

УДК 621.315.592

Электронные и колебательные состояния InN и твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Обзор

© В.Ю. Давыдов*, А.А. Клочихин*†

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

† Институт ядерной физики Российской академии наук, 188350 Санкт-Петербург, Россия

(Получен 19 января 2004 г. Принят к печати 2 февраля 2004 г.)

Излагаются результаты исследований основных физических характеристик InN, который до настоящего времени остается наименее изученным из нитридов элементов III группы. Мы приводим анализ оптических исследований InN, выполненных в ранних работах, и сопоставление их с результатами последних исследований. Новые экспериментальные факты, приводимые в данном обзоре, относятся к гексагональным монокристаллическим эпитаксиальным слоям InN с концентрацией электронов в пределах от $(1-2) \cdot 10^{18}$ до $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, выращенных методами MBE (молекулярно-пучковой эпитаксии) и MOVPE (газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений) на подложках Al_2O_3 . В обзоре приводятся основные структурные и электрические характеристики эпитаксиальных слоев гексагонального InN. Эти данные являются результатом применения целого набора аналитических методов исследования. Большое внимание уделено комплексному анализу спектров межзонного поглощения, фотолюминесценции, возбуждения люминесценции и фотомодулированного отражения в области края собственного поглощения. Основным результатом исследований оптических спектров, проведенных в последнее время, является установление того факта, что гексагональный кристалл InN является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.65–0.7 эВ. Ранее значение ширины запрещенной зоны считалось равным 1.89 эВ. Показано, что корректный учет эффекта Бурштейна–Мосса объясняет большое различие между шириной запрещенной зоны и порогом оптического поглощения в образцах InN с высокой концентрацией электронов. Малое значение ширины запрещенной зоны гексагонального InN подтверждается оптическими исследованиями твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в области больших концентраций In. Дан также краткий обзор теоретических расчетов зонной структуры гексагональных кристаллов InN.

Содержание

1. Введение

- 1.1. История вопроса
- 1.2. Прогресс технологии синтеза
- 1.3. План обзора

2. Колебательная спектроскопия гексагонального InN

- 2.1. Фононы в гексагональном InN
 - 2.1.1. Правила отбора
 - 2.1.2. Основные экспериментальные результаты
 - 2.1.3. Фонон-плазмонные моды
 - 2.1.4. Основные характеристики колебательного спектра кристаллической решетки InN

3. Электронные состояния InN

- 3.1. Зонная структура InN: теория
- 3.2. Зонная структура InN: эксперимент
- 3.3. Оптические свойства InN в области фундаментального края
 - 3.3.1. Характеристики исследованных образцов
 - 3.3.2. Межзонное поглощение сильно легированных полупроводников (эффект Бурштейна–Мосса)
 - 3.3.2.1. Эффект Бурштейна–Мосса в прямозонном кристалле
 - 3.3.2.2. Нарушение закона сохранения импульса в процессах межзонного поглощения
 - 3.3.2.3. Флуктуации плотности заряда
 - 3.3.2.4. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации носителей заряда

3.3.3. Межзонная люминесценция сильно легированных полупроводников

- 3.3.3.1. Основные характеристики межзонной рекомбинации
- 3.3.3.2. Зависимость формы полосы межзонной рекомбинации от концентрации носителей заряда
- 3.3.3.3. Температурная зависимость полосы люминесценции
- 3.3.3.4. Рекомбинация термализованных дырок
- 3.3.3.5. Влияние неоднородного уширения и неравномерного распределения носителей заряда на контур полосы люминесценции
- 3.3.3.6. Роль урбаховских хвостов состояний
- 3.3.4. Спектры возбуждения люминесценции и фотомодулированного отражения сильно легированных полупроводников
 - 3.3.4.1. Спектры возбуждения люминесценции
 - 3.3.4.2. Спектры фотомодулированного отражения
- 3.3.5. „Широкозонные“ образцы InN
 - 3.3.5.1. Результаты экспериментов с послеростовой обработкой образцов InN
 - 3.3.5.2. Облучение протонами

4. Оптические спектры твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

- 4.1. Спектры межзонного поглощения и люминесценции твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$
- 4.2. Фононы в гексагональном $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$
- 4.3. Уширение рамановских линий LO-фононов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

5. Заключение

1. Введение

Нитрид индия в последние годы вызывает повышенный интерес как в связи с применением в гетероструктурах на базе GaN в системе твердых растворов AlN–GaN–InN, так и сам по себе как материал для разнообразных полупроводниковых приборов [1–3].

1.1. История вопроса

Условия синтеза слоев InN обычно оказываются крайне неблагоприятными из-за низкой температуры диссоциации [4]. Большое несоответствие параметров кристаллических решеток InN и монокристаллов сапфира, наиболее подходящих для применения в качестве подложек, также приводит к снижению кристаллического качества эпитаксиальных слоев. В результате в течение длительного времени удавалось выращивать лишь дефектные слои, концентрация свободных электронов в которых обычно превышала 10^{20} см^{-3} . Как это теперь установлено, оптические исследования таких кристаллов InN требуют тщательного анализа экспериментальных данных в широком диапазоне энергий, поскольку порог оптических межзонных переходов, полученный из коэффициента межзонного поглощения, не совпадает с шириной запрещенной зоны. В ранних работах это обстоятельство практически полностью игнорировалось. В значительной мере из-за этого были получены завышенные почти в 3 раза значения ширины запрещенной зоны E_g , порядка 1.9–2.05 эВ [5–8], которые вошли в справочные издания.

Анализируя литературные данные с сегодняшней точки зрения, можно найти и такие факты, которые дают повод усомниться в правильности указанной выше величины запрещенной зоны для InN. Отметим некоторые из них.

Сведения о люминесценции InN в литературе до недавнего времени отсутствовали, однако в работе [9] по спектрам поглощения и люминесценции твердых растворов $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ в области $x \approx 0.47$ была получена оценка ширины запрещенной зоны такого твердого раствора $E_g \approx 1.7$ эВ, т.е. меньше существовавших справочных данных для InN.

Кроме того, в твердых растворах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в области $x = 0.35–0.4$ были обнаружены полосы люминесценции с максимумами в диапазоне энергий 1.7–2.2 эВ [10–12]. Такое положение для полос межзонной рекомбинации в твердых растворах трудно объяснить, если принять для ширины запрещенной зоны InN значение из справочных данных.

Наконец, следует отметить работу [13], где край поглощения для монокристаллических пленок InN, приготовленных методом РАМБЕ (молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота), был расположен в районе 1.1–1.5 эВ.

Перечисленные факты тем не менее не были критически осмыслены авторами. Единственная работа [14],

где на основе анализа спектров поглощения твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в интервале $0 < x < 0.42$ было высказано предположение, что InN может иметь порог оптического поглощения зоны значительно ниже 2 эВ, долгое время оставалась неизвестной широкому кругу читателей, так как была опубликована только в материалах конференции.

Поскольку кристаллический InN все еще остается наименее изученным среди нитридов элементов III группы, представляется интересным кратко остановиться на истории его синтеза и исследований. Подробное описание синтеза InN методами РАМБЕ, МОМБЕ, MOVPE и RF-MBE можно найти в обзорах [15–17]. Отсылая читателя к этим работам, мы лишь схематично перечислим основные этапы прогресса технологии синтеза.

Современный синтез кристаллов InN зародился в первой половине 70-х годов прошлого века, тогда же началось и более детальное изучение их физических свойств. На первой стадии исследований основным методом получения пленок был метод реактивного распыления индиевого анода — мишени, разогреваемого электронным пучком. Химическая реакция происходила в потоке азота, который активировался электрическим разрядом в полом катоде. В качестве подложек для образующихся пленок использовались кварц, сапфир или стекло [5,18,19]. Получающиеся поликристаллические пленки вюрцитной модификации InN характеризовались высокой концентрацией электронов (более 10^{20} см^{-3}), что, вероятно, было следствием низкой скорости роста, низкой (комнатной) температуры подложки и недостаточно глубокого вакуума.

Наиболее полное исследование оптических свойств такого рода пленок было проведено в работе [5]. Мы остановимся на результатах этой работы подробнее. Порог межзонного поглощения таких пленок с концентрацией $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ был найден равным 2.05 эВ. Обращает на себя внимание необычная зависимость наблюдаемого коэффициента поглощения от энергии. Эта зависимость имела V-образный характер: прозрачность пленки была максимальна при $\hbar\omega \approx 1.2–1.3$ эВ и резко падала как при уменьшении энергии фотона, так и при ее увеличении. Такое поведение коэффициента поглощения было объяснено в работе [5] двумя различными механизмами: поглощением свободными носителями в низкоэнергетической части спектра и межзонными переходами в области высоких энергий.

Увеличение коэффициента поглощения от значения $6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ в минимуме при $\hbar\omega \approx 1.2–1.3$ эВ до величины $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ в области низких энергий при $\hbar\omega \approx 0.8$ эВ авторы [5] связали с увеличением поглощения свободными носителями. Обнаруженный в спектре отражения плазменный резонанс при $\hbar\omega \approx 0.6$ эВ для образца с концентрацией $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ подтверждал эту интерпретацию и свидетельствовал о том, что картина пропускания пленки действительно существенным образом модифицируется плазменным отражением. Используя данные по плазменному отражению и по картине

интерференции в области относительной прозрачности, авторы [5] нашли величину эффективной массы электрона для InN: $m_e = 0.11m_0$. Дальнейшие выводы авторы сделали, исходя из предположения, что сдвиг края оптического поглощения за счет эффекта Бурштейна–Мосса [20] не превышает величины 0.1 эВ. Такая малая величина сдвига Бурштейна–Мосса входила в явное противоречие с высокой концентрацией носителей, которая была установлена по наблюдавшейся картине плазменного отражения. Поэтому, чтобы согласовать наблюдаемое положение порога поглощения около 2 эВ, большую концентрацию электронов $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и величину эффективной массы $m_e = 0.11m_0$, авторы предположили наличие боковых минимумов в зоне проводимости, расположенных ниже прямого перехода.

Однако, если допустить, что боковых минимумов ниже прямого перехода в Γ -точке нет, величина сдвига края оптических межзонных переходов за счет эффекта Бурштейна–Мосса при концентрации $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и эффективной массе $m_e = 0.11m_0$ должна составлять не менее 1.4 эВ. Как следствие, для „истинной“ ширины запрещенной зоны при комнатной температуре такая оценка дала бы существенно меньшую величину, а именно $\sim 0.55\text{--}0.60$ эВ. Однако такая возможность тогда даже не рассматривалась как возможный вариант интерпретации результатов экспериментов.

В дальнейшем точка зрения на электронную структуру InN также определялась только результатами работ по исследованию края оптического поглощения [6,7]. Именно широко цитируемые результаты работы [7] послужили основанием для того, чтобы считать ширину запрещенной зоны лежащей в интервале 1.9–2.0 эВ. В первой из этих работ [6] сообщалось о пленках InN с концентрацией электронов в пределах $2 \cdot 10^{16}\text{--}1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, которые были получены радиочастотным распылением мишеней индия, предварительно обогащенных азотом. В работе [7] также сообщалось о подвижности электронов, равной $2700 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при комнатной температуре для образцов этой серии, и о ширине запрещенной зоны ~ 1.89 эВ. Отметим, что ни в одной из более поздних работ такие значения концентрации электронов и их подвижности в InN не были достигнуты. Незамеченным осталось то, что подобные рекордные характеристики пленок находились в противоречии с приведенным в работе [7] спектром поглощения для пленки с концентрацией электронов 10^{17} см^{-3} . Этот спектр практически совпал с результатами оптических измерений [5] для материала с концентрацией электронов $3.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Прежде всего это совпадение относится к очевидному наличию в обоих спектрах края плазменного отражения в одной и той же области, что свидетельствует об ошибке при определении концентрации носителей заряда в работе [7] по крайней мере на 3 порядка. Однако авторы оставили без внимания наличие такого противоречия в экспериментальных данных.

1.2. Прогресс технологии синтеза

Прогресс в изучении InN был главным образом обусловлен усовершенствованием технологии синтеза, которое оказалось, однако, не столь быстрым из-за ряда фундаментальных трудностей. К ним можно отнести:

- низкую температуру диссоциации InN (500°C [21], 550°C [22], 630°C [23]), которая определяется сравнительно малой энергией связи In–N и зависит от внешнего давления паров N на поверхность InN;

- быстрое возрастание равновесного давления N_2 с увеличением температуры роста T_S начиная с 470°C , как это было предсказано теоретически [24], или с 450°C , как это было недавно установлено экспериментально при изучении испарения InN в вакууме [25], что вызывает быстрое обеднение азотом поверхности пленки и появление капель индия;

- наконец, низкую пиролитическую эффективность аммония NH_3 при низких температурах роста, что является критичным для газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (MOVPE); кроме того, при низких температурах понижается поверхностная подвижность атомов, делая проблематичным получение высококачественных пленок.

Подобно другим нитридам элементов III группы, пленки InN выращиваются на подложках из чужеродных материалов. При этом не удается подобрать материал, хорошо согласованный с InN по параметрам кристаллической решетки и по коэффициенту теплового расширения. В этих условиях процедура нитридации подложки, формирование буферного слоя и начальная стадия роста сильнейшим образом влияют на степень кристаллографического совершенства гетероэпитаксиальной пленки InN, наряду с такими параметрами, как температура роста T_S , отношение потоков In/N и скорость роста. Подложки из сапфира Al_2O_3 , ориентированные вдоль (0001), чаще других материалов используются для гетероэпитаксии InN, поскольку они имеют гексагональную симметрию и легко доступны. Кроме того, используются подложки из кремния с ориентацией (111) и (100), однако качество выращиваемого материала оказывается недостаточно высоким из-за смешивания кубической и гексагональной фаз InN [26]. Предпринимались также попытки вырастить кубический InN на подложках из GaAs (001) с буферным слоем InAs [27]. Однако даже при использовании в качестве буфера хорошо сформированного слоя GaN расхождение в параметрах кристаллической решетки оказывается достаточно большим ($\sim 12\%$), что приводит к образованию структурных дефектов из-за релаксации упругих напряжений.

Газофазная эпитаксия из металлорганических соединений не применялась для роста InN до 1989 г., когда она была впервые использована в сочетании с радиочастотной активацией газа N_2 для осаждения пленок InN на сапфире при температуре роста $T_S \approx 500^\circ\text{C}$ [28].

Позднее эта методика была модифицирована [29–31] как за счет применения послеростового отжига при температурах 450–550°C, так и за счет усовершенствования технологии нитридации подложки, что привело к появлению пленок InN с лучшими структурными характеристиками. Однако электрические и оптические параметры этих пленок, такие как концентрация электронов ($5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и порог оптического поглощения ($\sim 1.97 \text{ эВ}$), оставались на уровне характеристик пленок, полученных техникой плазменного распыления.

Информация о монокристаллических пленках InN, выращенных стандартным методом MOVPE, появилась только в 1989 г. [14]. Использование высокого парциального давления NH_3 в реакторах MOVPE при низком или атмосферном давлении позволило увеличить температуру роста T_S до 550°C и тем самым увеличить эффективность пиролиза аммиака [32,33]. В результате без дополнительного возбуждения азота удалось получить пленки InN на сапфире с несколько пониженной концентрацией электронов ($\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и с большей подвижностью (до $270 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при комнатной температуре).

Дальнейшее увеличение T_S привело к повышению однородности эпитаксиальных слоев InN [34], а использование высокотемпературных промежуточных слоев GaN, выращенных на сапфире, обеспечило более высокую подвижность электронов, $700 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при комнатной температуре [35], при относительно хорошем качестве пленок и концентрации электронов не выше $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Существенный прогресс в синтезе пленок последовал в результате использования метода молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (РАМВЕ) [36]. Несколько исследовательских групп, используя различные способы активации азота, среди них электрон-циклотронный резонанс [13,37], индуктивно связанный высокочастотный разряд [38,39], и даже комбинацию металлорганического источника In с высокочастотной активацией N_2 [40], вырастили эпитаксиальные слои InN с концентрацией электронов $(3\text{--}9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При этом подвижность электронов при комнатной температуре оказалась сравнимой или даже выше, чем в случае образцов, полученных методом MOVPE: $500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [40], $800 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [38], $820 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [39], и $1700 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [13]. Использование различных буферных слоев (AlN [38] и InN [13,37,39]) и различных процедур нитридации показало, что метод РАМВЕ при температуре роста в пределах 470–550°C имеет большие перспективы. Улучшение электрических характеристик образцов происходило одновременно улучшением их структуры, как это следовало из данных рентгеновской дифракции [41].

Современные технологии [38,42,43] дали возможность получить кристаллы *n*-InN с концентрацией электронов $\sim (1.0\text{--}1.5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Успехи в синтезе относительно высококачественных монокристаллических эпитаксиальных пленок InN позволили получить и новую информацию о ширине запрещенной зоны InN [44–47].

В образцах нового поколения впервые для этих кристаллов удалось обнаружить межзонную люминесценцию [44,45,48]. Межзонное происхождение этой люминесценции подтверждается изменением контура полосы в зависимости от концентрации электронов и от температуры образца. Сопоставление полученных параметров люминесценции в InN с данными для легированных кристаллов GaAs и GaN показало, что наблюдаемая люминесценция обусловлена межзонной рекомбинацией свободных носителей и фотовозбужденных дырок [15,44,45,48]. Совместный анализ спектров межзонной люминесценции и поглощения позволил установить, что InN является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны около 0.65–0.7 эВ. Этот результат подтвердился и при исследовании твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [15,45,48,49] в области больших концентраций индия.

1.3. План обзора

В разд. 2 обзора мы рассмотрим экспериментальные и теоретические данные по динамике кристаллической решетки гексагональных кристаллов InN. Экспериментальные данные по рамановскому рассеянию на колебаниях решетки и по инфракрасному поглощению и отражению в области решеточных колебаний образуют фундамент для модельных расчетов дисперсионных кривых фононов по всей зоне Бриллюэна и функции плотности фононных состояний. Мы покажем, что рамановское рассеяние оказывается полезным инструментом для оценки качества образцов InN.

Разд. 3 обзора посвящен электронным состояниям кристаллического InN. В нем обобщаются основные результаты теоретических расчетов спектров электронных состояний InN и данные исследования диэлектрической функции в широкой области энергий. Кроме того, в этом разделе мы опишем новый подход к проблеме определения ширины запрещенной зоны из оптических данных. Развитый подход включает, наряду с анализом спектров пропускания и отражения, также использование люминесценции и спектров ее возбуждения. Мы представим анализ формы полосы межзонной рекомбинации в зависимости от температуры и концентрации носителей, а также обсудим зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации свободных носителей. Анализ формы полосы межзонной рекомбинации образцов различного качества показывает, что кристаллы InN характеризуются значительной степенью неоднородности в пространственном распределении электронной плотности, что также необходимо учитывать при определении их параметров.

Разд. 4 обзора посвящен исследованию твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в области больших и промежуточных концентраций In ($0.40 < x < 1$). В нем обсуждаются основные результаты оптических методов исследования ширины запрещенной зоны твердых растворов и ее зависимости от состава. Будут представлены также колебательные спектры твердых растворов в широком диапазоне составов.

2. Колебательная спектроскопия гексагонального InN

Фононный спектр является фундаментальной характеристикой кристалла, которая определяет термодинамические свойства материала, кинетические свойства носителей заряда и оптические свойства в инфракрасной (ИК) области. Такие характеристики фононного спектра, как функция плотности фононных состояний и фононные дисперсионные кривые, отражают специфические особенности кристаллической структуры и межатомных взаимодействий и дают важную информацию о динамике кристаллической решетки. Как правило, сведения о фононных дисперсионных кривых и функции плотности фононных состояний получают из экспериментов по рассеянию нейтронов. Однако монокристаллы InN, имеющие необходимые для этих экспериментов размеры, до настоящего времени отсутствуют.

Другим ценным источником информации о динамике кристаллической решетки является раман-спектроскопия. Исследования рамановских спектров первого и второго порядка позволяют получать информацию об энергиях фононов как в центре зоны Бриллюэна, так и на ее границах. Кроме того, введение контролируемым образом дефектов в исследуемые образцы, в свою очередь, дает возможность восстановить из рамановских спектров другую важнейшую характеристику фононного спектра — функцию плотности фононных состояний. В отличие от нейтронных исследований, большим преимуществом рамановского рассеяния является возможность получения информации от объектов, имеющих размеры всего несколько десятков микрометров. Наряду с раман-спектроскопией, инфракрасная спектроскопия также относится к разряду наиболее часто используемых методик для изучения длинноволновых оптических фононов.

2.1. Фононы в гексагональном InN

2.1.1. Правила отбора. Как и другие III-нитриды, InN может кристаллизоваться в структуре типа вюрцита или сфалерита (цинковой обманки). Гексагональный InN кристаллизуется в структуре вюрцита с четырьмя атомами в элементарной ячейке и принадлежит к пространственной группе C_{6v}^4 ($C_{63}mc$). Согласно теоретико-групповому анализу в Γ -точке, фононные моды в гексагональном InN принадлежат следующим неприводимым представлениям:

$$\Gamma_{ac} + \Gamma_{opt} = (A_1 + E_1) + (A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2).$$

Среди оптических фононов моды симметрии A_1 и E_1 являются раман- и ИК-активными, моды симметрии E_2 являются только раман-активными, а моды симметрии B_1 — это так называемые silent-моды, т.е. они не наблюдаются ни в рамановских, ни в ИК спектрах [50].

Таким образом, в рамановском спектре первого порядка можно наблюдать 6 оптических мод: $A_1(TO)$, $A_1(LO)$, $E_1(LO)$, $E_2(\text{high})$ и $E_2(\text{low})$.

В табл. 1 приведены геометрии рассеяния, в которых возможно наблюдение оптических фононных мод различной симметрии. Здесь и далее для описания геометрии рассеяния используются обозначения Порто. Например, в $z(xy)\bar{z}$ символ z перед скобкой указывает направление распространения возбуждающего света, а символ \bar{z} после скобок указывает направление наблюдения рассеянного света. В скобках указывается поляризация возбуждающего, x , и рассеянного, y , фотонов. Направление z выбрано параллельно гексагональной оси c , а x и y — взаимно ортогональны и ориентированы произвольным образом в плоскости, перпендикулярной направлению z .

2.1.2. Основные экспериментальные результаты.

Первые исследования фононного спектра InN были проведены методами рамановской и ИК спектроскопии на гексагональных пленках, выращенных на сапфире с ориентацией (0001) [51–53]. В этих работах были получены данные о частотах некоторых из бдлинноволновых оптических фононов гексагонального InN, которые могут наблюдаться в эксперименте. Однако уже в этих первых исследованиях выявились расхождения в измеряемых частотах фононов, а также противоречия в отнесении наблюдаемых фононов к определенным типам симметрии. Значения частот фононных мод, измеренные в работах [51–53], и их отнесение к определенным типам симметрии дано в табл. 2.

Для получения наиболее полной информации из рамановских и ИК измерений в работах [54,55] были исследованы образцы InN с разной ориентацией оптической оси c относительно плоскости подложки. Нелегированные и легированные Mg слои InN толщиной 0.1–0.7 мкм были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ориентации (0001) и ($\bar{1}\bar{1}02$) [61,62]. Согласно рентгеноструктурному анализу, все выращенные слои InN содержали только гексагональную фазу. В случае, когда использовалась сапфировая подложка ориентации (0001), оптическая ось слоя InN была перпендикулярна поверхности подложки, а при осаждении InN на сапфировую подложку ориентации ($\bar{1}\bar{1}02$) гексагональная ось слоя располагалась параллельно плоскости подложки и имела

Таблица 1. Правила отбора для оптических фононов в кристаллической решетке типа вюрцита

Геометрия рассеяния	Разрешенные моды
$z(yy)\bar{z}$	$E_2, A_1(LO)$
$z(xy)\bar{z}$	E_2
$y(zz)\bar{y}$	$A_1(TO)$
$y(xz)\bar{y}$	$E_1(TO)$
$y(xx)\bar{y}$	$E_2, A_1(TO)$

Таблица 2. Частоты оптических фононов (в см^{-1}) в гексагональном InN при 300 К

Тип колебания	$E_2(\text{low})$	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	$E_2(\text{high})$	$A_1(\text{LO})$	$E_1(\text{LO})$	$B_1(\text{low})$	$B_1(\text{high})$
Эксперимент								
[51]				495	596			
[52]				491	590			
[53]	87	480	476	488	580	570	200	540
[54,55]	87	447	475	488	586	593	220	565
[56]		443	477	491	590			
[57]		445	472	488	588			
[58]	88	440		490	590			
Расчет								
[57]	104	440	472	483			270	530
[58]	93	443	470	492	589	605	202	568
[59]	83	443	467	483	586	595	225	576
[60]	85	449	457	485	587	596	217	566

определенное направление. Таким образом, набор образцов, состоящий из слоев InN с различной ориентацией гексагональной оси относительно плоскости подложки, давал возможность зарегистрировать все 6 оптических фононов, разрешенных в рамановских спектрах, и распределить их по типам симметрии.

Рамановские спектры измерялись при комнатной и низких температурах в геометрии обратного рассеяния с использованием энергий возбуждения в диапазоне $E_{\text{exc}} = 1.83\text{--}2.54$ эВ.

Нелегированные слои имели n -тип проводимости с концентрацией электронов $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Введение в процессе роста Mg позволило снизить концентрацию носителей заряда в n -InN до $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

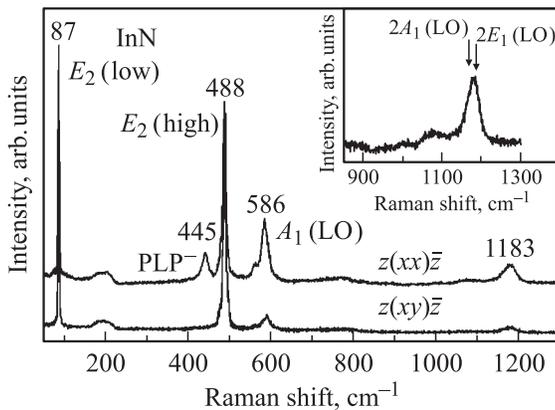


Рис. 1. Поляризованные рамановские спектры первого порядка при комнатной температуре номинально нелегированного образца InN, выращенного на сапфировой подложке с ориентацией (0001). Энергия возбуждения $E_{\text{exc}} = 2.54$ эВ. На вставке — спектр второго порядка. Из работы [54].

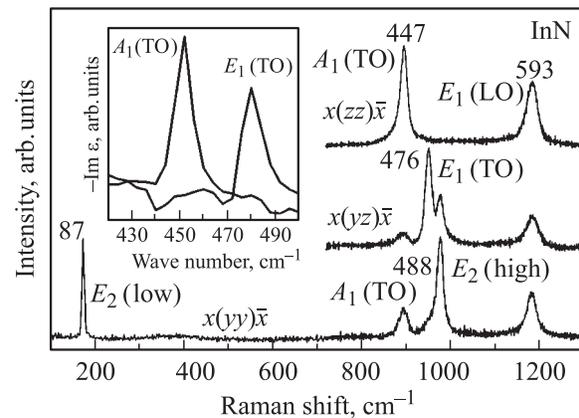


Рис. 2. Поляризованные рамановские спектры первого порядка при комнатной температуре номинально нелегированного InN, выращенного на сапфировой подложке с ориентацией (1102). Энергия возбуждения $E_{\text{exc}} = 2.54$ эВ. На вставке — мнимая часть вклада $A_1(\text{TO})$ - и $E_1(\text{TO})$ -фононов в диэлектрическую проницаемость решетки; результат получен с помощью преобразования Крамерса-Кронига экспериментальных данных по отражению в различных геометриях вектора электрического поля волны \mathbf{E} по отношению к оси \mathbf{c} : $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ — $A_1(\text{TO})$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ — $E_1(\text{TO})$. Из работы [54].

