

На правах рукописи

Бушуйкин Павел Александрович

Оптические и фотоэлектрические свойства нитрида индия

Специальность 2.2.2 — Электронная компонентная база микро- и
наноэлектроники, квантовых устройств

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород

2022 г.

Работа выполнена в Институте физики микроструктур РАН – филиале
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
«Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики
Российской академии наук» (ИФМ РАН).

Научный руководитель **Андреев Борис Александрович**
доктор физико-математических наук, ведущий
научный сотрудник отдела физики
полупроводников (лаборатория спектроскопии
твёрдого тела) Института физики микроструктур
РАН - филиала ФГБНУ ФИЦ ИПФ РАН

Официальные оппоненты **Журавлёв Константин Сергеевич**
доктор физико-математических наук, и.о.
заведующего лабораторией молекулярно-
лучевой эпитаксии соединений A^3B^5 Института
физики полупроводников Сибирского отделения
Российской академии наук

Цырлин Георгий Эрнстович
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией эпитаксиальных
нанотехнологий Санкт-Петербургского
национального исследовательского
Академического университета

Ведущая организация Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра Великого»

Защита состоится 29 сентября 2022 г. в 14.00 часов на заседании
диссертационного совета 24.1.238.02 при ФИЦ ИПФ РАН по адресу: 603087,
Нижегородская область, Кстовский район, д. Афонино, ул. Академическая, д. 7,
ауд. 237.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ РАН и на сайте
http://ipmras.ru/UserFiles/Diss/2022_ByshyukinPA/Dissertation_ByshyukinPA.pdf
Автореферат разослан 24 августа 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.238.02

д. ф.-м.н., профессор РАН

_____ Д.Ю. Водолазов

Общая характеристика работы

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

Актуальность темы исследования

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

Степень разработанности темы исследования

Нитрид индия был синтезирован последним из нитридов, а технология его роста оказалась наиболее сложной. Оптические и фотоэлектрические свойства этого материала изучены недостаточно, как и возможности приборных применений. Основной трудностью при реализации ожидаемых

электрофизических, оптических характеристик и приборных применений гетероструктур на основе InN является высокая концентрация дефектов и электрически активных примесей, связанная с отсутствием согласованных подложек для эпитаксии [8]. Все выращенные на данный момент нелегированные эпитаксиальные слои InN на подложках Al_2O_3 и Si с буферными слоями AlN, GaN были вырожденными полупроводниками n-типа, что затрудняет получение материала с дырочным типом проводимости [9]. На момент начала данной работы были хорошо изучены зонная структура, спектры комбинационного рассеяния, отражения, поглощения и люминесценции InN (отмечалась высокая квантовая эффективность спонтанной межзонной эмиссии) [10]. Наиболее интересными применениями структур на основе InN являются фотоэлектрические и излучающие устройства: фотоприемники (потенциально высокая подвижность и быстродействие, соответственно; важный спектральный диапазон), светодиоды и лазеры (прямозонный полупроводник, высокая квантовая эффективность, работа в ближнем ИК-диапазоне). О наблюдении спектров фотопроводимости (ФП) InN сообщалось лишь в двух работах [11, 12] и их данные противоречивы. В литературе имеются результаты наблюдения «медленного» отрицательного и положительного фотоотклика с временами порядка нескольких секунд [13-16], нехарактерными для прямозонных материалов. Кинетика ФП с высоким временным разрешением в нитриде индия не исследовалась. Стимулированная эмиссия наблюдалась только в низкоразмерных структурах с InN-наноремнями (nanobelts) в диапазоне длин волн 1590-1680 нм при $T=20$ К с оптической накачкой [17]. Порог возникновения стимулированного излучения составлял 75 кВт/см^2 при накачке на длине волны 488 нм. Генерация в планарных структурах, интересных для приборных применений, не исследовалась.

Цель работы, объекты и методы исследования

Целью данной работы является исследование оптических и фотоэлектрических свойств эпитаксиальных слоев нитрида индия, прежде всего

спектров и кинетики фотопроводимости, а также спектров поглощения, отражения и эмиссии для диагностики образцов нитрида индия. Одной из главных задач является определение условий для достижения стимулированного излучения нитрида индия: концентрации свободных носителей, температуры и структурных особенностей.

Объектом исследования были эпитаксиальные слои InN, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Для слоёв InN в планарных гетероструктурах InN/GaN/AlN/Al₂O₃ измерялись спектры поглощения, отражения, стационарной фотолюминесценции и фотопроводимости, а также временные зависимости фотопроводимости в интервале температур от 4.2 до 300 К и фотолюминесценции при гелиевых температурах. Определялись такие параметры материала, как эффективное значение ширины запрещенной зоны, положение уровня Ферми в зоне проводимости, коэффициент поглощения для межзонных переходов, плазменная частота, времена релаксации фотопроводимости и фотолюминесценции. В экспериментах с интенсивным импульсным возбуждением регистрировались спектры эмиссии в зависимости от плотности мощности накачки и определялись пороги перехода к стимулированному излучению. Результаты фотоэлектрических, абсорбционных и люминесцентных спектроскопических экспериментов сопоставлялись с технологическими параметрами, данными сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Научная новизна и практическая значимость работы

Научная новизна данной работы заключается в следующем:

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

связанный с уменьшением подвижности электронов на дополнительных рассеивающих центрах, возникающих при фотовозбуждении.

