

Оптические спектры и электронная структура нитрида индия

© В.В. Соболев, М.А. Злобина

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

(Получена 16 марта 1998 г. Принята к печати 29 сентября 1998 г.)

Рассчитан полный комплекс фундаментальных оптических функций гексагонального нитрида индия (*w*-InN) в области энергий $0 \div 130$ эВ на основе известного спектра отражения. Интегральный спектр диэлектрической проницаемости разложен на элементарные компоненты. Определены три основных параметра каждой компоненты (энергия максимума, полуширина, сила осциллятора). Предложена возможная природа этих компонент диэлектрической проницаемости на основе известных теоретических расчетов зон нитрида индия.

Введение

Нитрид индия обычно кристаллизуется в гексагональной решетке вюртцита (*w*-InN) [1,2]. Тонкие пленки получают катодным распылением или с помощью микроволновой газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на различные подложки (наилучшие результаты известны для подложек из гексагонального сапфира Al_2O_3).

Длинноволновый край поглощения InN изучался во многих работах [1–7]. Образцы, как правило, содержат большие концентрации свободных носителей (до 10^{20} см^{-3} и более) и всевозможных дефектов решетки. Это не позволяет изучать свободные экситоны и тонкую структуру триплетной верхней валентной зоны, как у GaN [1]. Из анализа данных упомянутых работ ширина запрещенной зоны, соответствующая прямым разрешенным переходам, составляет $E_g = 1.7 \div 2.0$ эВ. В области прозрачности показатель преломления сильно легированных поликристаллических пленок изменяется от 2.90 при энергии фотонов $E = 1.4$ эВ до 1.63 при $E = 0.78$ эВ [4].

Чистый InN, и особенно его твердые растворы с GaN, AlN, перспективны для изготовления оптоэлектронных и солнечных элементов. Для количественной оценки их параметров необходимо знать спектры поглощения, диэлектрической проницаемости в области собственного поглощения. InN интересен также для теории как модельный кристалл полупроводникового элементарного нитрида.

Электронная структура *w*-InN теоретически изучалась во многих работах [1], но при этом имеется мало экспериментальных данных [1,2]. В спектрах отражения пленок InN наблюдались максимумы при 5.0, 5.5, 5.8, 7.3 и 8.8 эВ [8]. В [6] изучен спектр диэлектрической проницаемости в области $2.5 \div 5.5$ эВ; он состоял из одной полосы с максимумом при 5 эВ. Поэтому особую актуальность приобретают экспериментально-расчетные исследования оптических спектров и электронной структуры *w*-InN в широкой области энергии фундаментального поглощения. Такая возможность появилась после опубликования спектра отражения монокристаллических пленок *w*-InN в области $E = 2 \div 130$ эВ [9,10].

Решение проблемы электронной структуры твердого тела в широкой области энергий фундаментального поглощения можно разделить на три этапа. Сначала нужно

измерить спектр хотя бы одной оптической функции и по ней рассчитать оптические спектры всех остальных функций. Потом установить структуру хотя бы некоторых из них и сопоставить эти спектры с известными данными теории для уровней энергии и спектров переходов. Как правило, все эти три этапа сводятся к обсуждению результатов теории только по одному спектру отражения.

Известно, что наиболее обширную и наглядную информацию о параметрах и особенностях электронного строения содержит полный комплекс спектров оптических фундаментальных функций в области энергии собственного поглощения. Это — коэффициенты отражения (R) и поглощения (μ); показатели преломления (n) и поглощения (k); реальная (ε_1) и мнимая (ε_2) части диэлектрической проницаемости (ε); функция $E^2\varepsilon_2$, пропорциональная объединенной плотности состояний в приближении постоянства вероятностей переходов; количество валентных электронов $n_{\text{eff}}(E)$, участвующих в переходах до данной энергии E , в долях от общего числа валентных электронов на элементарную ячейку; функции характеристических объемных ($-\text{Im } \varepsilon^{-1}$) и поверхностных ($-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$) потерь электронов; электрооптические функции α и β , применяемые для количественного анализа модулированных оптических спектров и др. [11].

В работах [9,10] по спектру отражения рассчитан не весь комплекс функций, нет разложения спектра ε_2 на компоненты, а сопоставление с теорией дано лишь для шести максимумов ε_2 в области $E = 4 \div 12$ эВ по одной из многих теоретических работ. Рассчитанные значения показателя преломления n оказались меньше единицы для энергий $E > 10$ эВ, значение ε_2 при 2 эВ в [9] равно ~ 2 вместо нуля, т.е. очень сильно завышено. Это лишено физического смысла и обусловлено, по-видимому, несовершенством расчетов в этих работах. Поэтому расчеты и других оптических функций также ошибочны.