На рис. 1 и 2 в качестве примеров показаны рамановские спектры нелегированных образцов n -InN, выращенных на сапфировых подложках двух ориентаций, при энергии возбуждения 2.54 эВ. Тщательный анализ рамановских спектров первого порядка, полученных при комнатной и криогенных температурах, выявил хорошее согласие поляризованных рамановских спектров с правилами отбора для вюрцитной структуры

(см. табл. 1). Исключение составила только линия на частоте 593 см^{-1} , наблюдавшаяся в запрещенной геометрии рассеяния $x(zz)\bar{x}$ (рис. 2); она была приписана фону симметрии $E_1(\text{LO})$. В качестве подтверждения правильности отнесения вышеуказанной моды к фону симметрии $E_1(\text{LO})$ отмечалось, что удвоенное значение ее энергии совпадает с высокочастотной границей двух-фононного спектра (см. вставку на рис. 1). Частоты всех браман-активных мод InN, полученных в работах [54,55], и их распределение по типам симметрии представлены в табл. 2.

Согласно правилам отбора, приведенным в табл. 1, интенсивные линии в рамановских спектрах с волновыми числами между 580 и 596 см^{-1} были отнесены к чистым, незаэкранированным фононным модам $A_1(\text{LO})$ и $E_1(\text{LO})$ гексагонального InN. В то же время следует отметить, что номинально нелегированные пленки InN, использовавшиеся в этой и других работах, как правило, обладали концентрацией свободных электронов выше чем 10^{19} см^{-3} . В таком случае интерпретация спектра в области продольных оптических колебаний и идентификация абсолютного спектрального положения LO-фононов требует учета взаимодействия LO-фононов с коллективными возбуждениями свободных носителей заряда.

2.1.3. Фонон-плазменные моды. Спектр фонон-плазменных возбуждений в общем случае дается решением уравнения [63]

$$1 + \chi_q^{inter}(\omega) + \chi_q^{intra}(\omega) + \frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2} = 0, \quad (1)$$

где $\chi_q^{inter}(\omega)$ и $\chi_q^{intra}(\omega)$ представляют собой соответственно вклад межзонных переходов и вклад свободных носителей заряда в диэлектрическую восприимчивость кристалла, ω_{LO} и ω_{TO} — частоты продольных и поперечных оптических колебаний. Диэлектрическая восприимчивость кристаллической решетки $\chi_L(\omega)$ связана с остальными параметрами кристалла соотношением

$$\frac{\chi_L(\omega)}{1 + \chi_q^{inter}(\omega)} = \frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - (\omega)^2}. \quad (2)$$

Для широкозонных кристаллов, когда интересующая область энергий много меньше ширины запрещенной зоны, $\hbar\omega \ll E_g$, зависимостью межзонного вклада в диэлектрическую восприимчивость от частоты можно пренебречь и считать, что $[1 + \chi_q^{inter}(\omega)] = \varepsilon_\infty$. В случае кристаллического InN необходимо учитывать несколько факторов. Необычность ситуации с кристаллическим InN состоит в том, что концентрация свободных электронов достигает больших (полуметаллических) значений и при этом может изменяться в широких пределах для разных образцов. Как следствие, энергия плазмона может достигать значений, сравнимых с шириной запрещенной зоны.

В интервале энергий, ограниченном с одной стороны энергией оптического фонона, а с другой стороны

порогом оптического поглощения, межзонный вклад в диэлектрическую восприимчивость $[1 + \chi_q^{inter}(\omega)]$ заметно меняется по величине. При этом значительно может сдвинуться в сторону больших энергий, как это будет показано в следующем разделе обзора, граница оптических переходов, что в свою очередь приводит к зависимости межзонного вклада в диэлектрическую восприимчивость от концентрации свободных носителей заряда. Поэтому для аккуратного расчета спектра фонон-плазменных мод необходимо учитывать зависимости от концентрации свободных носителей заряда обоих электронных вкладов в диэлектрическую восприимчивость. Упрощенные формулы, пренебрегающие зависимостью $[1 + \chi_q^{inter}(\omega)]$ от частоты, могут претендовать только на приближенную оценку.

Собственные моды неэкранированного LO-фонона и плазмона заменяются в случае легированных кристаллов двумя смешанными плазмон-LO-фононными возбуждениями (PLP), обозначаемыми $\text{PLP}^+(q)$ и $\text{PLP}^-(q)$ [64], частоты которых сильно зависят от концентрации свободных носителей заряда. Когда частота плазмона мала по сравнению с частотой LO-фонона (не очень большая концентрация свободных носителей заряда), PLP^- -моды проявляют характер, типичный для плазмона, а PLP^+ -моды — характер, типичный для фонона. В противоположном случае (большая концентрация свободных носителей заряда) PLP^- -моды проявляют фононообразное поведение, приближаясь к частоте TO-фонона, что означает почти полное экранирование электрического поля LO-фонона свободными носителями заряда. В свою очередь, PLP^+ -мода сдвигается к высоким частотам, становясь плазманообразной. Обе ветви наблюдались, например, в кристаллах GaN [65–67].

В то же время имеются примеры проявления в рамановских спектрах полосы на частоте неэкранированного LO-фонона для образцов с высокой концентрацией носителей заряда, например *n*-GaAs [64]. Как правило, предлагается два механизма для объяснения такого необычного поведения фононных мод в рамановских спектрах: а) наличие тонкого приповерхностного обедненного носителями заряда слоя, связанного с изгибом зон вблизи поверхности; б) несохранение волнового вектора в процессе рассеяния и, как следствие, проявление в рамановских спектрах смешанных мод с большими волновыми векторами.

В работе [56] существование приповерхностного обедненного носителями заряда слоя в InN было исключено на основании анализа эллипсометрических данных. Таким образом, полоса на частоте неэкранированного LO-фонона в InN с высокой концентрацией свободных электронов может быть объяснена, если мы примем во внимание рассеяние виртуальных электронно-дырочных пар на структурных дефектах кристаллической решетки, что приводит в конечном итоге к нарушению закона сохранения волнового вектора. В этом случае в спектре проявляются LO-фононы с волновыми векторами,

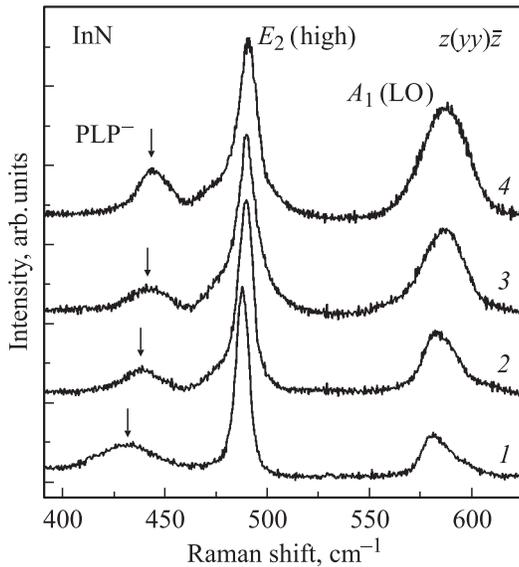


Рис. 3. Рамановские спектры нелегированных образцов InN с различной концентрацией электронов по данным холловских измерений n , см^{-3} : 1 — $1 \cdot 10^{19}$, 2 — $5 \cdot 10^{19}$, 3 — $1 \cdot 10^{20}$, 4 — $2 \cdot 10^{20}$.

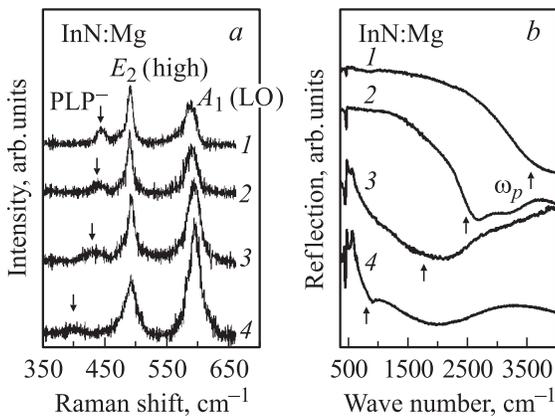


Рис. 4. Рамановские спектры (a) и спектры инфракрасного отражения (b) эпитаксиальных слоев InN:Mg с различной концентрацией свободных носителей n , см^{-3} : 1 — $2 \cdot 10^{20}$, 2 — $1 \cdot 10^{20}$, 3 — $5 \cdot 10^{19}$, 4 — $1 \cdot 10^{19}$. Из работы [54].

превосходящими порог затухания Ландау, и сечение рамановского рассеяния оказывается пропорциональным концентрации дефектов [68]. Так, например, на рис. 3 представлены спектры номинально нелегированных пленок n -InN с различной концентрацией электронов, которые обусловлены структурными дефектами решетки. Хорошо видно, что с ростом концентрации электронов интенсивность полосы LO увеличивается.

Для больших волновых векторов при данной концентрации свободных носителей заряда PLP^- -мода сдвигается в область выше частоты TO -фонона и приближается к частоте незранированного LO -фонона снизу [64]. Таким образом, можно считать, что спектральное поло-

жение фононных мод в интервале $580\text{--}596\text{ см}^{-1}$ действительно соответствует незранированным фононам симметрии $A_1(\text{LO})$ и $E_1(\text{LO})$.

Кроме двух мод E_2 и $A_1(\text{LO})$, разрешенных правилами отбора для конфигурации $z(xx)\bar{z}$ (рис. 1), в рамановском спектре наблюдается дополнительная полоса на частоте 445 см^{-1} . Исследование ее температурной зависимости позволило исключить отнесение этой полосы к спектру второго порядка. В то же время изучение образцов InN с различной концентрацией носителей заряда выявило, что эта полоса сдвигается в низкочастотном направлении с уменьшением концентрации свободных электронов (рис. 3 и рис. 4, a). Это наблюдение послужило основанием для отнесения этой полосы к возбуждениям, принадлежащим нижней ветви смешанных плазмон-LO-фононных мод с малыми волновыми векторами. Подтверждением такой интерпретации является сдвиг линии, связанной с плазменными колебаниями в спектре ИК отражения, от 3500 до 800 см^{-1} с увеличением концентрации акцепторов (рис. 4, b).

В рамановских спектрах InN иногда наблюдалась еще одна полоса, находящаяся на низкочастотном крыле фононной линии $A_1(\text{LO})$ на частоте 561 см^{-1} (рис. 1). В настоящее время в литературе нет однозначной интерпретации этой полосы. Однако ее положение в области высокой плотности фононных состояний (см. далее) предполагает участие фононов с волновыми векторами $q \neq 0$.

В работах [54,55] были также измерены спектры ИК отражения на образцах InN, выращенных на подложках (0001) и (1102) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спектры ИК отражения измерялись в диапазоне $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при угле падения луча 20° . Значения частот фононов 448 см^{-1} для $A_1(\text{TO})$ и 476 см^{-1} для $E_1(\text{TO})$, полученные из анализа Крамерса-Кронига, хорошо согласуются с данными рамановских измерений (см. вставку на рис. 2 и табл. 1). Таким образом, в этих работах удалось впервые зарегистрировать все 6 раман-активных мод InN, $1A_1(\text{TO}) + 1A_1(\text{LO}) + 1E_1(\text{TO}) + 1E_1(\text{LO}) + 2E_2$, и определить их симметрию. Тот факт, что 5 из них были измерены на одном и том же образце InN, выращенном на подложке (1102) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, дает возможность получить самосогласованную картину поведения оптических фононов в InN при различных воздействиях (деформация, температура и т.д.).

Колебательные свойства гексагонального InN были изучены также в работах [57,58], использовавших раман-спектроскопию и ИК спектроскопическую эллисометрию [56]. Полученные в этих работах значения частот оптических фононов различной симметрии также приведены в табл. 2. Имеющаяся разница в значениях частот для фононов одной и той же симметрии скорее всего объясняется различными величинами остаточных деформаций в слоях InN, поскольку все пленки были выращены на инородных подложках (сапфир, кремний и т.д.). Можно предположить, что в работе [57], где

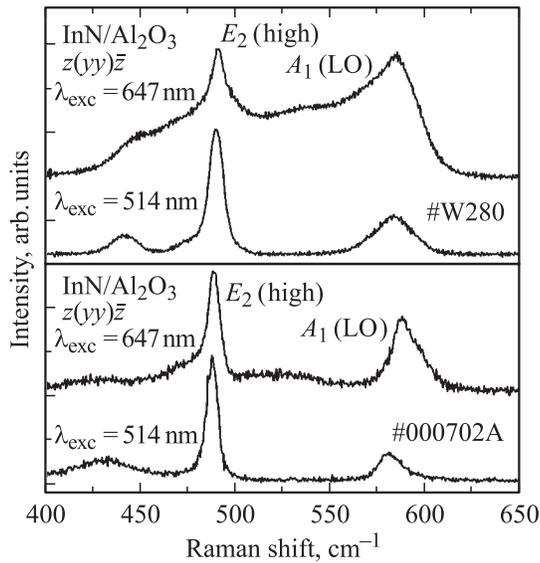


Рис. 5. Рамановские спектры двух нелегированных образцов InN различного качества, полученные при двух энергиях возбуждения.

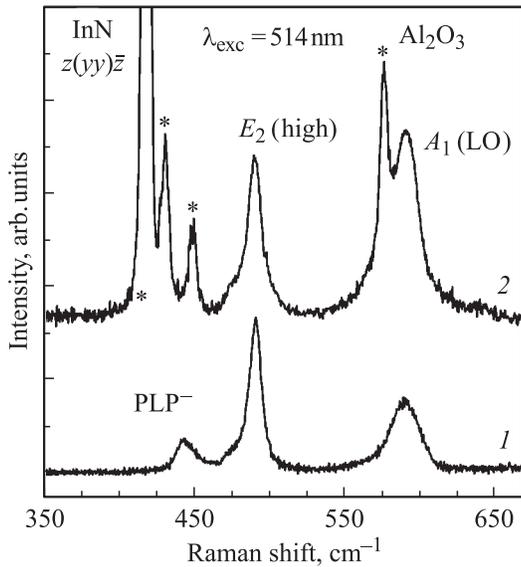


Рис. 6. Рамановские спектры InN, полученные со стороны эпитаксиальной пленки (1) и со стороны подложки (2). Звездочками отмечены колебательные линии сапфира.

методом раман-спектроскопии исследовались ориентированные толстые пластинки InN, влияние остаточных деформаций на фононные частоты пренебрежимо мало. Совпадение частот фононов симметрии $E_2(\text{high})$, которые наиболее чувствительны к деформации, в работах [54,55] и [57] указывает на то, что приведенные в работе [54,55] данные для 6 оптических фононов были также получены на слоях InN с незначительной остаточной деформацией. Кроме частот оптических фононов, зарегистрированных экспериментально, в табл. 2 представлены также данные для центровых оптических

фононов в гексагональном InN, полученные расчетами из первых принципов [59], в рамках модифицированной модели валентных сил [58] и в рамках теории возмущений с использованием искусственного функционала плотности [60]. Видно, что значения фононных частот, рассчитанные теоретически, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Для того чтобы исследовать структурную однородность слоев InN по глубине, в рамановском рассеянии используются различные энергии возбуждающих линий [40]. Согласно оценкам [56], в рамановских спектрах, полученных с энергией возбуждающего излучения $E_{\text{exc}} = 2.54$ эВ (длина волны $\lambda_{\text{exc}} = 514$ нм), глубина тестируемого слоя не превышает 0.2 мкм. По сравнению с $E_{\text{exc}} = 2.54$ эВ использование энергии возбуждающего излучения с $E_{\text{exc}} = 1.9$ эВ (длина волны $\lambda_{\text{exc}} = 647$ нм) обеспечивает большую глубину проникновения света в InN. В качестве примера на рис. 5 представлены рамановские спектры двух образцов, полученные с использованием двух указанных выше энергий возбуждающего излучения. Видно, что два спектра, приведенные в нижней части рисунка, имеют незначительные различия, что свидетельствует в пользу однородности по глубине исследуемого слоя InN. В то же время существенное различие между двумя спектрами, представленными в верхней части рисунка, указывает на увеличение количества структурных дефектов с увеличением расстояния вглубь от поверхности. Интересно отметить, что при использовании энергии возбуждающего излучения 1.9 эВ интенсивность рамановского спектра InN увеличивается более чем в 10 раз. Поскольку ширина запрещенной зоны исследованных образцов InN близка к 0.7 эВ, этот эффект нельзя приписать резонансному усилению рамановского рассеяния при использовании энергий возбуждения, близких к ширине запрещенной зоны. Пока обнаруженный эффект не получил своего объяснения и требует дополнительных исследований. Однако обнаруженное большое усиление интенсивности рамановского рассеяния, несомненно, предоставляет возможность проводить исследования очень тонких слоев InN, например, квантовых ям.

Раман-спектроскопия предоставляет также возможность получать информацию об интерфейсе (слой InN)–(сапфировая подложка). Для этого анализируется рамановское рассеяние от слоя InN, полученное в геометрии обратного рассеяния через прозрачную сапфировую подложку. На рис. 6 представлены спектры, полученные в геометрии обратного рассеяния от верхнего слоя InN и от слоя, прилегающего к подложке. Видно, что слой InN, прилегающий к подложке, является более дефектным, на это указывает большая интенсивность полосы, расположенной на частоте неэкранированного LO-фонона. Как уже отмечалось выше, появление этой полосы вызвано нарушением закона сохранения волнового вектора вследствие рассеяния виртуальных электронно-дырочных пар на структурных дефектах кристаллической решетки. При этом интенсивность полосы

увеличивается с увеличением количества структурных дефектов.

Хорошее согласие поляризованных рамановских спектров InN с правилами отбора для вюрцитной структуры указывает на удовлетворительное качество исследованных образцов. На основании соотношения Лиддана–Сакса–Теллера для статической и высокочастотной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_0/\epsilon_\infty = \omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2$) и в предположении, что диэлектрическая проницаемость на частотах, много больших, чем частоты решеточных колебаний, является изотропной и равной $\epsilon_\infty = 8.4$ [69], в этих же работах были проведены оценки анизотропии статической диэлектрической проницаемости для InN. Для обыкновенного и необыкновенного направлений эти постоянные оказались равны $\epsilon_{\perp 0} = 13.4$ и $\epsilon_{\parallel 0} = 14.4$ соответственно. Следует, однако, отметить, что в литературе имеются и другие значения для ϵ_∞ , равные 5.8 [53] и 6.7 [56]. По этой причине величины $\epsilon_{\perp 0}$ и $\epsilon_{\parallel 0}$ нельзя пока считать однозначно установленными. Однако соотношение между статическими диэлектрическими проницаемостями не зависит от ϵ_∞ . Полученное значение для анизотропии статической диэлектрической проницаемости InN было оценено как $\epsilon_{\perp 0}/\epsilon_{\parallel 0} = 0.91$.

2.1.4. Основные характеристики колебательного спектра кристаллической решетки InN. В рамановских спектрах первого порядка разрешены только фононы с $q \approx 0$. Правила отбора, вытекающие из закона сохранения импульса для рамановского рассеяния второго порядка, требуют, чтобы сумма волновых векторов q двух участвующих в рассеянии фононов приблизительно равнялась нулю. Таким образом, ограничения на волновые векторы фононов, участвующих в двухфононном процессе рассеяния, менее жестки, чем в однофононном процессе, и в нем могут принимать участие фононы всей зоны Бриллюэна. Следовательно, двухфононные спектры могут содержать информацию о функции плотности колебательных состояний кристалла и поведении фононных дисперсионных кривых. На вставке рис. 1 видно, что в спектре второго порядка InN доминируют главным образом продольные фононы. Полоса, центрированная вблизи высокоэнергетического края спектра второго порядка, очень близка по энергии к удвоенным частотам центрозонных фононов симметрии $A_1(LO)$ или $E_1(LO)$. Отсюда можно сделать заключение, что продольные фононы на границе зоны Бриллюэна должны иметь энергии меньше, чем в Γ -точке, следовательно, в InN дисперсионные ветви в области продольных оптических фононов имеют отрицательный изгиб по энергии от Γ -точки. Вклад фононов симметрии E_2 и $A_1(TO)$ в спектре второго порядка представлен слабо, однако совершенно очевидно, что нижняя граница спектра второго порядка совпадает с удвоенной частотой центрозонного фонона $A_1(TO)$. Это, в свою очередь, означает, что поперечные фононы на границе зоны Бриллюэна должны иметь энергии, большие, чем в Γ -точке.

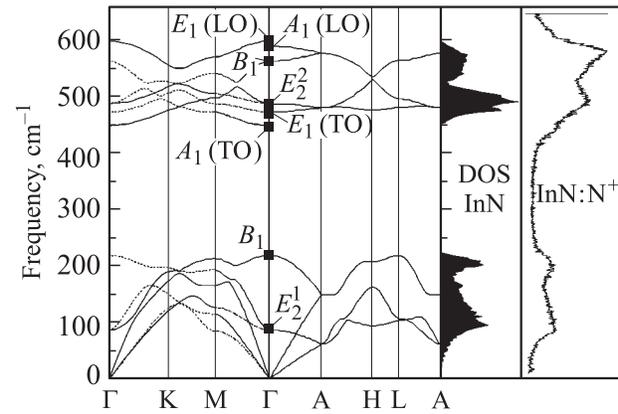


Рис. 7. Рассчитанные дисперсионные кривые фононов и плотность состояний для гексагонального InN. Для сравнения приведен рамановский спектр при температуре $T = 7$ К кристалла InN, облученного ионами N^+ . Из работы [54].

Важная информация о размерах энергетической щели между областями оптических и акустических фононов, а также об энергиях silent-мод симметрии B_1 может быть получена из исследования структурно несовершенных образцов InN. В этих образцах вследствие нарушения закона сохранения волнового вектора проявляется вся плотность колебательных состояний. Исследования, проведенные на таких образцах, позволили получить оценки для центрозонных частот симметрии B_1 , которые составили 220 см^{-1} для нижней и 565 см^{-1} для верхней моды соответственно [54,55].

Вся совокупность полученных экспериментальных данных позволила выполнить модельные расчеты динамики решетки в гексагональном InN и получить дисперсионные кривые для акустических и оптических фононов, а также функцию плотности состояний. Моделирование динамики решетки InN проводилось в рамках феноменологической модели, основанной на использовании парных межатомных потенциалов и кулоновского потенциала в приближении жестких ионов. Заряды ионов выбирались в соответствии с наблюдаемым LO–TO-расщеплением. Короткодействующие потенциалы учитывали также вклады соседних атомов второй координационной сферы. В качестве параметров были использованы: значения частот оптических фононов в Γ -точке, определенные из рамановских спектров первого порядка; значения частот silent-мод, оцененные из спектров структурно несовершенных образцов; ионный заряд, величину которого определяли исходя из наблюдаемого LO–TO-расщепления; литературные значения упругих постоянных.

Рассчитанные фононные дисперсионные кривые вдоль основных направлений первой зоны Бриллюэна и функция плотности состояний (DOS) показаны на рис. 7. Как видно из рисунка, фононный спектр InN состоит из двух областей, разделенных широкой щелью. Низкоэнергетическая область ($0\text{--}230 \text{ см}^{-1}$) включает в себя

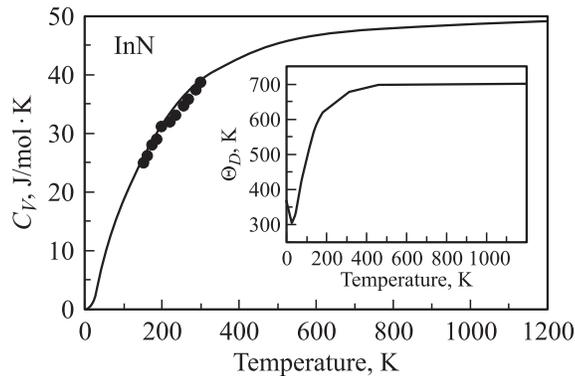


Рис. 8. Рассчитанная (сплошная кривая) и измеренная (точки) решеточная теплоемкость InN. На вставке — рассчитанная зависимость температуры Дебая от температуры. Из работы [54].

акустические, низкочастотную B_1 и оптическую $E_2(\text{low})$ ветви, тогда как верхняя область ($450\text{--}600\text{ см}^{-1}$) связана с высокочастотными оптическими колебаниями.

В работе [70] было показано, что плотность состояний для GaN и AlN может быть восстановлена из экспериментальных рамановских спектров монокристаллов с сильно нарушенной кристаллической решеткой. Такой же подход был использован и для InN [54,55]. Исследовались образцы InN, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии, облученные ионами азота (N^+ , энергия ионов 30 кэВ, доза $5 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$). Для того чтобы исключить температурный фактор, спектры регистрировались при низкой температуре $T = 7\text{ К}$. Из рис. 7 видно, что основные особенности рассчитанной функции и экспериментальной, полученной из рамановских спектров образцов InN, облученных N^+ , хорошо согласуются как в области акустических, так и в области оптических колебаний, что позволяет сделать вывод о корректности выполненных расчетов динамики кристаллической решетки InN. В более поздних работах расчеты, основанные на первых принципах, модифицированной модели валентных сил и теории возмущений для искусственного функционала плотности, были использованы для оценки дисперсии фоновых частот по всей зоне Бриллюэна и фоновой плотности состояний [58–60]. Полученные данные находятся в хорошем согласии с расчетами, выполненными в работах [54,55] в модели жестких ионов. В противоположность AlN, фоновый спектр InN похож в целом на фоновый спектр GaN [59,70,71]. Это не удивительно, поскольку динамика обеих решеток, вследствие большой разницы масс катионов и анионов, в основном определяется движением атомов азота.

Анализ полученных дисперсионных соотношений для оптических и акустических фононов позволяет сделать важные заключения о возможных каналах распада оптических фононов в InN. В работе [59] было отмечено следующее: проведенные расчеты дисперсии фононов указывают на то, что трехфононные процессы, а именно, распад центрального LO-фонона на два LA- или

TA-фонона с равными частотами и противоположными волновыми векторами, невозможны для InN, поскольку $\omega_{LO} > 2\omega_{LA,TA}$ ($\omega_{LA,TA}$ — частоты продольных и поперечных акустических фононов) во всем спектральном диапазоне. Отметим, что именно такие трехфононные процессы являются основным каналом распада LO-фононов в других полупроводниках III-V. В соответствии с полученными результатами можно предположить, что LO-фононы в InN могут распадаться главным образом на TO-фононы с большими волновыми векторами и LA- или TA-фононы с большими волновыми векторами, но не на два акустических фонона. Такой канал распада может влиять на время жизни LO-фононов и, следовательно, определять эффекты, связанные с горячими фононами, которые играют важную роль в транспортных свойствах горячих носителей, что важно при проектировании высокоскоростных устройств [59].