2. В спектрах фотолюминесценции эпитаксиальных слоев n-InN с концентрацией равновесных электронов 10^{19} см^{-3} обнаружена новая полоса эмиссии с энергией ниже, чем у доминирующих переходов «зона-зона». Эта полоса была связана с излучательным переходом свободных электронов в локализованное акцепторное состояние с энергией связи $\sim 100 \text{ мэВ}$.

3. Впервые получено стимулированное излучение в диапазоне длин волн $\lambda=1.66-1.89 \text{ мкм}$ на межзонных переходах в планарных волноводных гетероструктурах InN/GaN/AlN/Al₂O₃ с активным слоем InN в интервале температур от 8 до 215 К.

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

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

2. Исследованные спектры фотопроводимости эпитаксиальных слоев нитрида индия, при комнатной температуре и температуре жидкого гелия, характеризуют InN как однородный вырожденный полупроводник с эффективной шириной запрещенной зоны $E_g(n)=0.6-0.65 \text{ эВ}$ при концентрации электронов от 3×10^{17} до 10^{19} см^{-3} . Нахождение красной границы фотопроводимости и поглощения позволяет определить концентрацию свободных носителей в InN, дополняя измерения методом Холла. Сравнение спектров поглощения и фотопроводимости со спектрами люминесценции дает возможность оценить однородность эпитаксиальных слоев.

3. Определены параметры гетероструктур InN/GaN/AlN/Al₂O₃, позволившие реализовать стимулированное излучение в диапазоне длин волн $\lambda=1.66-1.89 \text{ мкм}$ на межзонных переходах в монокристаллических эпитаксиальных слоях InN в интервале температур от 8 до 215 К. Основные

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

Основные положения, выносимые на защиту

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

2. Эпитаксиальные слои $n\text{-InN}$ в зависимости от концентрации равновесных электронов и температуры эксперимента демонстрируют положительный или отрицательный фотоотклик с несколькими характерными временами спада в интервале $\tau > 7$ нс. Отрицательная фотопроводимость эпитаксиальных слоев вырожденного $n\text{-InN}$ с временами релаксации $\sim 10^{-8}$ с связана с уменьшением подвижности электронов вследствие образования дополнительных рассеивающих центров при фотовозбуждении.

3. В планарных волноводных структурах $\text{InN}/\text{GaN}/\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с активным слоем $n\text{-InN}$ возможна реализация стимулированного излучения на межзонных переходах в диапазоне длин волн $\lambda = 1.9\text{-}1.65$ мкм (0.65-0.74 эВ).

Личный вклад автора

Постановка задач работы осуществлялась научным руководителем автора, Б.А. Андреевым. Рост гетероструктур с активным слоем InN проводился в Институте физики микроструктур (ИФМ РАН) Д.Н. Лобановым и А.В. Новиковым с использованием метода молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота и в Корнельском университете (США). Основные результаты диссертации были получены при определяющем участии автора. Экспериментальные исследования спектров поглощения, спектров и кинетики

фотопроводимости были проведены соискателем самостоятельно. Интерпретация полученных данных была выполнена автором либо самостоятельно, либо при непосредственном участии. Эксперименты по реализации стимулированного излучения были выполнены К.Е. Кудрявцевым и А.Н. Яблонским. В исследовании стимулированного излучения вклад автора состоял в характеристике структур, в определении совместно с Д.Н. Лобановым, А.В. Новиковым и К.Е. Кудрявцевым оптимальных ростовых условий и параметров образцов InN, в обсуждении результатов технологических и спектроскопических экспериментов. Коллектив, участвовавший в обсуждении результатов и подготовке публикаций, указан в качестве соавторов в работах [C1] – [C5].

Степень достоверности и апробации работы

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

Материалы данной работы докладывались на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII Международных симпозиумах «Нанозифика и нанозлектроника» (Нижний Новгород, 2013 – 2019 г.); XI, XII, XIII Российских конференциях по физике полупроводников (Санкт-Петербург 2013 г., Ершово 2015 г., Екатеринбург 2017 г.); 16, 17 Всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нанозлектронике (Санкт-Петербург 2014 – 2015 г.).

Публикации

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

Структура работы.

Данная диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, содержащего основные результаты, двух приложений, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и списка основных публикаций автора по теме работы. Объем диссертации составляет 98 страниц, включая 32 рисунок и 13 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 163 наименования.

Содержание работы.

Во **Введение** обоснована актуальность темы исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы цели работы, приведены положения, выносимые на защиту.