Цель настоящего сообщения — расчет всего комплекса оптических функций для *w*-InN в области $E = 2 \div 130$ эВ, разложение интегральных спектров ε_2 и ε_1 на компоненты и определение трех параметров каждой компоненты, а также сопоставление полученных результатов с данными теоретических расчетов зон и ε_2 (рис. 1, 2 и таблица).

Параметры E_i , H_i , f_i , S_i/S_{\max} осцилляторов (O_i) InN, природа и энергия (в эВ) компонент ε_2 по теории [12,14–16]

O_i	Наши данные				[12]	[14]	[15]	[16]
	E_i , эВ	H_i , эВ	f_i	S_i/S_{\max}	EPP	MPP	OLCAO	SETB
O_1	2.46	0.2	0.59	0.04	–	–	–	–
O_2	2.79	0.5	0.90	0.10	–	–	–	–
O_3	3.7	1.1	0.75	0.17	$\Delta 4$	$\Delta 3.4$	–	ГА 4.4
O_4	4.85	0.7	0.39	0.18	–	$\Sigma 4.8, \Delta 4.4$	–	–
O_5	5.55	1.2	1.27	1.0	$\Sigma 5.5$	$M 5.2$	$LA 5.6$	–
O_6	6.3	1.0	0.33	0.37	–	$\Sigma 6.4, M 5.8$	$\Sigma 6.2$	$\Sigma 6.7$
O_7	7.0	0.9	0.13	0.17	$M 7.2$	$\Sigma 7.2$	$\Sigma 7.0$	$\Sigma 6.7$
O_8	7.5	0.7	0.07	0.09	$\Sigma 7.6$	$\Sigma 7.4, 7.8$	$\Sigma 7.7$	$L 7.3$
O_9	8.0	0.7	0.19	0.28	$\Gamma 7.9, K 8.1$	$M 8$	$\Sigma 8.3, 8.0$	$\Sigma 8.3, \Gamma 8.3$
O_{10}	8.9	0.85	0.27	0.48	$\Delta 9$	$\Sigma 8.8$	$LA 8.6, 9.0$	$\Sigma 9.2, \Gamma 9$
O_{11}	9.3	0.5	0.04	0.08	$K 8.6$	$\Sigma 9.2, 9.5, 9.6$	$\Sigma 9.3$	$\Sigma 9.2, \Gamma 9$
O_{12}	10.0	1.2	0.22	0.48	$M 8.6$	$\Sigma 10.2$	$\Sigma 10.1$	$L 11$
O_{13}	11.1	1.7	0.40	0.99	$K, M 11.3$	$\Sigma 10.6, 10.8$	$\Sigma 10.7, 11.1$	$L 11$
							$LA 10.7$	
O_{14}	11.8	1.4	0.08	0.22	$M 11.7$	$M 11.6, 12$	$\Sigma 11.5$	$\Sigma 12$
					$\Gamma 11.7, \Delta 12$	$\Sigma 12, 12.2$	$LA 12$	
O_{15}	12.85	2.1	0.27	0.78	$\Sigma 14.5$	$\Sigma 14$	$\Sigma 13, 12.8$	$\Gamma 14$
O_{16}	14.25	1.6	0.09	0.27	–	–	$\Sigma 14, 14.6$	–
							$LA 14$	
O_{17}	16.15	2.2	0.09	0.29	$\Sigma 16.2$	–	$LA 15.6, 16$	–
					$H 16.7$	–	$\Sigma 16.5$	–
O_{18}	18.15	0.9	0.02	0.07	$H 17.5$	–	$\Sigma 17.5$	–
O_{19}	19.65	0.87	0.03	0.08	–	–	$\Sigma 20.5$	–
							$LA 21, 19$	

Примечание. EPP — метод эмпирического псевдопотенциала; MPP — метод модельного псевдопотенциала; OLCAO — метод ортогонализированных линейных комбинаций атомных орбиталей в приближении локальной плотности; SETB — полуэмпирический метод сильной связи.

