

Учреждение Российской академии наук
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

На правах рукописи

ДАВЫДОВ ВАЛЕРИЙ ЮРЬЕВИЧ

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР
НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ И РАЗРАБОТКА
КОЛИЧЕСТВЕННЫХ МЕТОДИК ИХ ДИАГНОСТИКИ

с п е ц и а л ь н о с т ь

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург
2009

Работа выполнена в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук, профессор
ВИНОГРАДОВ Евгений Андреевич
Институт спектроскопии РАН

доктор физико-математических наук, профессор
КРАСИЛЬНИК Захарий Фишелевич
Институт физики микроструктур РАН

доктор физико-математических наук, профессор
ПИСАРЕВ Роман Васильевич
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится « ____ » _____ 2010 г. в ____ часов на заседании
диссертационного совета Д 002.205.01 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе по адресу:
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке института.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2010 г.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба
высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря
диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

А.А. Петров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Значительный интерес к исследованию физических свойств полупроводниковых соединений на основе нитридов металлов III группы обусловлен их большой практической значимостью. III-нитридные полупроводники (AlN, GaN, InN и их твердые растворы AlGaN и InGaN) очень перспективны для создания оптоэлектронных приборов, работающих в широком диапазоне спектра, от ультрафиолетового до инфракрасного, сверхъярких твердотельных источников белого света, различных электронных полупроводниковых устройств, работающих при высоких температурах и высоких частотах, а также элементов одно- и многокаскадных солнечных батарей. Однако, несмотря на большой прогресс в технологии роста этих соединений, достигнутый в последние два десятилетия, они все еще имеют значительный уровень дефектности. Вследствие этого информация о многих фундаментальных физических свойствах данных полупроводников не только ограничена, но и весьма противоречива. Недостаточность фундаментальной информации, в свою очередь, тормозит создание высококачественных гетероструктур, которые необходимы для развития практических приложений.

Одной из наиболее важных фундаментальных физических характеристик кристалла является фононный спектр, поскольку он определяет многие термодинамические свойства материала, кинетику носителей, а также оптические свойства с участием фононов. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света относится к одному из главных источников информации о динамике кристаллической решетки. В то же время природа процесса КР такова, что в процесс вовлекаются как колебания кристаллической решетки, так и электронные состояния. Легирование примесями, наличие структурных дефектов и деформаций – все это оказывает значительное влияние на колебательные и электронные состояния. Переход от трехмерных объектов к объектам с пониженной размерностью радикальным образом сказывается на их колебательных и электронных свойствах. Динамика кристаллической решетки и электронные состояния изменяются особым образом в твердых растворах, которые используются в качестве элементов гетеро- и наноструктур. В результате спектроскопия КР предоставляет широкие возможности не только для изучения фундаментальных характеристик фононного спектра, но и для количественной диагностики исследуемых объектов. Эффективность метода и надежность интерпретации данных КР существенно повышается при комплексном изучении, включающем фотолюминесцентные (ФЛ), структурные и электрофизические измерения, выполненные на тех же образцах, которое дополнено теоретическим моделированием исследуемых эффектов и явлений. Такие исследования, несомненно, являются актуальными как в научном, так и

в прикладном аспектах, поскольку они не только способствуют расширению наших знаний о фундаментальных физических свойствах новых полупроводниковых соединений, перспективных для электронных и фотонных приложений, но и содействуют разработке технологии получения высококачественных структур с заданными свойствами.

Цель работы, объекты и методы исследования. Целью диссертационной работы являлось изучение фундаментальных физических свойств, явлений и процессов, определяющих колебательные и электронные свойства структур на основе III-нитридных полупроводников, выявление микроскопических механизмов, обуславливающих природу этих свойств и процессов и разработка количественных методик диагностики III-нитридных структур.

Исследованные объекты включали: исходно нелегированные эпитаксиальные слои AlN, GaN и InN; эпитаксиальные слои InN, легированные Mg; эпитаксиальные слои твердых растворов AlGaN и InGaN во всем диапазоне составов; сверхрешеточные структуры GaN/AlN и GaN/AlGaN, выращенные в широком диапазоне толщин составляющих их слоев и с различным содержанием Al в слоях твердого раствора, входящего в сверхрешетку (СР).

Для достижения указанной цели были проведены комплексные исследования, включавшие в себя методы рассеяния света, ФЛ, оптического поглощения, рентгеноструктурных и электрофизических измерений, сопровождавшиеся теоретическим моделированием полученных результатов, что являлось гарантией получения новой и достоверной научной информации.

В экспериментальных исследованиях основное внимание было направлено на детальное изучение спектров КР гексагональных AlN, GaN и InN и установление связи между фононными спектрами и структурными характеристиками исследуемых объектов; на детальное изучение спектров КР твердых растворов AlGaN и InGaN и исследование влияния флуктуаций составов на колебательные спектры; на обнаружение размерных эффектов и установление связи между фононными спектрами и структурными характеристиками таких систем пониженной размерности как СР GaN/AlN и GaN/AlGaN; на детальные исследования динамики кристаллической решетки образцов InN, легированных акцепторными примесями; на исследование спектров межзонного оптического поглощения и межзонной ФЛ в InN; на исследования зависимости ширины запрещенной зоны InGaN от состава и степени ее отклонения от линейности; на исследование эффектов, вызванных присутствием примесей, в спектрах КР в области полярных оптических и акустических фононов.

Теоретические исследования включали в себя: модельные расчеты дисперсионных кривых фононов и функций плотности состояний фононов

(ФПСФ) AlN, GaN и InN; развитие теории, описывающей упругое рассеяние фононов на флуктуациях состава твердых растворов AlGaN; компьютерное моделирование фононного спектра CP GaN/AlN и GaN/AlGaN и анализ собственных векторов фононных мод, ответственных за появление линий в спектрах КР; компьютерное моделирование колебательных состояний гексагонального InN при наличии примесей замещения или вакансий катионов/анионов; анализ спектров ФЛ и межзонного оптического поглощения в InN и твердых растворах InGaN; рассмотрение эффектов в рассеянии света в области полярных оптических и акустических фононов, вызванных присутствием примесей; теоретико-групповой анализ симметрии фононов в GaN и AlN по всей зоне Бриллюэна (ЗБ); теоретико-групповой анализ симметрии фононов в кристаллах InN с точечными дефектами молекулярного типа.