Основная часть работы разделена на четыре главы. **Глава 1** посвящена обзору литературы по теме работы. Параграф 1.1 содержит сведения о проблемах получения монокристаллического нитрида индия, методах и режимах роста эпитаксиальных слоев, выбора подложек и материалов буферных слоев. В параграфе 1.2 рассматриваются зонная структура, в частности наиболее удачные теоретические работы по ее расчету, их соответствие экспериментальным данным. Параграф 1.3 содержит обзор основных оптических методов исследования InN, используемых для диагностики эпитаксиальных слоев. В параграфе 1.4 речь идет о предшествующих результатах исследований фотоэлектрических свойств нитрида, а именно о немногочисленных работах по наблюдению фотопроводимости и медленного отрицательного фотоотклика с характерными временами спада порядка минуты. Параграф 1.5 посвящен предшествующим результатам получения стимулированного излучения в низкоразмерных структурах на основе нитрида индия и электролюминесценции на гетеропереходах. В параграфе 1.6 дана постановка задач диссертации.

Глава 2 содержит изложение результатов исследования оптических свойств, спектров люминесценции и фотопроводимости (ФП) эпитаксиальных

слоев вырожденного нитрида индия n-типа, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота.

В параграфе 2.1 приведены сведения об исследуемых образцах и их спектрах поглощения. Из спектра поглощения наиболее качественного образца InN с наименьшей концентрацией свободных носителей определена ширина запрещенной зоны невырожденного нитрида индия при комнатной температуре равная 0.61 эВ. Измерена зависимость положения красной границы поглощения в InN от холловской концентрации свободных носителей. Совместное описание результатов данной работы и литературных данных о зависимости положения края поглощения от холловской концентрации свободных носителей из работ Wu, W. Walukiewicz и др. [18,19] составило основу методики определения равновесной концентрации электронов проводимости в эпитаксиальных слоях InN.

Параграф 2.2 посвящен исследованию спектров ФЛ нитрида индия. Описание экспериментальных спектров фотолюминесценции с помощью модели из работы [20] позволяет определить эффективную ширину запрещенной зоны, энергию Ферми, положение красной границы поглощения для межзонных переходов и оценку концентрации свободных носителей. Полученные из спектров ФЛ результаты определения концентрации электронов достаточно близки к данным холловских измерений. Описание спектров ФЛ демонстрирует вклад непрямых переходов «свободное состояние - связанное состояние» в суммарную эмиссию. Роль связанных состояний играет хвост Урбаха и локализованные состояния акцепторов вблизи края каждой зоны [20]. Для ряда образцов, выращенных в металлобогатых условиях, в спектрах ФЛ наблюдалась дополнительная низкоэнергетическая полоса эмиссии, которая отстояла от переходов «зона-зона» на ~100 мэВ (см. рис. 1).

Ранее сообщалось о двух акцепторных состояниях с энергией связи 5 и 50 мэВ, участвующих в излучательной рекомбинации [20]. Связь относительной интенсивности низкоэнергетической полосы, наблюдаемой в данной работе, с соотношением потоков индия и азота, а также стабильность её положения при

изменении толщины слоя и области возбуждения (см. рис. 1) позволяет предположить, что данный пик связан с переходами в локализованные акцепторные состояния с энергией связи ~ 100 мэВ.

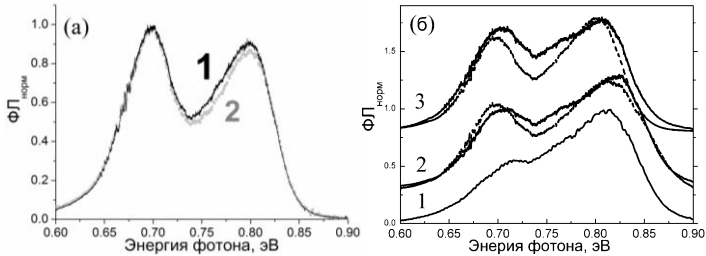


Рис. 1. Спектры спонтанной ФЛ при $T=78\text{K}$ структуры InN142 с концентрацией свободных носителей $n=10^{19}\text{ см}^{-3}$, нормированные на максимальные значения. (а) Спектры, измеренные при возбуждении на длинах волн 800 нм (спектр 1) и 440 нм (спектр 2). (б) Спектры, измеренные в различных участках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

В параграфе 2.3 изложены результаты исследования спектров фотопроводимости эпитаксиальных слоев n-InN, регистрация которых проводилась с помощью фурье-спектрометров BRUKER VERTEX 80V и IFS 125 HR и стандартной схемы измерения фотопроводимости. Для образцов с концентрацией свободных носителей меньше 10^{18} см^{-3} спектр фотопроводимости удалось зарегистрировать при возбуждении от стандартного широкополосного теплового источника фурье-спектрометра. Данный спектр представлен на рис. 2. Для получения спектров ФП образцов InN с концентрацией свободных носителей больше 10^{18} см^{-3} регистрировался фотоотклик с временным разрешением с использованием интенсивной импульсной накачки от оптического параметрического генератора, перестраиваемого в диапазоне длин волн $0.44 \div 18\text{ мкм}$, с длительностью импульсов $\sim 7\text{ нс}$. Из описания экспериментальных спектров ФП определены значения ширины запрещенной зоны для невырожденного InN при комнатной и гелиевой температурах, равные 0.62 и 0.67 эВ, соответственно. Спектры фотопроводимости всех исследованных образцов соответствуют прямым межзонным переходам в однородном материале и согласуются со спектрами поглощения и люминесценции, что

существенно отличается от результатов работ [21, 22], где наблюдается значительный синий сдвиг края фотопроводимости относительно спектра поглощения, связываемый с композитным характером материала.