Методики расчетов

Методики расчетов комплекса оптических функций и разложения интегральной кривой диэлектрической проницаемости на элементарные компоненты многократно использовались и подробно описаны в [11]. Кратко остановимся на их основных особенностях. Обычно для расчетов используют известный экспериментальный спектр отражения в широкой области энергии собственного поглощения от E_g до 10 или 100 эВ, а также в области прозрачности. Отсутствующую часть спектра в области больших значений энергии традиционно моделируют членом типа E^{-p} , где p — подгоночный параметр в интервале от 2 до 4. Как правило, в том числе и в рассматриваемом нами случае InN, $R \ll 0.1$ в области энергии $E > 10$ эВ. Поэтому тип экстраполяции отражения в область спектра, где измерений нет, с высокой степенью точности не влияет на расчетные значения других функций. По интегральным соотношениям Крамерса–Кронига по спектру отражения рассчитывается фаза отраженной волны. Все остальные оптические функции, за исключением n_{eff} и эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff} (см. [11]), легко определяются по простым аналитическим формулам, а n_{eff} и ε_{eff} — с помощью простых интегралов по функциям $E\varepsilon_2$ и $E^{-1}\varepsilon_2$.

Экспериментальная кривая отражения и рассчитанные на ее основе другие оптические функции представля-

ют результат суммирования вкладов всех переходов из занятых состояний в свободные состояния по всему объему зоны Бриллюэна. Благодаря большой полуширине полос переходов и их сильному перекрытию некоторые из них в интегральных спектрах R или ε_2 не наблюдаются в виде максимумов, причем положения максимумов интегральных спектров R или ε_2 могут заметно отличаться от истинных энергий максимумов полос переходов. Очень часто интегральные спектры R или ε_2 воспроизводят по модели N симметричных лоренцевских осцилляторов с большим количеством подгоночных параметров (от 12 при $N = 4$ до 30(!) при $N = 10$ и более); для каждого осциллятора вводятся три параметра: энергия максимума E_i , полуширина H_i , сила осциллятора f_i .

В настоящем сообщении применяется метод объединенных диаграмм Арганда. Он основан на том, что для симметричного лоренцевского осциллятора зависимость $\varepsilon_2 = f(\varepsilon_1)$ имеет вид почти идеальной окружности, причем координаты центра и радиус окружности непосредственно определяют три параметра осциллятора (E_i , H_i , f_i). На основе интегральных спектров ε_2 и ε_1 кристалла строится их общая диаграмма Арганда. Анализ этой диаграммы позволяет однозначно без подгоночных параметров выполнить разложение интегрального спектра ε_2 на элементарные компоненты и определить их параметры.