Важной особенностью проведенной работы являлось тесное взаимодействие с большим количеством технологических групп, как российских, так и зарубежных, что дало возможность произвести целенаправленный отбор образцов, выращенных различными методами. Другая существенная особенность работы заключалась в том, что на основании результатов комплексных исследований осуществлялась оптимизация технологических режимов роста III-нитридных структур, что в конечном итоге позволило получить высококачественные объекты, предназначенные для задач исследования.

Научная новизна и практическая значимость работы. Новизна результатов, полученных в ходе выполнения работы, подтверждается тем, что большинство из них являются приоритетными в своей области. Так, например, впервые были рассчитаны такие фундаментальные характеристики фононного спектра, как дисперсионные кривые акустических и оптических фононов и ФПСФ для гексагональных GaN, AlN и InN. Впервые был выявлен характер модового поведения всех оптических фононов в гексагональных твердых AlGaN и InGaN во всем диапазоне составов. Было выполнено первое экспериментальное и теоретическое исследование фононного спектра в гексагональных сверхрешетках GaN/AlN и GaN/AlGaN. Впервые были выполнены систематические экспериментальные и теоретические исследования динамики кристаллической решетки слоев InN, легированных акцепторными примесями. Впервые была обнаружена интенсивная люминесценция в InN вблизи края фундаментального поглощения в ближней ИК области и доказан межзонный характер ее происхождения. Впервые было установлено, что ширина запрещенной зоны InN при низких температурах и нулевой концентрации свободных носителей близка к 0.67 эВ, а не равна 1.86 эВ, как считалось ранее. Было выполнено одно из первых исследований зависимости ширины запрещенной зоны InGaN от состава во всем диапазоне концентраций твердого раствора. Впер-

вые были установлены такие фундаментальные параметры, как энергии продольных оптических фононов гексагонального InN в Γ -точке зоны Бриллюэна. Основная научная значимость работы заключается в фундаментальном характере проведенных исследований и полученных результатов.

Практическая значимость исследований заключается в том, что полученные результаты представляют интерес для технологии получения III-нитридных структур с заданными свойствами для электронных и оптоэлектронных устройств широкого профиля. Так, например, установление межзонной природы ИК фотолюминесценции в InN и нового значения ширины запрещенной зоны открыло новые перспективы использования InN и твердых растворов на его основе в электронике, оптоэлектронике и солнечной энергетике. Данные, полученные в результате экспериментальных и теоретических исследований, были использованы для создания новых количественных методик диагностики, которые способствовали развитию технологии роста высококачественных бездефектных III-нитридных гетеро- и наноструктур.

Приоритетный характер, достоверность, практическая значимость результатов, полученных в ходе исследований, и надежность разработанных методик диагностики подтверждены высоким индексом цитирования публикаций, в которых они представлены. В результате проведенных исследований создано новое научное направление – колебательная спектроскопия полупроводниковых структур на основе нитридов металлов III группы.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Дисперсионные кривые фононов и функции плотности состояний фононов гексагональных AlN, GaN и InN, полученные в результате комплексных теоретических и экспериментальных исследований, адекватно отражают динамику кристаллической решетки этих соединений.

2. Спектральное положение края собственного поглощения гексагонального InN зависит от концентрации электронов в нем (эффект Бурштейна-Мосса). Инфракрасная фотолюминесценция вблизи края фундаментального поглощения InN имеет межзонную природу.

3. В пределе малых концентраций электронов и низких температур ширина запрещенной зоны гексагонального InN равна 0.67 ± 0.01 эВ. Экспериментальные спектры поглощения и фотолюминесценции хорошо согласуются с результатами модельных теоретических расчетов, выполненных в предположении непараболической зоны проводимости, где эффективная массы электрона в Γ -точке $m^* = 0.07m_0$.

4. Функция $E_g(x) = 3.49 - 2.84x - bx(1-x)$ с большим параметром прогиба $b = 2.5 \pm 0.1$ эВ хорошо описывает зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ от состава во всем диапазоне концентраций.

5. Резонансное комбинационное рассеяние 1-го порядка, индуцированное примесями, позволяет восстановить дисперсии полярных оптических и акустических фононов в InN в широком диапазоне волновых векторов путем измерения частоты фонона как функции энергии возбуждающего фотона. Частоты продольных оптических ветвей $A_1(LO)$ и $E_1(LO)$ гексагонального InN в Γ -точке зоны Бриллюэна равны $592 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ и $604 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

6. Эффект сосуществования локализованных и делокализованных мод в колебательном спектре гексагональных сверхрешеток GaN/AlN и GaN/AlGaN дает возможность количественно оценить величину деформации в слоях структуры, долю Al в слое твердого раствора, а также соотношение между толщинами индивидуальных слоев в этих низкоразмерных структурах.

7. Изучение зависимости параметров оптических фононных мод твердых растворов AlGaN от концентрации позволяет проводить количественную диагностику состава и микроструктуры этих соединений.

8. Количественная оценка тангенциальной и нормальной составляющих деформации в эпитаксиальных слоях гексагонального GaN и количественная оценка концентрации и подвижности свободных носителей заряда в n -GaN может быть получена из анализа их поляризованных спектров КР.

Результаты диссертационной работы, могут быть использованы при фундаментальных исследованиях гетеро- и наноструктур на основе III-нитридов и при разработке новых технологий выращивания таких структур в различных научных учреждениях Российской Академии наук.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы докладывались на 39 Всероссийских и Международных конференциях и симпозиумах: 8-й Всероссийской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, Россия, 2007, (приглашенный доклад); Первом российско-тайваньском симпозиуме по нитридным полупроводникам (JSNS-2005), С.-Петербург, Россия, 2005 (приглашенный доклад); VI Международной конференции "Материалы и устройства для среднего ИК диапазона" (MIOMD-VI), С.-Петербург, Россия, 2004 (приглашенный доклад); 2-ом Международном совещании по нитридным полупроводникам (IWN2002), Аахен, Germany, 2002 (приглашенный доклад), V-й Всероссийской конференции по физике полупроводников, Нижний Новгород, Россия, 2001 (приглашенный доклад); Международных симпозиумах "Nanostructures: Physics and Technology" (Минск, Белоруссия, 2009; Владивосток, 2008; Новосибирск, 2007, С.-Петербург, 2006, 2005, 2004, 2003, 2000, 1999); Международной конференции "Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований", Москва, 2008; Международных конференциях по нитридным полупроводникам (ICNS: Las-Vegas, USA, 2007; Bremen, Germany, 2005; Nara, Japan, 2003; Montpellier, France,