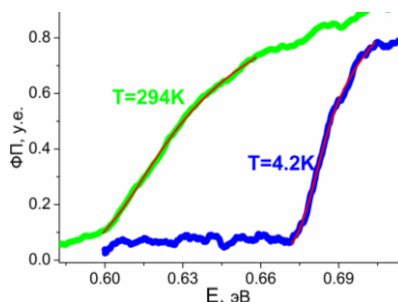


Рис. 2. Спектр фотопроводимости для образца GS1804-2 ($n=7.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при температурах 294К и 4.2К (красная линия аппроксимация экспериментальных данных).

В параграфе 2.4 обсуждается связь оптических и электрофизических характеристик с ростовыми условиями для эпитаксиальных слоев InN. Проведено сопоставление края межзонного поглощения, определяемого из спектров поглощения, фотопроводимости и фотолюминесценции, с ростовыми параметрами и возникающими особенностями структур. Для образца полученного методом двухстадийного роста (сначала осаждался тонкий слой InN при низкой температуре, а затем рост проводился при высокой температуре) наблюдался более сильный сдвиг Бурштейна-Мосса, отвечающий увеличенной концентрации свободных носителей по сравнению со слоями, выращенными одностадийным методом молекулярно пучковой эпитаксией с модуляцией потока металла. Вместе с тем результаты рентгенодифракционных измерений показывают, что плотность винтовых и краевых дислокаций в этих образцах близка. Это свидетельствует о том, что увеличение концентрации электронов может определяться особенностями образования электрически активных примесно-дефектных центров, не связанных с дислокациями.

Глава 3 содержит результаты изучения межзонной фотопроводимости InN с наносекундным временным разрешением в зависимости от концентрации равновесных носителей и температуры эксперимента, включая наблюдение

абсолютной отрицательной фотопроводимости. Экспериментальные данные об абсолютной отрицательной фотопроводимости с нано- и микросекундными временами в литературе отсутствовали.

В параграфе 3.1 изложены результаты измерений ФП с временным разрешением для образцов *n*-InN с различной концентрацией при разных температурах с использованием перестраиваемого лазерного источника с длительностью импульса ~ 7 нс. Для всех исследованных образцов *n*-InN в кривых спада ФП доминировала быстрая наносекундная составляющая с временем затухания (см. рис. 3), близким к временному разрешению системы регистрации (~ 7 нс). Для образцов с наименьшей концентрацией свободных носителей заряда ($<10^{18}$ см^{-3}), эта быстрая компонента была положительной как при комнатной температуре, так и при $T=78$ К.

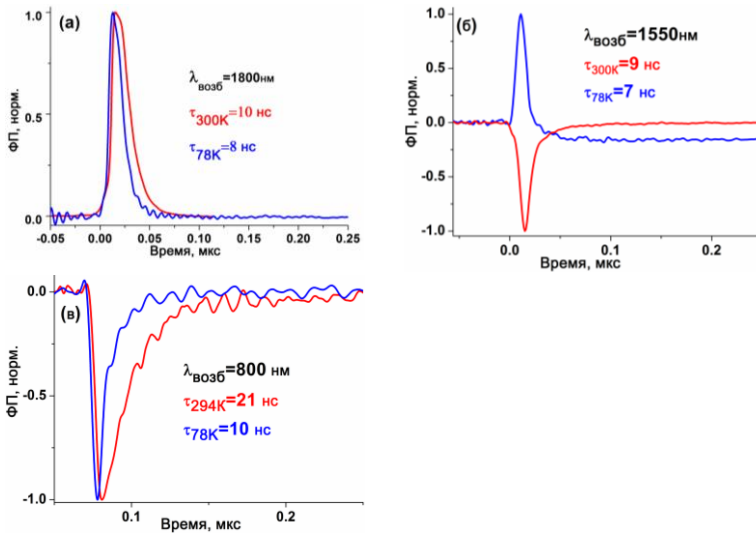


Рис. 3. Временные зависимости фотопроводимости образцов Gs2054-3 с $n=3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (а), InN35 с $n=4.9 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (б) и PO15 с $n=4.7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (в) в наносекундном диапазоне при $T=294 \text{ K}$ (красные кривые) и при $T=78 \text{ K}$ (синие кривые), полученные при импульсном возбуждении. Энергия возбуждающих фотонов была выбрана в зависимости от концентрации свободных носителей в исследуемых образцах, чтобы возбуждать электроны над уровнем Ферми. Для образцов PO15 и InN35 наблюдается отрицательная наносекундная ФП.