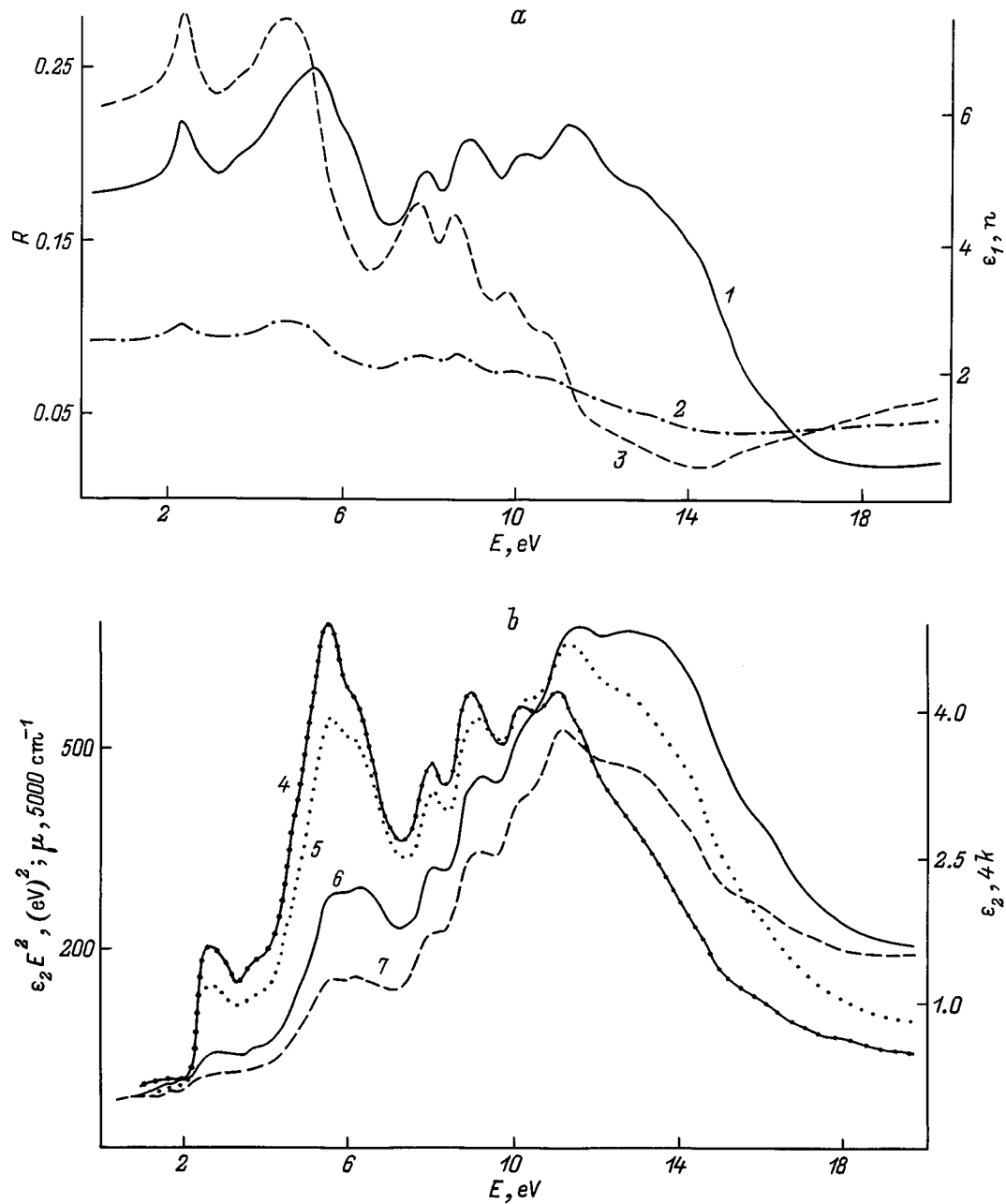


Рис. 1. Экспериментальный спектр отражения R нитрида индия по данным [9] ($a, 1$) и расчетные спектры. a : 2 — n , 3 — ε_1 ; b : 4 — ε_2 , 5 — k , 6 — μ , 7 — $E^2\varepsilon_2$; c : 8 — n_{eff} , 9 — $[-\text{Im}\varepsilon^{-1}]$, 10 — $[-\text{Im}(\varepsilon + 1)^{-1}]$; d : 11 — α , 12 — β .

Обсуждение результатов

Экспериментальный спектр $w\text{-InN}$ работы [9] в области $E = 2 \div 20$ эВ содержит максимумы при $\sim 2.3, 5.3, 7.95, 8.90, 10.25, 11.2$ эВ (рис. 1, a). Все они находятся в области интенсивного собственного поглощения. Коэффициент отражения в области энергии $E > 15$ эВ очень мал и равен ~ 0.02 и 0.002 соответственно при 20 и 100 эВ [10]. Поэтому рассмотрим наши результаты только для области $2 \div 20$ эВ.

Расположение максимумов в спектрах n и ε_2 почти одинаково (рис. 1, a). С увеличением энергии их смещение в область меньших энергий относительно аналогичных максимумов отражения растет от нуля при $E = 2.3$ эВ до $0.3 \div 0.5$ эВ для следующих максимумов. Показатель преломления максимален ($n = 2.78$) при 4.80 эВ и больше единицы во всей области энергии. Реальная часть диэлектрической проницаемости ε_1 достигает наибольших значений 7.56 и 7.42 при 2.30 и 4.45 эВ соответственно и положительна во всей области, т.е. $n > k$ в области $E = 2 \div 20$ эВ.

