных соотношениях потоков элементов III и V групп. Труды XIX Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 10–14 марта 2015 г., Нижний Новгород, Том 2, с.563-564

Т7. Б. А. Андреев, П. А. Бушуйкин, Е. В. Демидов, Д. Н. Лобанов, А. В. Новиков, Е. В. Скороходов, П. А. Юнин Рост и оптоэлектронные свойства слоёв InN, выращенных методом МПЭ ПА при различных соотношениях потоков элементов III и V групп. Тезисы докладов XII Российской конференции по физике полупроводников. – Ершово, 21-25 сентября 2015 г. с 150

Т8. Б.А. Андреев, П.А. Бушуйкин, В.Ю. Давыдов, А.Н. Яблонский Спектр фотопроводимости нитрида индия. Тезисы докладов XII Российской конференции по физике полупроводников. – Ершово, 21-25 сентября 2015 г. с.220

Т9. П.А.Бушуйкин, Б.А.Андреев Спектры и кинетика фотопроводимости нитрида индия. Тезисы докладов 17-ой всероссийской молодежной конференции «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» 23-27 ноября 2015 года Санкт-Петербург. С.13.

Т10. П.А. Бушуйкин, Д.Н. Лобанов, А.Н. Яблонский, В.Ю. Давыдов, Б.А. Андреев, Особенности фотопроводимости нитрида индия. Материалы XX Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 14-18 марта 2016 г., Нижний Новгород т.2, с.508-509.

Т11. Б.А. Андреев, П.А. Бушуйкин, В.Ю. Давыдов, Д.Н. Лобанов, Д.И. Курицын, А.Н. Яблонский, Н.С. Аверкиев, Г.М. Савченко, З.Ф. Красильник Фотоэлектрические свойства эпитаксиальных слоев нитрида индия. Материалы XXI Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 13-16 марта 2017 г., Нижний Новгород т.2, с.501-502

T12. Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, Б.А. Андреев, П.А. Юнин, Е.В. Скороходов, П.А. Бушуйкин, Л.В. Красильникова, Е.В. Демидов Влияние параметров азотной плазмы на степень вырождения слоёв InN, полученных методом МПЭ с плазменной активацией азота. Материалы XXI Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 13-16 марта 2017 г., Нижний Новгород т.2, с.644-645

Т13. Андреев Б.А., Бушуйкин П.А., Лобанов Д.Н. Красильникова Л.В., Давыдов В.Ю., Савченко Г.М., Демидов Е.В., Юнин П.А., Скороходов Е.В., Красильник З.Ф. Фотопроводимость слоёв InN, полученных методом МПЭ ПА. Тезисы докладов XIII Российской конференции по физике полупроводников. Екатеринбург, 2–17 октября 2017 с.53.

Т14. Б.А.Андреев, К.Е.Кудрявцев, А.Н.Яблонский, Д.Н. Лобанов, П.А. Бушуйкин, Л.В. Красильникова, А.В. Новиков, В.Ю. Давыдов, З.Ф. Красильник Стимулированное излучение в монокристаллическом нитриде индия. Материалы XXII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 12–15 марта 2018 г., Нижний Новгород Т. 2, С.540-541.

Т15. Б.А.Андреев, К.Е.Кудрявцев, А.Н.Яблонский, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, П.А. Бушуйкин, Л.В. Красильникова, В.Ю. Давыдов, З.Ф. Красильник Излучательные свойства эпитаксиальных структур нитрида индия. Материалы XXIII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 11–14 марта 2019 г., Нижний Новгород Т. 2, С.587-588.

Т16. Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, Б.А.Андреев, Л.В. Красильникова, П.А. Юнин, П.А. Бушуйкин, Е.В. Скороходов, М.В. Шалев, М.И. Калинников Высокотемпературный рост эпитаксиальных структур InN методом МПЭ ПА. Материалы XXIII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 11–14 марта 2019 г., Нижний Новгород Т. 2, С.738-739.

Т17. Андреев Б.А., Бушуйкин П.А., Давыдов В.Ю., Красильникова Л.В., Кудрявцев К.Е., Лобанов Д.Н., Новиков А.В., Скороходов Е.В., Юнин П.А., Красильник З Ф. Стимулированное излучение в волноводных структурах на основе нитрида индия. Тезисы докладов XIV Российская конференция по физике полупроводников 9-13 сентября 2019 г., Новосибирск часть 1, с. 168 DOI 10.34077/Semicond2019-168

Т18. Лобанов Д.Н., Андреев Б.А., Кудрявцев К.Е., Красильникова Л.В., Юнин П.А., Бушуйкин П.А., Скороходов Е.В., Калинников М.А., Яблонский А.Н., Новиков А.В., Красильник З.Ф. Спектры, кинетика рекомбинации носителей и усиление в гетероструктурах с активными слоями InN, выращенными методом МПЭ ПА. Труды XXIV международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 10 – 13 марта 2020 г., Нижний Новгород т.2 с.649-650

Т19. М.А. Калинников, Д.Н. Лобанов, Б.А. Андреев, К.Е. Кудрявцев, Л.В. Красильникова, П.А. Юнин, П.А. Бушуйкин, Е.В. Скороходов, А.Н. Яблонский, А.В. Новиков, З.Ф. Красильник Формирование нитридных гетероструктур с квантовыми ямами InN\InGaN методом ПА МПЭ на сапфире. Труды XXV международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 9 – 12 марта 2021 г., Нижний Новгород т.2 с.697-698.