Для образца с промежуточной величиной концентрации электронов ($>10^{18} \text{ см}^{-3}$, но $<10^{19} \text{ см}^{-3}$) знак быстрой компоненты спада ФП менялся с положительного значения при 78К на отрицательный при 300К. В нитриде индия с высокой концентрации носителей ($>10^{19} \text{ см}^{-3}$), быстрая компонента ФП была отрицательной как при комнатной, так и при низкой (78К) температурах. Наряду с наносекундной компонентой ФП для некоторых из исследуемых образцов в кривых спада ФП наблюдалась вторая, относительно медленная составляющая с характерным временем около 1 мкс.

Проведено сопоставление с работами [13-15] результатов измерений медленных изменений фотопроводимости при возбуждении непрерывным лазером на длине волны 650 нм при комнатной температуре и в жидком азоте. Как и в предшествующих работах были получены положительные и отрицательные фотоотклики с временами порядка нескольких секунд. Смена знака фотоотклика в зависимости от концентрации равновесных носителей и температуры и результаты холловских измерений позволяют связать наблюдаемые медленные изменения подвижности с нагревом образцов. Такая интерпретация согласуется с моделью отрицательной медленной фотопроводимости, изложенной в работе [16].

В параграфе 3.2 рассмотрены механизмы, позволяющие объяснить абсолютную отрицательную межзонную фотопроводимости с наносекундными временами релаксации. Температурные и концентрационные изменения знака фотоотклика вместе с его кинетикой указывают на уменьшение подвижности при межзонном фотовозбуждении в качестве основной причины отрицательной фотопроводимости. Такая модель была предложена для объяснения медленной отрицательной фотопроводимости в [15]. Изменение проводимости $\Delta\sigma$ в первом приближении равно: $\Delta\sigma \approx e\mu\Delta n + en\Delta\mu$, где μ и n - темновые значения подвижности и концентрации свободных электронов, соответственно, Δn - концентрация возбужденных электронов и $\Delta\mu \leq 0$ - уменьшение подвижности, возникающие из-за включения дополнительных механизмов рассеяния. При

росте температуры образца увеличивается концентрация свободных электронов, а темновая подвижность падает, что ведет к росту абсолютной величины слагаемого $e n \Delta \mu$ и уменьшению слагаемого $e \mu \Delta n$, вызывая изменения знака $\Delta \sigma$ с положительного на отрицательный. То же происходит с ростом темновой концентрации n , т.к. μ уменьшается из-за появления большего числа рассеивающих центров [7].

Показано, что наблюдаемые в эксперименте особенности отрицательной ФП не могут быть описаны в модели электрон-фононного взаимодействия носителей с энергией вблизи границы активной области, которая наиболее детально рассмотрена в литературе [23,24].

Механизм медленной отрицательной фотопроводимости, предложенный в [13-15], можно использовать и для объяснения наносекундной отрицательной фотопроводимости в InN, связанной с уменьшением подвижности электронов при захвате дырок центрами рекомбинации. При межзонной оптической накачке в валентной зоне возникают неравновесные дырки, часть которых может быть захвачена нейтральными центрами рекомбинации, которые становятся положительно заряженными и действуют как дополнительные центры рассеяния электронов, уменьшая подвижность свободных носителей. Данный механизм позволяет объяснить наличие быстрой отрицательной ФП при существовании центров рекомбинации с большим сечением захвата. Наличие нескольких типов центров рекомбинации объясняет появление нескольких компонент в кинетике фотопроводимости с различными временами спада.

Глава 4 содержит результаты наблюдения стимулированного излучения в гетероструктурах InN/GaN/AlN/Al₂O₃ с активным слоем InN, а также условия его реализации в зависимости от концентрации равновесных носителей, температуры и структурного качества полупроводника.

В параграфе 4.1 изложены данные об исследованных структурах и экспериментальных условиях наблюдения эмиссии при оптической накачке. Все структуры, представляющие собой асимметричные планарные волноводы с

активным слоем InN, демонстрировали интенсивную спонтанную люминесценцию при непрерывном возбуждении с сублинейной зависимостью интенсивности от плотности мощности накачки. Пример спектра спонтанной эмиссии образца InN80 при $T=78$ К показан на рисунке 4 (кривая 1). Качественные изменения спектров эмиссии наблюдались при существенном увеличении плотности мощности накачки, реализуемом в стандартной схеме импульсного возбуждения полоски шириной ~ 200 мкм, длиной до 10 мм на поверхности и регистрации излучения с торца образца. В этом режиме вблизи максимума полосы спонтанной люминесценции возникает узкая линия эмиссии (шириной 16 мэВ для образца с концентрацией свободных носителей $n=1.1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) при превышении порогового значения плотности мощности накачки ($\sim 60 \text{ кВт/см}^2$ при $T=78\text{К}$ для образца с $n=1.1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Интенсивность этой линии растет суперлинейно с увеличением мощности накачки (см. рис. 4б), что вместе с пороговым изменением вида спектра свидетельствует о возникновении стимулированной эмиссии на межзонных переходах в сильно вырожденном полупроводнике.