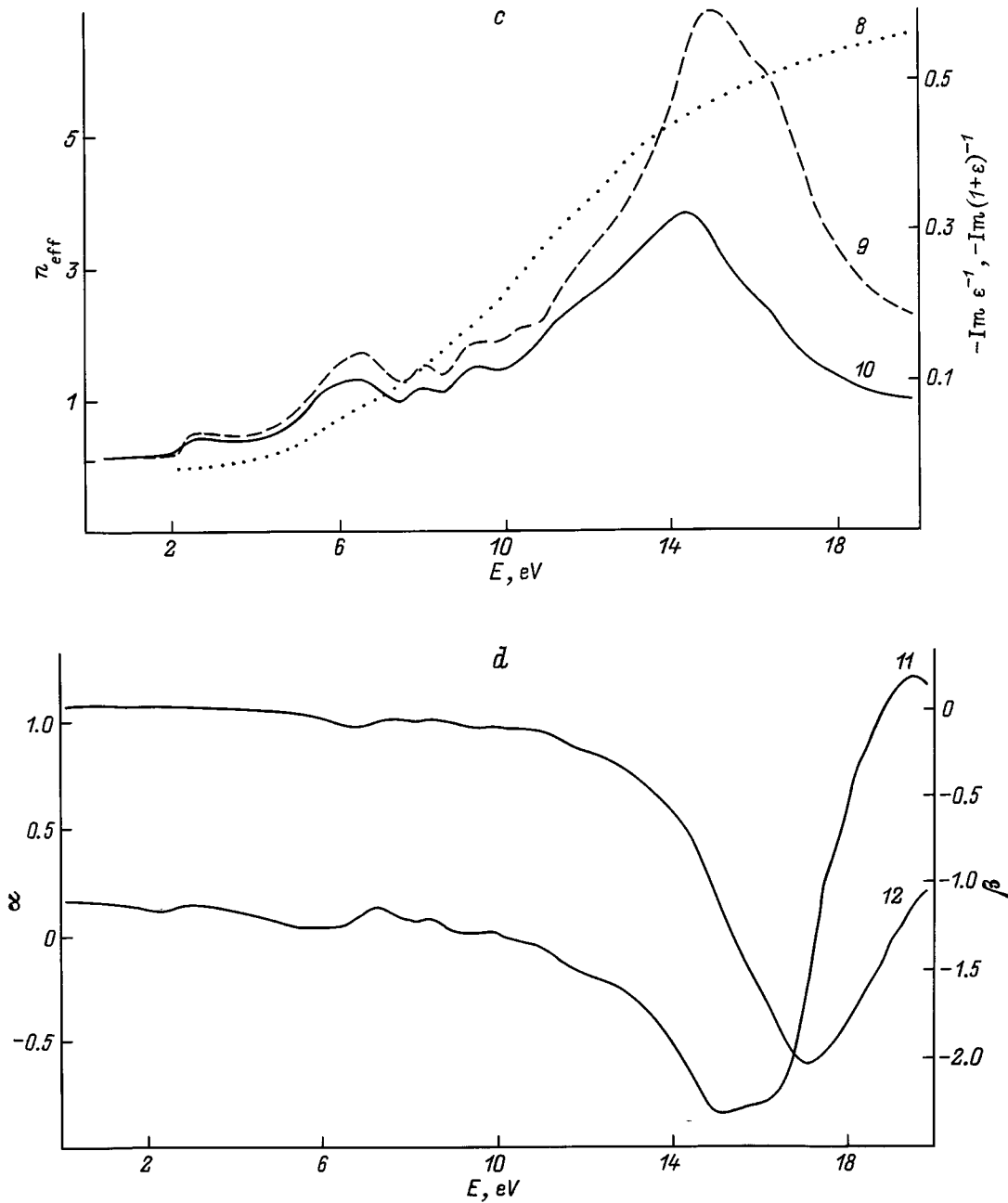


Рис. 1 (продолжение).

Спектры четырех других функций (ϵ_2 , k , μ , $E^2\epsilon_2$) подобны во всей широкой области энергии $E = 2 \div 20$ эВ (рис. 1, b). Их наибольшие значения равны: $\epsilon_2 = 4.93$ (5.55 эВ), $k = 0.99$ (5.65 эВ), $\mu = 1.14 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ (11.60 эВ), $E^2\epsilon_2 = 528.7 (\text{эВ})^2$ (11.2 эВ). Смещение максимумов μ и k относительно максимумов ϵ_2 в область больших энергий заметно растет с уменьшением длины волны. Положения многих максимумов спектров R и ϵ_2 почти одинаковы.

Спектры характеристических объемных и поверхностных потерь электронов также подобны (рис. 1, c). Их максимумы смещены в область больших энергий относи-

тельно максимумов ϵ_2 на $\sim 0.1 \div 0.4$ эВ. Это смещение определяет энергию продольно-поперечного расщепления переходов.