1999; Tokushima, Japan, 1997); Международных конференциях по физике полупроводников (ICPS: Vienna, Austria, 2006; Flagstaff, USA, 2004; Jerusalem, Israel, 1996); Международных совещаниях по нитридным полупроводникам (IWN: Kyoto, Japan, 2006 ; Pittsburgh, USA, 2004; Nagoya, Japan, 2000); Осенней сессии Европейского материаловедческого общества (EMRS Fall Meeting 2005), Warsaw, Poland, 2005; Всероссийских конференциях по физике полупроводников (Москва, 2005; С.-Петербург, 2003; С.-Петербург, 1996); Всероссийских конференциях "Нитриды галлия, индия и алюминия-структуры и приборы"(Москва, С.-Петербург, 2008, 2007, 2005, 2004, 2003); Зимней школе по физике полупроводников, С. Петербург-Зеленогорск, 2005; 11-й Международной конференции "Рассеяние фононов в твердых телах" (Phonons-2004), С.-Петербург, 2004; Ежегодных Всероссийских симпозиумах "Нанопотоника"(Нижегород, 2004, 2003); VIII Российско-Германском симпозиуме по точечным дефектам в изоляторах и глубоким центрам в полупроводниках, С.-Петербург, 2003; 3-ей Европейской конференции по карбиду кремния и сопутствующим материалам (ECSCRM 2000), Kloster Banz, Germany, 2000; 20-ой Международной конференции по дефектам в полупроводниках (ICDS20), San Francisco, USA, 1999; Международной конференции по карбиду кремния и III-нитридным полупроводникам (ICSCIII-N'97), Stockholm, Sweden, 1997.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 57 работах, включая две обзорные публикации в научных журналах и две обзорные главы в книгах. Библиографический список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 8 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 184 наименований и списка основных работ автора по теме диссертации. Объем диссертации составляет 352 страниц, включая 110 рисунков, 22 таблицы и библиографию.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении кратко изложены причины высокого научного и практического интереса к III-нитридным полупроводникам, дан анализ современного состояния исследований их колебательных и электронных состояний, обоснована актуальность темы исследований, определены изучаемые объекты, сформулирована цель и перечислены задачи, которые необходимо решить, приведены основные полученные результаты, их научная новизна и практическая значимость, перечислены основные положения, выносимые на защиту, а также кратко изложена структура диссертации.

Глава 1 “Спектроскопия КР гексагональных GaN и AlN” посвящена особенностям измерений спектров КР 1-го порядка GaN и AlN. В ней также приводятся результаты исследований влияния деформаций и присутствия свободных электронов на спектр КР *n*-GaN.

При равновесных условиях роста III-нитридные полупроводники кристаллизуются в гексагональной структуре и принадлежат к пространственной группе симметрии C_{6v}^4 ($P6_3mc$) с четырьмя атомами в элементарной ячейке. Согласно теоретико-групповому анализу в Γ -точке, в спектре КР 1-го порядка можно наблюдать 6 оптических мод: $E_2(low)$, $A_1(TO)$, $E_1(TO)$, $E_2(high)$, $A_1(LO)$, и $E_1(LO)$ [1,2]. Значения частот всех фононных мод, разрешенных в спектрах КР, были измерены с высокой точностью при комнатной и гелиевой температурах на высококачественных эпитаксиальных слоях, лишенных деформаций (рис.1). В настоящее время эти данные входят в справочную литературу. В рамках соотношения Лиддана-Сакса-Теллера $\epsilon_0/\epsilon_\infty = (\omega_{LO}/\omega_{TO})^2$, с использованием значений частот продольной (ω_{LO}) и поперечной (ω_{TO}) оптических мод симметрии A_1 и E_1 , найденных экспериментально, была определена анизотропия статической диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{0\perp}$ и $\epsilon_{0\parallel}$) для GaN и AlN. Следует отметить, что экспериментальная информация об анизотропии ϵ_0 в AlN была получена впервые. Частоты *TO*- и *LO*- фононов симметрии A_1 и E_1 были использованы для оценки величин эффективного заряда Борна в направлениях вдоль $Z_{||}$ и перпендикулярно Z_{\perp} гексагональной оси кристалла.

Вычисленные значения Z были использованы в расчетах динамики кристаллической решетки GaN и AlN (см. Главу 2).

Наличие деформации в слое приводит к изменению частоты фонона, которое, в случае одноосной деформации вдоль гексагональной оси или двухосной деформации в плоскости перпендикулярной гексагональной оси, может быть представлено выражением: $\Delta\Omega_\lambda = 2a_\lambda \epsilon_{xx} + b_\lambda \epsilon_{zz}$, где (ϵ_{xx}), (ϵ_{zz}) – это тангенциальная и нормальная компоненты деформации, а a_λ и b_λ – это константы деформационного потенциала соответствующей фононной моды. В результате проведенных исследований на образцах GaN, дефор-

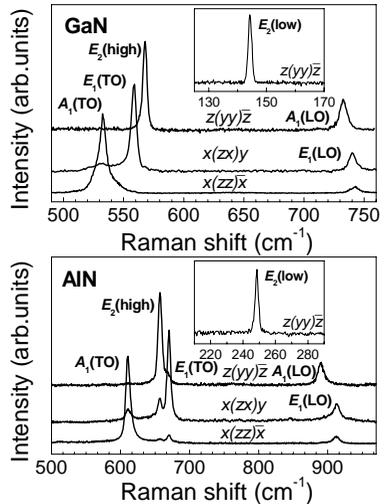


Рис.1. Поляризованные спектры КР 1-го порядка гексагональных GaN и AlN.