С использованием вычисленной плотности состояний была проведена оценка решеточной теплоемкости InN при постоянном объеме (C_V). На рис. 8 показана рассчитанная температурная зависимость (C_V) вместе с экспериментальными данными для теплоемкости при постоянном давлении (C_P), взятыми из работы [72]. Отметим, что согласно работе [72] разностью ($C_P - C_V$) при обычном давлении можно пренебречь. Видно, что результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными во всем диапазоне проведенных измерений. Была также определена температура Дебая Θ_D для InN как функция температуры T (см. вставку на рис. 8), подобно тому, как это делалось для AlN и GaN [73,74]. Расчетная оценка $\Theta_D = 580\text{ К}$ при $T = 150\text{ К}$ хорошо согласуется с $\Theta_D = 610\text{ К}$, полученной из измерений теплоемкости [72]. Проведенные расчеты показали, что температура Дебая для InN при $T = 0\text{ К}$ равна 370 К (справка: для AlN $\Theta_D = 800\text{ К}$, для GaN $\Theta_D = 570\text{ К}$ [59]).

3. Электронные состояния InN

До недавнего времени экспериментальные данные, из которых можно было бы получить представление о зонной структуре InN, отсутствовали и информация была ограничена результатами расчетов. Зонная структура гексагонального InN рассчитывалась целым рядом авторов [75–79]. Наиболее сложной задачей при теоретических расчетах зонной структуры оказалось получение удовлетворительного согласия с экспериментальными данными по ширине запрещенной зоны, значения которой в теоретических расчетах сильно зависят от выбора модели. Это обстоятельство не позволяет использовать данные теоретических расчетов в качестве критерия правильности экспериментальных результатов по ширине запрещенной зоны.

Достаточно долго в теоретических расчетах не удалось придти к определенному заключению о ширине запрещенной зоны. Новые экспериментальные данные, которые показывают, что нитрид индия следует считать

узкозонным полупроводником, поставили дополнительную проблему, связанную с нарушением так называемого правила общего катиона или аниона для ширины запрещенной зоны. Суть этого правила состоит в том, что ширина запрещенной зоны прямого перехода в Γ -точке должна убывать в ряду изоморфных кристаллов с увеличением атомного номера аниона или катиона. Это правило выполняется для ряда полупроводников InAs, GaAs и AlAs ($E_g = 0.42, 1.52$ и 3.13 эВ соответственно), так же как и для ряда GaSb, GaAs, GaP и GaN ($E_g = 0.81, 1.52, 2.86$ и 3.3 эВ). В случае InN запрещенная зона, равная $0.65\text{--}0.7$ эВ согласно новым данным, оказывается меньше ширины запрещенной зоны изоморфного InP (1.46 эВ), что противоречит правилу общих катионов. Теоретически лишь в недавних работах [78,79] были получены значения ширины запрещенной зоны, равные 0.8 и 0.85 эВ соответственно.

3.1. Зонная структура InN: теория

Кристаллы AlN, GaN и InN отличаются от других нитридов элементов III группы целым рядом физических характеристик: высокой степенью ионности химических связей, малыми межатомными расстояниями, низкой сжимаемостью, высокой теплопроводностью и высокой температурой плавления. Значения ширины запрещенной зоны этой подгруппы нитридов также варьируются в широких пределах. Теоретическое описание электронных свойств нитридов элементов III группы встречает значительные трудности из-за заметного отличия электронной структуры образующих их атомов по сравнению с атомами, входящими в состав более традиционных полупроводников. Азот, являясь элементом первой строки Периодической системы элементов, не имеет p -электронов, из-за чего его электронная оболочка мала по размерам. Как следствие, оказывается необходимым особо заботиться об аккуратном описании волновых функций электронов в окрестности ядра [78]. Дополнительные трудности возникают из-за необходимости учитывать гибридизацию $4d$ -электронов In и $2s$ -электронов N. Кроме того, исключительно большое различие размеров анионов и катионов и различие их электроотрицательностей вызывают значительное переадресацию заряда от катиона к аниону и сильную ионность образующихся химических связей.

На рис. 9 приведены спектры валентных зон и нижних зон проводимости InN, полученные в работе [78]. Спектры приведены в двух вариантах: для одноэлектронных возбуждений как таковых (сплошные линии) и для одноэлектронных возбуждений с учетом собственно-энергетических поправок (штриховые линии). Различия в этих спектрах примерно соответствуют неопределенности в результатах расчетов, существующей до сих пор.

Учитывая то обстоятельство, что дисперсия электронных зон, как правило, меньше зависит от деталей расчета, представляют значительный интерес результаты

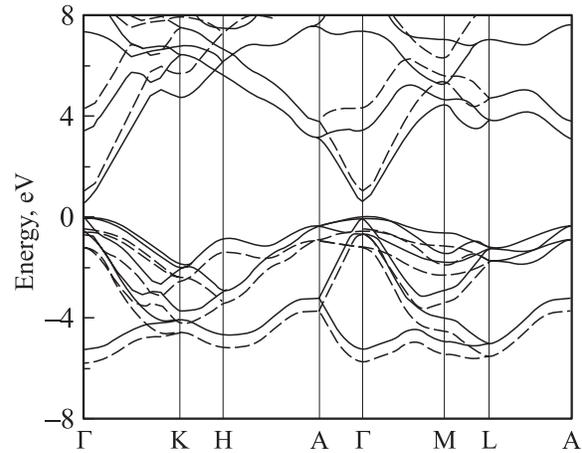


Рис. 9. Результаты расчета зонной структуры InN. Из работы [78].

модельных вычислений диэлектрической проницаемости InN, полученные в работе [78].

Поле световой волны частоты ω , волновой вектор которой \mathbf{k} направлен по оси z , изменяется в изотропной поглощающей среде по закону (см., например, [80])

$$\exp i(kz - \omega t) = \exp \left\{ i\omega \left(\frac{\eta z}{c} - t \right) - \frac{\omega \kappa z}{c} \right\}, \quad (3)$$

где c — скорость света в вакууме. Функции η и κ без учета пространственной дисперсии являются функциями только частоты ω и связаны с комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 1 + \chi$ и, соответственно, с вещественной (χ') и мнимой (χ'') частями диэлектрической восприимчивости χ кристалла соотношениями

$$\eta^2 - \kappa^2 = 1 + \chi' \quad (4)$$

и

$$2\eta\kappa = \chi'' \quad (5)$$

Для гексагонального кристалла имеются две различающиеся компоненты тензора диэлектрической восприимчивости и диэлектрической проницаемости. Мнимая и вещественная части соответствующих компонент тензора диэлектрической проницаемости ε для InN приведены на рис. 10 и 11 в широком диапазоне энергий. Характерной особенностью мнимой части диэлектрической проницаемости является плато, простирающееся от порога поглощения до энергий 4 эВ. Как видно из спектра электронных состояний на рис. 9, эта область энергий соответствует межзонным переходам из валентных зон в нижние зоны проводимости.

Ослабление интенсивности $I(z)$ световой волны за счет поглощения описывается выражением

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z), \quad (6)$$

где

$$\alpha(\omega) = 2\omega\kappa(\omega)/c \quad (7)$$

и $\kappa(\omega)$ связана с мнимой частью диэлектрической восприимчивости соотношением (5). Для сравнения ре-

зультатов расчета с экспериментальными данными по межзонному поглощению представляет интерес поведение коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ вблизи порога E_g . Как следует из формулы (7), зависимость коэффициента поглощения от частоты практически совпадает с таковой для мнимой части диэлектрической проницаемости. В этом приближении результаты расчета коэффициента поглощения, проведенного в работе [78], представлены на рис. 12. Эти данные не учитывают наличия свободных

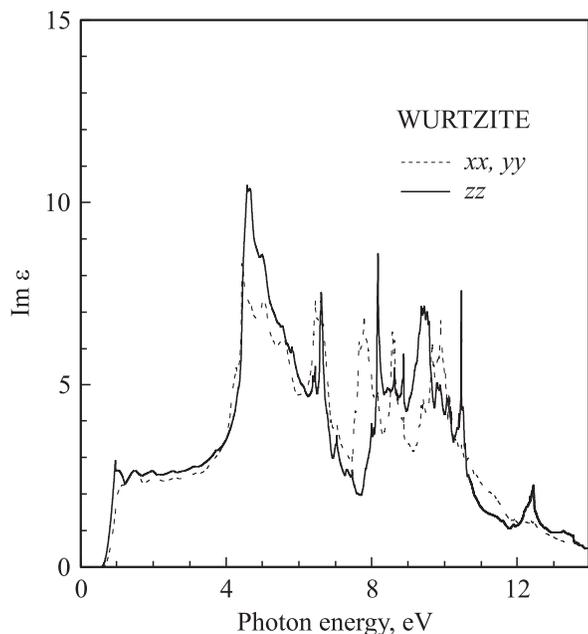


Рис. 10. Мнимая часть диэлектрической проницаемости InN . Из работы [78].

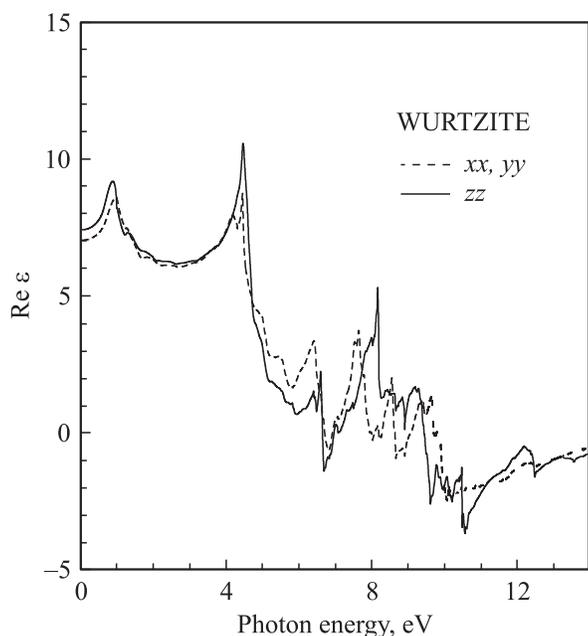


Рис. 11. Вещественная часть диэлектрической проницаемости InN . Из работы [78].

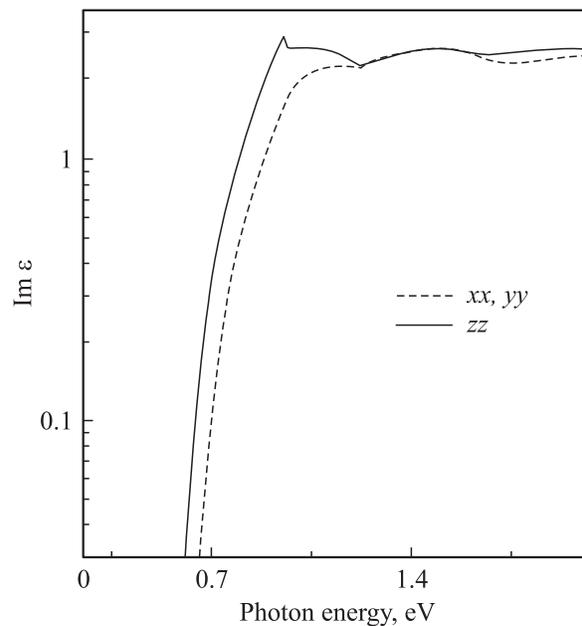


Рис. 12. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости (коэффициента поглощения) от энергии фотона для кристалла InN . Из работы [78].

носителей заряда в реальных кристаллах или образования экситонных состояний в кристаллах при отсутствии свободных носителей заряда.

3.2. Зонная структура InN : эксперимент

Недавно [81] было проведено систематическое исследование диэлектрической функции нитридов GaN , AlN и InN в широкой области энергий, которое подтвердило как основные результаты теоретических расчетов [78], так и тот факт, что нитрид индия определенно является узкозонным материалом.

В работе [81] исследовались два типа образцов InN , выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МВЕ) и методом магнетронного распыления. Монокристаллическая эпитаксиальная пленка InN толщиной 960 нм была синтезирована методом МВЕ на сапфировой подложке с ориентацией (0001). Предварительно на подложку сапфира наносился слой AlN толщиной 10 нм, а затем буферный слой GaN толщиной 310 нм. Постоянные решетки, определенные по симметричному (002) и асимметричному (20.5) брэгговским рефлексам, оказались равными $c = 5.686 \text{ \AA}$ и $a = 3.552 \text{ \AA}$. Холловские измерения при комнатной температуре показали, что концентрация электронов составляет $n = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а подвижность $1500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Поликристаллические пленки, полученные магнетронным распылением на кремниевой подложке, имели толщину 1210 нм. Постоянные решетки составляли $c = 5.786 \text{ \AA}$ и $a = 3.58 \text{ \AA}$.

Сравнение результатов расчета [78] для вещественной и мнимой частей диэлектрической функции и экспери-

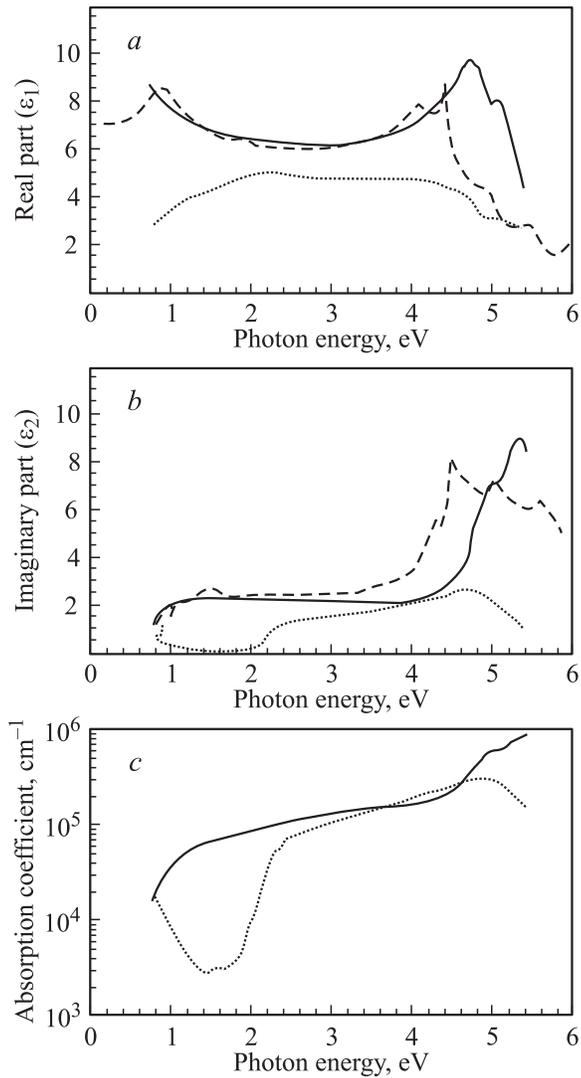


Рис. 13. Вещественная (а), мнимая (b) части диэлектрической функции InN и коэффициент поглощения (с). Сплошные кривые — образец, полученный МВЕ, пунктирные — образец, полученный магнетронным распылением; данные работы [81]. Штриховые кривые — теория [78].

ментальных данных [81] для пленки, синтезированной методом МВЕ, и для образца, полученного методом магнетронного распыления, приведено на рис. 13, а и b. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что экспериментальные результаты для двух типов образцов имеют существенные различия. Эти различия, как и различия в постоянных решетки, столь велики, что можно говорить скорее о двух кристаллах различной природы. Особенно показательно в этом отношении расхождение в области 3.5–5 эВ. По своему характеру это расхождение напоминает различие электронных спектров аморфного и кристаллического образцов. При этом данные для пленки, синтезированной методом МВЕ, значительно лучше согласуются с результатами теории.

Сравнение коэффициентов поглощения пленок обоих типов показано на рис. 13, с. Поведение коэффици-

ента поглощения образца, полученного магнетронным распылением, свидетельствует о высокой концентрации электронов и о соответствующем сдвиге порога поглощения. Из данных по поглощению пленки, выращенной по методу МВЕ, автор [81] оценивает ширину запрещенной зоны InN как 0.75 эВ. На наш взгляд, здесь нужно иметь в виду, что при концентрации электронов $n = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ реальная ширина запрещенной зоны будет примерно на 30 мэВ ниже порога поглощения, а при оценке положения порога поглощения необходимо принять во внимание экспоненциальный характер убывания поглощения.

3.3. Оптические свойства InN в области фундаментального края

Приведенные данные показывают, что определение ширины запрещенной зоны в образцах с высокой концентрацией электронов требует детального учета влияния свободных носителей заряда на поглощение вблизи порога. Кроме того, важную информацию как о ширине запрещенной зоны, так и о концентрации свободных носителей заряда можно получить из спектров люминесценции. Мы обсудим далее результаты работ, в которых для определения ширины запрещенной зоны использовались монокристаллические эпитаксиальные пленки InN и исследовались спектры межзонных переходов в окрестности порога поглощения, спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции, а также спектры фотомодулированного отражения.

Поскольку все образцы имели достаточно высокую концентрацию свободных носителей заряда, то ни спектры поглощения, ни спектры люминесценции не могли дать непосредственно величину запрещенной зоны E_g . Для оценки величины E_g был проведен совместный анализ таких спектров, полученных для набора образцов InN с различной концентрацией свободных электронов.

3.3.1. Характеристики исследованных образцов.

Первые результаты [44–48], определенно свидетельствовавшие о малой ширине запрещенной зоны InN, были получены на образцах, выращенных методами РМВЕ [37], ММВЕ [40] и МОВРЕ [34,82] на сапфировых подложках с ориентацией (0001). Образцы специально не легировались.

Все исследованные в работах [44,45,48] пленки подвергались тщательному отбору по их структурным характеристикам.

Кристаллическая структура образцов проверялась целым рядом методик. Как показали рентгеновские спектры, все образцы имели гексагональную структуру, без следов полиморфизма. По симметричному и асимметричному брэгговским рефлексам (0002) определялись постоянные решетки, которые оказались близкими к справочным значениям $c = 5.7039 \text{ \AA}$ и $a = 3.5365 \text{ \AA}$. Измерению параметров кристаллической решетки уделялось особое внимание, поскольку было известно, что

эти параметры в образцах, использованных в работе [7], заметно отличались от известных для InN значений. Для наиболее качественных образцов InN ширина кривых качания составляла 250–300 угл. сек. Ширины на половине интенсивности рефлексов (0002) для θ – 2θ -сканирования были в пределах 50–60 угл. сек.

Для возбуждения рамановских спектров использовались линии лазеров с длинами волн 641, 514 и 488 нм, позволявшие получать спектры от слоев InN на различной глубине. Поляризация рамановских спектров хорошо соответствовала правилам отбора для кристаллов InN гексагональной симметрии. Полуширины рамановских линий InN находились в пределах таковых для хорошо упорядоченной решетки.

Атомно-силовая микроскопия не обнаружила сколько-нибудь выраженной колончатой структуры образцов, которая была характерна для образцов из работы [7]. По данным оже-спектроскопии и резерфордовского рассеяния содержание кислорода в образцах не превышало 1 ат%. Концентрация электронов в большинстве образцов была в пределах от $1 \cdot 10^{18}$ до $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Наибольшая величина подвижности, равная $1900 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, была зарегистрирована для образца с концентрацией $n = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, выращенного методом MOMBE. Кроме того, исследовались образцы с очень высокой концентрацией, до $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, полученные методом MOVPE и магнетронным распылением.

Коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$ вычислялся из спектров пропускания с поправками на многократное отражение. Толщины пленок измерялись с помощью сканирующей электронной спектроскопии. Оптические измерения проводились в широком интервале энергий, включающем ближнюю инфракрасную область. В качестве приемников инфракрасного излучения использовались PbS-, InSb- и InGaAs-диоды.

3.3.2. Межзонное поглощение сильно легированных полупроводников (эффект Бурштейна–Мосса). На рис. 14 представлены спектры оптической плотности ad эпитаксиальных пленок InN с концентрацией свободных носителей заряда в интервале от $1 \cdot 10^{18}$ до $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Как видно из рисунка, по мере роста концентрации свободных носителей заряда в образцах происходит систематический сдвиг порога поглощения от энергии $\sim 0.7 \text{ эВ}$ для образца с наименьшей концентрацией электронов до $\sim 1.9 \text{ эВ}$ для образца с наибольшей концентрацией электронов. Как было установлено, коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$ быстро достигает значений $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, характерных для межзонных переходов в прямозонных кристаллах.

Эти результаты показали, что нетривиальной особенностью кристаллов InN является сильная зависимость порога поглощения от концентрации свободных носителей заряда. Вообще говоря, подобное поведение характерно не только для кристаллов InN. Значительные сдвиги порога поглощения можно найти и для других сильно легированных полупроводников, например для арсенида галлия, которые объясняются эффектом

Бурштейна–Мосса [20]. Как показано в работе [83], о величине эффекта Бурштейна–Мосса можно судить по сдвигу порога fotocувствительности выпрямляющих контактов n -GaAs–Au, т.е. характеристики, непо-

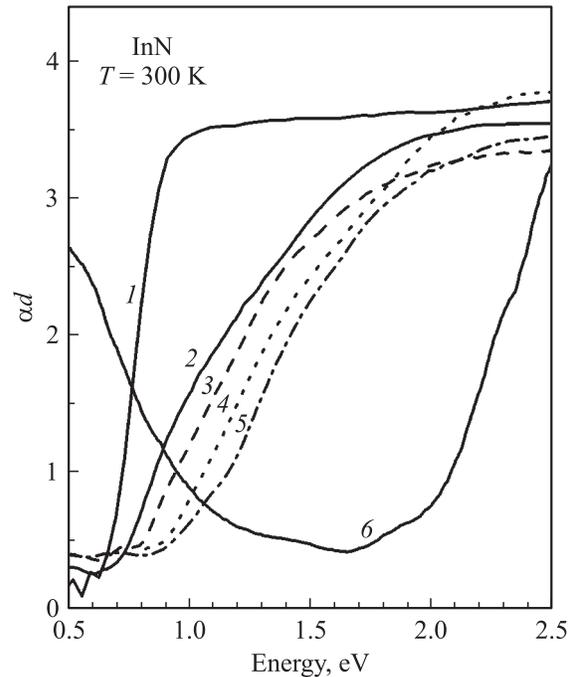


Рис. 14. Спектры оптической плотности образцов n -InN с различной концентрацией свободных носителей заряда n , см^{-3} : 1 — $1 \cdot 10^{18}$, 2 — $6 \cdot 10^{18}$, 3 — $9 \cdot 10^{18}$, 4 — $1.1 \cdot 10^{19}$, 5 — $2.1 \cdot 10^{19}$, 6 — $3 \cdot 10^{21}$.

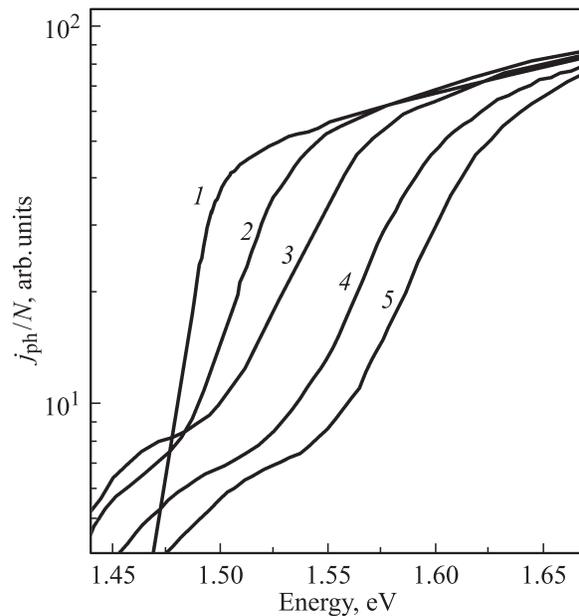


Рис. 15. Сдвиг порога fotocувствительности выпрямляющих контактов n -GaAs–Au с ростом концентрации свободных носителей заряда n , см^{-3} : 1 — $6 \cdot 10^{16}$, 2 — $6 \cdot 10^{17}$, 3 — $2 \cdot 10^{18}$, 4 — $2.6 \cdot 10^{18}$, 5 — $4.4 \cdot 10^{18}$. По данным работы [83].

средственно связанной с коэффициентом поглощения. На рис. 15 приведены спектры фоточувствительности легированного кристалла GaAs n -типа проводимости при изменении концентрации свободных электронов в широких пределах. Данные, приведенные на рис. 14 и 15, свидетельствуют об аналогичном характере поведения края поглощения в зависимости от концентрации носителей заряда. Заметное различие между спектрами n -InN и n -GaAs возникает только в случае кристаллов InN с концентрацией электронов $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ из-за появления в низкоэнергетической области спектра края плазменного отражения.

С учетом этой аналогии представляется естественным связать различия в положении края поглощения для кристаллов InN, имеющих различную концентрацию электронов, с эффектом Бурштейна–Мосса [20], т.е. с тем фактом, что переходы из валентной зоны в зону проводимости оказываются невозможными в состоянии, которые заняты электронами.

3.3.2.1. Эффект Бурштейна–Мосса в прямозонном кристалле. Рассмотрим более подробно эффект Бурштейна–Мосса в прямозонном кристалле. В общем случае вклад вертикальных межзонных переходов в тензор диэлектрической восприимчивости имеет вид

$$\chi_{\beta\beta}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\hbar\omega^2 v_0} \sum_{\mathbf{p}, \sigma, \sigma', v, c} \left\{ \left| \mathbf{j}_{c, \sigma', v, \sigma}^{\beta} \right|^2 n_{\mathbf{p}, \sigma}^v (1 - n_{\mathbf{p}, \sigma}^c) \times \left[\frac{1}{\omega - \epsilon_{\sigma'}^c(\mathbf{p}) + \epsilon_{\sigma}^v(\mathbf{p}) + i0} - \frac{1}{\omega + \epsilon_{\sigma'}^c(\mathbf{p}) - \epsilon_{\sigma}^v(\mathbf{p}) + i0} \right] \right\}. \quad (8)$$

Здесь $\mathbf{j}_{c, \sigma', v, \sigma}^{\beta}$ — матричный элемент оператора потока электронов между состоянием электрона со спином σ в валентной зоне v и состоянием в зоне проводимости c со спином σ' , $\epsilon_{\sigma}^{c, v}(\mathbf{p})$ — энергия электрона в зоне проводимости и валентной зоне. В случае вертикальных переходов оба состояния характеризуются одним и тем же значением квазиимпульса \mathbf{p} и суммирование распространяется на первую зону Бриллюэна; v_0 — объем элементарной ячейки решетки. Фермиевская функция заполнения

$$n_{\mathbf{p}, \sigma}^v = n_{\mathbf{p}, \sigma}^v(\epsilon_{\sigma}^v(\mathbf{p})) = \frac{1}{\exp\{[\epsilon_{\sigma}^v(\mathbf{p}) - E_F]/T\} + 1} \quad (9)$$

для валентных зон в случае кристалла n -типа может быть заменена единицей, поскольку энергия Ферми для сильно легированного (вырожденного) полупроводника находится выше дна зоны проводимости и все состояния валентных зон заняты. Заполнение зоны проводимости зависит от концентрации и температуры и определяется функцией Ферми

$$n_{\mathbf{p}, \sigma}^c = n_{\mathbf{p}, \sigma}^c(\epsilon_{\sigma}^c(\mathbf{p})) = \frac{1}{\exp\{[\epsilon_{\sigma}^c(\mathbf{p}) - E_F]/T\} + 1}, \quad (10)$$

поэтому суммирование по \mathbf{p} ограничено теми состояниями, которые остаются свободными при данном уровне легирования, т.е. для которых $(1 - n_{\mathbf{p}, \sigma}^c) \neq 0$.