С уменьшением длины волны эффективное количество валентных электронов, участвующих в переходах, растет вначале (при $E < 5$ эВ) медленно, а потом в области $E = 8 \div 14$ эВ очень быстро и почти линейно с увеличением энергии. После $E \approx 14$ эВ наблюдается переход к насыщению с $n_{\text{eff}} \approx 6.5$ ($E = 20$ эВ). Максимумы основных самых интенсивных и широких полос спектров возбуждения объемных и поверхностных плазмонов $w\text{-InN}$ расположены при 15.05 и 14.45 эВ

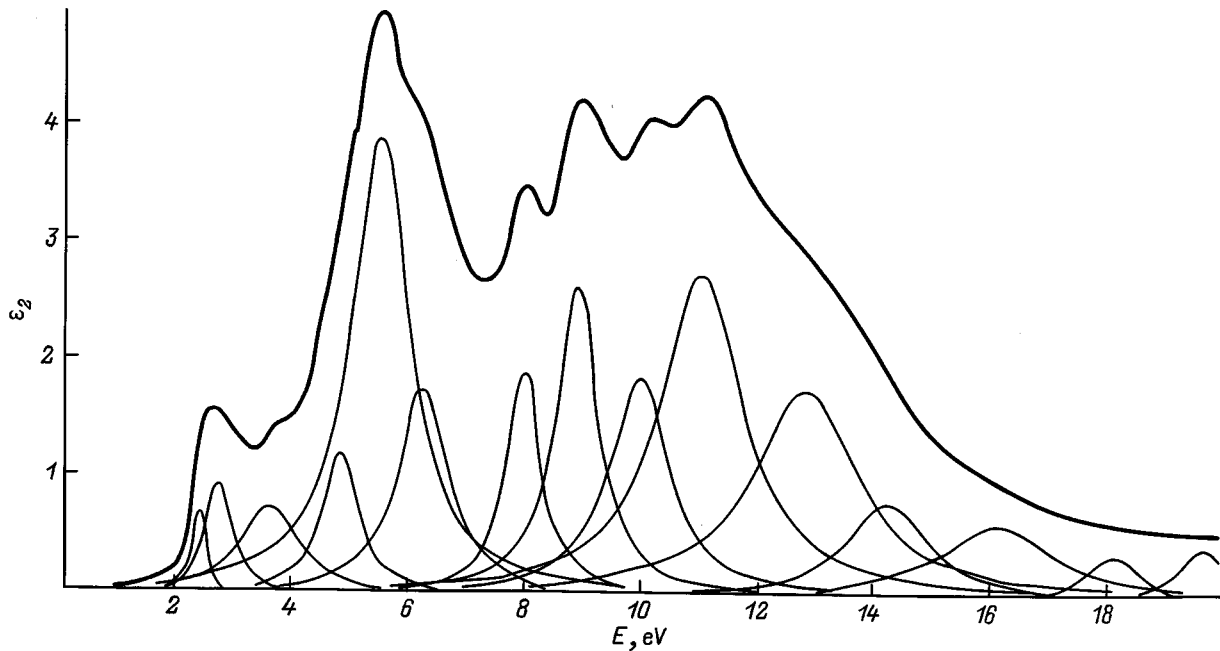


Рис. 2. Интегральный спектр ϵ_2 w-InN (верхняя кривая) и его разложение на компоненты.

и, соответственно, эффективное количество валентных электронов n_{eff} растет в пределах полуширины полосы объемных плазмонов от 4.5 до 6.25. На одну формульную единицу InN приходится пять валентных электронов. Увеличенное значение n_{eff} в полосе объемных плазмонов свидетельствует о том, что в возбуждении объемных плазмонов принимают заметное участие, помимо пяти самых верхних валентных электронов, электроны более глубоких уровней.

Электрооптическая функция β отрицательна в области $E = 0 \div 19$ эВ, а функция $\alpha > 0$ в интервалах $E = 0 \div 10$ и $17.5 \div 20$ эВ (рис. 1, d). В области $E = 0 \div 4$ эВ $|\beta| \ll \alpha$, т.е. в этой области наиболее актуальных модулированных спектров вкладом изменений мнимой части диэлектрической проницаемости можно пренебречь.

В области энергии $E = 60 \div 130$ эВ измеренное отражение очень слабое: $R \leq 0.003$ [10]. Расчетные значения других функций находятся в интервалах: $\epsilon_1 = 1.15 \div 1.24$, $n = 1.08 \div 1.11$, $\epsilon_2 = 0.04 \div 0.1$, $k = 0.02 \div 0.05$. Количество валентных электронов n_{eff} с ростом энергии увеличивается линейно от 10 при 60 эВ до 14 при 113 эВ, а далее испытывает небольшой скачок до 15.7 при 128 эВ.