мазия в которых изменялась в широких пределах, впервые удалось оценить константы деформационного потенциала для четырех из шести оптических фононных мод гексагонального GaN. Знание констант деформационного потенциала позволяет количественно определять компоненты тензора деформаций ε_{xx} и ε_{zz} . Для этого в спектрах КР необходимо измерить сдвиги линий двух фононов, имеющих разную симметрию:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\frac{\Delta\Omega_{A_1} - \Delta\Omega_{E_i}}{b_{A_1} b_{E_i}}}{2 \cdot \begin{pmatrix} a_{A_1} & -a_{E_i} \\ b_{A_1} & b_{E_i} \end{pmatrix}} \quad \text{и} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\frac{\Delta\Omega_{A_1} - \Delta\Omega_{E_i}}{a_{A_1} a_{E_i}}}{2 \cdot \begin{pmatrix} b_{A_1} & -b_{E_i} \\ a_{A_1} & a_{E_i} \end{pmatrix}}, \quad \text{где } i=1,2.$$

Было установлено, что величина частотного сдвига фонона линейно зависит от величины напряжения (σ_{xx}) в слое GaN: $\Delta\omega_i = K_i \sigma_{xx=yy}$. Были определены значения этого параметра для четырех фононных мод: $K(A_1(TO)) = -1.4 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, $K(E_1(TO)) = -2.8 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, $K(E_2(low)) = 0.5 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, $K(E_2(high)) = -2.7 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$. Разработанная нами методика количественной оценки деформации в слоях GaN широко используется в работах других авторов, о чем свидетельствует ее высокий индекс цитирования.

В этой же главе приводятся результаты систематического изучения параметров смешанных плазмон-фононных мод (ПФМ) в зависимости от концентрации и подвижности свободных носителей в *n*-GaN. Исследовались образцы *n*-GaN с концентрацией электронов, изменяющейся в широком интервале от 1×10^{16} до $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Были проведены теоретические расчеты ПФМ с учетом разных механизмов рассеяния [3-5] и выполнено их сравнение с экспериментальными спектрами КР для образцов *n*-GaN (рис. 2а). Было установлено, что наилучшая аппроксимация получается, если суммарное сечение рассеяния на смешанных модах описывается механизмами деформационного потенциала и электрооптическим. В качестве подгоночных параметров использовались экспериментально установленный коэффициент Фауста-Генри $S=0.52$, частота плазмона $\omega_p(n)$, затухание плазмона γ и затухание LO фонона γ_{LO} . С использованием найденных $\omega_p(n)$ и γ , можно определить концентрацию и подвижность

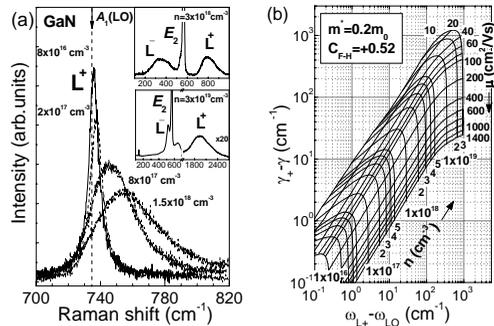


Рис.2. (а)– спектры КР слоев GaN с разной концентрацией свободных электронов; (б)– номограмма, позволяющая количественно оценить концентрацию и подвижность свободных электронов в *n*-GaN по данным КР.

электронов из выражений: $\omega_p^2 = 4\pi e^2 / (\epsilon_\infty m^*)$ и $\mu = e / (m^* \gamma)$, соответственно, (где для GaN $m^* = 0.20m_0$). Форма верхней ПФМ (L^+) была рассчитана для большого набора ω_p и γ . Полученные результаты представлены на рис.2b в виде номограммы изолиний концентрации n и подвижности μ подобно тому, как это было сделано в работе [5] для n -GaP. Данные для n и μ , полученные методом КР, в пределах 10-15% согласуются с их значениями, полученными методом Холла и вольт-емкостным методом на тех же образцах n -GaN. Важнейшими преимуществами разработанной методики количественной оценки концентрации и подвижности электронов в n -GaN являются ее бесконтактность и локальность.

Результаты исследований, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A1-A3, A11, A57].

Глава 2 “Дисперсионные кривые и функции плотности состояний фононов гексагональных GaN и AlN” содержит изложение результатов комплексного исследования динамики кристаллической решетки этих кристаллов с использованием экспериментальных спектров КР 2-го порядка, модельных расчетов и теретико-группового анализа симметрии фононов.

Расчет дисперсионных кривых фононов и ФПСФ AlN и GaN проводился в рамках модели, основанной на применении парных короткодействующих межатомных потенциалов и кулоновского потенциала в приближении жестких ионов. Значения параметров модели (ионные заряды Z и силовые постоянные $A = \frac{d^2U}{dr^2}$, $B = \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}$) подбирались для каждого соединения путем подгонки результатов расчета к экспериментальным данным о частотах фононов в Γ -точке, полученным из спектров КР 1-го порядка, и литературным данным о значениях упругих постоянных.

Результаты теретико-группового анализа симметрии фононов, выполненного на основе метода индуцированных представлений пространственных групп, позволили определить симметрию фононов во всей ЗБ и получить правила отбора для спектров КР 2-го порядка кристаллов вюрцитной модификации. Анализ спектров КР 2-го порядка GaN и AlN, выполненный на основе полученных правил отбора и сопоставления с рассчитанными дисперсионными кривыми, позволил сопоставить основные особенности, наблюдаемые в этих спектрах, процессам рассеяния с участием фононов из высоко-симметричных точек на границе ЗБ. В результате были оценены значения энергий фононов GaN и AlN в точках K , M и H ЗБ.

В целом расчет фононного спектра представлял собой многоступенчатую, самосогласованную процедуру, в которой значения частот фононов на границе ЗБ были использованы для второго и последующих этапов вычисле-

ний. Чтобы убедиться в правильности выполненных расчетов, были проведены исследования образцов с разупорядоченной кристаллической решеткой, полученной в результате имплантации слоев GaN и AlN ионами Er, позволившими экспериментально восстановить ФПСФ. Спектры имплантированных образцов содержали особенности, которые были интерпретированы как проявление “тихий” мод симметрии B_1 , запрещенных для наблюдения в спектрах КР, но данные об энергиях которых, необходимы при проведении полноценных расчетов динамики кристаллической решетки. Вся совокупность полученных экспериментальных данных позволила уточнить результаты модельных расчетов. Рассчитанные дисперсионные кривые для акустических и оптических фононов вдоль высоко-симметричных направлений ЗБ и ФПСФ для гексагональных GaN и AlN представлены на рис.3. На этом же рисунке приведены спектры имплантированных образцов.