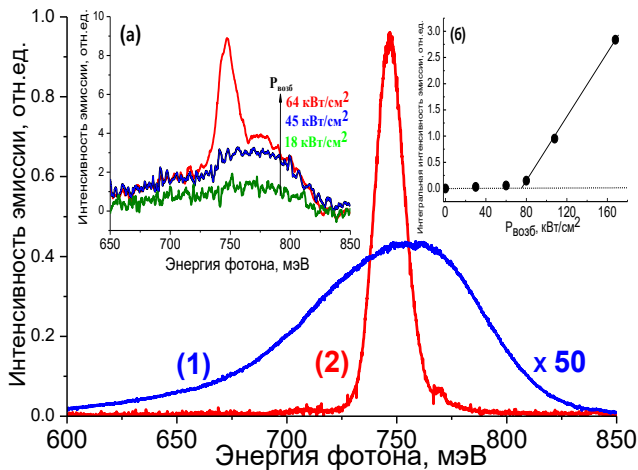


Рис. 4. Спектры излучения образца InN80 ($n=1.1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) при $T=78\text{К}$. 1 - возбуждение CW ($\lambda_{\text{возб}}=800 \text{ нм}$, 1 Вт/см^2); 2 - импульсное возбуждение ($\lambda_{\text{возб}}=1300 \text{ нм}$, 80 кВт/см^2). Вставки: (а) переход от спонтанного к вынужденному излучению вблизи пороговой плотности мощности; (б) зависимость интегральной интенсивности излучения от плотности мощности накачки.

В параграфе 4.2 приведены результаты исследования зависимости условий, необходимых для получения стимулированного излучения в InN, от концентрации свободных носителей, температуры, структуры эпитаксиального слоя и содержания оптически активных примесей. В образцах с n существенно ниже, чем 10^{19} см^{-3} линия стимулированной эмиссии смещается в область больших длин волн и возникает при более низком пороге генерации. Изменению концентрации свободных электронов 2×10^{19} до $3.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответствует сдвиг линии стимулированного излучения от 1.64 мкм (755 мэВ) до 1.89 мкм (655 мэВ) и уменьшение её ширины от 23 мэВ до ~ 2 мэВ. Наиболее важным является снижение порога появления стимулированной эмиссии в слоях InN при уменьшении концентрации равновесных электронов. Для образца с $n = 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ порог возникновения стимулированной эмиссии составил $P_{\text{th}} \sim 6 \text{ кВт/см}^2$ при $T = 78 \text{ К}$, что на порядок ниже чем в образце с $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для всех образцов с низкой концентрацией носителей P_{th} при гелиевых температурах меньше, порог генерации меньше, чем 1 кВт/см^2 , что соответствует пороговой плотности тока $< 1 \text{ кА/см}^2$ при токовой накачке. Полученная величина пороговой мощности более чем на порядок ниже, чем в случае нанопроволок InN $P_{\text{th}} = 75 \text{ кВт/см}^2$ при $T = 20 \text{ К}$ [17]. При увеличении температуры наблюдается экспоненциальный рост пороговой плотности мощности с характеристической температурой 30К, что определяет температурную границу лазерной генерации. Максимальная температура наблюдения стимулированной эмиссии составляла 215К для образца с $n = 3.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Показано влияние структуры эпитаксиального слоя на возникновение стимулированного излучения. Отсутствие стимулированного излучения отмечено в неоднородных слоях InN, содержащих включения металлического индия и области наноклончатого роста. В обоих случаях сильное рассеяние излучения и увеличение канала безызлучательной рекомбинации в активном слое InN приводит к увеличению оптических потерь и препятствует получению стимулированной эмиссии. В структурах с доминирующей низкочастотной полосой ФЛ, описанной в разделе 2.2, также наблюдается увеличение порога и отсутствие стимулированной

эмиссии в доступном диапазоне плотностей мощности накачки, что можно связать с конкуренцией между прямыми переходами «зона-зона» и переходами «зона - локализованное состояние акцептора».

В параграфе 4.2 также приведены экспериментальные оценки коэффициента оптического усиления на межзонных переходах в слоях InN, полученные на структурах с полосковыми волноводами шириной 10 мкм и длиной 2-10 мм. Измерение проводилось по стандартной методике с переменной длиной полосы возбуждения [25]. Коэффициент усиления в слоях с концентрацией носителей заряда $n=3\cdot 8\times 10^{18}$ см⁻³ в максимуме линии стимулированной эмиссии (~1.65 мкм) превышает ~100 см⁻¹ при температуре T=78 К, а в наиболее чистых образцах с $n<10^{18}$ см⁻³ при той же температуре превышает 200 см⁻¹.

В Заключение сформулированы основные результаты работы.

В Приложении А приведен результат исследования кинетики ФЛ с пикосекундным временным разрешением для слоя InN с концентрацией свободных носителей $n=7.3\times 10^{17}$ см⁻³ и построена зависимость времени спада ФЛ от энергии кванта излучения. Описание полученной зависимости в рамках модели локализации возбужденных носителей [26] определило характерную энергию локализации в InN при температуре 10К равную $E_0=18$ мэВ и энергию края подвижности $E_{ms}=699$ мэВ, которая близка к положению края фотопроводимости.