Для дальнейшего анализа в этом разделе мы будем считать импульс фотона равным нулю, используем приближение эффективной массы и ограничимся вкладом двух зон без учета возможной непараболичности, предполагая законы дисперсии изотропными. Подставляя для энергий дырки и электрона

$$\epsilon_{\sigma}^v(\mathbf{p}) = -\frac{p^2}{2m_h} \quad (11)$$

и

$$\epsilon_{\sigma}^c(\mathbf{p}) = E_g + \frac{p^2}{2m_e}, \quad (12)$$

где m_h и m_e — эффективные массы дырки и электрона, мы получим в результате интегрирования по импульсу для мнимой части диэлектрической восприимчивости выражение, в котором зависимость χ'' от частоты в окрестности порога межзонного перехода определяется следующей функцией:

$$\chi''(\omega) \propto \left[\frac{(2\mu)^{3/2} v_0}{2\pi^2 \hbar^3} \right] \sqrt{(\hbar\omega - E_g)} \times \left\{ 1 - \frac{1}{\exp\{[(\mu/m_e)(\hbar\omega - E_g) - E_F]/T\} + 1} \right\}. \quad (13)$$

Здесь $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса частиц, $E_F = p_F^2 / 2m_e$ — энергия Ферми электронов, T — температура в единицах энергии, $p_F / \hbar = (3\pi^2 n)^{1/3}$, n — концентрация свободных электронов.

При температуре, равной нулю, порог поглощения имеет вид ступеньки при энергии $\hbar\omega = E_g + E_F(m_e + m_h)/m_h$. Таким образом, при большом различии масс электрона и дырки, $m_e \ll m_h$, порог оказывается сдвинутым от E_g на величину, лишь незначительно превышающую энергию Ферми. При конечных температурах выражение (13) приводит к экспоненциальному нарастанию поглощения вблизи порога.

В реальных кристаллах оказывается необходимым учитывать дополнительные факторы, которые заметно усложняют картину.

3.3.2.2. Нарушение закона сохранения импульса в процессах межзонного поглощения. Прежде всего заметим, что наличие легирующих примесей, случайным или не совсем случайным образом распределенных по кристаллу, а также различных дефектов кристаллической решетки влияет на характер движения электронов и дырок.

В результате рассеяния частиц на флуктуациях потенциала, создаваемого примесями и дефектами, импульс электрона \mathbf{p}_e может отличаться от импульса дырки \mathbf{p}_h . Это означает необходимость учета не только вертикальных межзонных переходов. Энергию рождающейся в результате поглощения фотона пары можно тогда представить в виде

$$E_g + \frac{p^2}{2\mu} + \frac{Q^2}{2M}. \quad (14)$$

Здесь $\mathbf{Q} = (\mathbf{p}_e - \mathbf{p}_h)$, $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_e \mu / m_e + \mathbf{p}_h \mu / m_h)$ и $M = (m_e + m_h)$ — трансляционная масса пары.

В зависимости от механизма рассеяния на случайном потенциале величина Q может принимать целый набор значений, и возникает необходимость суммирования по этим значениям. В этом случае зависимость межзонного вклада в диэлектрическую восприимчивость, определяющую поведение коэффициента поглощения, можно представить в виде

$$\chi''(\omega) \propto \frac{v_0}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p d^3Q \Delta(\mathbf{Q}) \delta\left(\hbar\omega - E_g - \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Q^2}{2M}\right) \times \left\{ 1 - n_{\mathbf{p},\sigma}^c \left(\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{Q}\mu/m_h)^2}{2m_e} \right) \right\}, \quad (15)$$

где $\Delta(\mathbf{Q})$ — функция распределения разрешенных значений Q . Эта функция представляет собой квадрат интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки, которые рождаются в результате поглощения кванта света в одной точке пространства и импульс центра масс которых имеет значение Q . Вид функции $\Delta(\mathbf{Q})$ можно найти, если известны волновые функции электрона и дырки для движения в случайном потенциале. В случае свободного движения

$$\Delta(\mathbf{Q}) \rightarrow \delta(\mathbf{Q}), \quad (16)$$

т.е. сводится к трехмерной δ -функции, выражающей закон сохранения импульса. В этом случае из (15) следует, что разрешены только вертикальные переходы и зависимость межзонного коэффициента поглощения от частоты трансформируется в (13). Если же $\Delta(\mathbf{Q})$ никак не ограничивает возможные значения Q , то интегрирование по d^3Q распространяется на весь объем первой зоны Бриллюэна.

Оба эти предельных случая можно представить в виде выражения

$$\chi''(\omega) \propto \left[\frac{(\hbar\omega - E_g)}{E_g} \right]^{\gamma/2} \times \left\{ 1 - \frac{1}{\exp\{[(\mu/m_e)(\hbar\omega - E_g) - E_F]/T\} + 1} \right\}. \quad (17)$$

В случае выполнения закона сохранения $\gamma = 1$, что приводит к результату (13), в то время как при отсутствии ограничения на импульсы $\gamma = 4$.

Поскольку в общем случае вид $\Delta(\mathbf{Q})$ остается неизвестным, выражение (15) оказывается удобным для приближенного описания поведения мнимой части диэлектрической восприимчивости между двумя предельными случаями $\gamma = 1$ и $\gamma = 4$, а также оценки степени размытия функции $\Delta(\mathbf{Q})$.

На рис. 16 представлены результаты вычислений зависимости $\chi''(\omega)$ (коэффициента межзонного поглощения) для различных отклонений от закона сохранения импульса. Для этой цели использовалась функция $\Delta(\mathbf{Q})$ в виде трехмерного гауссова контура, соотношение эффек-

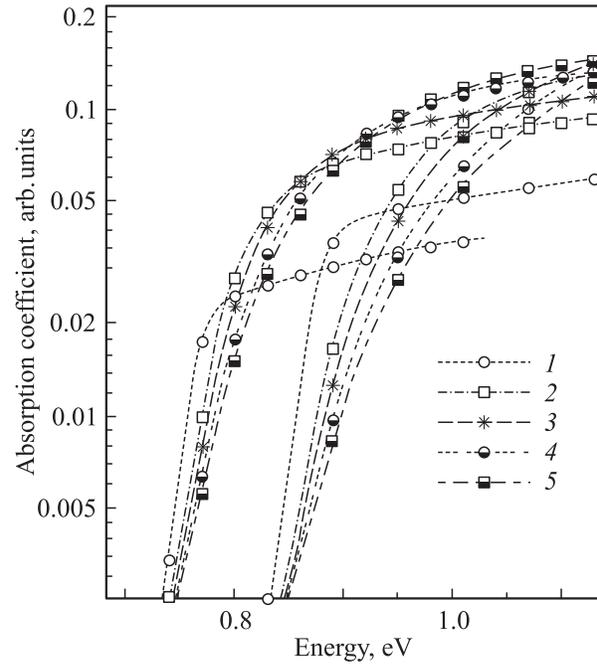


Рис. 16. Сдвиг порога оптического поглощения за счет эффекта Бурштейна–Мосса. Два набора по 5 кривых соответствуют величинам энергии Ферми $E_F = 0.100$ и 0.200 эВ. Кривые 1–5 получены при значениях $[\Delta(Q^2/2M)/E_F]^2 = 0.01, 0.25, 0.5, 1.0$ и 1.50 , $T = 80$ К и $E_g(n) = 0.7$ эВ.

тивных масс электрона и дырки считалось равным 1 : 10. Из рисунка видно изменение формы кривой при увеличении полуширины распределения.

Из рисунка следует также, что, как и раньше в (13), поглощение вблизи порога нарастает экспоненциально, а затем выражение (15) приводит к поведению вида

$$\chi''(\omega) \propto \left[\frac{(\hbar\omega - E_g)}{E_g} \right]^{\gamma/2},$$

где γ может принимать значения от 1 для предельно малой неопределенности Q до 4 при больших величинах неопределенности.

3.3.2.3. Флуктуации плотности заряда. Заметное влияние на вид зависимости коэффициента поглощения от частоты могут оказать крупномасштабные флуктуации распределения легирующих примесей. Такие флуктуации, независимо от их происхождения, создают потенциальный рельеф как для электронов зоны проводимости, так и для дырок валентной зоны. Этот эффект для InN был рассмотрен кратко в работе [48]. Мы приведем здесь некоторые обоснования для выводов этой работы, ограничиваясь учетом флуктуаций с размерами, превышающими обратную величину волнового вектора Томаса–Ферми $q_{TF} = \sqrt{3}\omega_p/v_F$, где ω_p — плазменная частота электронов и v_F — скорость электрона на поверхности Ферми.

Рождающаяся в результате поглощения фотона электронно-дырочная пара электрически нейтральна. Изменения потенциальной энергии электрона и дырки в поле флуктуации имеют противоположные знаки и не изменяют ширину запрещенной зоны. Однако они изменяют распределение плотности электронов, которое в результате становится неоднородным, $n_{\mathbf{p},\sigma}^c \rightarrow n_{\mathbf{p},\sigma}^c (\epsilon_{\sigma}^c(\mathbf{p}) - \phi(\mathbf{r}))$, т.е. распределение начинает зависеть от потенциальной энергии $\phi(\mathbf{r})$ [84]:

$$n_{\mathbf{p},\sigma}^c (\epsilon_{\sigma}^c(\mathbf{p}) - \phi(\mathbf{r})) = \frac{1}{\exp\{[\epsilon_{\sigma}^c(\mathbf{p}) - \phi(\mathbf{r}) - E_F]/T\} + 1}. \quad (18)$$

Наблюдаемый коэффициент поглощения можно тогда записать через усредненный вклад межзонных переходов в диэлектрическую восприимчивость

$$\begin{aligned} \langle \chi''(\omega) \rangle &\propto \left\langle \frac{v_0}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p d^3Q \Delta(\mathbf{Q}) \right. \\ &\times \delta\left(\hbar\omega - E_g - \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Q^2}{2M}\right) \\ &\times \left. \left\{ 1 - n_{\mathbf{p},\sigma}^c \left(\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{Q}\mu/m_h)^2}{2m_e} - \phi(\mathbf{r}) \right) \right\} \right\rangle, \quad (19) \end{aligned}$$

где угловые скобки означают усреднение по распределению значений ϕ .

Неоднородное распределение заряда электронов проявляется экспериментально как своего рода неоднородное размытие порога оптического поглощения и полос люминесценции. Имеющиеся данные [48] свидетельствуют о том, что величина такого размытия оказывается больше для тех образцов, где выше концентрация носителей заряда. В результате неоднородного размытия маскируется температурная зависимость как коэффициента поглощения, так и формы полос люминесценции. По порядку величины флуктуации ϕ обычно не превышают $0.1E_F$. Это приводит к тому, что наклоны коротковолнового крыла полосы люминесценции и длинноволнового края поглощения не определяются температурой эксперимента. Однако их можно описать путем введения эффективной температуры, которая оказывается значительно больше температуры образца [48]. Измененный наклон длинноволнового края коэффициента поглощения или коротковолнового крыла полосы люминесценции может соответствовать эффективной температуре порядка нескольких сотен градусов.

3.3.2.4. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации носителей заряда. Как было показано в работе [48], величина E_g , входящая во все выражения для χ , зависит от концентрации носителей заряда. Согласно теории Гелл–Манна–Бракнера, такая зависимость возникает в ферми-жидкости за счет хартри-фоковского обменного взаимодействия ферми-частиц [63,85]. Эту зависимость необходимо принимать во внимание, анализируя оптические спектры вырожденных полупровод-

ников. Поправка к собственной энергии электрона за счет электрон-электронного обменного взаимодействия $\Delta E_{ex}(n)$ зависит от концентрации электронов n . В общем случае для ее вычисления необходимо знать волновые функции электрона. Используя для оценки этой энергии среднюю величину поправки на обменное взаимодействие, получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_{ex}(n) &= -\frac{e^2}{2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}' < p_F} \int d^3r d^3r' \\ &\times \Psi_{\sigma,\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma,\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma,\mathbf{p}}(\mathbf{r}') \Psi_{\sigma,\mathbf{p}'}(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|. \quad (20) \end{aligned}$$

Отметим, что обменное взаимодействие, в отличие от кулоновского, не экранируется, и в приближении эффективной массы для изотропной электронной зоны это выражение сводится к известной величине для идеальной ферми-жидкости [63] и дает в расчете на одну частицу сдвиг энергии

$$\Delta E_{ex}(n) = - \left[\frac{81}{8\pi} \right]^{1/3} \frac{e^2 n^{1/3}}{2}. \quad (21)$$

Для наглядности эту величину удобно выразить в миллиэлектронвольтах, используя в качестве единицы концентрации $n_0 = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В результате имеем

$$\Delta E_{ex}(n) = -106 [n/n_0]^{1/3}. \quad (22)$$

Полученная функция относительной концентрации является в этом приближении универсальной и не зависит от других параметров кристалла. Тем не менее индивидуальные характеристики кристалла могут изменить величину $\Delta E_{ex}(n)$, поскольку волновые функции электронов в кристалле отличаются от волновых функций свободных электронов. Так, подстановка в (20) волновых функций в виде

$$\Psi_{\sigma,\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\sigma,\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r}), \quad (23)$$

где $u_{\sigma,\mathbf{p}'}(\mathbf{r})$ — блоховский множитель и V — объем кристалла, показывает, что $\Delta E_{ex}(n)$ оказывается пропорциональной квадрату интегралов перекрытия

$$\frac{1}{v_0} \int d^3r u_{\sigma,\mathbf{p}}(\mathbf{r}) u_{\sigma,\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) \quad (24)$$

блоховских множителей с $\mathbf{p} \neq \mathbf{p}'$. В приближении эффективной массы $\mathbf{p} = \mathbf{p}' = 0$ и интегралы перекрытия равны единице. Однако в случае вырожденных электронов интервал значений \mathbf{p} оказывается достаточно большим, и интегралы перекрытия в среднем могут быть заметно меньше их значений в приближении эффективной массы, поэтому выражение (22) можно рассматривать как оценку верхней границы для концентрационного сдвига E_g . Из данной оценки следует, что сдвиг зоны проводимости

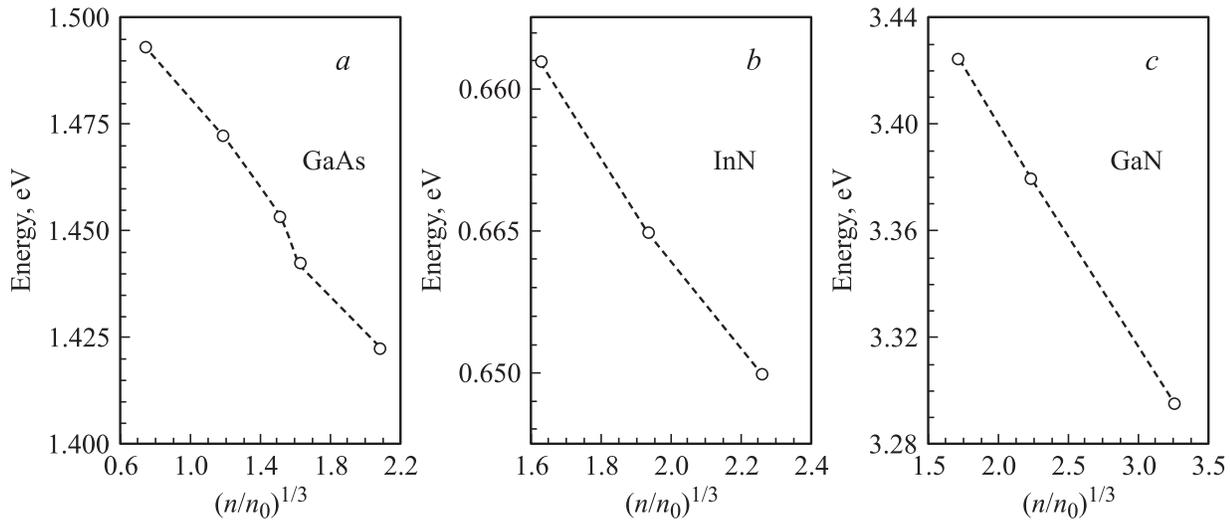


Рис. 17. Зависимость E_g от концентрации свободных носителей заряда для кристаллов GaAs (a), InN (b) и GaN (c). Концентрация дана в единицах $n_0 = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Из работы [48].

как функции n необходимо учесть при оценке ширины запрещенной зоны. С учетом этого сдвига необходимо заменить в (19) E_g на $E_g(n)$, т.е.

$$\begin{aligned} \langle \chi''(\omega) \rangle &\propto \left\langle \frac{v_0}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p d^3Q \Delta(\mathbf{Q}) \right. \\ &\times \delta \left(\hbar\omega - E_g(n) - \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Q^2}{2M} \right) \\ &\left. [2mm] \times \left\{ 1 - n_{p,\sigma}^c \left(\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{Q}\mu/m_h)^2}{2m_e} - \phi(\mathbf{r}) \right) \right\} \right\rangle. \end{aligned} \quad (25)$$

Полученный результат позволяет проанализировать данные по межзонному поглощению и люминесценции в сильно легированных кристаллах GaAs, InN и GaN [48]. Как показали исследования поглощения и люминесценции (см. далее), зависимость $E_g(n)$ для этих трех материалов имеет вид, характерный для хартри-фоковского обменного взаимодействия (см. рис. 17). Порядок величины сдвига также согласуется с оценкой, приведенной в выражении (22). Однако величины множителя оказываются меньше 106 мэВ и при этом разными для этих трех материалов. Наибольшее значение ~ 70 мэВ имеет множитель для GaAs. Экстраполяция $E_g(n)$ к нулевой концентрации дает для этого кристалла $E_g = 1.5$ эВ, т.е. величину, близкую к истинному значению ширины запрещенной зоны. В случае кристалла GaN множитель составляет 50 мэВ, а для InN ~ 20 мэВ. Таким образом, мы имеем заметное количественное отступление от оценки (22). Этот факт можно объяснить отличием интегралов перекрытия (24) от единицы, если допустить, что в случаях InN и GaN отклонение от приближения эффективной массы для зон проводимости оказывается больше, чем для GaAs. Линейная экстраполяция $E_g(n)$ на нулевую концентрацию дает для InN величину $E_g = 0.68$ эВ [48].

3.3.3. Межзонная люминесценция сильно легированных полупроводников. Особенностью сильно легированных полупроводников n -типа проводимости является то, что наиболее коротковолновая часть спектра их люминесценции формируется за счет рекомбинации вырожденных электронов и дырок, возникающих при поглощении фотона. Как следствие, такие характеристики люминесценции, как форма полосы, ее зависимость от температуры и концентрации основных носителей заряда, определяются теперь свойствами не только основных носителей заряда — электронов, но и свойствами неосновных носителей заряда — дырок, рожденных в результате поглощения возбуждающего фотона.

3.3.3.1. Основные характеристики межзонной рекомбинации. Типичные спектры межзонной люминесценции InN, которая впервые наблюдалась в работах [44,45,48], показаны на рис. 18. Ширина полосы люминесценции и положение ее максимума определяются такими характеристиками кристалла, как концентрация свободных носителей заряда, эффективные массы электрона и дырки и ширина запрещенной зоны. Зависимость спектральной плотности межзонных переходов с излучением фотона можно представить, по аналогии с (19), в виде

$$\frac{\{[\hbar\omega - E_g(n)]/E_g(n)\}^{\gamma/2}}{\exp\{(2\mu/m_e)(\hbar\omega - E_g) - E_F\}/T\} + 1}. \quad (26)$$

При этом, как и ранее, величина γ может принимать значение от 1 для переходов с сохранением импульса до 4 при сильном нарушении закона сохранения. С учетом зависимости энергии Ферми для вырожденного полупроводника n -типа проводимости от концентрации и эффективной массы $E_F = 3.58(m_0/m_e)(n/n_0)^{2/3}$ мэВ (где $n_0 = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) выражение (26) описывает наиболее

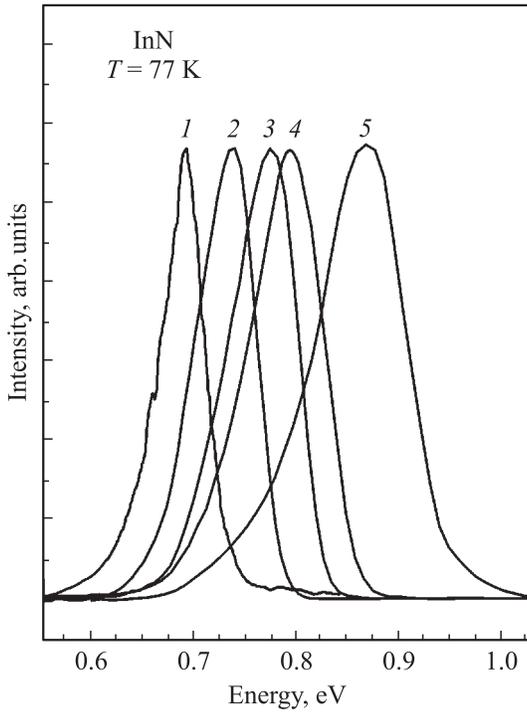


Рис. 18. Спектры люминесценции образцов n -InN с различной концентрацией свободных носителей заряда n , см^{-3} : 1 — $1 \cdot 10^{18}$, 2 — $6 \cdot 10^{18}$, 3 — $9 \cdot 10^{18}$, 4 — $1.1 \cdot 10^{19}$, 5 — $2.1 \cdot 10^{19}$. Из работы [15].

важные характеристики полосы люминесценции для различных образцов. Вместе с тем следует отметить приближенный характер такого описания. Более строгий анализ формы полосы люминесценции будет представлен далее.

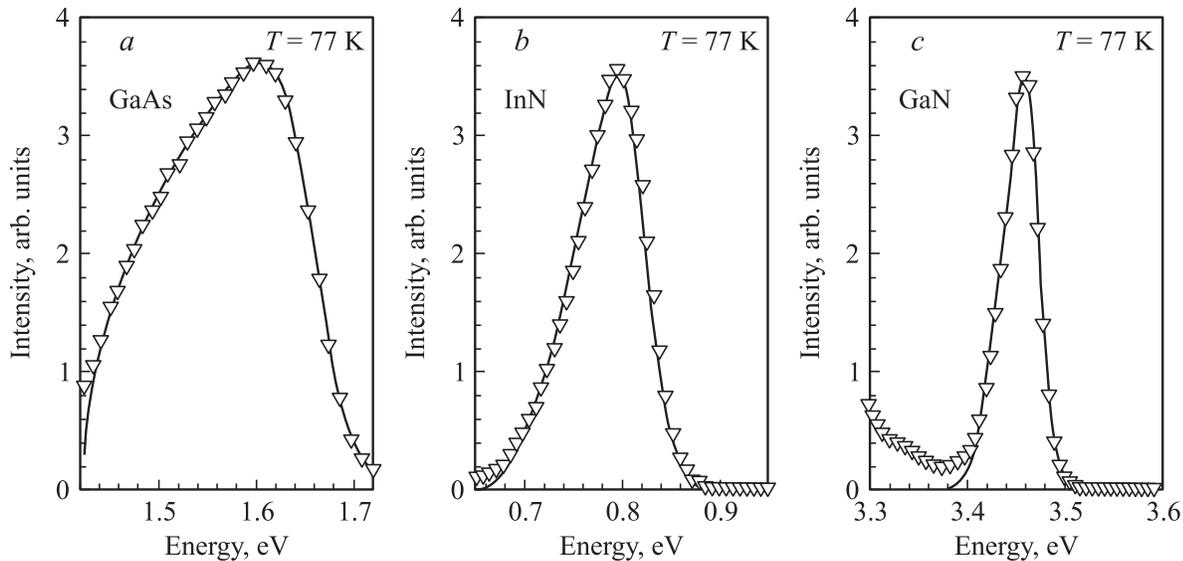


Рис. 19. Полосы межзонной люминесценции сильно легированных кристаллов GaAs (a), InN (b) и GaN (c) n -типа проводимости. Концентрации электронов равны $1.1 \cdot 10^{19}$, $0.9 \cdot 10^{19}$ и $0.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — результаты расчета по формуле (26) при $\gamma = 1$ для GaAs, $\gamma = 4$ для InN и GaN. Из работы [48].

Общий характер такого явления, как межзонная рекомбинация свободных электронов и дырок, для легированных полупроводников выявляется при анализе спектров люминесценции различных материалов при сравнимых концентрациях свободных носителей заряда.

На рис. 19 проведено сравнение спектров межзонной люминесценции n -GaAs, n -InN и n -GaN. Как это следует из (26), форма полосы люминесценции зависит от того, происходит ли рекомбинация за счет вертикальных переходов, или полоса формируется в результате межзонных переходов с нарушением закона сохранения импульса [48]. Ширина полосы люминесценции в случае высокой концентрации электронов в любом варианте переходов определяется главным образом интервалом энергий заселенных состояний зоны проводимости при данной концентрации. Поэтому простое сопоставление полуширин наблюдаемых полос этих трех материалов при примерно одинаковой концентрации свободных носителей позволяет заключить, что эффективная масса электрона в InN имеет значение, промежуточное между массами электронов в GaAs и GaN.

3.3.3.2. Зависимость формы полосы межзонной рекомбинации от концентрации носителей заряда.

На рис. 20 показана трансформация контура полосы межзонной люминесценции n -InN при изменении концентрации электронов в широком диапазоне. Здесь же представлены контуры полос, рассчитанные на основе модели и процедуры работы [48]. Было установлено, что хорошее согласие рассчитанных и наблюдаемых контуров полос люминесценции достигается в предположении о значительном нарушении закона сохранения импульса при межзонных переходах.

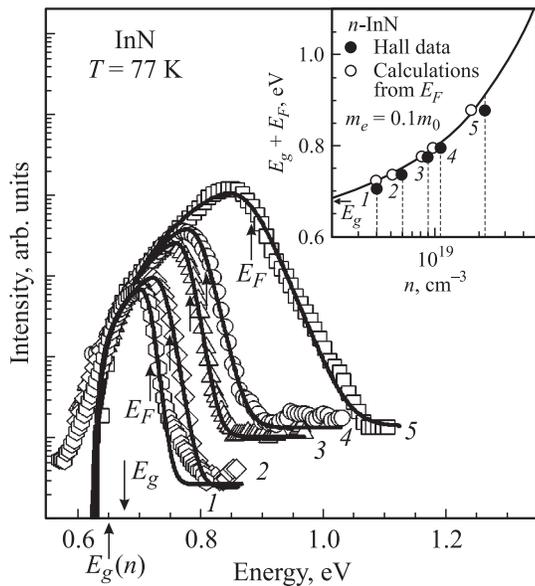


Рис. 20. Концентрационная зависимость полос люминесценции n -InN. n , cm^{-3} : 1 — $1 \cdot 10^{18}$, 2 — $6 \cdot 10^{18}$, 3 — $9 \cdot 10^{18}$, 4 — $1.1 \cdot 10^{19}$ и 5 — $2.2 \cdot 10^{19}$. Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет. На вставке — положение энергии Ферми как функция концентрации электронов для тех же образцов. Из работы [45].

