

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА И ПЛЕНОК НИТРИДА ИНДИЯ

А.В.Мудрый¹⁾, А.В.Иванюкович¹⁾, А.В. Короткий¹⁾, В.В.Емцев²⁾, М.В.Якушев³⁾

¹⁾ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,
ул. П.Бровки 17, 220072 Минск, Беларусь, mudryi@ifftp.bas-net.by

²⁾ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия,
emtsev@pop.ioffe.rssi.ru

³⁾ Стратклайдский университет, ул. Роттенроу 107, G40NG Глазго, Великобритания,
michael.yakushev@strath.ac.uk

Введение. Полупроводниковые прямозонные соединения нитридов InN, InGaN, GaN являются одними из перспективных материалов для светодиодов и лазеров ультрафиолетового и видимого диапазонов спектра [1]. В течение 30 лет с момента выращивания эпитаксиальных пленок InN считалось, что ширина запрещенной зоны E_g этого полупроводника составляет $\sim 1.9 - 2.2$ эВ в зависимости от уровня легирования [1,2]. В связи с этим возможный спектральный диапазон создания светоизлучающих структур на основе тройных соединений InGaN ограничивался значением $E_g \sim 1.9$ эВ. Полученные недавно нами данные по оптической спектроскопии пленок выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии показали, что InN имеет $E_g \sim 0.7 - 0.9$ эВ в зависимости от концентрации носителей заряда, т.е. значение E_g соответствует инфракрасному диапазону [3,4]. Это значительно расширяет потенциальные возможности использования InN и твердых растворов InGaN вплоть до инфракрасной области спектра ~ 0.7 эВ (1.8 мкм). Значение $E_g \sim 0.7$ эВ подтверждено многочисленными исследованиями в разных научных центрах [5-7]. Однако, имеется ограниченная группа экспериментаторов, которые определили более высокое значение $E_g \sim 1.4$ эВ [8] или ~ 1.25 эВ [9]. При этом авторами работ [8,9] не удалось обнаружить люминесценции в области 1.4 эВ и 1.25 эВ для эпитаксиальных пленок InN, соответственно, хотя по общепринятым представлениям этот полупроводник является прямозонным и должен обладать эффективной люминесценцией в области края фундаментального поглощения. Это ставит под сомнение достоверность интерпретации экспериментальных результатов по поглощению сделанную авторами [8,9]. В связи с этим в настоящей работе приведены новые данные по инфракрасной люминесценции и поглощению, подтверждающие значение $E_g \sim 0.7 - 1.0$ эВ как для гетероэпитаксиальных пленок, так и, впервые, для объемного материала - порошка InN.

Методика эксперимента. Соединение InN было получено при взаимодействии аммиака NH_3 с различными индий содержащими соединениями (оксидом индия In_2O_3 , сульфидом индия In_2S_3 , гексафторидом аммония $(NH_4)_3 InF_6$ или полиамиакатом хлористого индия $InCl_3$) [10]. Азотирование проводилось с помощью аммиака в кварцевом реакторе при температурах 580 – 630 °С. Синтезированное соединение InN представляло собой мягкий сыпучий порошок черного цвета и по химическому составу состояло из 89.1 масс % In и 10.9 масс % N, т.е. было строго стехиометрического состава. Дисперсность порошка определялась микроскопически, и размеры частиц составляли $\sim 0.1 - 50$ мкм в зависимости от типа исходного индий содержащего соединения, скорости потока аммиака и температуры синтеза. По данным измерения электропроводности и эффекта Холла порошок InN обладал n-типом проводимости и удельным сопротивлением $\rho \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ Ом·см, имел концентрацию носителей заряда на уровне $10^{19} - 10^{20}$ см⁻³ и подвижность электронов $\sim 10 - 100$ см²·В⁻¹·с⁻¹. Рентгеноструктурный анализ InN проводился на рентгеновском

дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ монохроматическом излучении. Пленки InN были выращены с использованием метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на сапфировых подложках при температурах $\sim 530 - 580$ °С. Регистрация спектров пропускания проводилась на двухлучевом спектрофотометре Carry 500 UV-VIS-NIR и фотолюминесценции (ФЛ) на монохроматоре МДР-23У. В качестве детекторов оптических сигналов, использовались охлаждаемые до температуры жидкого азота фотоэлектронные умножители ФЭУ-83 (или ФЭУ-100) германиевый p-i-n диод, фотосопротивление PbS или InGaAs диоды (фирма Hamamatsu, Япония).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В качестве примера на рис. 1 представлена типичная дифрактограмма порошка InN . Рентгенографический анализ показал отсутствие каких-нибудь примесей в порошках InN , в том числе и металлического индия. Синтезированный материал имел гексагональную симметрию кристаллической решетки типа вюрцита. Для порошка InN характерно наличие текстуры по (101). По измеренным углам дифракционных линий (210) и (105) рассчитаны постоянные решетки InN : $a = 3.5378$ Å и $c = 5.7038$ Å с соотношением $c/a \sim 1.6122$, что близко к значениям определенным в работе [10]. На рис. 2 приведена спектральная зависимость коэффициента поглощения при 300 К для порошков InN с концентрацией электронов $\sim 4 \cdot 10^{19}$ и $\sim 8 \cdot 10^{19}$ см^{-3} . Спектры