В Приложении Б приведены данные по температурным зависимостям положения и ширины пиков ФЛ в InN, на основании которых делаются предположения о причинах локализации носителей заряда. Показывается, что в нитриде индия существуют два масштаба флуктуаций зонного потенциала. Мелкие флуктуации имеют дисперсию равную $7.7\div 10.7$ эВ, а второй с дисперсией $32.5\div 36.7$ эВ.

Основные результаты работы.

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

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

3. При исследовании спектров и кинетики межзонной фотопроводимости с временным разрешением до 7 нс наблюдалась положительная и отрицательная фотопроводимость. Знак сигнала фотопроводимости зависит от температуры и равновесной концентрации электронов в n-InN. В отличие от предыдущих исследований положительная и отрицательная фотопроводимость характеризовались временами спада в нано- и микросекундном диапазоне. Отрицательная наносекундная фотопроводимость InN, наблюдаемая впервые, связывается с уменьшением подвижности электронов вследствие образования при фотовозбуждении дополнительных рассеивающих центров.

4. Получено стимулированное излучение с длиной волны от 1.662 до 1.896 мкм в монокристаллических эпитаксиальных слоях нитрида индия с концентрацией равновесных электронов $n=0.3 \div 10 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в интервале температур от 6 до 215К при импульсном оптическом возбуждении. Порог

возникновения стимулированного излучения оказался весьма низким (до 0.4 кВт/см^2 при $T=8\text{К}$ и до 6 кВт/см^2 при $T=78\text{К}$). Определены факторы, препятствующие возникновению стимулированного излучения: неоднородность эпитаксиальных слоев, наличие включений металлической фазы индия, высокая концентрация примесно-дефектных центров и заметное содержание оптически активных примесей. Коэффициент усиления по экспериментальным оценкам в наиболее чистых образцах с $n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при температуре $T=78\text{К}$ превышает 200 см^{-1} .

Список цитируемой литературы.

- [1] Wu, J. When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives / Wu J. //Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 106. – №. 1. – P. 5.
- [2] Nakamura, S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes / Nakamura S. //Science. – 1998. – Vol T. 281. – №. 5379. – P. 956-961; Mukai T. Recent progress in group-III nitride light-emitting diodes //IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. – 2002. – Vol. 8. – №. 2. – P. 264-270.
- [3] Feng, M. III-nitride semiconductor lasers grown on Si/ Feng M., Liu J., Sun Q., Yang H. //Progress in Quantum Electronics. – 2021. – Vol. 77. – P. 100323.
- [4] Rivera, C. Advances in Group-III-Nitride Photodetectors / Rivera C., Pereiro J., Navarro Á., Muñoz E., Brandt O., Grahn H. T. //Open Electrical & Electronic Engineering Journal. – 2010. – Vol. 4. – P. 1-9.
- [5] Reichertz, L.A. Demonstration of a III–nitride/silicon tandem solar cell / Reichertz L.A., Gherasoiu I., Yu K.M., Kao V.M., Walukiewicz W., Ager III J.W. //Applied physics express. – 2009. – Vol. 2. – №. 12. – P. 122202.
- [6] Holmes, M.J. Room-temperature triggered single photon emission from a III-nitride site-controlled nanowire quantum dot / Holmes M.J., Choi K., Kako S., Arita M., Arakawa Y. //Nano letters. – 2014. – Vol. 14. – №. 2. – P. 982-986.
- [7] Polyakov, V. M. Low-field electron mobility in wurtzite InN / Polyakov V. M., Schwierz F. //Applied physics letters. – 2006. – Vol. 88. – №. 3. – P. 032101.
- [8] Bhuiyan, A. G. Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties / Bhuiyan A. G., Hashimoto A., Yamamoto A. //Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94. – №. 5. – P. 2779-2808.
- [9] Хлудков, С.С. Физические свойства нитрида индия, примеси и дефекты / Хлудков С.С., Прудаев И.А., Толбанов О.П. //Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – №. 9. – С. 23-31.
- [10] Давыдов, В. Ю. Оптические исследования полупроводниковых структур на основе нитридов металлов III группы и разработка количественных методик их диагностики: дис. ... д. физ.-мат. наук: 01.04.07/ Давыдов, Валерий Юрьевич. – Физико-технический институт им. АФ Иоффе Российской академии наук, 2009. – 352 с.