Итак, нами получен комплекс оптических функций w-InN в области $E = 0 \div 130$ эВ. Сопоставление наших результатов с данными расчетов n, k, ϵ_2 работ [9,10] свидетельствует об ошибках в этих работах: лишённые физического смысла значения $n < 1$ в области $E = 10 \div 50$ эВ, завышенные μ, ϵ_2, k в области $E = 2 \div 4$ эВ, завышенное μ в области $E = 8 \div 13$ эВ и др.

Из всех оптических функций теоретический расчет известен только для ϵ_2 (в относительных единицах)

в области 1.5÷16 эВ [12]. Этот спектр ϵ_2 содержит максимумы в окрестности максимумов нашего спектра, т.е., казалось бы, теоретические данные для ϵ_2 хорошо согласуются с нашими результатами. Однако теоретический спектр отличается от экспериментально-расчетного спектра ϵ_2 отсутствием самого длинноволнового максимума и ожидаемым сильным уменьшением интенсивности ϵ_2 с ростом энергии. Последний эффект характерен для теоретических расчетов ϵ_2 и R многих кристаллов. Природа этого противоречия до сих пор еще не объяснена [11].

Методом диаграмм Арганда [11,13] интегральная кривая ϵ_2 w-InN разложена на компоненты в области $E = 2 \div 130$ эВ (на рис. 2 и в таблице представлены результаты для области 2÷20 эВ). Часто силу осциллятора f_i усредняют по общему количеству валентных электронов. В этом случае f_i пропорциональна площади полосы S_i в спектре $\epsilon_2(E)$. Но при наличии $n_{\text{eff}}(E)$ правильнее рассчитывать f_i с учетом $n_{\text{eff}}(E)$. Оба возможных случая расчета интенсивности полос представлены в таблице значениями f_i и S_i/S_{max} . В разложенном спектре диэлектрической проницаемости кроме шести полос, совпадающих с максимумами интегральной кривой ϵ_2 , установлено еще двенадцать полос, структурно не наблюдаемых в интегральных спектрах оптических функций. Распределение полос по интенсивности можно рассмотреть по традиционной методике: по их площади S_i .

Разложение интегрального спектра ϵ_2 на компоненты выполнено в общепринятом теоретическом представлении диэлектрической проницаемости как суммы вкла-

дов симметричных лоренцевских осцилляторов. Установленный нами их набор для w -InN является минимальным. Каждая компонента суммирует переходы, близкие по энергии, но не обязательно близкой природы.

Из всех оптических функций в широкой области энергий собственного поглощения экспериментально был получен только спектр отражения. Энергии его максимумов использовались для определения некоторых из подгоночных параметров теории. Тем самым в теоретических расчетах закладывались погрешности, и иногда очень большие: энергии переходов соответствуют максимумам ε_2 (или μ, k), но не максимумам R . Важно, что теоретические расчеты зон и спектров оптических функций было невозможно проверить при наличии только уже использованного спектра отражения. Отсюда ясно, насколько новую, более глубокую базу дают комплекс оптических функций и результаты разложения интегрального спектра ε_2 на компоненты для постановки новых теоретических расчетов электронной структуры и определения параметров явлений в w -InN.

Однозначное определение конкретной природы компонент спектра ε_2 затруднено. До сих пор нет единой теории оптических свойств, объединяющей модели прямых межзонных зазоров и метастабильных экситонов [11]. Общепринята качественная модель: наиболее интенсивные межзонные и, соответственно, экситонные переходы должны наблюдаться для пар зон — валентной зоны и зоны проводимости — в случае их параллельности. Поэтому конкретную природу компонент ε_2 можно обсуждать в одной из этих двух моделей. При этом нужно учитывать поправку на энергию связи метастабильных экситонов, которая может достигать значений до 0.5 эВ и более. Максимумы спектра ε_2 гораздо проще объясняются в модели экситонов, чем в приближении межзонных переходов. Расчеты метастабильных экситонов неизвестны. Поэтому обычно природа оптических спектров обсуждается в модели зон.