Анализ данных свидетельствует о наличии существенных различий в динамике кристаллической решетки этих материалов как в области акустических, так и в области оптических колебаний. Особенно сильно эти различия выражены в области высокочастотных оптических колебаний, где дисперсия LO моды сильно уменьшается от AlN к GaN. Кроме того, вследствие относительного рассогласования между вкладками катионных и анионных масс, при переходе от AlN к GaN увеличивается величина энергетического зазора между областью акустических и оптических колебаний. Достоверность наших расчетов была подтверждена хорошим соответствием рассчитанных ФПСФ и ФПСФ, полученных методом рассеяния нейтронов на микрокристаллических образцах GaN и AlN [6,7], а также более поздними расчетами из первых принципов дисперсионных кривых и ФПСФ гексагональных GaN и AlN [8,9].

Результаты исследований, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A2-A4, A57].

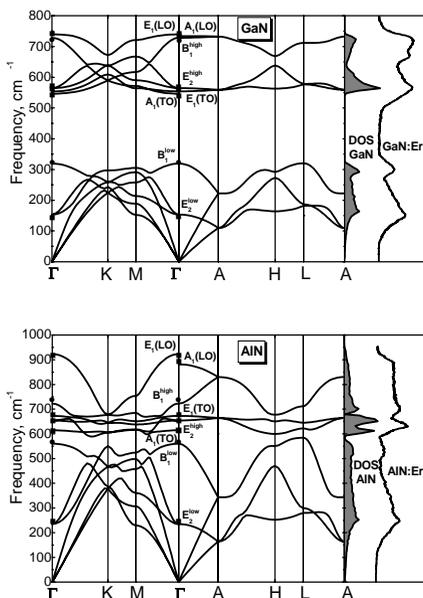


Рис.3. Рассчитанные дисперсионные кривые и ФПСФ для гексагональных GaN и AlN.

Глава 3 “Оптические фононы в твердых растворах AlGaN” посвящена описанию результатов экспериментальных и теоретических исследований колебательного спектра твердых растворов AlGaN, которые широко используются в различных электронных и фотонных устройствах. Задачи оценки состава и степени однородности соединений AlGaN являются ключевыми для развития технологии гетероструктур на их основе.

Измерения спектров КР проводились на уникальном наборе высококачественных эпитаксиальных слоев гексагонального AlGaN с составом, изменяющимся от GaN до AlN с шагом $\sim 3\text{-}5\%$. Эти твердые растворы были выращены тремя технологическими группами ФТИ им. А.Ф. Иоффе с использованием различных методов: молекулярно-пучковой эпитаксии, газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений и хлорид-гидридной эпитаксии.

Результаты исследований показали, что спектры КР тройных твердых растворов AlGaN могут быть интерпретированы в терминах тех же фононных мод, которые характерны для образующих их бинарных кристаллов (рис.4а-д). Был подтвержден одномодовый характер поведения фононов симметрии $A_1(LO)$ и $E_1(LO)$, предсказанный ранее теоретически [10]. Впервые был установлен и прослежен в деталях во всем диапазоне составов двухмодовый характер поведения фононов симметрии $E_2(\text{high})$, $E_1(TO)$, $A_1(TO)$ и $E_2(\text{low})$ (рис.4е). Установлено, что зависимость GaN-подобной моды симметрии $A_1(TO)$ от содержания Al может быть аппроксимирована выражением: $531.8 + 64.5 \cdot x - b_{Al(TO)} \cdot x \cdot (1-x)$ с малым положительным параметром прогиба $b_{Al(TO)} = 1.9 \text{ см}^{-1}$. Почти линейная зависимость этой моды от содержания Al и ее высокая чувствительность к составу являются благоприятными факторами

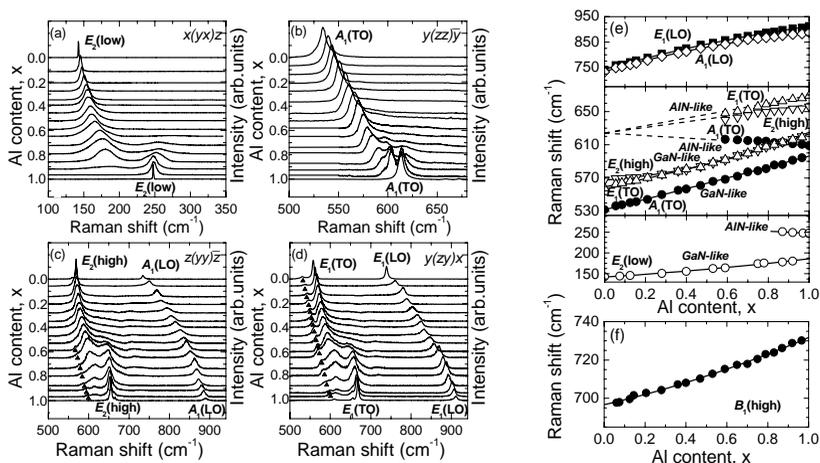


Рис.4. (а-д) – поляризованные спектры КР твердых растворов $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$); (е) и (ф) – зависимости частот оптических фононов твердых растворов $Al_xGa_{1-x}N$ от содержания Al.

для оценки содержания Al в AlGaN из данных КР. Был выполнен совместный анализ спектров 1-го и 2-го порядков AlGaN, в результате которого была установлена зависимость от состава частоты “тихой” моды $B_1(\text{high})$ (рис.4f). Полученная информация представляет большой интерес для теоретических расчетов динамики кристаллической решетки твердых растворов AlGaN.

В последнем разделе главы представлены результаты теоретического рассмотрения композиционно-зависимого неоднородного уширения линий в спектрах КР и его связи с упругим рассеянием фононов на флуктуациях состава твердого раствора AlGaN. Исследование этого эффекта предоставляет ценную информацию о структуре AlGaN, поскольку дает ответ на вопрос, подчиняется ли распределение атомов по узлам решетки закону статистики, или нет. Анализ экспериментальных данных в рамках развитой теории позволил оценить тип, размер, и число флуктуаций данного типа, и, соответственно, долю объема кристалла, занятого этими флуктуациями. Совокупность полученных экспериментальных и теоретических данных создала базис для развития количественной методики диагностики твердых растворов AlGaN.

Результаты исследований, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A5, A10, A13, A17, A50, A57].

Глава 4 “Оптические фононы в сверхрешетках GaN/AlN и GaN/AlGaN” содержит результаты экспериментальных и теоретических исследований динамики кристаллической решетки в многослойных гексагональных низкоразмерных структурах на основе GaN, AlN и AlGaN. Эффективное использование таких структур требует детального исследования их фундаментальных физических свойств, а также развития новых количественных методик диагностики с целью совершенствования технологии их выращивания.