- [11] Anderson, P. A. Towards quantifying the bandgap energy of indium nitride / Anderson P. A., Kendrick C. E., Kinsey R. J., Williams L., Reeves R. J., Durbin S. M. //Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, 2004 Conference on. – IEEE, 2004. – P. 373-376.
- [12] Shubina, T. V. Inconsistency of basic optical processes in plasmonic nanocomposites / Shubina T. V., Kosobukin V. A., Komissarova T. A., Jmerik V. N., Semenov A. N., Meltser B. Y., Kop'ev P.S., Ivanov S.V., Vasson A., Leymarie J., Araki T., Akagi T., Nanishi Y., Gippius N. A. //Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. – №. 15. – P. 153105.
- [13] Wei, P. C. Room-temperature negative photoconductivity in degenerate InN thin films with a supergap excitation / Wei P. C., Chattopadhyay S., Yang M. D., Tong S. C., Shen J. L., Lu C. Y., Shih H.-C., Chen L.-C., Chen K. H. //Physical Review B. – 2010. – Vol. 81. – №. 4. – P. 045306.
- [14] Guo, L. Temperature sensitive photoconductivity observed in InN layers / Guo L., Wang X., Feng L., Zheng X., Chen G., Yang X., Xu F., Tang N., Lu L., Ge W., Shen B. //Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102. – №. 7. – P. 072103.
- [15] Guo, L. Revealing of the transition from n-to p-type conduction of InN: Mg by photoconductivity effect measurement / Guo L., Wang X. Q., Zheng X. T., Yang X. L., Xu F. J., Tang N., Lu L. W., Ge W. K., Shen B., Dmowski L. H., Suski T. //Scientific reports. – 2014. – Vol. 4. – P. 4371.
- [16] Kang, T. T. Photoconductivity of InN grown by MOVPE: Low temperature and weak light illumination / Kang T. T., Zhang Y., Chen P. P., Wang Z., Yamamoto A. //Applied Physics Letters. – 2017. – Vol. 110. – №. 4. – P. 042104.
- [17] Hu, M. S. Infrared lasing in InN nanobelts / Hu M.-S., Hsu G.-M., Chen K.-H., Yu C.-J., Hsu H.-C., Chen L.-C., Hwang J.-S., Hong L.-S., Chen Y.-F. //Applied physics letters. – 2007. – Vol. 90. – №. 12. – P. 123109.
- [18] Wu, J. Effects of the narrow band gap on the properties of InN / Wu J., Walukiewicz W., Shan W., Yu K. M., Ager III J. W., Haller E. E., Lu H., Schaff W. J. //Physical Review B. – 2002. – Vol. 66. – №. 20. – P. 201403.
- [19] Wu, J. Effects of electron concentration on the optical absorption edge of InN / Wu J., Walukiewicz W., Li S. X., Armitage R., Ho J. C., Weber E. R., Haller E. E., Lu H., Schaff W. J., Barcz A., Jakiela R. //Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 84. – №. 15. – P. 2805-2807.
- [20] Klochikhin, A. A. Acceptor states in the photoluminescence spectra of n- In N / Klochikhin A. A., Davydov V. Yu., Emtsev V. V., Sakharov A. V., Kapitonov V. A., Andreev B. A., Lu H., Schaff W. J. //Physical Review B. – 2005. – Vol. 71. – №. 19. – P. 195207.
- [21] Ivanov, S. V. Plasma-assisted MBE growth and characterization of InN on sapphire / Ivanov S. V., Shubina T. V., Jmerik V. N., Vekshin V. A., Kop'ev P. S., Monemar B. //Journal of crystal growth. – 2004. – Vol. 269. – №. 1. – P. 1-9.
- [22] Ivanov, S. V. Metastable nature of InN and In-rich InGaN alloys / Ivanov S. V., Shubina T. V., Komissarova T. A., Jmerik V. N. //Journal of Crystal Growth. – 2014. – Vol. 403. – P. 83-89.
- [23] Raichev, O. E. Absolute negative conductivity of electrons after ultrafast photoexcitation / Raichev O. E., Vasko F. T. //Physical Review B. – 2006. – Vol. 73. – №. 7. – P. 075204.
- [24] Елесин, В.Ф. Явления абсолютной отрицательной проводимости в неравновесных трехмерных полупроводниках / Елесин В.Ф. //Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – №. 2. – С. 197-200.
- [25] Mickevičius, J. Saturated gain in GaN epilayers studied by variable stripe length technique / Mickevičius J., Tamulaitis G., Shur M.S., Fareed Q., Zhang J.P., Gaska R. //Journal of applied physics. – 2006. – Vol. 99. – №. 10. – P. 103513.

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

Список основных публикаций автора по теме диссертации:

C1. Lobanov, D.N. Features of InN growth by nitrogen-plasma-assisted MBE at different ratios of fluxes of group-III and-V elements / Lobanov D.N., Novikov A.V., Andreev B.A., Bushuykin P.A., Yunin P.A., Skorohodov E.V., Krasilnikova L.V. //Semiconductors. – 2016. – Vol. 50. – №. 2. – P. 261-265.

C2. Бушуйкин, П.А. Особенности спектров фотовозбуждения эпитаксиальных слоев InN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота / Бушуйкин П.А., Новиков А.В., Андреев Б.А., Лобанов Д.Н., Юнин П.А., Скороходов Е.В., Красильникова Л.В., Демидов Е.В., Савченко Г.М., Давыдов В.Ю. //Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – №. 12. – С. 1594-1598.

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

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

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

Бушуйкин Павел Александрович

Оптические и фотоэлектрические свойства нитрида индия

Автореферат

Подписано к печати 01.07.2022 г. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе в Институте физики микроструктур РАН – филиале

Федерального государственного бюджетного научного учреждения

«Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики

Российской академии наук»

603950, Нижний Новгород, ГСП-105