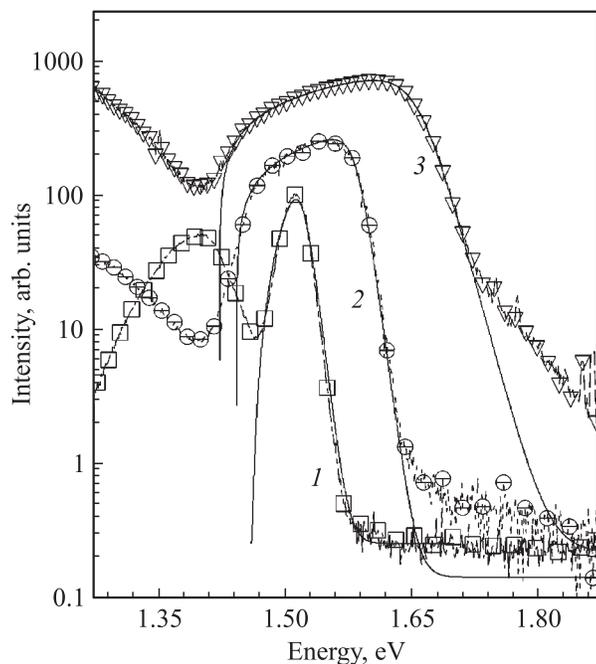


Рис. 21. Зависимость полос люминесценции от уровня легирования n -GaAs. n , cm^{-3} : 1 — $7.5 \cdot 10^{17}$, 2 — $3.5 \cdot 10^{18}$, 3 — $1.1 \cdot 10^{19}$.

На вставке к рис. 20 представлена энергия Ферми для исследованных образцов, полученная в результате подгонки контуров полос при использовании для эффективной массы значения $m_e = 0.1m_0$. Там же приведены значения энергии Ферми для концентраций электронов, полученных из холловских измерений. Эти значения хо-

рошо согласуются с энергиями Ферми, полученными из подгонки контуров полос люминесценции, подтверждая тем самым межзонное происхождение наблюдаемых полос.

Межзонная рекомбинация различных легированных полупроводниковых материалов имеет очевидные общие черты. Для примера на рис. 21 показана зависимость полос люминесценции от концентрации электронов для трех образцов n -GaAs. Сравнение данных для InN и GaAs показывает одинаковое поведение основных параметров полос люминесценции: с увеличением концентрации электронов ширины полос возрастают, а максимумы смещаются в коротковолновую сторону. В то же время обращает на себя внимание хорошо наблюдаемый сдвиг длинноволнового края полосы GaAs с ростом концентрации электронов, который выявляется при подгонке контура полосы и описывается зависимостью $E_g(n)$. Аналогичный, но существенно меньший по величине сдвиг наблюдается и в случае InN. Как это было показано выше (см. оценку (26)), зависимость $E_g(n)$ для GaAs, InN и GaN может быть объяснена возрастанием энергии хартри-фоковского обменного взаимодействия с увеличением концентрации носителей заряда.

3.3.3. Температурная зависимость полосы люминесценции. Как правило, при повышении температуры происходит длинноволновый сдвиг и уширение полосы лю-

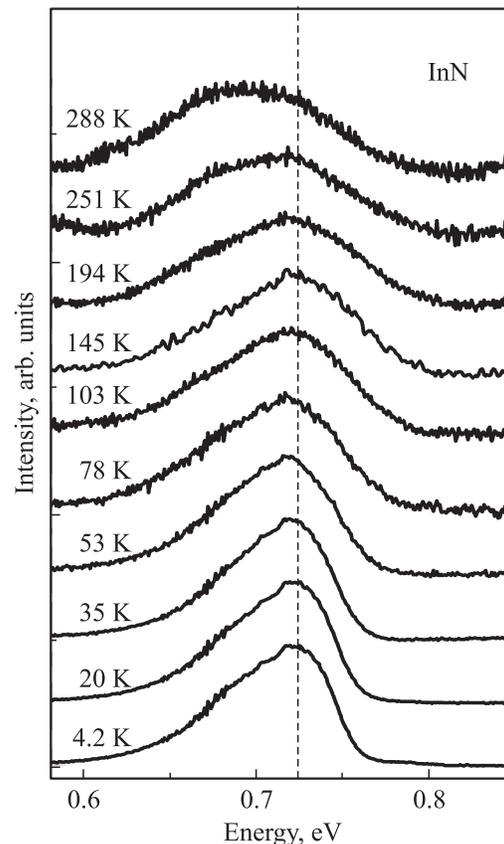


Рис. 22. Температурная зависимость полосы люминесценции InN. Из работы [15].

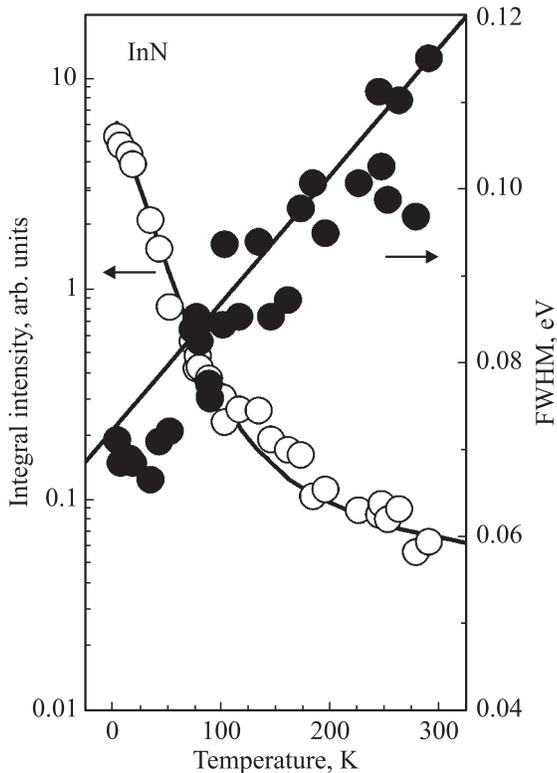


Рис. 23. Температурная зависимость ширины и интенсивности полосы люминесценции. Из работы [15].

минесценции, обусловленной межзонной рекомбинацией свободных носителей заряда. Общей причиной сдвига полос межзонных переходов является температурное сужение запрещенной зоны. Кроме того, температура определяет распределение электронов по энергии, и ее изменение влияет на контур полосы, в первую очередь, изменяя наклон коротковолнового крыла полосы. Наличие урбаховских хвостов валентных зон и зависимость

от температуры заселенности дырочных состояний также оказывают влияние на температурное поведение полос межзонной рекомбинации.

Температурная зависимость полосы люминесценции InN показана на рис. 22. Обращает на себя внимание тот факт, что при повышении температуры от 4.2 до 20 К происходит небольшой коротковолновый сдвиг максимума полосы. Аналогичный аномальный сдвиг порога поглощения наблюдался в работе [86]. Как будет показано далее, этот эффект может быть объяснен наличием урбаховского хвоста валентных зон. Причина состоит в том, что при предельно низких температурах дырки заселяют только самые глубокие изолированные локализованные состояния хвоста, количество которых в кристалле мало по сравнению с количеством состояний валентных зон. Вследствие этого уже при небольшом повышении температуры происходит перераспределение заселенности состояний дырок и сдвиг максимума заселенности в область состояний подвижных дырок. Таким образом, величина коротковолнового сдвига максимума полосы межзонной рекомбинации дает хорошую оценку для урбаховского параметра хвоста плотности состояний валентных зон. При дальнейшем повышении температуры наблюдается характерный длинноволновый сдвиг полосы, который обусловлен температурным сужением запрещенной зоны.

Типичные температурные зависимости таких параметров полосы люминесценции, как интенсивность и ширина (FWHM), представлены на рис. 23. Интенсивность люминесценции экспоненциально быстро убывает с температурой, что указывает на ускорение процессов безызлучательной рекомбинации дырок. Возрастание ширины с температурой объясняется изменением теплового распределения как электронов, так и дырок.

На рис. 24, *a* приведены экспериментальные данные по поглощению и люминесценции одного из образцов InN при комнатной температуре вместе с результатами

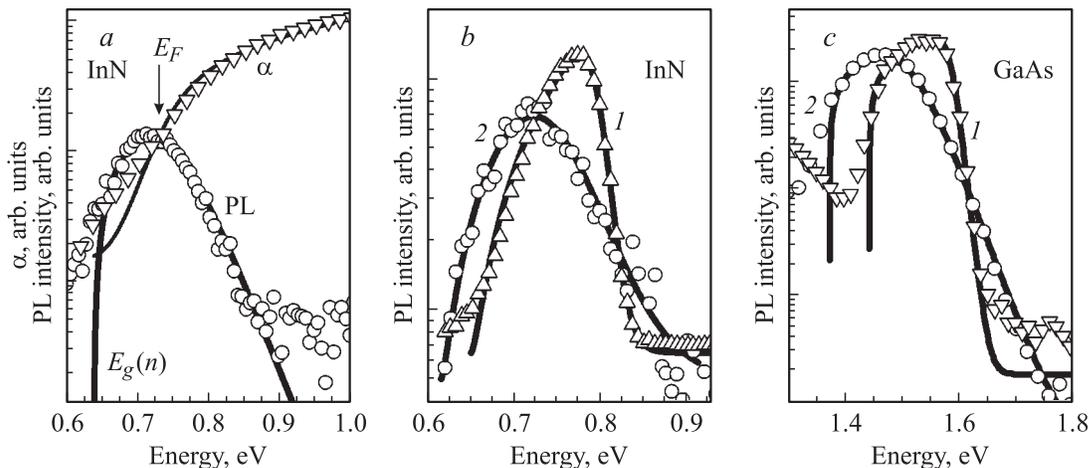


Рис. 24. *a* — спектры поглощения (α) и люминесценции (PL) InN ($n = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при $T = 300 \text{ K}$: точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет. *b, c* — полосы люминесценции при $T = 77 \text{ K}$ (1) и 300 K (2) для InN ($n = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и GaAs ($n = 4.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$): точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет. Из работы [48].

вычислений по формулам (17) и (26) при одних и тех же подгоночных параметрах. Хорошее согласие между экспериментальными данными по поглощению и люминесценции и результатами расчета позволяет однозначно идентифицировать межзонную природу этих процессов и достаточно точно найти такую характеристику материала, как ширина запрещенной зоны.

На рис. 24, *b* и *c* проводится сравнение экспериментальных и вычисленных контуров полос люминесценции при двух температурах для InN и GaAs. Несмотря на значительную разницу в контурах полос люминесценции этих двух материалов, в обоих случаях поведение качественно имеет один и тот же характер. Для обоих полупроводников удастся получить хорошее согласие эксперимента и теории, а результаты расчета позволяют найти температурный сдвиг ширины запрещенной зоны по изменению с температурой параметра $E_g(n)$.

Рассмотренные примеры показывают, что для удовлетворительной интерпретации экспериментальных результатов по межзонной рекомбинации и для ее модельного описания в широком диапазоне концентраций электронов достаточно учесть эффект Бурштейна–Мосса.

Далее мы рассмотрим подробнее влияние таких факторов, как нарушение закона сохранения импульса, процессы релаксации, неоднородное уширение полосы люминесценции и урбаховские хвосты плотности состояний электронов и дырок на форму полосы люминесценции. Учет перечисленных факторов и их влияния на межзонную рекомбинацию дает полезную информацию, дополнительную к той, которая получается из простого модельного анализа спектров межзонного поглощения и люминесценции.

3.3.3.4. Рекомбинация термализованных дырок. Рассматривая процессы рекомбинации, необходимо принимать во внимание, как и в случае поглощения, рассеяние электрона и дырки на примесях и дефектах кристаллической решетки, случайным образом распределенных по кристаллу. Это ведет к нарушению закона сохранения импульса и к необходимости учета не только вертикальных межзонных переходов. Помимо этого общего для поглощения и люминесценции механизма, который приводит к усложнению анализа, в случае люминесценции может играть роль отклонение от равновесия в распределении электронов по состояниям зоны проводимости и дырок, рождающихся при поглощении фотонов, по состояниям валентной зоны.

Контур полосы межзонной рекомбинации в кристаллических полупроводниках *n*-типа в случае высокой концентрации электронов определяется переходами электронов, имеющих равновесное распределение по энергиям, в те дырочные состояния, которые образовались в результате поглощения фотонов и процессов внутризонной релаксации. При возбуждении люминесценции фотонами с энергией, значительно превосходящей ширину запрещенной зоны, рождающиеся дырки имеют большую кинетическую энергию, которую они теряют в

процессе энергетической релаксации. Наиболее быстрый процесс потери энергии обычно связан с излучением оптических фононов. При этом следует ожидать, что времена релаксации малы, $\tau_{rel} < 10^{-12}$ с, и доля горячих дырок, успевающих рекомбинировать с излучением фотона, пренебрежимо мала.

Однако по мере потери энергии оптические фононы исключаются из процессов релаксации, и релаксация дырок замедляется. Доля дырок, которые рекомбинируют до окончания процесса релаксации, не превышает тем не менее отношения времени релаксации $\tau_{rel} \approx 10^{-12}$ с и времени излучательной рекомбинации $\tau_{rad} \gtrsim 10^{-9}$ с. Остальные дырки заселяют состояния, соответствующие тепловым энергиям порядка T .

Если процесс рекомбинации происходит с нарушением закона сохранения импульса, то спектральная плотность состояний на энергиях порядка $[E_g(n) + E_F]$ пропорциональна E_F^2 , а спектральная плотность на тепловых энергиях пропорциональна T^2 . Поэтому соотношение спектральных плотностей состояний на этих энергиях при высоком уровне легирования может быть достаточно большим, $\sim (E_F/T)^2$. Энергию Ферми удобно представить в виде $E_F = 3.58/m_e(n/n_0)^{2/3}$ мэВ, где $n_0 = 1 \cdot 10^{18}$ см⁻³. При концентрации $\sim 10^{19}$ см⁻³ E_F для эффективной массы электрона $m_e = 0.1m_0$ составляет 150–200 мэВ. Отношение $(E_F/T)^2$ будет величиной $\sim 10^4$ уже при не слишком низких температурах. Поэтому даже при отношении $\tau_{rel}/\tau_{rad} \approx 10^{-3}$ процесс рекомбинации горячих дырок может оказаться наблюдаемым. Такой процесс тем более вероятен, чем больше интенсивность возбуждения.

Однако основным каналом рекомбинации при слабом возбуждении можно считать рекомбинацию дырок, успевших полностью или в значительной степени термализоваться. Общее выражение для интенсивности люминесценции можно в этом случае представить в виде

$$I(\omega) \propto \frac{v_0}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p d^3Q f\left(\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{Q}m_e/m_h)^2}{2m_h T}\right) \Delta(\mathbf{Q}) \times \delta\left(\hbar\omega - E_g(n) - \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Q^2}{2M}\right) n_{\mathbf{p},\sigma}^c\left(\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{Q}m_e/m_h)^2}{2m_e}\right), \quad (27)$$

где $f((\mathbf{p} + \mathbf{Q}m_e/m_h)^2/2m_h T)$ — функция теплового распределения дырок по энергии.

На рис. 25 показан результат модельного расчета изменения формы полосы люминесценции вследствие нарушения закона сохранения импульса для рекомбинации термализованных дырок и электронов. Там же приведены кривые коэффициента поглощения для аналогичных условий в случае нарушения закона сохранения импульса. Контур полосы люминесценции и форма края поглощения, полученные в результате этого расчета, хорошо согласуются с приближенным описанием (17) и (26), использовавшимся в работах [44,45,48].

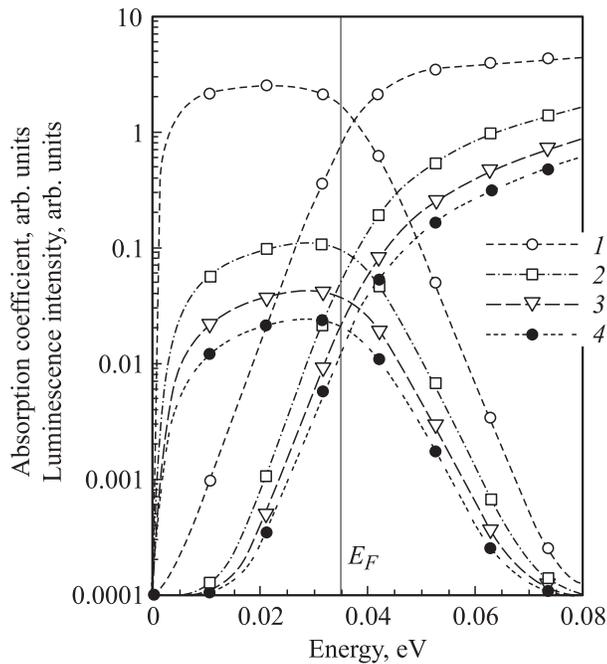


Рис. 25. Модельный расчет трансформации коэффициента поглощения и формы полос люминесценции межзонных переходов за счет нарушения закона сохранения импульса. Кривые 1–4 получены при $\Delta(Q^2/2M) = 0.02, 0.036, 0.050$ и 0.060 эВ, $T = 40$ К, $E_F = 0.035$ мэВ. Отношение масс электрона и дырки 1:10, за начало отсчета энергии принята величина $E_g(n)$.

Тенденцию изменения контура полос люминесценции и формы края поглощения при увеличении степени нарушения закона сохранения импульса можно проследить при переходе от кривых 1 к кривым 4 на рис. 25: кривые 1 хорошо соответствуют значению $\gamma = 1$, а кривые 4 близки к соответствующим кривым при $\gamma = 4$.

3.3.3.5. Влияние неоднородного уширения и неравномерного распределения носителей заряда на контур полосы люминесценции. Литературные данные показывают, что экспериментально наблюдаемые контуры полос люминесценции для образцов с приблизительно равными концентрациями электронов при одной и той же температуре варьируются в широких пределах. В частности, это заметно по наклону коротковолнового крыла, который может заметно отличаться от температурного, особенно в образцах с высокой концентрацией электронов. Подобные изменения контуров свойственны и другим сильно легированным полупроводникам, например, арсениду галлия. Таким образом, можно заключить, что существуют достаточно общие причины, приводящие к усложнению контуров полос межзонной рекомбинации. В качестве одной из причин следует предположить неоднородное распределение электронной плотности по образцу.

Другой причиной может быть рекомбинация горячих дырок и горячих электронов. Процессы горячей

люминесценции в относительно слабо легированных кристаллах детально обсуждались в литературе [87].

Интенсивность люминесценции на частоте ω , принимая во внимание нарушение закона сохранения импульса, произвольное распределение дырок по энергиям и неоднородное распределение электронной плотности, можно представить в виде

$$\begin{aligned} \langle I(\omega) \rangle \propto & \left\langle \frac{v_0}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p d^3Q f((\mathbf{p} + \mathbf{Q}\mu/m_e)^2) \right. \\ & \times \Delta(\mathbf{Q}) \delta\left(\hbar\omega - E_g(n) - \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Q^2}{2M}\right) \\ & \left. \times n_{\mathbf{p},\sigma}^c \left(\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{Q}\mu/m_h)^2}{2m_e} - \phi(\mathbf{r}) \right) \right\rangle. \quad (28) \end{aligned}$$

Здесь функция $f((\mathbf{p} + \mathbf{Q}\mu/m_e)^2)$ представляет собой распределение дырок по кинетическим энергиям. Неоднородное распределение плотности электронов по кристаллу, как и в случае поглощения, учитывается путем усреднения по распределению случайного потенциала $\phi(\mathbf{r})$.

Рекомбинация дырок с относительно большой кинетической энергией привела бы к появлению коротковолнового крыла полосы люминесценции с наклоном, отличающимся от температурного. В этом смысле можно ожидать, что горячие дырки и неоднородности распределения электронной плотности имеют подобное влияние на контур полосы люминесценции.

Роль распределения дырок по энергиям можно установить, сравнивая поведение длинноволнового крыла коэффициента поглощения, который не зависит от распределения дырок, и коротковолнового крыла полосы люминесценции. Хотя во многих случаях в условиях слабого стационарного возбуждения можно наблюдать коротковолновые хвосты полос люминесценции с наклоном, заметно отличающимся от температурного, однако, как уже отмечалось выше, поведение коэффициента поглощения и полосы люминесценции достаточно хорошо согласуются, и поэтому при слабом возбуждении нет основания говорить о вкладе горячих дырок в люминесценцию.

Особая ситуация реализуется при сильном возбуждении образцов, равновесная концентрация электронов в которых относительно невелика. Тогда концентрация электронов может быть изменена в результате возбуждения [88]. Эксперименты по дифференциальному пропусканию образца с концентрацией электронов $n = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, проведенные в этой работе при сильном импульсном возбуждении с субпикосекундным разрешением по времени, показали, что в условиях сильной накачки наблюдается существенное изменение контура полосы люминесценции в коротковолновом крыле за счет рекомбинации горячих электронов и дырок. Импульс возбуждения приводил к увеличению концентрации электронов до $(n + \Delta n) = 3.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$,

поэтому полоса люминесценции испытывала значительное уширение, а максимум сдвигался в коротковолновую сторону по сравнению с его положением при слабом возбуждении. Смещение максимума соответствовало возрастанию концентрации электронов во время импульса возбуждения. По мере увеличения времени задержки наблюдения люминесценции концентрация электронов уменьшалась, и максимум сдвигался в длинноволновую сторону. Авторы оценивают время установления квази-термализованного распределения носителей заряда с эффективной температурой, превышающей температуру решетки, как 100 фс. Распределение, соответствующее температуре кристаллической решетки, достигается за время 20 пс. При этом времена релаксации зависят от энергии рекомбинирующей пары и минимальны на коротковолновом крыле полосы люминесценции.

Проведенные авторами [88] оценки показали, что в начальный момент возбуждения эффективная температура носителей заряда достигает 1200 К и быстро уменьшается с увеличением задержки времени наблюдения люминесценции, причем скорость остывания после первых 20 пс резко уменьшается, после чего время релаксации составляет 300–400 пс в зависимости от энергии излучения. Оценка излучательного времени жизни, дала величину 10.4 нс, что, по-видимому, можно считать нормальным для рекомбинации свободных электронов и дырок. Как следствие, авторы полагают, что время затухания люминесценции определяется более быстрыми процессами безызлучательной рекомбинации.

3.3.3.6. Роль урбаховских хвостов состояний. Появление образцов с относительно небольшой концентрацией электронов, $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, сделало необходимым учет мелких локализованных состояний дырок и электронов, формирующих урбаховские, экспоненциально спадающие хвосты плотности состояний этих зон. Такие хвосты возникают в твердых растворах и аморфных полупроводниках [89–92] в результате случайного распределения атомов твердого раствора по узлам кристаллической решетки или структурных нарушений, случайным образом разбросанных по объему кристалла. При этом образование хвостов локализованных состояний существенно меняет спектры межзонного поглощения и люминесценции.

В случае сильно легированных полупроводников роль случайного элемента может играть расположение легирующих центров.

Можно ожидать, что в случае умеренного легирования заметную роль в формировании межзонной люминесценции будут играть локализованные состояния дырок, обусловленные неконтролируемыми примесями акцепторного типа, а также локализованные состояния зоны проводимости. При этом полосы люминесценции, возникающие в результате рекомбинации электронов и глубоко локализованных дырок, боровский радиус состояний которых меньше обратной величины волнового вектора Томаса–Ферми q_{TF}^{-1} , заметно смещены, как

это имеет место в случае GaAs и GaN, в красную область по сравнению с основной полосой межзонной рекомбинации. Однако наряду с глубокими состояниями в таких системах обычно формируются и хвосты более мелких состояний, оптические переходы с участием этих состояний примыкают к полосе основной межзонной рекомбинации.

Происхождение локализованных состояний ниже дна зоны проводимости может быть связано, например, с пространственными флуктуациями в расположении мелких доноров. Так, если боровский радиус кулоновского центра $a_B > q_{TF}^{-1}$, то связанное состояние на одном центре исчезнет, но пара таких центров, находящаяся в пределах сферы радиуса q_{TF}^{-1} , может уже привести к образованию мелкого локализованного состояния.

Рассмотрим модельное описание плотности состояний на примере валентных зон. Поведение плотности состояний урбаховского хвоста обычно хорошо описывается в широком диапазоне энергий экспоненциальным законом [89–92], который для дырок мы представим в виде

$$\rho^h(\omega) = \rho_0^h \exp(-\hbar\omega/E_U^h), \quad (29)$$

где E_U^h – характерная урбаховская энергия, определяющая типичную энергию локализации и радиус связанного состояния $r_{loc} = \sqrt{\hbar^2/2m_h E_U^h}$.

Если люминесценция сильно легированного кристалла n -типа проводимости происходит от нетермализованных дырок, то наличие урбаховского хвоста состояний у валентной зоны проявится только в размытии длинноволновой границы полосы люминесценции. Более сложная картина может возникнуть в случае, если доминирует рекомбинация термализованных дырок. Такого рода люминесценция наблюдается в спектрах неупорядоченных систем, когда при стационарном и слабом возбуждении рекомбинируют экситоны, захваченные в локализованные состояния хвоста.

По аналогии с ситуацией, возникающей в спектрах неупорядоченных систем, мы будем считать, что спектр люминесценции в легированном кристалле при условии быстрой релаксации дырок формируется при низкой температуре рекомбинацией дырок в изолированных состояниях хвоста [91,92]. Представим в качестве модельной схемы (см. рис. 26, а) хвост плотности состояний дырок в виде

$$\rho^h(E) \propto \left[\frac{(2m_h)^{3/2} v_0}{4\pi^2 \hbar^3} \right] \sqrt{|E|} \quad (30)$$

в области ниже потолка валентной зоны, когда энергия E отрицательна и по модулю $|E| > E_U^h/2$. В области $E > -E_U^h/2$ плотность состояний дырок представим в виде

$$\rho^h(E) \propto \left[\frac{(2m_h)^{3/2} v_0}{4\pi^2 \hbar^3} \right] \sqrt{E_U^h/2} \exp[-(E - E_U^h/2)/E_U^h]. \quad (31)$$

Тогда, как это показано в работах [91,92], для изолированных друг от друга локализованных состояний хвоста

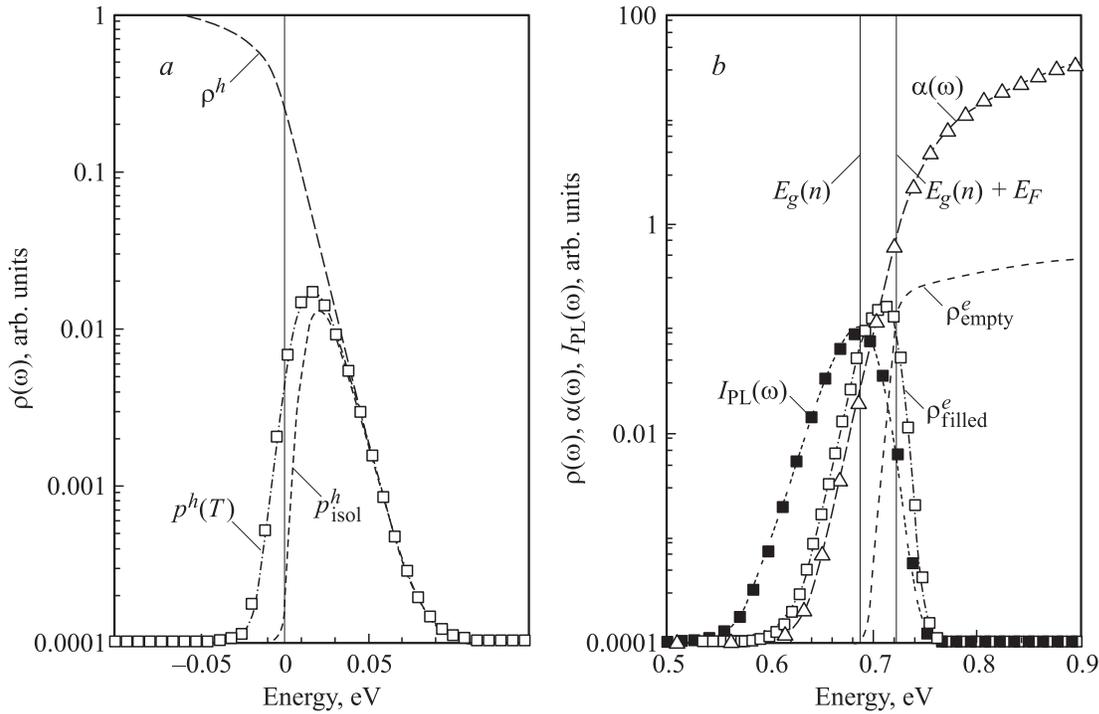


Рис. 26. *a* — схема состояний валентной зоны при наличии урбаховского хвоста плотности состояний: ρ^h — плотность состояний, p_{isol}^h — изолированные состояния, $p^h(T)$ — равномерно заселенные состояния. *b* — схема состояний зоны проводимости: ρ_{filled}^e — плотность заселенных состояний, ρ_{empty}^e — плотность пустых состояний; α — коэффициент межзонного поглощения, I_{PL} — контур полосы люминесценции.