Измерения спектров КР проводились на CP структурах GaN/AlN с периодами $d_p = 10, 20, 30$ и 40 нм, и CP GaN/Al_xGa_{1-x}N с разным содержанием Al ($x=0.13, 0.28, 0.44$ и 0.54) и разными периодами ($d_p=5-320$ нм). Все CP структуры были выращены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках (0001) Al₂O₃.

Численное моделирование колебательного спектра CP GaN/AlN в области оптических фононов выполнялось с использованием модели, где CP – это идеальный бесконечный кристалл, периодический мотив которого состоит из m элементарных слоев кристалла GaN и n элементарных слоев кристалла AlN. Полная длина периода суперъчейки $n+m=20$ оставалась неизменной и варьировалась только относительная толщина слоев AlN и GaN, т.е. отношение n/m . Поскольку цель работы заключалась в интерпретации спектров КР, рассматривались лишь колебательные состояния в Γ -точке.

Результаты расчетов предсказывают, что для фононов, распространяющихся вдоль гексагональной оси ($A_1(LO)$ и $E_1(TO)$), а также для фононов

$E_2(low)$ и $E_2(high)$, в спектрах должны наблюдаться по две линии. Частоты этих линий близки к частотам аналогичных мод в объемных кристаллах GaN и AlN, а их интенсивности пропорциональны толщинам соответствующих слоев. Анализ собственных векторов $A_1(LO)$ и $E_1(TO)$ фоновых мод показывает, что эти колебания локализованы в соответствующих слоях, составляющих CP. В то же время для колебаний, распространяющихся в плоскости слоев CP ($A_1(TO)$ и $E_1(LO)$), спектры должны содержать по одной полосе. Частота такой полосы монотонно меняется от ее положения в GaN до ее положения в AlN пропорционально относительной доле разных нитридов в CP (m/n). Собственные векторы этих колебаний близки к сумме собственных векторов мод соседних слоев, то есть это делокализованные моды (рис.5а).

Макроскопическое рассмотрение распространения волн поляризации в упругой слоистой среде подтверждает выводы, сделанные на основании результатов численного моделирования. Более того, наблюдается хорошее совпадение и численных значений, полученных в этих двух подходах, даже для CP с очень тонкими слоями. Этот факт позволяет утверждать, что особенности спектра колебательных оптических мод в исследованных CP связаны с проявлением дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий. Именно эти взаимодействия приводят к смешиванию колебаний отдельных слоев и возникновению делокализованных мод $A_1(TO)$ и $E_1(LO)$, а экранирование внутреннего поля поверхностными зарядами на границах раздела определяет локализованный характер колебаний $A_1(LO)$ и $E_1(TO)$.

Наблюдаемая в эксперименте картина хорошо согласуется с поведением, предсказываемым микро-скопическими расчетами. В качестве примера на рис.5b представлены спектры, полученные на CP GaN/AlN с периодом $d_p=10$

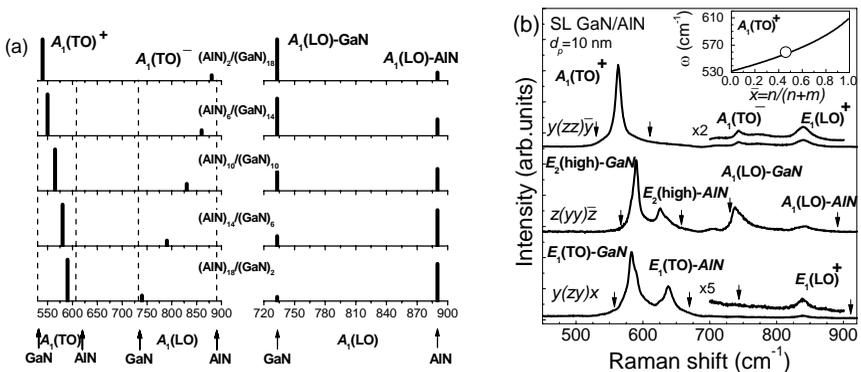


Рис.5. (а) – рассчитанные частоты и интенсивности $A_1(TO)$ и $A_1(LO)$ мод для CP GaN/AlN с разными толщинами слоев; (б) – поляризованные спектры КР CP GaN/AlN с периодом $d_p=10$ нм. Стрелками показаны положения соответствующих фоновых линий в объемных GaN и AlN.

нм. В спектре $z(y\bar{y})\bar{z}$ в области фононов симметрии E_2 регистрируются две линии, частоты которых близки к частотам E_2 фононов объемного GaN и AlN. Аналогичная картина наблюдается в спектрах, соответствующих фононам симметрии $E_1(TO)$ и $A_1(LO)$ (рис.5b, спектр $y(z\bar{y})x$ и $z(y\bar{y})\bar{z}$, соответственно). В

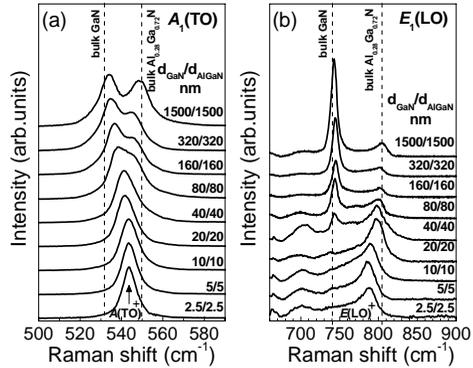


Рис.6. Спектры КР CP GaN/Al_{0.28}Ga_{0.72}N с разными периодами для фононов симметрии $A_1(TO)$ (a) и $E_1(LO)$ (b).

соответствии с расчетом, эти колебания должны быть локализованы в слоях CP и их поведение определяется только характеристиками этих слоев. Следовательно, наблюдаемые сдвиги фононных линий относительно их положения в недеформированных кристаллах GaN и AlN (на рис. 5b они показаны стрелками) могут быть однозначно объяснены наличием деформаций в слоях CP. В то же время эксперименты показывают, что фононы симметрии $A_1(TO)$ и $E_1(LO)$ действительно имеют характеристики, свойственные делокализованным колебаниям. Так, например, в спектре, соответствующем фонону симметрии $A_1(TO)$ (рис.5b, спектр $x(z\bar{z})\bar{x}$), наблюдается лишь одна линия, которая занимает среднее положение между частотами $A_1(TO)$ фонона в объемном GaN и AlN. Аналогичная картина наблюдалась и в спектрах симметрии $A_1(TO)$, полученных на CP GaN/Al_xGa_{1-x}N ($x=0.13-0.54$). В спектрах колебаний симметрии $E_1(LO)$ наблюдается картина подобная описанной выше для $A_1(TO)$. На рис.6a и 6b представлена трансформация мод $A_1(TO)$ и $E_1(LO)$ для CP GaN/Al_{0.28}Ga_{0.72}N происходящая с уменьшением периода структуры. Наблюдаемая картина хорошо согласуется с поведением, предсказываемым микроскопическими расчетами.