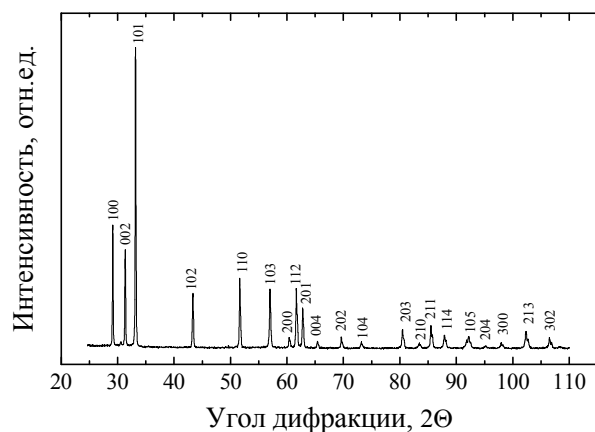


Рис.1. Дифрактограмма порошка InN .

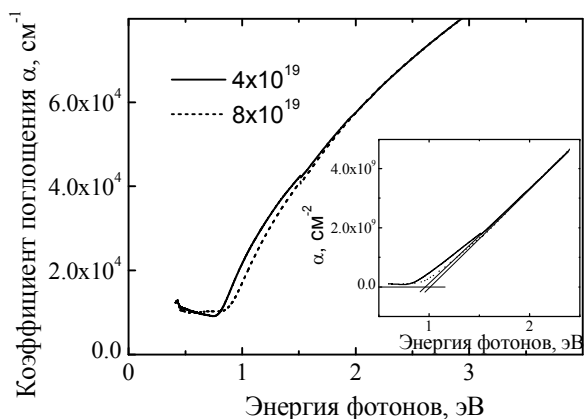


Рис.2. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов для порошка InN .

зарегистрированы с образцов приготовленных путем тщательного перемешивания порошков InN и KBr с последующим прессованием смеси в таблетки по стандартной технологии. Как видно, спектры характеризуются значительным поглощением в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Для длин волн > 1.5 мкм пропускание образцов составляло $\sim 30 - 35$ %. В экспериментах не было выявлено никаких спектральных особенностей в поглощении образцов в видимой области вблизи 2 эВ. Это позволяет считать, что край поглощения InN находится не в видимой, а в ИК области спектра, рис. 2. Используя известную для прямозонных полупроводников зависимость коэффициента поглощения α в области края фундаментального поглощения от энергии фотонов $\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ нами определена E_g для порошка InN . На вставке рис. 2 представлена зависимость α^2 от энергии фотонов для порошков InN с двумя различными концентрациями электронов. Экстраполяция

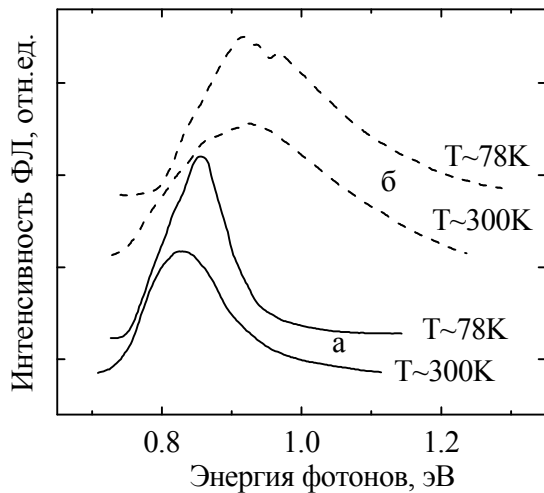


Рис.3. Спектры ФЛ порошка InN с разной концентрацией электронов: а - $n \sim 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, б - $n \sim 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

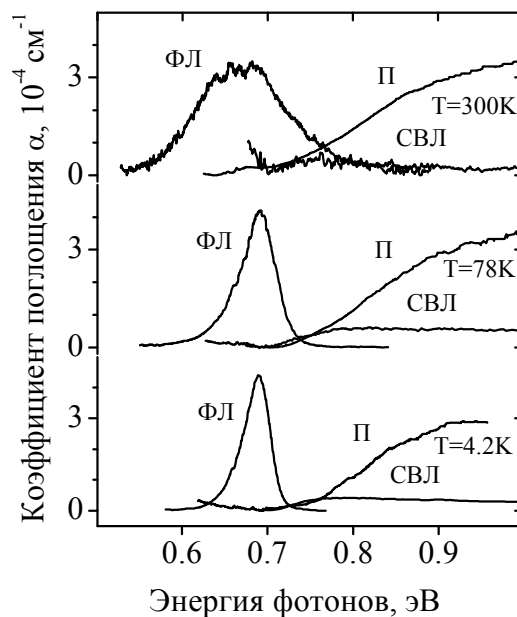


Рис.4. Спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции плёнок InN.