классическая теория протекания в модели перекрывающихся сфер дает

$$\rho_{isol}^h(E) = \rho^h(E) \exp[-2.8 N(E)/N(E_{ME})], \quad (32)$$

где $\rho^h(E)$ — плотность состояний и $N(E)$ — интегральная плотность состояний на энергии E . Последняя может быть записана в виде

$$N(E) = \int_{-\infty}^E dE_1 \rho^h(E_1). \quad (33)$$

Энергия $E_{ME}^h > 0$ имеет смысл границы, ниже которой, в области $E < E_{ME}^h$, появляются состояния подвижных дырок за счет протекания по перекрывающимся локализованным состояниям. Эта энергия может рассматриваться как энергия вершины валентной зоны в неупорядоченной системе.

Используя подход, развитый для описания люминесценции экситонов в неупорядоченных твердых растворах [91,92], мы будем считать, что в случае быстрой релаксации дырок по энергии в пределе низких температур заселяются только изолированные состояния. Их стационарная заселенность не является равновесной вследствие их изолированности, и при низких температурах и слабом уровне возбуждения количество дырок при данной энергии локализации просто пропорционально плотности состояний при этой энергии. Можно далее считать, что установление теплового равновесия между

заселенностью изолированных состояний и остальных возбужденных состояний спектра дырок происходит за времена, значительно меньшие характерного времени рекомбинации. Тогда повышение температуры приведет к появлению равновесной заселенности возбужденных состояний, плотность которых можно представить в виде

$$\rho_{excit}^h(E) = \rho^h(E) \{1 - \exp[-2.8 N(E)/N(E_{ME})]\}, \quad (34)$$

а равновесную заселенность $p^h(E)$ можно записать как

$$p^h(E) = \frac{\rho_{isol}^h(E)}{Z(T)} + \int_{-\infty}^E dE_1 \left[\frac{\rho_{isol}^h(E_1)}{\bar{z}_{isol}} \right] \frac{\rho_{excit}^h(E)}{Z(T)} \exp[(E_1 - E)/T]. \quad (35)$$

Здесь

$$\bar{z}_{isol} = \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_{isol}^h(E), \quad (36)$$

$$Z(T) = \bar{z}_{isol} + \int_{-\infty}^{\infty} dE \times \int_{-\infty}^E dE_1 \left[\frac{\rho_{isol}^h(E_1)}{\bar{z}_{isol}} \right] \rho_{excit}^h(E) \exp[(E_1 - E)/T]. \quad (37)$$

В пределе низких температур, $T \ll E_U^h$, статистическая сумма $Z(T) \rightarrow \bar{z}_{isol}$ и заселенность $p^h(E)$ воспроизводит вид $\rho_{isol}^h(E)$, а в пределе высоких температур, $T \gg E_U^h$,

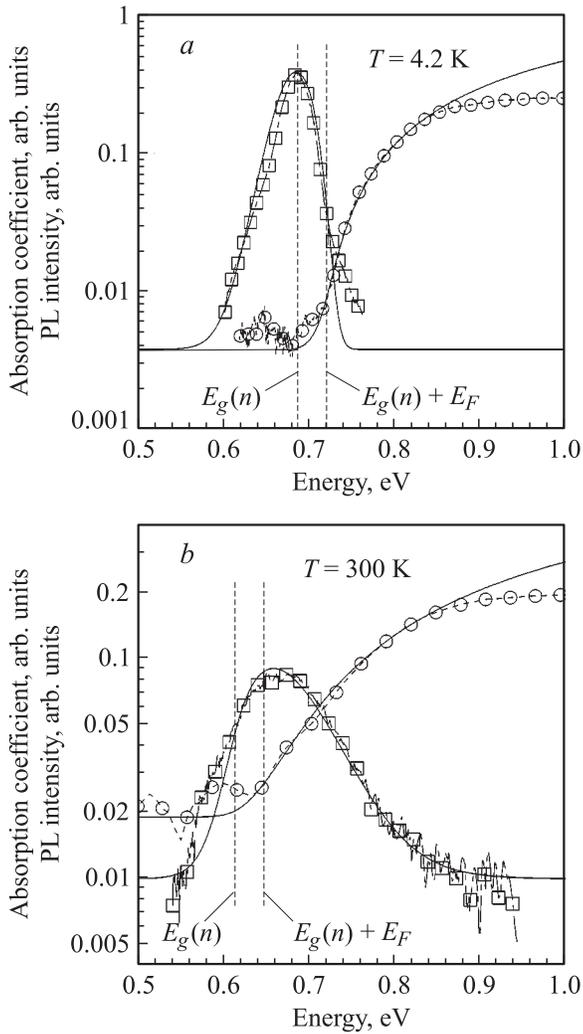


Рис. 27. Спектры люминесценции и поглощения образца InN с концентрацией электронов $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T = 4.2 \text{ K}$ (a) и 300 K (b): точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет. Две вертикальные пунктирные прямые показывают значения параметров $E_g(n)$ и $[E_g(n) + E_F]$.

она дает бoльцмановскую заселенность состояний подвижных дырок.

Плотность состояний зоны проводимости $\rho^e(E)$ (см. рис. 26, b) мы представим в виде, аналогичном (30) и (31),

$$\rho^e(E) \propto \left[\frac{(2m_e)^{3/2} v_0}{4\pi^2 \hbar^3} \right] \sqrt{E - E_g(n)} \quad (38)$$

при $[E - E_g(n)] > E_U^e/2$ и как

$$\rho^e(E) \propto \left[\frac{(2m_e)^{3/2} v_0}{4\pi^2 \hbar^3} \right] \sqrt{E_U^e/2} \times \exp\left\{-\frac{|E - E_g(n)| - E_U^e/2}{E_U^e}\right\} \quad (39)$$

при $[E - E_g(n)] < E_U^e/2$, где E_U^e — характерная урбаховская энергия, определяющая типичную энергию локализации электрона.

Интенсивность люминесценции можно тогда представить в виде

$$I_{PL}(\omega) \propto \int_{E_g(n)}^{\infty} \rho^e(E) dE \times \int_{-\infty}^{\infty} dE_1 p^h(E_1) \Phi_{E,E_1} \frac{\delta[\hbar\omega - E_g(n) - E + E_1]}{\exp[(E - E_F)/T] + 1}. \quad (40)$$

Здесь $\Phi_{E,E_1} = \left| \int d^r \psi_E^e(r) \psi_{E_1}^h(r) \right|^2$ — интеграл перекрытия волновых функций электрона и дырки.

Результат модельного расчета контура полосы люминесценции показан на рис. 26, b. Там же показаны характерные энергии в спектре: $E_g(n)$ и $[E_g(n) + E_F]$. Как видно из этого рисунка, контур полосы люминесценции оказывается смещенным относительно контура плотности заполненных состояний электронов. Это смещение происходит из-за наличия урбаховского хвоста валентных зон, поскольку контур полосы люминесценции является сверткой кривых, описывающих заселенные состояния электронов и дырок.

Пример описания контура полосы люминесценции и спектра поглощения с учетом урбаховских хвостов зоны проводимости и валентных зон приведен на рис. 27 для кристалла InN с концентрацией электронов $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T = 4.2 \text{ K}$ и комнатной температуре. Согласие экспериментальных данных и результатов расчета было получено при урбаховских энергиях, равных 10 мэВ для каждой из зон.

3.3.4. Спектры возбуждения люминесценции и фотомодулированного отражения сильно легированных полупроводников. Исследование спектров возбуждения люминесценции и спектров фотомодулированного отражения проливает дополнительный свет на природу излучающих состояний.

3.3.4.1. Спектры возбуждения люминесценции. На первый взгляд кажется, что спектр возбуждения межзонной рекомбинации электронов проводимости и фотовозбужденных дырок должен воспроизводить спектр межзонного поглощения. Такую ситуацию можно было бы ожидать, если бы все фотовозбужденные дырки рекомбинировали с излучением фотонов. Однако обычно только относительно небольшая часть дырок живет достаточно долго и успевает аннигилировать с электронами проводимости. Основная же их часть исчезает за счет процессов безызлучательной рекомбинации, что приводит к существенному отличию квантового выхода люминесценции от единицы.

Можно предположить, что доля дырок, исчезающих за счет процессов безызлучательной рекомбинации, зависит от их способности перемещаться по кристаллу. Если дырка рождается в локализованном состоянии, то ее дальнейшая судьба определяется концентрацией ловушек и тем, перекрывается ли волновая функция данной дырки с положением ловушки, которая обеспечивает безызлучательную рекомбинацию. Величина квантового выхода люминесценции зависит от вероятности захвата

локализованной дырки за время τ_{rad} , т.е. от произведения $w_{nr}(E)\tau_{rad}$, как

$$\exp[-w_{nr}(E)\tau_{rad}],$$

где вероятность захвата $w_{nr}(E)$ зависит от энергии локализации дырки. Эту величину необходимо включить в качестве весового множителя при вычислении интенсивности люминесценции.

В том случае, когда дырка рождается в подвижном состоянии, мы должны найти вероятность ее захвата ловушкой $w_{trap}(E)$ за время излучательной рекомбинации τ_{rad} . В результате интенсивность люминесценции за счет рекомбинации дырки с энергией E должна включать множитель вида

$$\exp[-w_{trap}(E)\tau_{rad}].$$

Поскольку процессы захвата локализованной дырки и подвижной дырки различны, то следует ожидать в спектре возбуждения люминесценции изменения характера зависимости от энергии возбуждающего фотона $\hbar\omega$, когда она сравнивается с энергией перехода, $\hbar\omega \approx [E_{ME} + E_g(T) + E_F]$. Если энергия фотона больше этого порогового значения, то становится возможным рождение подвижной дырки с переходом электрона в незаполненные состояния зоны проводимости.

На рис. 28 показана зависимость спектра возбуждения люминесценции от энергии возбуждающего фотона. Как следует из рисунка, эта зависимость обнаруживает резкий спад при таких энергиях, когда величина поглощения еще далека от насыщения. Таким образом, этот спад естественно связать с достижением пороговой энергии $\hbar\omega = [E_{ME} + E_g(T) + E_F]$, когда в результате поглощения фотона возникает дырка в подвижном состоянии.

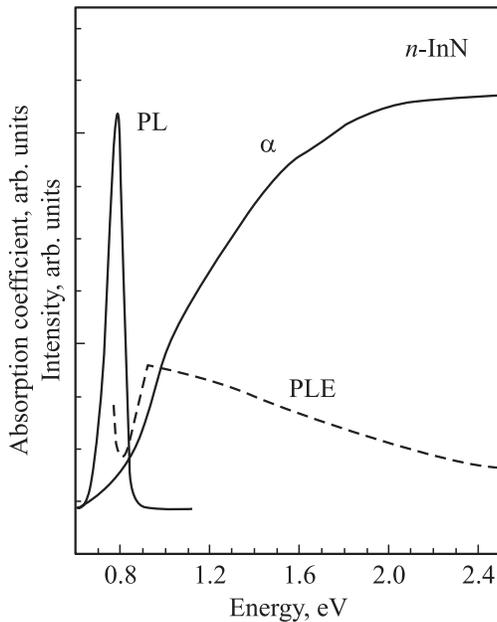


Рис. 28. Соотношение между спектром поглощения (α), люминесценции (PL) и спектром возбуждения люминесценции (PLE). Из работы [15].

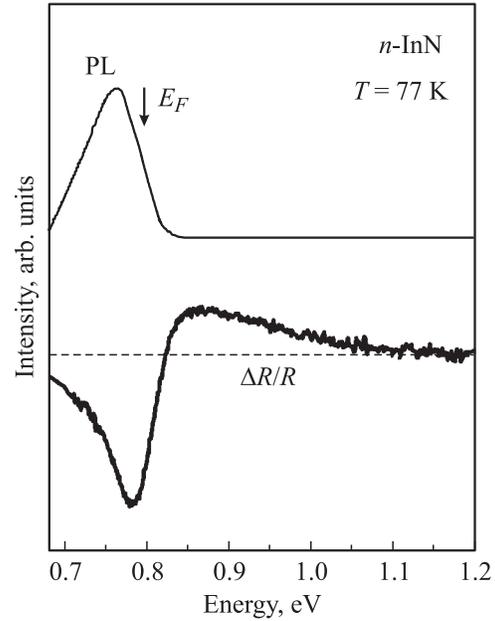


Рис. 29. Спектр люминесценции (PL) и спектр фотомодулированного отражения ($\Delta R/R$) для одного из образцов InN. Из работы [15].

3.3.4.2. Спектры фотомодулированного отражения.

Интересную возможность для исследования излучательных межзонных переходов сильно легированных полупроводников дают спектры фотомодулированного отражения. Типичный спектр приведен на рис. 29. Модулирующая подсветка приводит к дополнительной переменной заселенности дырочных состояний и к аналогичным изменениям заполнения состояний электронов вблизи поверхности Ферми. Как следствие, происходит модуляция $\delta\chi(\omega)$ диэлектрической восприимчивости кристалла $\chi(\omega)$ и соответственно его отражательной способности. Регистрируемый сигнал можно представить в виде

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{8\eta^2\kappa[\delta\chi''(\omega)]}{[(\eta - 1)^2 + \eta^2\kappa^2][(\eta + 1)^2 + \eta^2\kappa^2]}. \quad (41)$$

Мы будем считать, что малые изменения распределения дырок и электронов можно описать равновесными функциями распределения, взятыми при эффективной температуре T^* . Используя те же предположения, при которых было получено выражение (40), мы получаем для модулированного сигнала отражения зависимость от частоты и от температуры в виде

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R} \propto & \int_{E_g(n)}^{\infty} \rho^e(E) dE \int_{\infty}^{-\infty} dE_1 \Phi_{E,E_1} \\ & \times \delta(\hbar\omega - E_g(n) - E + E_1) \left[\frac{p^*(E_1)n^*(E) - p(E_1)n(E)}{T^* - T} \right]. \end{aligned} \quad (42)$$

Здесь $p^*(E_1)$ и $n^*(E)$ — функции заполнения дырочных и электронных состояний при наличии модулирующего

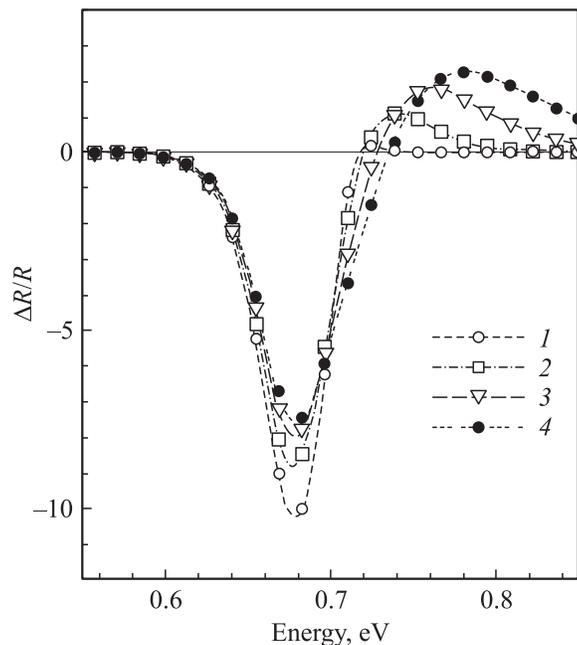


Рис. 30. Модельная зависимость спектра фотомодулированного отражения от температуры: кривые 1–4 получены для $T = 40, 120, 200, 280$ и 360 К. В расчете использованы параметры образца InN с концентрацией электронов $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

сигнала, т.е. при температуре T^* , а $p(E_1)$ и $n(E)$ — те же функции в отсутствие модулирующего сигнала при температуре T . Это соотношение учитывает модуляцию заселенности как дырок, так и электронов.

На рис. 30 можно проследить изменение формы спектра фотомодулированного отражения при изменении температуры в широком интервале (при этом не учитывается температурное изменение ширины запрещенной зоны).

Результаты расчетов, приведенные на рис. 30, показывают, что по мере повышения температуры кристалла форма сигнала становится более симметричной вследствие увеличения относительной роли изменения заселенности состояний электронов вблизи поверхности Ферми. Таким образом, спектры фотомодулированного отражения позволяют судить об относительной роли модуляции заселенности электронов и дырок.

Сопоставление расчетных кривых рис. 30 и экспериментального спектра фотомодулированного отражения, приведенного на рис. 29, показывает хорошее качественное согласие.

3.3.5. „Широкозонные“ образцы InN. К настоящему времени в литературе появились многочисленные данные, которые убедительно свидетельствуют о малой ширине запрещенной зоны гексагонального InN. Эти результаты были получены на монокристаллических слоях, обладающих высоким структурным совершенством, имеющих достаточно низкую концентрацию свободных электронов ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и состав, близкий

к стехиометрическому, с низким уровнем содержания кислорода, ~ 1 ат%.

Вместе с тем существуют публикации [7,93,94], в которых содержатся данные об образцах InN с порогом поглощения около 1.9–2.1 эВ. Эти материалы были выращены различными методами на различных подложках, однако имели целый ряд совпадающих или близких характеристик, указанных далее.

1. Спектры пропускания свидетельствовали о наличии края плазменного отражения в близкой инфракрасной области, который указывал на высокую (вплоть до $5 \cdot 10^{20} - 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) концентрацию электронов в этих пленках.

2. Образцы были поликристаллическими, как это следовало из очень большой ширины кривых качания в рентгеновских измерениях.

3. Рамановские спектры первого порядка воспроизводили функцию плотности фононных состояний в отличие от узких поляризованных линий в спектрах монокристаллических образцов (см., например, рис. 31). Таким образом, рентгеновские и рамановские исследования подтверждают наличие высокой концентрации дефектов кристаллической решетки в рассматриваемых образцах.

4. Элементный анализ с помощью оже-спектроскопии и обратного резерфордского рассеяния выявил доста-

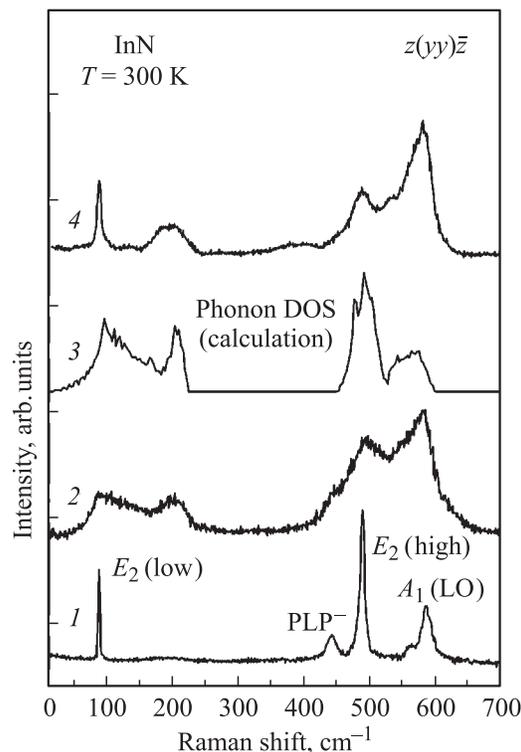


Рис. 31. Рамановские спектры монокристаллического узкозонного InN до (1) и после (2) облучения ионами N^+ . 3 — вычисленная плотность фононных состояний (DOS) InN; 4 — рамановский спектр образца InN, порог межзонного поглощения которого находится около 1.9 эВ (синтезирован методом MOVPE на подложке Al_2O_3). Из работы [15].

точно высокое содержание кислорода в таких материалах, и по этому параметру образцы можно разбить на две группы.

В первой группе концентрация кислорода была выше, чем в „узкозонных“ образцах InN, но не превышала 3–5 ат%. Параметры кристаллической решетки этих материалов оказывались близкими к параметрам монокристаллических пленок InN, обсуждаемых в настоящей работе. Поэтому мы полагаем, что образование окисных фаз индия в данной серии образцов несущественно, а высокая концентрация электронов обусловлена ролью кислорода как легирующей примеси. Вследствие этого эффект Бурштейна–Мосса, по-видимому, является основной причиной сдвига края оптического поглощения в первой группе образцов.

Вторая группа образцов характеризовалась высоким содержанием кислорода (вплоть до 20 ат%). Такое большое содержание кислорода приводило к существенному изменению параметров кристаллической решетки ($c = 5.7680 \text{ \AA}$). Отметим, что именно таким значением постоянной кристаллической решетки характеризовались образцы работы [7]. Существенное отличие параметров кристаллической решетки этих образцов от их значений для монокристаллического InN может свидетельствовать об образовании твердых растворов InN–In₂O₃. Вследствие того, что соединение In₂O₃ имеет ширину запрещенной зоны 3.7 эВ, на сдвиг края оптического поглощения помимо эффекта Бурштейна–Мосса существенное влияние должно оказывать также присутствие окисных фаз.

Высказанные здесь соображения получили дополнительное подтверждение в описанных далее экспериментах с послеростовой термообработкой монокристаллических пленок InN.

3.3.5.1. Результаты экспериментов с послеростовой обработкой образцов InN. Для выяснения зависимости ширины запрещенной зоны InN от качества кристаллов было исследовано влияние послеростовой термообработки монокристаллических пленок на их оптические характеристики [15,95].

1) Некоторые из образцов InN были подвергнуты отжигу в вакууме в течение 5 ч при температуре 490°C. Как видно из рис. 32, это привело к существенному уменьшению полуширины полосы люминесценции при одновременном увеличении наклона ее коротковолнового крыла. Этот результат можно интерпретировать как следствие уменьшения концентрации свободных электронов и сглаживания неоднородности распределения заряда по кристаллу. При этом данные холловских измерений действительно показали уменьшение концентрации электронов.

2) В отличие от первого эксперимента, отжиг в атмосфере кислорода привел к превращению непрозрачного в видимом диапазоне монокристаллического InN в оптически прозрачные (розоватые) образцы и сдвигу по-

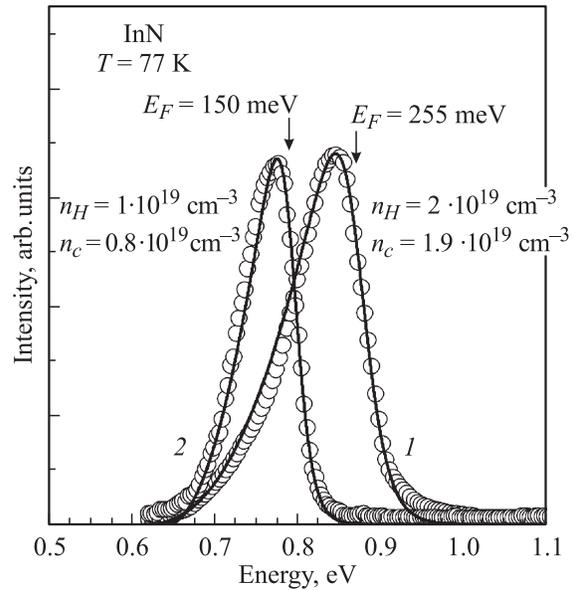


Рис. 32. Спектры люминесценции образцов InN до (1) и после (2) отжига в вакууме. Точки — эксперимент, сплошные кривые — результат подгонки. Концентрация: n_H — холловские измерения, n_c — результат расчета контура полосы. Из работы [48].

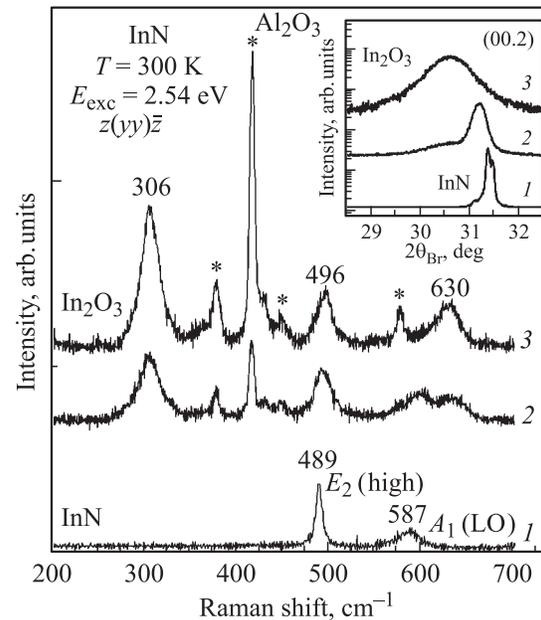


Рис. 33. Рамановские спектры исходного образца InN (1), образцов InN, отожженного 12 ч в кислороде при 400°C (2) и InN, отожженного 18 ч в кислороде при 400°C (3). На вставке — рентгеновские спектры тех же самых образцов. Из работы [95].

рога оптического поглощения до 2 эВ при концентрации кислорода ~ 20 ат%.

Как поглощение, так и люминесценция после отжига в кислороде показывают образование широких полос локализованных состояний с урбаховским характером

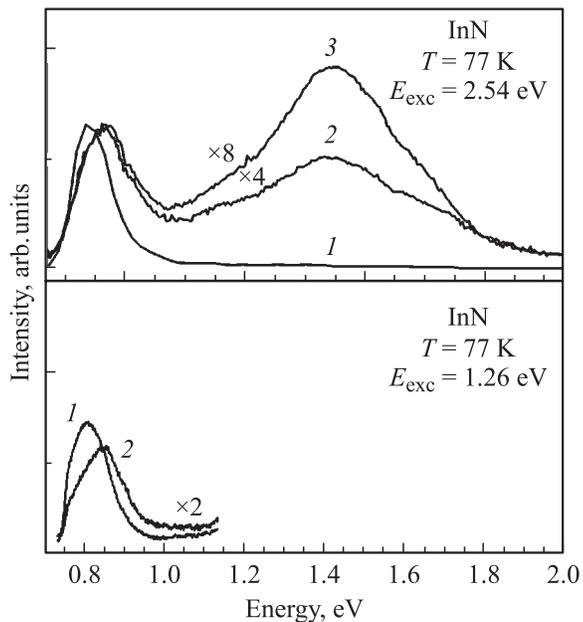


Рис. 34. Вверху — спектры люминесценции исходного образца InN (1), образцов InN , отожженного 12 ч в кислороде при 400°C (2), и InN , отожженного 18 ч в кислороде при 400°C (3), при энергии возбуждения $E_{\text{exc}} = 2.54$ эВ. Внизу — спектры люминесценции исходного образца InN (1) и InN , отожженного 18 ч в кислороде (2), при энергии возбуждения $E_{\text{exc}} = 1.26$ эВ. Из работы [95].