В последнем разделе этой главы сформулированы основные возможности количественной диагностики CP GaN/AlN и GaN/AlGa_N, созданной по результатам проведенных экспериментальных и теоретических исследований. Отмечено, что эффект одновременного существования в CP локализованных мод, несущих информацию об индивидуальных характеристиках слоев, составляющих CP, и делокализованных мод, несущих информацию об усредненных характеристиках структуры, позволяет количественно оценивать такие важные параметры CP, как величина и знак деформации в слоях многослойной структуры, доля Al в слое твердого раствора и соотношение между толщинами индивидуальных слоев CP.

Результаты исследований, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A9, A12, A14, A16, A23-A26, A33, A40, A43, A57].

Глава 5 “Колебательная спектроскопия гексагонального InN” посвящена описанию результатов экспериментальных и теоретических исследований фононного спектра исходно нелегированного InN и InN, легированного акцепторной примесью Mg.

Исследования спектров КР и ИК отражения проходили на эпитаксиальных слоях InN с разной ориентацией оптической оси относительно плоскости подложки. Такой набор образцов давал возможность зарегистрировать все шесть оптических фононов, разрешенных в спектрах КР. В результате проведенных исследований впервые удалось сделать симметричное приписание и определить частоты всех КР-активных мод в InN. Впервые были выполнены оценки анизотропии статической диэлектрической постоянной для InN.

Моделирование динамики кристаллической решетки InN проводилось в рамках такой же феноменологической модели, что и для GaN и AlN (см. Глава 2). Результаты расчетов дисперсионных кривых фононов и ФПСФ гексагонального InN представлены на рис.7. Анализ полученных дисперсионных соотношений указывает на то, что распад центрозонного LO фонона на два LA или TA фонона с равными частотами и противоположными волновыми векторами, невозможен для InN, поскольку для него $\omega_{LO} > 2\omega_{LA,TA}$ (ω_{LA} , ω_{TA} - частоты продольных и поперечных акустических фононов) во всем спектральном диапазоне. Следует отметить, что именно такой процесс является основным каналом распада LO фононов в AlN. В недавней работе, выполненной методом время-разрешающей раман-спектроскопии [11], авторы убедительно продемонстрировали, что центрозонные $A_1(LO)$, и $E_1(LO)$ фононы InN, распадаются на TO -фонон с большим волновым вектором и TA/LA фонон также с большим волновым вектором, что согласуется с дисперсионными соотношениями для гексагонального InN, полученными в нашей работе.

ФПСФ InN, рассчитанная из модели жестких ионов, была использована для оценки решеточной теплоемкости InN при постоянном объеме. Полученная при этом температура Дебая $\Theta_D = 570K$ (при комнатной температуре) находится в хорошем согласии с ее значением, полученным из измерений теплоемкости ($\Theta_D = 525K$) [12]. Достоверность наших расчетов фононного

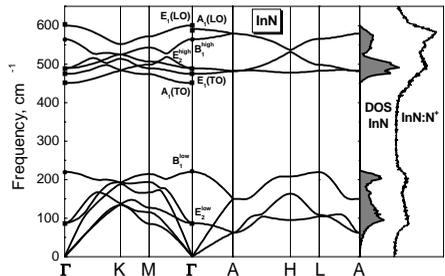


Рис.7. Рассчитанные дисперсионные кривые и функции плотности фононных состояний для гексагонального InN.

спектра InN была подтверждена более поздними расчетами из первых принципов дисперсионных кривых фононов и ФПСФ гексагонального InN [8,9].

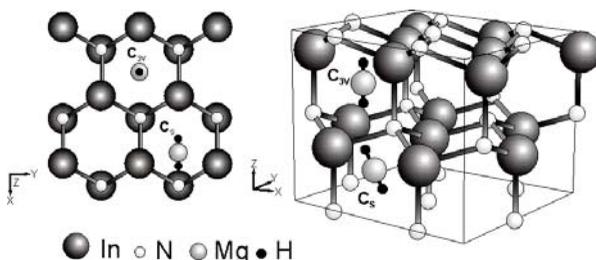


Рис.8. Расположение атомов Mg в кристаллической решетке InN:Mg.

В этой же главе приводятся результаты первых экспериментальных и теоретических исследований динамики кристаллической решетки Mg-легированных слоев InN, перспективных для получения проводимости дюрочного типа. Концентрация Mg в слоях InN определялась методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и находилась в диапазоне $N_{Mg}=3.3 \cdot 10^{19} - 5.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Было обнаружено, что основной особенностью спектров InN:Mg является рост интенсивности линии, находящейся на положении LO-фонона, с увеличением содержания Mg. Было установлено, что нормализованная интегральная интенсивность этой линии хорошо коррелирует с концентрацией Mg, оцененной из данных ВИМС. Выявленная зависимость была предложена для количественной оценки содержания Mg в образцах InN:Mg по данным спектроскопии КР.

Результаты теоретико-группового анализа совместно с модельными расчетами динамики кристаллической решетки InN, содержащей замещающие примеси или вакансии катионов/анионов, позволили выявить микроскопическую природу новых колебательных мод, наблюдаемых в спектрах КР образцов InN:Mg. Две высокочастотные колебательные моды на частотах 2193 и 2228 см^{-1} были приписаны локальным колебательным модам Mg–H в примесных комплексах, сформированных на основе Mg, находящегося в межузельном положении в кристаллической решетке InN:Mg (рис.8). Слабые линии на частотах 293, 313, 565, и 622 см^{-1} , наблюдаемые в спектрах InN:Mg, были интерпретированы предположительно как локальные колебания вакансий азота и индия. Таким образом, из анализа спектроскопических данных следует вывод, имеющий важное практическое значение: большая часть Mg в исследованных образцах InN:Mg находится в междоузлиях в соединении с водородом и, следовательно, не является акцептором.