зависимости прямой линией в точке пересечения с осью энергии фотонов дает $E_g \sim 0.94 \text{ эВ}$. Эксперименты показали, что при увеличении концентрации электронов происходит высокоэнергетическое смещение края поглощения, что связано с проявлением эффекта Бурштейна-Мосса. В частности, для InN с $n \sim 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ оцененное значение E_g составляло $\sim 1 \text{ эВ}$. На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции порошка InN с различной концентрацией носителей заряда для температур измерения 78 и 300 К. Следует отметить, что спектральная форма полос и положение их максимумов оставалось неизменным при регистрации спектров ФЛ в интервале температур 4.2 - 78 К. Как видно из рис. 3а в спектрах при 300 К присутствует широкая полоса 0.826 эВ с полушириной $\sim 125 \text{ мэВ}$. При понижении температуры до 78 К происходит уменьшение ее полуширины до $\sim 100 \text{ мэВ}$ и высокоэнергетическое смещение до 0.854 эВ, связанное с температурной зависимостью E_g , т.е. известным для полупроводников эффектом – увеличением E_g при охлаждении образцов. Для порошка InN с $n \sim 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наблюдались аналогичные температурные эффекты. При этом полуширина полосы 0.93 эВ при 300 К составляет 260 мэВ и при 78 К $\sim 220 \text{ мэВ}$, а высокоэнергетический температурный сдвиг $\sim 20 \text{ мэВ}$, рис. 3 б. Относительный сдвиг максимума краевой полосы люминесценции для этих образцов может быть объяснен проявлением эффекта Бурштейна-Мосса характерного для сильнолегированных полупроводников. При этом происходило уменьшение интенсивности краевой люминесценции в 5 – 10 раз при увеличении температуры от 4.2 до 300 К, что также характерно для прямозонных полупроводников и связано с понижением вероятности излучательной рекомбинации при увеличении температуры эксперимента. При низких температурах 4.2 – 78 К и увеличении мощности возбуждения на два порядка нами зарегистрировано коротковолновое смещение полос ФЛ $\sim 30 \text{ мэВ}$, что связано с заселением более высокоэнергетических состояний вблизи уровня Ферми, с которых реализуются межзонные оптические переходы.

На рис. 4 приведены спектры поглощения (П), фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения люминесценции (СВЛ), характерные для качественных монокристаллических пленок InN с концентрацией электронов $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, выращенных методом МЛЭ. Как видно, снижение концентрации носителей заряда приводит, во-первых, к уменьшению ширины запрещенной зоны до значения $\sim 0.7 \text{ эВ}$, во-вторых, к регистрации более резкого края оптического поглощения (см. спектры возбуждения люминесценции и поглощения), в-третьих, к значительному уменьшению полуширины полосы ФЛ и изменению ее спектральной формы. Все эти эффекты характерны для краевой люминесценции в сильнолегированных прямозонных полупроводниках. Интегральная интенсивность люминесценции эпитаксиальных пленок InN при криогенных температурах (4.2 – 78 К) была чрезвычайно высокой и спектры ФЛ четко регистрировались при комнатной температуре. Важно отметить, что интенсивность люминесценции в инфракрасной области спектра была сопоставима по величине с интенсивностью излучения исследовавшихся нами других известных прямозонных полупроводников – GaAs, InAs, InSb, CuInSe₂ и др. с шириной запрещенной зоны соответствующей инфракрасному диапазону спектра.

Заключение. Впервые для порошка InN обнаружена относительно интенсивная люминесценция и зарегистрирован край фундаментального поглощения в инфракрасной области спектра $\sim 0.8 - 1.0 \text{ эВ}$. По совокупности эффектов, обнаруженных для порошка и эпитаксиальных пленок InN, можно утверждать о существовании запрещенной зоны не в видимой области спектра $\sim 2 \text{ эВ}$, а в инфракрасной $\sim 0.7 - 1.0 \text{ эВ}$ в зависимости от уровня легирования материала.

Выражаем благодарность сотруднику Физико-технического института им А.Ф. Иоффе РАН В. Ю. Давыдову за предоставление пленок InN. Работа выполнена в рамках ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии» (Задание 4.1).

Список литературы

- [1] S. Strite, H. Morkoc. *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992).
- [2] K. Osamura, K. Nakajima, Y. Murakami, P.H. Shingu, A. Ohtsuki. *Solid State Communications* **11**, 617 (1972).
- [3] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul. *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, R1 (2002).
- [4] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, T. Aderhold, J. Graul, E.E. Haller. *Phys. Stat. Sol. (b)* **230**, R4 (2002).
- [5] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002).
- [6] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1246 (2002).
- [7] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto. *J. Appl. Phys.* **94**, 2779 (2003).
- [8] S.V. Ivanov, T.V. Shubina, V.N. Jmerik, V.A. Vekshin, P.S. Kop'ev, B. Monemar. *J. Cryst. Growth.* **269**, 1 (2004).
- [9] O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach, B. Gil, C. Piquier, F. Demangeot, J. Frandon. *J. Cryst. Growth.* **269**, 22 (2004).
- [10] R. Juza, H. Hahn. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **239**, 282 (1938).