распределения плотности состояний, которые простираются вплоть до порога оптического поглощения.

Рентгеновские и рамановские данные (см. рис. 33) свидетельствуют об образовании сплавов $\text{InN-In}_2\text{O}_3$. Это обстоятельство скорее всего и приводит в данном случае к сильному сдвигу края оптического поглощения.

Как можно заключить из спектров люминесценции пленок InN , край поглощения которых находится около 2 эВ, эти образцы все еще содержат фрагменты InN . Полоса люминесценции таких образцов (см. рис. 34) оказывается слегка сдвинутой в коротковолновую область, что может быть связано с размерным эффектом из-за малых размеров этих фрагментов. Конечной стадией окисления является образование кристаллов In_2O_3 .

3.3.5.2. Облучение протонами. Хорошо известно, что радиационные эксперименты позволяют получить много информации о свойствах точечных дефектов в полупроводниках. В работе [96] исследовалось влияние протонного облучения с энергией 150 кэВ на кристаллический InN . Для тонких пленок с толщиной около или менее 1 мкм такое облучение напролет позволяет изучать только точечные дефекты в кристалле (без эффектов пассивации и компенсации атомами водорода). Было установлено, что облучение приводит к эффективному образованию очень мелких донорных центров, вследствие чего концентрация свободных электронов в облученном материале быстро нарастает. По характеру

кинетики накопления рассматриваемые дефекты могут быть идентифицированы как собственные. Они стабильны при комнатной температуре и начинают отжигаться при температурах $\sim 200^\circ\text{C}$. Исходя из теоретических представлений (см., например, [97]) эти дефекты можно отнести к вакансиям в подрешетке азота. Интерес представляет также поведение полосы 590 см^{-1} , проявляющейся в рамановских спектрах исходных и облученных образцов и идентифицируемой как $L_{-}\text{-LO}$ -мода рамановского рассеяния. Было обнаружено, что интенсивность этой полосы практически линейно зависит от дозы облучения. Очевидно, облучение приводит к появлению тех же самых дефектов, которые ответственны за эту же полосу и в исходном материале. Теоретические расчеты показывают, что рассматриваемый процесс рамановского рассеяния связан с дефектами, характеризующимися короткодействующим потенциалом.

4. Оптические спектры твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Изоэлектронные твердые растворы представляют собой широкий класс полупроводниковых материалов, образуемых в результате смешивания соединений, состоящих из разных химических элементов одной и той же группы. Наиболее распространенные твердые растворы имеют структуру тройного соединения, характеризующую простой формулой $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$. Здесь символы А и В обозначают элементы одной и той же группы, а С — элемент, способный образовывать бинарные соединения АС и ВС. В отличие от химически инородных элементов, изоэлектронные атомы во многих случаях способны замещать друг друга в узлах кристаллической решетки в произвольных пропорциях, так что концентрация x не является в общем случае малой величиной. Химическое родство изоэлектронных атомов означает, что возмущение, вносимое в электронную структуру при изоэлектронном замещении, в первую очередь можно связывать лишь с количественным различием энергий электронных уровней замещающего и замещенного атомов, а при рассмотрении колебаний решетки можно ограничиться только учетом изменения массы атома.

Простейшее приближение, используемое для описания электронных свойств, а также динамики кристаллической решетки твердого раствора, основано на замене реальных атомов в „испорченной“ подрешетке атомом, имеющим усредненную характеристику $\bar{Q} = xQ_A + (1-x)Q_B$. Такая замена устраняет основную трудность, возникающую при описании твердого раствора, а именно, случайный характер размещения атомов А и В по узлам подрешетки. Возникающий при таком усреднении „виртуальный“ кристалл должен иметь спектр, аналогичный спектру упорядоченного кристалла, и может быть рассчитан известными методами. Это приближение может быть использовано с достаточными основаниями лишь в тех случаях, когда возмущение,

вносимое при изоэлектронном замещении, допустимо считать слабым. В общем случае, если возмущение не является малым, заметную роль могут играть отклонения от приближения виртуального кристалла, связанные с флуктуациями состава твердого раствора.

В случае изоэлектронных твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ следует ожидать больших отклонений от простой линейной интерполяции. Прежде всего это относится к такой важной характеристике, как ширина запрещенной зоны. Количество публикаций, посвященных исследованию зависимости ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, невелико, а содержащиеся в них данные весьма противоречивы. При этом сведения относятся к твердым растворам с преимущественным содержанием галлия. Главным образом это связано с проблемой фазовой сепарации, препятствующей росту высококачественных твердых растворов с высоким содержанием In ($x > 0.3$).

4.1. Спектры межзонного поглощения и люминесценции твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Спектры межзонного поглощения и люминесценции твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким и промежуточным содержанием In, $0.40 < x < 1$, были впервые исследованы в работе [45]. Образцы были синтезированы методами РМБЕ и ММБЕ на сапфировых подложках.

Для выяснения зависимости ширины запрещенной зоны твердых растворов от концентрации отбирались образцы, обладавшие наилучшими структурными характеристиками.

На рис. 35 представлены рентгеновские спектры исследованных образцов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Как видно из рисунка, отличительной чертой рентгеновских кривых твердых растворов является их значительное уширение по сравнению с кривыми, полученными для InN. Это означает, что образцы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ являются еще менее совершенными, чем кристаллы InN. Однако никаких следов фазовой сепарации или полиморфизма не было выявлено в рентгеновских данных для исследованных образцов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; в этой связи были проведены исследования рамановских спектров (см. далее).

Ширина запрещенной зоны твердых растворов оценивалась по данным оптического межзонного поглощения и люминесценции. На рис. 36 показаны спектры поглощения и люминесценции ряда образцов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в интервале $0.40 < x < 1$. В исследованном интервале состав твердого раствора первоначально определялся по правилу Vegard на основе величины постоянной кристаллической решетки c , полученной из рентгеновских измерений. Затем данные о составе были уточнены с помощью обратного резерфордского рассеяния для тех же самых образцов. В нашем случае метод обратного резерфордского рассеяния является более точным, поскольку его данные не зависят от наличия деформации в образцах. Как видно из рисунка, порог оптического

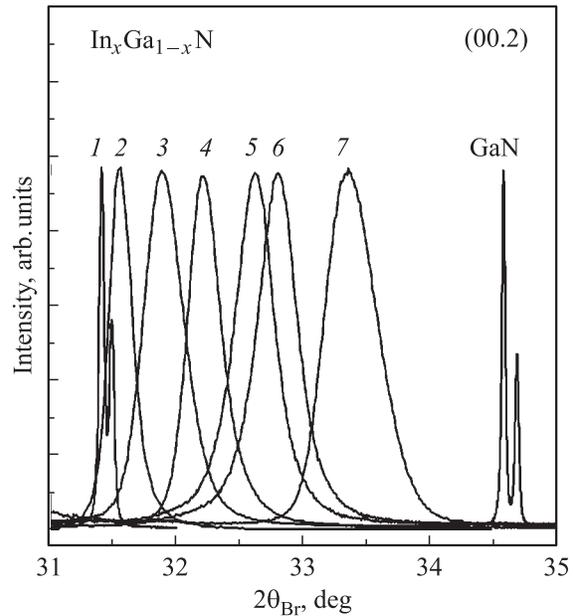


Рис. 35. Рентгеновские спектры $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: 1 — $x = 1$, 2 — $x = 0.96$, 3 — $x = 0.88$, 4 — $x = 0.68$, 5 — $x = 0.60$, 6 — $x = 0.54$, 7 — $x = 0.40$. Данные о составе получены методом обратного резерфордского рассеяния. Из работы [95].

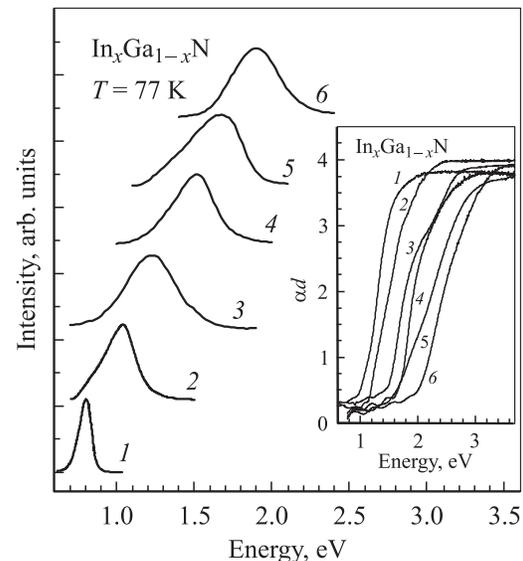


Рис. 36. Спектры люминесценции и поглощения (вставка) твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: 1 — $x = 1$, 2 — $x = 0.96$, 3 — $x = 0.88$, 4 — $x = 0.68$, 5 — $x = 0.60$, 6 — $x = 0.40$. Данные о составе получены методом обратного резерфордского рассеяния. Из работы [45].

поглощения монотонно сдвигается в сторону больших энергий при уменьшении концентрации индия.

Полосы межзонной рекомбинации $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, как и в случае InN, сдвинуты в красную область по отношению к порогу поглощения на величину порядка ширины полосы люминесценции. Оценки концентраций свобод-

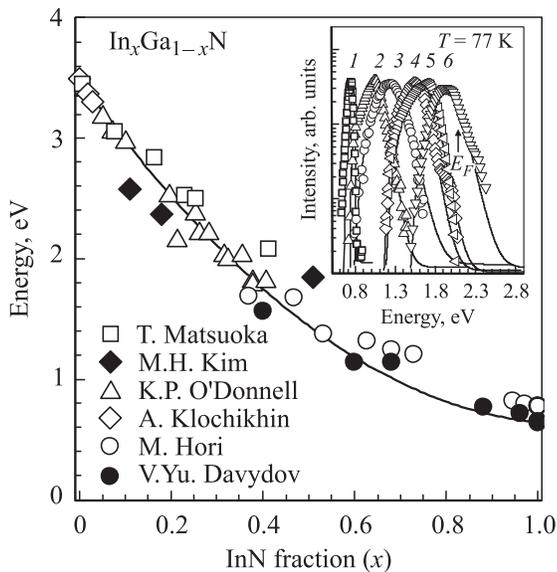


Рис. 37. Ширина запрещенной зоны как функция состава твердого раствора In_xGa_{1-x}N. Данные в области больших и промежуточных концентраций индия получены в работах V.Yu. Davydov et al. [45], M. Hori et al. [49]; данные в области малых концентраций индия взяты из работ M.H. Kim et al. [10], K.P. O'Donnell et al. [12], T. Matsuoka et al. [14], A. Klochikhin et al. [92]. На вставке — полосы люминесценции и результаты подгонки для InN и наиболее совершенных твердых растворов In_xGa_{1-x}N: 1 — $x = 1$, 2 — $x = 0.96$, 3 — $x = 0.88$, 4 — $x = 0.68$, 5 — $x = 0.60$, 6 — $x = 0.40$. Из работы [45].

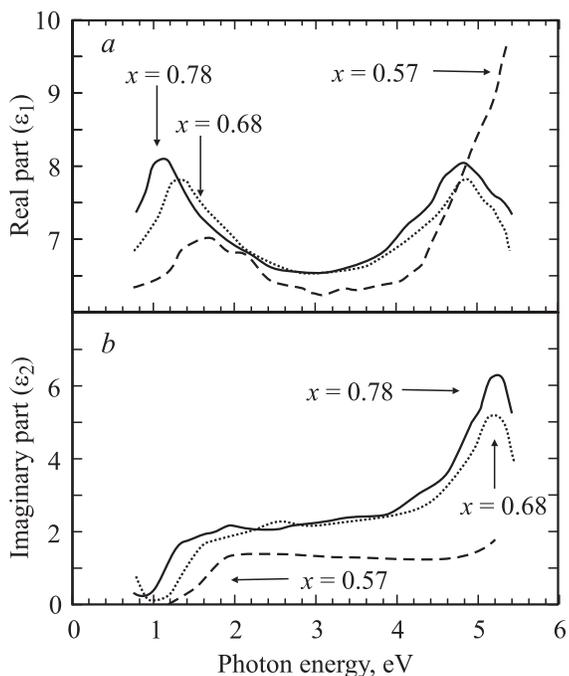


Рис. 38. Вещественная (a) и мнимая (b) части диэлектрической функции In_xGa_{1-x}N для трех значений x . Из работы [81].

ных носителей заряда в образцах твердых растворов на основании данных, полученных из оптических спектров, дают величины в интервале $(4-7) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что хорошо согласуется с результатами холловских измерений. Сравнивая относительное положение максимума полос люминесценции и порога спектра поглощения, можно сделать вывод, что наблюдаемые закономерности являются проявлением эффекта Бурштейна–Мосса.

Анализ контура полос люминесценции, подобный тому, который был выполнен для InN [45], позволил найти зависимость параметра $E_g(n)$ от состава твердого раствора. Полученная зависимость величины $E_g(n)$ от состава твердого раствора показана на рис. 37. Для построения зависимости ширины запрещенной зоны во всем диапазоне составов были использованы также литературные данные по положению полосы люминесценции для твердых растворов с большим содержанием Ga [10–12].

Как и следовало ожидать, экспериментальные данные по зависимости ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора сильно отклоняются от простой линейной интерполяции и характеризуются большой величиной параметра b , определяющего величину этого отклонения. Полученная зависимость хорошо описывается соотношением

$$E_g = 3.493 - 2.843x - bx(1-x) \quad (43)$$

с величиной $b = 2.5 \text{ эВ}$. Можно считать, что оценка величины $b = 2.8 \text{ эВ}$, проведенная ранее [98], так же как и значение $b \approx 2.3 \text{ эВ}$, полученное недавно в [49], хорошо согласуются между собой, учитывая приближенный характер определения b в твердых растворах.

Поведение диэлектрической функции в широком диапазоне энергий для твердых растворов In_xGa_{1-x}N с высоким содержанием индия было исследовано недавно в работе [81]. Как показано в этой работе, диэлектрическая функция в исследованном диапазоне составов твердого раствора сохраняет черты, характерные для нитрида индия, а ее структурные особенности сдвигаются в область энергий, больших 0.7 эВ, при увеличении содержания галлия (рис. 38).

Полученные результаты по зависимости ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора In_xGa_{1-x}N являются хорошим подтверждением малой ширины запрещенной зоны InN.

4.2. Фононы в гексагональном In_xGa_{1-x}N

Теоретически динамика кристаллической решетки гексагонального In_xGa_{1-x}N была рассмотрена в работе [99]. Расчеты показали, что для твердого раствора должны сохраняться правила отбора, характерные для InN, и все раман-активные моды должны иметь одномодовый тип поведения во всем диапазоне составов от InN до GaN. Это означает, что частоты всех мод должны изменяться непрерывно с изменением состава твердого раствора между их значениями в InN и GaN.

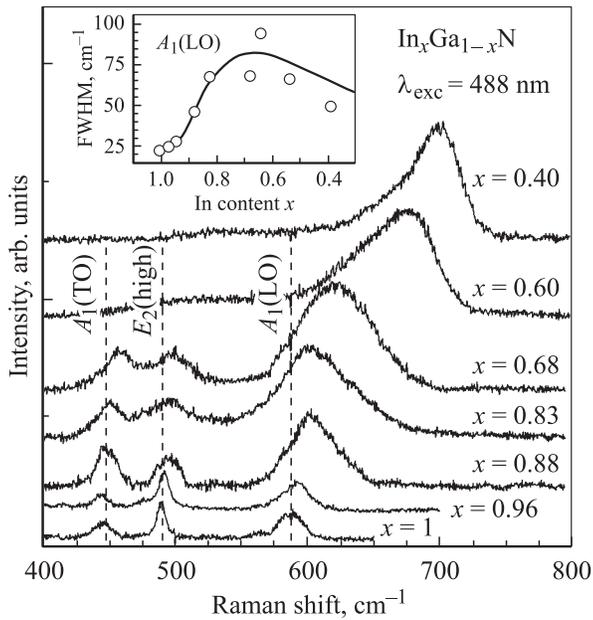


Рис. 39. Зависимость частот полос рамановского спектра твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ от состава твердого раствора. На вставке — зависимость ширины полосы LO-фононов от состава. Из работы [95].

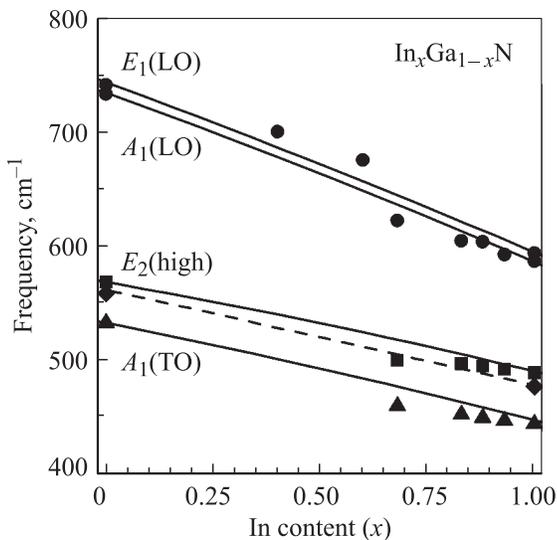


Рис. 40. Зависимость частот оптических фононов от состава твердого раствора во всем интервале составов. Точки — данные работы [95], сплошные линии — расчет из работы [99].

Экспериментально образцы гексагонального $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким содержанием Ga были исследованы методом раман-спектроскопии в работах [100,101]. В результате были получены данные о поведении фононов симметрии E_2 и $A_1(\text{LO})$ для диапазонов концентраций $x = 0-0.11$ [100] и $x = 0-0.07$ [101]. Согласно полученным результатам, оба типа фононов, наблюдаемых в рамановских экспериментах, имеют одномодовый тип поведения для исследованных составов твердых растворов, что согласуется с теоретическими предсказаниями [99].

Эпитаксиальные слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким и промежуточным содержанием In ($0.4 < x < 1$), выращенные методами РЕМВЕ и МОМВЕ на сапфировых подложках, были исследованы в работе [95]. На рис. 39 представлены рамановские спектры исследованных образцов. Наблюдаемые экспериментально рамановские спектры подобны спектрам InN с гексагональной структурой, что, так же как и рентгеновские данные, свидетельствует об относительно хорошем качестве исследованных образцов. Было установлено, что частоты всех мод, наблюдаемых в эксперименте, возрастают с увеличением концентрации Ga, и при этом сохраняется одномодовый характер поведения. На рис. 40 представлена рассчитанная в [99] зависимость частот центрованных фононов в гексагональном $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ от состава твердого раствора, а также показаны экспериментальные результаты, полученные в работе [95]. Здесь можно отметить нелинейность экспериментально наблюдаемой зависимости в области примерно равных концентраций In и Ga, что может быть связано с рассеянием фононов на флуктуациях состава твердого раствора.

4.3. Уширение рамановских линий LO-фононов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Изучение рамановских спектров твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в области больших концентраций индия показало, что в спектре наблюдается полоса, соответствующая несмещенной частоте LO-фононов, несмотря на тот факт, что концентрация электронов в исследуемых образцах высока. Это означает, как и в случае InN , что рассеяние первого порядка происходит с нарушением правила отбора по волновому вектору. В результате в процессе рассеяния участвуют возбуждения L_- -ветви, имеющие широкий спектр волновых векторов, в том числе LO-фононы с большими волновыми векторами, которые слабо взаимодействуют со свободными носителями.

Как показало исследование зависимости ширины полосы LO-фононов в твердых растворах от состава, полосы в рамановских спектрах, соответствующие LO-фононам, помимо уширения, которое может быть связано с дисперсией L_- -ветви, испытывают дополнительное уширение, зависящее от состава твердого раствора. Зависимость уширения этой полосы от состава твердого раствора показана на вставке рис. 39.

Естественной чертой твердых растворов являются флуктуации состава, которые определяют многие аспекты их физических свойств. Именно флуктуации состава проявляются в неоднородном уширении фононных линий в колебательном спектре твердого раствора, и это приводит к существенному отличию их спектров от спектров совершенных кристаллов. Исследование этого эффекта дает дополнительную информацию о твердом растворе, поскольку позволяет ответить на вопрос, является ли распределение атомов по узлам кристаллической решетки в твердом растворе случайным или

нет. Как следствие, изучение зависимости уширения фоновых линий от состава твердого раствора позволяет судить о степени статистической неупорядоченности твердого раствора. Теоретически исследование уширения фоновых линий в спектрах твердых растворах рассматривалось в рамках теории возмущений [102–104] и с помощью приближения когерентного потенциала [105,106]. Оба подхода использовали так называемое одноузельное приближение.

Основой для всех подходов к проблеме неоднородного уширения является предположение о том, что понятие о фонах, характеризующихся в нулевом приближении волновым вектором, может быть использовано для описания колебаний и что упругое рассеяние фононов может объяснить наблюдаемое неоднородное уширение.

Теория рассеяния фононов на флуктуациях состава твердого раствора затрагивает различные аспекты колебаний решетки неупорядоченной системы.

Прежде всего отметим: описание динамики решетки на языке фононов предполагает, что вместо реальной неупорядоченной системы мы можем ввести усредненную среду и говорить о рассеянии фононов, описывающих ее движение, на флуктуациях, которые помещаются в эту среду. При этом вопросы о типе, размере, а также о количестве флуктуаций и зависимости этих характеристик от состава твердого раствора являются фундаментальными для рассматриваемой задачи.

Можно, таким образом, говорить о двух сторонах проблемы — динамической и статистической. Как было показано в работе [107], в случае простейших случайных флуктуаций (одноузельных) эти две стороны задачи можно разделить. Предположение о том, что полученная для простейшего случая форма решения задачи остается справедливой и для статистических флуктуаций произвольного масштаба, позволяет найти основные характеристики флуктуаций, которые объясняют наблюдаемую в твердых растворах зависимость неоднородного уширения фоновых линий от состава твердого раствора во всем диапазоне концентраций. Статистические факторы, определяющие зависимость уширения от состава, можно достаточно точно вычислить, а динамическую часть задачи можно свести к двум прозрачным по своему физическому смыслу параметрам.

Беспорядок в расположении атомов твердого раствора приводит к нарушению закона сохранения волнового вектора и делает возможным появление в спектре рамановского рассеяния первого порядка фононов с волновыми векторами $\mathbf{q} \neq \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, не равными разности волновых векторов падающего и рассеянного фотонов. В результате возникает дополнительное уширение спектральной линии, которое определяется эффективностью упругого рассеяния фононов, дисперсией фоновой ветви и интервалом значений волновых векторов, разрешенных в результате беспорядка в рамановском спектре первого порядка.

Форма фоновой полосы, возникающая в результате упругого рассеяния фонона, может быть записана в стандартном виде

$$I_{ph}(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \omega) \propto \frac{\gamma_{jq}(\omega)}{[\omega^2 - \omega_{q,j}^2 - \Delta_{jq}(\omega)]^2 + \gamma_{jq}^2(\omega)}, \quad (44)$$

где $\Delta_{jq}(\omega)$ и $\gamma_{jq}^2(\omega)$ — вещественная и мнимая части матрицы рассеяния, определяющие сдвиг и затухание фонона.

Если $\gamma_{jq}(\omega) \ll \omega_{q,j}$, то для описания формы полосы можно использовать приближение Лорентца, т.е. считать величину затухания постоянной,

$$\gamma_{jq}(\omega) \rightarrow \gamma_{jq}(\omega_{q,j}). \quad (45)$$

Аналогичное приближение годится в этом случае и для сдвига частоты $\Delta_{jq}(\omega)$.

В общем случае выражение (44) приводит к более сложной форме полосы, поскольку $\gamma_{jq}(\omega)$ зависит от частоты и представляет собой „взвешенную“ плотность однофононных состояний ветви j .

Задача о рассеянии фононов флуктуациями состава твердого раствора непосредственно связана с задачей о статистике флуктуаций состава. Приближение одноузельных флуктуаций, которое часто используется при рассмотрении задачи рассеяния, имеет очень ограниченную область применения, а именно, оно применимо лишь в предельных случаях малых значений x или $(1-x)$. При возрастании концентрации x количество изолированных одноузельных центров рассеяния убывает, и начинает доминировать рассеяние на флуктуациях относительно большого размера. При этом оказывается необходимым найти количество таких флуктуаций, т.е. кластеров атомов, замещающих основные атомы. В решении последней задачи полезную роль играет теория протекания.

По мере возрастания концентрации x замещающих атомов A в твердом растворе $A_xB_{1-x}C$ эти атомы формируют кластеры все больших размеров, пока не будет достигнут порог протекания. Для простоты можно считать, что в рассеянии существенную роль играет только изменение массы, а изменением силовых постоянных можно пренебречь. Тогда для замещающих атомов порог протекания по узлам решетки будет означать появление бесконечного кластера в разупорядоченной подрешетке. Для нахождения числа кластеров в гексагональной подрешетке можно использовать известные данные для гранцентрированной кубической решетки, пренебрегая несущественным различием в структурах кристаллических решеток типа вюрцита и сфалерита (цинковой обманки). Протекание по узлам гранцентрированной кубической подрешетки возникает при концентрации атомов A $x \approx 0.2$. То же самое можно сказать и об атомах B в области малых значений $(1-x)$. Влияние кластеров на движение фононов тем больше, чем больше размер кластера. С другой стороны, количество кластеров резко уменьшается с увеличением размера.

Поэтому при не слишком больших концентрациях ниже порога протекания существуют такие кластеры, влияние которых на движение фононов будет максимальным. Рассеяние на таких кластерах не слишком большого размера доминирует до концентраций $x \approx 0.10-0.12$, а при дальнейшем увеличении концентрации x оказывается необходимым рассматривать рассеяние на относительно компактных фрагментах кластеров большого размера. Поиск размеров таких компактных областей удобно провести во всей области концентраций x как выше, так и несколько ниже порога протекания, используя данные о числе не слишком больших кластеров для того, чтобы шить решение, полученное при произвольной концентрации, с кластерным решением при $x \approx 0.10-0.12$.

Выше порога протекания, $x > 0.2$, почти все атомы А принадлежат протекательному кластеру [108–111]. Аналогичное утверждение справедливо и для атомов В при $(1-x) > 0.2$. При хаотическом распределении атомов двух сортов неизбежно возникают такие области, где концентрация заметно отличается от среднего по кристаллу значения. Размер таких областей и величина отклонения концентрации от среднего значения, а также амплитуда вносимого каждым атомом возмущения определяют эффективность рассеяния фонона на такой флуктуации и интервал волновых векторов фононов, передаваемых в процессе рассеяния.