В области $E = 30 \div 130$ эВ отражение и поглощение очень слабые. В интегральных кривых R , ε_2 , k , μ наблюдаются слабо выраженные максимумы при ~ 33.70 и ~ 120 эВ. Разложенный спектр ε_2 содержит в этой области более двенадцати полос. Подробнее эти данные о спектрах оптических функций и их компонентах и параметрах полос переходов будут изложены в другой работе.

Зоны w -InN рассчитывались различными методами: эмпирического [12] и модельного [14] псевдопотенциалов, ортогонализированных линейных комбинаций атомных орбиталей в приближении локальной плотности [15] и полуэмпирическим методом сильной связи [16]. Нами выполнен поиск пар почти параллельных зон по данным этих теоретических работ как наиболее возможных кандидатов межзонных переходов. Их энергии и природа приведены в таблице. В случае отсутствия нумерации зон даны только точки (Γ, L) или направления (Σ, M, LA) зоны Бриллюэна. Теоретические результаты для энергий и конкретной природы установленных нами переходов

E_i разных работ иногда различаются, и это естественно. Спектр отражения w -InN был для теоретиков неизвестен. Принятая модель с использованием энергий максимумов отражения не могла быть применена. Поэтому ни одной из теоретических работ [12,14–16] отдать предпочтение пока нельзя. Предложенная нами в таблице возможная природа установленных полос переходов является первой попыткой сопоставления теории и эксперимента электронного строения w -InN в области энергии фундаментального поглощения.

Заключение

Впервые получен полный комплекс фундаментальных оптических функций w -InN в области $E = 2 \div 20$ эВ, общий спектр диэлектрической проницаемости разложен на 19 полос переходов без подгоночных параметров, предложена их природа на основе известных расчетов зон, что дает новую информационную основу для более точного расчета и понимания электронной структуры w -InN.

Работа выполнена при поддержке Центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете.

Список литературы

- [1] В.В. Соболев. *Оптические фундаментальные спектры соединений группы A^3B^5* (Кишинев, Штиинца, 1979).
- [2] S. Strite, H. Morcoç. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1237 (1992).
- [3] K. Osamura, K. Nakajima, Y. Murakami, P.H. Shingu, A. Ohtsuki. *Sol. St. Commun.*, **11**, 617 (1972).
- [4] В.А. Тягай, А.М. Евстигнеев, А.Н. Красико, А.Ф. Андреева, В.Я. Малахов. *ФТП*, **11**, 2142 (1977).
- [5] T.L. Tansley, C.P. Foley. *J. Appl. Phys.*, **59**, 3241 (1986).
- [6] B.T. Sullivan, R.R. Parsons, K.L. Westra, M.Y. Brett. *J. Appl. Phys.*, **64**, 4144 (1988).
- [7] D.W. Yenkin, Y.D. Dow. *Phys. Rev. B*, **39**, 3317 (1989).
- [8] В.В. Соболев, С.Г. Кройтору, А.Ф. Андреева, В.Я. Малахов. *ФТП*, **13**, 823 (1979).
- [9] Q. Guo, O. Kato, M. Fujisawa, A. Yoshida. *Sol. St. Commun.*, **83**, 721 (1992).
- [10] Q. Guo, H. Ogawa, A. Yoshida. *J. Elect. Spectr. Rel. Phenomena*, **79**, 9 (1996).
- [11] В.В. Соболев, В.В. Немощкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [12] C.P. Foley, T.L. Tansley. *Phys. Rev. B*, **33**, 1430 (1986).
- [13] В.В. Соболев, В. Вал. Соболев. *ФТТ*, **36**, 2560 (1994).
- [14] С.Н. Гриняев, В.Я. Малахов, В.А. Чалдышев. *Изв. вузов. Физика*, **29**, 69 (1986).
- [15] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B*, **48**, 4335 (1993).
- [16] T. Yang, S. Nakajima, Sh. Sakai. *Japan. J. Appl. Phys.*, **34**, 5912 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical spectra and electronic structure of indium nitride

V.V. Sobolev, M.A. Zlobina

Udmurt State University,
426034 Izhevsk, Russia

Abstract The full complex of optical fundamental functions of hexagonal indium nitride has been calculated in the region from 0 to 130 eV proceeding from the well-known reflectivity spectrum. Integral spectrum of dielectric function is treated as a dissociated one consisting of elementary components. Three basic parameters of each component (the energies of the maximum, the halfwidth, the oscillator force) were obtained. A model of the component nature was proposed on the basis of theoretically calculated bands of InN.

E-mail: sobolev@matsim.udmurtia.su