Как было показано в работе [107], для концентрационной зависимости уширения фононной линии можно написать

$$\gamma_{jk-k'}(\omega) \propto \left\{ \mathcal{F}_{n,\bar{p}}[x, (1-x)]G_A + \mathcal{F}_{n,\bar{p}}[x \leftrightarrow (1-x)]G_B \right\}, \quad (46)$$

где статистические факторы равны

$$\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[x, (1-x)] = (1-x)^2 \left(\frac{x}{x+\bar{p}} \right)^{n(x+\bar{p})} \left(\frac{1-x}{1-x-\bar{p}} \right)^{n(1-x-\bar{p})}, \quad (47)$$

$$\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[(1-x), x] = x^2 \left(\frac{1-x}{1-x+\bar{p}} \right)^{n(1-x+\bar{p})} \left(\frac{x}{x-\bar{p}} \right)^{n(x-\bar{p})}. \quad (48)$$

Параметры G_A и G_B в общем случае являются функциями частоты и имеют смысл взвешенной плотности однофононных состояний ветви j . Первое слагаемое в (46) описывает рассеяние фонона на флуктуациях, содержащих избыточные по сравнению со средним значением атомы сорта А, а второе слагаемое — на флуктуациях с избыточными атомами В.

Заметим, что функции (47) и (48) преобразуются одна в другую путем замены аргумента x на $(1-x)$. Фактор $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[x, (1-x)]$ представляет собой хорошо определенную функцию состава твердого раствора x в интервале $0 \leq x \leq (1-\bar{p})$ и описывает вероятность появления потенциала рассеяния вследствие отклонения на величину $n\bar{p}$ от среднего числа nx атомов первого сорта в

объеме, содержащем n узлов подрешетки. Как величина, так и форма зависимости $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[x, (1-x)]$ определяются размером n флуктуации и избыточной концентрацией атомов первого сорта \bar{p} . Фактор $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[(1-x), x]$ определен в интервале $0 \leq (1-x) \leq (1-\bar{p})$ и представляет собой зеркальное отражение в точке $x = 0.5$ кривой, описываемой выражением (47).

Аналогичные статистические факторы были определены в работе [107] в областях концентраций, где доминирует рассеяние на кластерах, и было показано, что факторы (47) и (48), вычисленные при $\bar{p} = 0.2$, хорошо сшиваются с этими кластерными факторами в области $x \leq 0.10$. Значение $\bar{p} = 0.2$ примерно соответствует порогу протекания в fcc-решетке, т.е. такая избыточная концентрация дает возможность сформировать $n\bar{p}$ избыточными атомами протекательный кластер конечного размера n . При этом выбор значения n определяется тем максимальным размером кластера, который учитывается при вычислении в кластерной области.

Поскольку статистические факторы в кластерной области могут быть вычислены точно, совпадение результатов теории протекания и результатов вычислений в области высоких концентраций может служить хорошим критерием качества использованных приближений.

Функция $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[x, (1-x)]$ была получена суммированием вкладов всех флуктуаций в пределах среднестатистического отклонения от среднего размера флуктуации n . Принимая во внимание, что вероятность появления флуктуации с $n\bar{p}$ избыточными атомами уменьшается экспоненциально с увеличением размера n , можно сказать, что функция $\mathcal{F}_{n,\bar{p}}[x, (1-x)]$ дает хорошую оценку статистических факторов в вероятности рассеяния для всех флуктуаций размера n и больше.

Зависимость дополнительного уширения полосы LO-колебаний для твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ рассчитывалась, согласно выражению (46), при использовании статистических факторов (47) и (48) при $n = 30$ и $\bar{p} = 0.20$. Абсолютная величина и асимметрия зависимости уширения от состава твердого раствора обеспечивалась выбором одного из параметров G_A и G_B при их отношении $G_A/G_B = 2$.

Сравнение экспериментальных данных с результатом расчета представлено на вставке рис. 39. Можно видеть, что теоретическая кривая достаточно хорошо воспроизводит экспериментальную зависимость, основной чертой которой является четко выраженная асимметрия этой кривой относительно точки $x = 0.5$. Наблюдаемое согласие дает дополнительное свидетельство того, что твердые растворы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, которые исследовались оптическими методами, могут с достаточными основаниями рассматриваться как неупорядоченные. Несмотря на то что с точки зрения структуры их кристаллической решетки твердые растворы являются менее совершенными, чем InN , никаких следов фазовой сепарации не было выявлено в рамановских спектрах твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в диапазоне $0.40 < x < 1$.

5. Заключение

Представленные в данном обзоре результаты исследований, выполненных в течение последних трех лет, приводят к заключению, что кристаллический InN представляет собой узкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны $\sim 0.65\text{--}0.70\text{ эВ}$. Если в ранних работах исследовались материалы с концентрацией электронов $\sim 10^{20}\text{--}10^{21}\text{ см}^{-3}$, то полученные к настоящему времени лучшие образцы InN имеют концентрацию электронов меньше 10^{18} см^{-3} . Именно улучшение физических параметров кристаллов InN позволило получить новую информацию о фундаментальных характеристиках его электронного и колебательного спектра. Однако качество существующих в настоящее время кристаллов InN не позволяет устранить имеющуюся до сих пор неопределенность в оценках основных физических параметров. Так, например, только кристаллы, в которых возможно наблюдение экситонной структуры края фундаментального поглощения, позволяют получить такой важный физический параметр, как точное значение ширины запрещенной зоны.

Интерес к кристаллическому InN проявляется в настоящее время в быстро растущем числе публикаций результатов исследований ведущих лабораторий Америки, Австралии, Японии и Европы [112–140]. Целый ряд конференций полностью или в значительной степени был посвящен именно этому материалу. Это делает практически неизбежным отставание содержания обзора от текущей ситуации. Большой интерес, который проявляется в ведущих лабораториях мира к этому полупроводнику, показывает, что с этим материалом связываются надежды на его широкое применение в электронике и оптоэлектронике в ближайшем будущем.

Авторы благодарны В. Емцеву, А. Мудрому, Р. Сейсяну, С. Иванову, Р. Сурису, С. Пермогорову, Б. Новикову, Ф. Вехштедту, Ж. Фуртмюллеру, Ж. Граулю, Ж. Адерхолду, Н. Нарима, А. Ямамото, А. Хашимото, Е. Халлер, Т. Инушима, Ю. Наниси, М. Higashiwaki и А. Yoshikawa за полезные дискуссии, а также Б. Андрееву, М. Байдаковой, Б. Беру, В. Векшину, В. Капитонову, Д. Курдюкову, В. Лебедеву, В. Мамутину, А. Сахарову, А. Скворцову, А. Смирнову, Н. Шмидт, М. Щеглову и Н. Feick за плодотворное сотрудничество.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-02-17562 и 03-02-17565), программы президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“ и программы Министерства промышленности, науки и технологий „Физика твердотельных наноструктур“.

Список литературы

[1] S.N. Mohammad, H. Morkoc. *Progr. Quant. Electron.*, **20**, 361 (1996).
 [2] S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diodes* (Springer, Berlin, 1997).

[3] S.K. Oleary, B.E. Foutz, M.S. Shur, U.V. Bhapker, L.F. Eastman. *J. Appl. Phys.*, **83**, 826 (1998).
 [4] J.B. McChesney, P.M. Bridenbaugh, P.B. O'Connor. *Mater. Res. Bull.*, **5**, 783 (1970).
 [5] В.А. Тягай, А.М. Евстигнеев, А.Н. Красико, А.Ф. Андреева, В.Я. Малахов. *ФТП*, **11**, 2142 (1977).
 [6] T.L. Tansley, C.P. Foley. *Electron. Lett.*, **20**, 1066 (1984).
 [7] T.L. Tansley, C.P. Foley. *J. Appl. Phys.*, **59**, 3241 (1986).
 [8] Q. Guo, A. Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, pt 1, **33**, 2454 (1994).
 [9] S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, T. Takeuchi, C. Wetzel, H. Amano, I. Akasaki. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 876 (2000).
 [10] M.H. Kim, J.K. Cho, I.H. Lee, S.J. Park. *Phys. Stat. Sol. A*, **176**, 269 (1999).
 [11] C.C. Chuo, C.M. Lee, T.E. Nee, J.I. Chyi. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3902 (2000).
 [12] K.P. O'Donnell. *Phys. Stat. Sol. A*, **183**, 117 (2001).
 [13] T. Inushima, V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, S.V. Ivanov, T. Sakon, S. Motokawa, S. Ohoya. *J. Cryst. Growth*, **227–228**, 481 (2001).
 [14] T. Matsuoka, H. Tanaka, T. Sasaki, A. Katsui. *Proc. Int. Symp. GaAs and Rel. Comp.* (1989) p. 141.
 [15] V. Davydov, A. Klochikhin, S. Ivanov, J. Anderhold, A. Yamamoto. In: *Nitride Semiconductors*, ed. by P. Ruterana, M. Albrecht, J. Neugebauer (Wiley-VCH, 2003) p. 241.
 [16] Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 2549 (2003).
 [17] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto. *J. Appl. Phys.*, **94**, 2779 (2003).
 [18] H.J. Hovel, J.J. Cuomo. *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 71 (1972).
 [19] K.L. Westra, R.P.W. Lawson, M.J. Brett. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 1730 (1998).
 [20] E. Burstein. *Phys. Rev.*, **93**, 632 (1954).
 [21] J.W. Trainor, K. Rose. *J. Electron. Mater.*, **3**, 821 (1974).
 [22] Q. Guo, O. Kato, A. Yoshida. *J. Appl. Phys.*, **73**, 7969 (1993).
 [23] O. Ambacher, M.S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R.A. Fisher, A. Miehler, A. Bergmaier, G. Dollinger. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**, 3532 (1996).
 [24] S.Y. Karpov, Y.N. Makarov, M.S. Ramm. *Internet J. Nitride Sem. Res.*, **2**, Art. 45 (1997).
 [25] J. Ambacher. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 2653 (1998).
 [26] T. Yodo, H. Ando, D. Nosei, Y. Harada. *Phys. Stat. Sol. B*, **288**, 21 (2001).
 [27] A.P. Lima, A. Tabata, J.R. Leite, S. Kaiser, D. Schikora, B. Schottker, T. Frey, D.J. As, K. Lischka. *J. Cryst. Growth*, **201–202**, 396 (1999).
 [28] A. Wakahara, A. Yoshida. *J. Appl. Phys.*, **54**, 709 (1989).
 [29] Q. Guo, N. Yamamura, A. Yoshida. *J. Appl. Phys.*, **75**, 4927 (1994).
 [30] A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, A. Hashimoto. *J. Cryst. Growth*, **137**, 415 (1994).
 [31] T. Tsuchiya, H. Yamano, O. Miki, A. Wakahara, A. Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 1884 (1999).
 [32] A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Chkubo, A. Hasimoto. *Sol. Energy Mater.*, **53**, 53 (1994).
 [33] Y.-C. Pan, W.-H. Lee, C.-K. Chu, H.-C. Lin, C.-I. Chiang, H. Chang, D.-S. Lin, M.-C. Lee, W.-K. Chen. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 645 (1999).
 [34] A. Yamamoto, Y. Murakami, K. Koide, M. Adachi, A. Hashimoto. *Phys. Stat. Sol. B*, **228**, 5 (2001).
 [35] S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, T. Takeuchi, C. Wetzel, I. Akasaki. *J. Appl. Phys.*, **85**, 7682 (1999).

- [36] W.E. Hoke, P.J. Lemonias, D.G. Weir. *J. Cryst. Growth*, **111**, 1024 (1991).
- [37] V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, V.Yu. Davydov, V.V. Ratnikov, T.V. Shubina, V.V. Emstev, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev. *Phys. Stat. Sol. B*, **176**, 247 (1999).
- [38] H. Lu, W.J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, G. Koley, L.F. Eastman. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1489 (2001).
- [39] Y. Saito, T. Yamaguchi, H. Kanazawa, K. Kano, T. Araki, Y. Nanishi, N. Teraguchi, A. Suzuki. *J. Cryst. Growth*, **237**, 1017 (2002).
- [40] J. Aderhold, V.Yu. Davydov, F. Fedler, H. Klausung, D. Mistele, T. Rotter, O. Semchinova, J. Stemmer, J. Graul. *J. Cryst. Growth*, **222**, 701 (2001).
- [41] В.В. Ратников, В.В. Мамутин, В.А. Векшин, С.В. Иванов. *ФТТ*, **43**, 913 (2001) [V.V. Ratnikov, V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, S.V. Ivanov. *Phys. Stat. Sol. A*, **43**, 949 (2001)].
- [42] M. Higashiwaki, T. Matsui. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L540 (2002).
- [43] K. Xu, A. Yoshikawa. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 251 (2003).
- [44] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul. *Phys. Stat. Sol. B*, **229**, R1 (2002).
- [45] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Graul, E.E. Haller. *Phys. Stat. Sol. B*, **230**, R4 (2002).
- [46] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3967 (2002).
- [47] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1246 (2002).
- [48] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, D.A. Kurdyukov, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, E.E. Haller. *Phys. Stat. Sol. B*, **234**, 787 (2002).
- [49] M. Hori, K. Kano, T. Yamaguchi, Y. Saito, T. Araki, Y. Nanishi, N. Teraguchi, A. Suzuki. *Phys. Stat. Sol. B*, **234**, 750 (2002).
- [50] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto. *Phys. Rev.*, **181**, 1351 (1969).
- [51] H.J. Kwon, Y.H. Lee, O. Miki, H. Yamano, A. Yoshida. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 937 (1996).
- [52] M.C. Lee, H.C. Lin, Y.C. Pan, C.K. Shu, J. Ou, W.H. Chen, W.K. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2606 (1998).
- [53] T. Inushima, T. Shiraiishi, V.Yu. Davydov. *Solid State Commun.*, **110**, 491 (1999).
- [54] V.Yu. Davydov, V.V. Emtsev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, V.D. Petrikov, V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, S.V. Ivanov, M.B. Smirnov, T. Inushima. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3297 (1999).
- [55] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, M.B. Smirnov, V.V. Emtsev, V.D. Petrikov, I.A. Abroyan, A.I. Titov, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, V.V. Mamutin, S.V. Ivanov, T. Inushima. *Phys. Stat. Sol. B*, **216**, 779 (1999).
- [56] A. Kasic, M. Schubert, Y. Saito, Y. Nanishi, G. Wagner. *Phys. Rev. B*, **65**, 115 206 (2002).
- [57] J.S. Dyck, K. Kim, S. Limpitjumnong, W.R.L. Lambrecht, K. Kash, J.C. Angus. *Solid. State Commun.*, **114**, 355 (2000).
- [58] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, S. Reich, A. Hoffmann, C. Thomsen, D.J. As, A. P. Lima, D. Schikora, K. Lischka, R. Averbeck, H. Riechert. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2122 (2000).
- [59] C. Bungaro, K. Rapcewicz, J. Bernholc. *Phys. Rev. B*, **61**, 6720 (2000).
- [60] H.M. Tutuncu, G.P. Srivastava, S. Duman. *Physica B*, **316–317**, 190 (2002).
- [61] V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, V.Yu. Davydov, V.V. Ratnikov, T.V. Shubina, S.V. Ivanov, P.S. Kopev, M. Karlsteen, U. Soderwall, M. Willander. *Phys. Stat. Sol. A*, **176**, 247 (1999).
- [62] V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, V.Yu. Davydov, V.V. Ratnikov, Yu.A. Kudriavtsev, B.Ya. Ber, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov. *Phys. Stat. Sol. A*, **176**, 373 (1999).
- [63] D. Pines, P. Nozieres. *The theory of quantum liquids* (W.A. Benjamin, Inc., N, Y., 1966).
- [64] G. Abstreiter, M. Cardona, A. Pinczuk. In: *Light Scattering in Solids*, ed. by M. Cardona, G. Guntherodt (Berlin, Springer, 1984) v. IV, p. 12.
- [65] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto. *J. Appl. Phys.*, **75**, 1098 (1994).
- [66] P. Perlin, J. Camassel, W. Knap, T. Taliercio, J.C. Chervin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2524 (1995).
- [67] H. Harima, H. Sakashita, S. Nakashima. *Mater. Sci. Forum*, **264–268**, 1363 (1998).
- [68] J. Menendez, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **31**, 3696 (1985).
- [69] T.L. Tansley. In: *Properties of Group III Nitrides*, ed. by J.H. Edgar (London, INSPEC, 1994) p. 39.
- [70] V.Yu. Davydov, Yu.E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, R.A. Evarestov. *Phys. Rev. B*, **58**, 12 899 (1998).
- [71] K. Karch, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **56**, 7404 (1997).
- [72] S. Krukowski, A. Witek, J. Adamczyk, J. Jun, M. Bockowski, I. Grzegory, B. Lucznik, G. Nowak, M. Wroblewski, A. Presz, S. Gierlotka, S. Stelmach, B. Palosz, S. Porowski, P. Zinn. *J. Phys. Chem. Sol.*, **59**, 289 (1998).
- [73] J.C. Nipko, C.-K. Loong. *Phys. Rev. B*, **57**, 10 550 (1998).
- [74] J.C. Nipko, C.-K. Loong, C.M. Balkas, R.F. Davis. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 34 (1998).
- [75] B. Wenzien, G. Cappelini, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **51**, 14 701 (1995).
- [76] U. Grossner, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **58**, R1722 (1998).
- [77] C. Stampfl, C.G. Van der Walle. *Phys. Rev. B*, **59**, 5529 (1999).
- [78] F. Bechstedt, J. Furthmüller, M. Ferhat, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, V.Yu. Davydov, O. Ambacher, R. Goldhahn. *Phys. Stat. Sol. A*, **195**, 628 (2003).
- [79] S.-H. Wei, X. Nie, I.G. Batyrev, S.B. Zhang. *Phys. Rev. B*, **67**, 165 209 (2003).
- [80] Р. Лоудон. *Квантовая теория света* (М., Мир, 1976) [Пер. с англ.: R. Loudon. *The Quantum Theory of Light* (Oxford, Clarendon Press, 1973)].
- [81] R. Goldhahn. *Acta Phys. Polon. A*, **104**, 123 (2003).
- [82] E. Kurimoto, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto. *Phys. Stat. Sol. B*, **228**, 1 (2001).
- [83] А.А. Гуткин, А. Стано. *ФТП*, **5**, 96 (1971).
- [84] Г.Е. Пякус. *Основы теории полупроводниковых приборов* (М., Наука, 1965).
- [85] M. Gell-Mann, K.A. Brueckner. *Phys. Rev.*, **106**, 364 (1957).
- [86] Y. Ishitani, K. Xu, W. Terashima, N. Hashimoto, M. Yoshitani, T. Hata, A. Yoshikawa. *Phys. Stat. Sol. C*, **0**, 2838 (2003).

- [87] Б.П. Захарченя, Д.Н. Мирлин, В.И. Перель, И.И. Решина. УФН, **136**, 459 (1982).
- [88] F. Chen, A.N. Cartwright, H. Lu, W.J. Schaff. Appl. Phys. Lett., **83**, 4984 (2003).
- [89] A.A. Klochikhin, S.G. Ogloblin. Phys. Rev. B, **48**, 3100 (1993).
- [90] A.A. Klochikhin. Phys. Rev. B, **53**, 10979 (1995).
- [91] А.А. Ключихин, С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий. ФТТ, **39**, 1170 (1997).
- [92] A. Klochikhin, A. Reznitsky, S. Permogorov, T. Breitkopf, M. Grun, M. Hetterich, C. Klingshirn, V. Lyssenko, W. Langbein, J.M. Hvam. Phys. Rev. B, **59**, 12947 (1999).
- [93] M. Yoshimoto, H. Yamamoto, W. Huang, H. Harima, J. Sarric, A. Chayahara, Y. Horino. Appl. Phys. Lett., **83**, 3480 (2003).
- [94] A.G. Bhuiyan, K. Sugita, K. Kasashima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, V.Yu. Davydov. Appl. Phys. Lett., **83**, 4788 (2003).
- [95] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, A.N. Smirnov, I.N. Goncharuk, A.V. Sakharov, D.A. Kurdyukov, M.V. Baidakova, V.A. Vekshin, S.V. Ivanov, J. Aderhold, J. Graul, A. Hashimoto, A. Yamamoto. Phys. Stat. Sol. B, **240**, 425 (2003).
- [96] V.V. Emtsev, V.Yu. Davydov, E.E. Haller, A.A. Klochikhin, V.V. Kozlovskii, G.A. Oganessian, D.S. Poloskin, N.M. Schmidt, V.A. Vekshin, A.S. Usikov. Physica B, **308**, 58 (2001).
- [97] C. Stampfl, C.G. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann. Phys. Rev. B, **61**, R7846 (2000).
- [98] A. Reznitsky, A. Klochikhin, S. Permogorov, L. Tennishev, W. Lundin, A. Usikov, M. Schmidt, C. Klingshirn. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 280 (2002).
- [99] H. Grille, Ch. Schnittler, F. Bechstedt. Phys. Rev. B, **61**, 6091 (2000).
- [100] D. Behr, R. Niebuhr, H. Obloh, J. Wagner, K.H. Bachem, U. Kaufmann. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **468**, 213 (1997).
- [101] H. Harima, E. Kurimoto, Y. Sone, S. Nakashima, S. Chu, A. Ishida, H. Fujiyasu. Phys. Stat. Sol. A, **216**, 785 (1999).
- [102] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.N. Weiss, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation* (N.Y.–London, Academic Press, 1963).
- [103] A.A. Maradudin. Rep. Progr. Phys., **28**, 331 (1965).
- [104] A.A. Maradudin. Sol. St. Phys., **18**, 273 (1966); Sol. St. Phys., **19**, 1 (1966).
- [105] B. Velicky, S. Kirkpatrick, H. Ehrenreich. Phys. Rev., **175**, 745 (1968).
- [106] R.J. Elliott, J.A. Krumhansl, P.L. Leath. Rev. Mod. Phys., **46**, 465 (1974).
- [107] V.Yu. Davydov, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, A.E. Nikolaev, W.V. Lundin, A.S. Usikov, A.A. Klochikhin, J. Aderhold, J. Graul, O. Semchinova, H. Harima. Phys. Rev. B, **65**, 125203 (2002).
- [108] J.W. Essam. In: *Phase Transitions and Critical Phenomena* ed. by C. Domb and M.S. Green (London–N.Y., Academic Press, 1972) v. 2, p. 197.
- [109] J.W. Essam. Rep. Progr. Phys., **43**, 833 (1980).
- [110] A. Bunde, S. Havlin. In: *Fractals and Disordered Systems*, ed. by A. Bunde and S. Havlin (Springer-Verlag, Berlin, 1994) p. 51.
- [111] M.F. Sykes, D.S. Gaunt, M. Glen. J. Phys. A.: Math. Gen., **9**, 1705 (1976).
- [112] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff. Appl. Phys. Lett., **80**, 4741 (2002).
- [113] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff. Phys. Rev. B, **66**, 201403 (2002).
- [114] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, S.X. Li, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff. Sol. St. Commun. **127**, 411 (2003).
- [115] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager III, S.X. Li, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff. J. Appl. Phys., **94**, 4457 (2002).
- [116] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, W. Shan, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, W.K. Metzger, S. Kurtz. J. Appl. Phys., **94**, 6477 (2003).
- [117] S.X. Li, J. Wu, E.E. Haller, W. Walukiewicz, W. Shan, H. Lu, W.J. Schaff. Appl. Phys. Lett., **83**, 4963 (2003).
- [118] T. Inushima, M. Higashiwaki, T. Matsui. Phys. Rev. B, **68**, 235204 (2003).
- [119] D.B. Haddad, J.S. Thakur, V.M. Naik, G.W. Auner, R. Naik, L.E. Wenger. Mater. Res. Symp. Proc., **743**, L11.22.1 (2003).
- [120] K.S.A. Butcher, M. Wintrebert-Fouquet, Motlan, S.K. Shrestha, H. Timmers, K.E. Prince, T.L. Tansley. Mater. Res. Symp. Proc., **743**, L11.23.1 (2003).
- [121] K.S.A. Butcher, H. Dou, E.M. Goldis, T.L. Tansley, S. Srikeaw. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 373 (2002).
- [122] Z. Dridi, B. Bouhaf, P. Ruterana. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 315 (2002).
- [123] F. Demangeot, J. Frandon, C. Pinquier, M. Caumont, O. Briot, B. Maleyre, S. Clur-Refferach, B. Gil. Phys. Rev. B, **68**, 245308 (2003).
- [124] Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi, M. Hori, F. Matsuda, T. Araki, A. Suzuki, T. Miyajima. Phys. Stat. Sol. A, **200**, 202 (2003).
- [125] M. Higashiwaki, T. Inushima, T. Matsui. Phys. Stat. Sol. B, **240**, 417 (2003).
- [126] K. Sugita, T. Takatsuka, A. Hashimoto, A. Yamamoto. Phys. Stat. Sol. B, **240**, 421 (2003).
- [127] T. Yamaguchi, Y. Saito, C. Morioka, K. Yorozu, T. Araki, A. Suzuki, Y. Nanishi. Phys. Stat. Sol. B, **240**, 429 (2003).
- [128] M. Wintrebert-Fouquet, K.S.A. Butcher, Molten. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2785 (2003).
- [129] K. Xu, N. Hashimoto, B. Cao, T. Hata, W. Terahima, M. Yoshitani, Y. Ishitani, A. Yoshikawa. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2790 (2003).
- [130] T. Araki, S. Ueta, K. Mizuo, T. Yamaguchi, Y. Saito, Y. Nanishi. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2798 (2003).
- [131] T. Yodo, H. Yona, Y. Harada, A. Sasaki, M. Yoshimoto. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2802 (2003).
- [132] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2806 (2003).
- [133] F. Matsuda, Y. Saito, T. Muramatsu, T. Yamaguchi, Y. Matsuo, A. Koukitu, T. Araki, Y. Nanishi. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2810 (2003).
- [134] K. Xu, W. Terashima, T. Hata, N. Hashimoto, M. Yoshitani, B. Cao, Y. Ishitani, A. Yoshikawa. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2814 (2003).
- [135] V. Cimalla, Ch. Forster, G. Kittler, I. Cimalla, R. Koshiba, G. Ecke, O. Ambacher, R. Goldhahn, S. Shokhovets, A. Georgakilas, H. Lu, W. Schaff. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2818 (2003).
- [136] T. Inushima, M. Higashiwaki, T. Matsui, T. Takenobu, M. Motokawa. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2822 (2003).

- [137] M. Drago, T. Schmidling, U.W. Pohl, S. Peters, W. Richter. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2842 (2003).
- [138] V.N. Jmerik, V.A. Vekshin, T.V. Shubina, V.V. Ratnikov, S.V. Ivanov, B. Monemar. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2846 (2003).
- [139] O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach, C. Pinquier, F. Demangeot, J. Frandon. Phys. Stat. Sol. C, **0**, 2851 (2003).
- [140] E. Kurimoto, M. Hangyo, H. Harima, M. Yoshimoto, T. Yamaguchi, T. Araki, Y. Nanishi, K. Kisoda. Appl. Phys. Lett., **84**, 212 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

The electron and vibrational states of InN and In_xGa_{1-x}N solid solutions

*V.Yu. Davydov**, *A.A. Klochikhin*†*

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

† Institute for Nuclear Physics,
Russian Academy of Sciences,
188350 St. Petersburg, Russia