Результаты исследований, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A6–A8, A15, A31, A32, A36, A44, A52, A53, A55, A57].

Глава 6 “Электронные состояния гексагонального InN” содержит результаты комплексных спектроскопических исследований и теоретического

моделирования электронного спектра InN – материала, который остается наименее изученным среди III-нитридных полупроводников.

Современные технологии до недавнего времени были не способны обеспечить рост эпитаксиальных слоев InN хорошего качества. Как следствие, информация о фундаментальных физических свойствах этого материала была весьма противоречивой. Даже такой ключевой параметр, как ширина запрещенной зоны InN, не был хорошо установлен. Величины 1.8–2.1 эВ, которые имелись в литературе, были оценены только из спектров поглощения, полученных на поликристаллических образцах с концентрацией электронов 10^{20} или даже 10^{21} см⁻³. Каких-либо надежных данных о наблюдении краевой люминесценции в InN в районе 1.8–2.1 эВ не было. Общий прогресс в технологии роста III-нитридов сказался и на технологии роста InN. Были выращены монокристаллические слои InN с существенно улучшенными структурными характеристиками и существенно меньшей концентрацией носителей. Изучение таких слоев радикальным образом изменило представление о физических характеристиках InN.

Исследования, выполненные нами на образцах *n*-InN с концентрацией электронов в пределах от 4×10^{18} до 2×10^{19} см⁻³, выявили край оптического поглощения в районе 0.8–1.0 эВ, который сдвигался в сторону высоких энергий с увеличением концентрации электронов в слоях. Было установлено, что коэффициент оптического поглощения имеет значения, типичные для межзонных переходов в прямозонных полупроводниках ($\alpha(\omega) > 10^4$ см⁻¹), что указывает на фундаментальный характер наблюдаемого края поглощения. Обнаруженная сильная зависимость порога поглощения InN от концентрации электронов была объяснена эффектом Бурштейна-Мосса, т.е. тем фактом, что переходы из валентной зоны в состояния занятые электронами в зоне проводимости оказываются невозможными [13]. Рассмотрение межзонного поглощения проводилось в рамках двухзонной модели без учета возможной непараболичности и с использованием приближения эффективной массы. При этом учитывалось, что наличие легирующих примесей, случайным или не совсем случайным образом распределенных по кристаллу, а также наличие различных дефектов кристаллической решетки влияет на характер движения электронов и дырок. В результате рассеяния частиц на флуктуациях потенциала, создаваемого примесями и дефектами, импульс электрона p_e может отличаться от импульса дырки p_h . Это вызывает необходимость учета не только вертикальных межзонных переходов, и в этом случае коэффициент межзонного поглощения может быть представлен следующим выражением:

$$\alpha(\hbar\omega) \sim [(\hbar\omega - E_g(n)) / E_g(n)]^{1/2} \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{\exp\left[\left(\frac{\mu}{m_e}(\hbar\omega - E_g) - E_F\right) / T\right] + 1} \right\} \quad (1)$$

где $E_g(n)$ – зависящий от уровня легирования параметр, определяющий ширину запрещенной зоны без учета хвостов локализованных состояний, E_F – энергия Ферми для вырожденных носителей (электронов), а μ – приведенная масса электрона и дырки. При этом γ может принимать значение от $\gamma=1$ (для переходов с сохранением импульса) до $\gamma=4$ (при сильном нарушении закона сохранения). Изложенное выше показывает, что определение ширины запрещенной зоны InN требует детального учета влияния свободных носителей заряда на поглощение вблизи порога, и оценить E_g из спектров поглощения для образцов с высокой концентрацией электронов затруднительно.

В образцах InN с концентрацией электронов в пределах от 4×10^{18} до 2×10^{19} см⁻³ впервые для этих кристаллов удалось обнаружить ФЛ в ближней ИК области (0.70–0.85 эВ) вблизи края оптического поглощения. Было установлено, что спектры ФЛ, измеренные в широком температурном интервале (300–4.2К) для образцов InN с различной концентрацией электронов, ведут себя, подобно спектрам межзонной ФЛ в сильно легированных полупроводниках. Ширина полосы ФЛ и положение ее максимума определяются такими характеристиками кристалла, как концентрация электронов, эффективные массы электрона и дырки и ширина запрещенной зоны. Зависимость спектральной плотности межзонных переходов с излучением фотона можно представить в виде:

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

где $E_g(n)$, E_F , μ и γ – те же самые параметры, как и в выражении (1).

Выражение (2) описывает наиболее важные характеристики полосы ФЛ с учетом зависимости энергии Ферми от концентрации и эффективной массы $E_F = 3.58 / (m_0 / m_e)(n / n_0)^{2/3}$ мэВ, где $n_0 = 10^{18}$ см⁻³, для вырожденного полупроводника n -типа. Вместе с тем следует отметить приближенный характер такого описания. Более строгий анализ формы полосы люминесценции представлен, например, в нашей работе [A45]. На рис.9 представлена трансформация контура полосы межзонной ФЛ InN при изменении концентрации электронов в широком диапазоне. Здесь же представлены контуры полос, рассчитанные с использованием выражения (2). Было установлено, что хорошее согласие вычисленных и наблюдаемых контуров полос ФЛ достигается при предположении о значительном нарушении закона сохранения импульса при межзонных переходах. Кривые (2) стремятся к нулю при $\hbar\omega \rightarrow E_g(n)$, что дает возможность найти величину параметра $E_g(n)$. Экстраполяция $E_g(n)$ к $n=0$ для InN позволила оценить значение $E_g=0.69$ эВ (при T=77К).

На вставке рис. 9 показана зависимость E_F от концентрации электронов в образцах. Значения E_F были получены в результате подгонки контуров полос ФЛ в предположении параболичности зоны проводимости и при использовании значения $m_e = 0.10m_0$ для эффективной массы электрона. Концентрации электронов, вычисленные с использованием значений E_F , находятся в хорошем согласии с данными, полученными из измерений эффекта Холла, подтверждая тем самым межзонное происхождение полос ФЛ.

Появление образцов с относительно небольшой концентрацией электронов, $n \sim 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, поставило перед необходимостью учитывать наличие мелких локализованных состояний дырок и электронов, формирующих урбаховские, экспоненциально спадающие хвосты плотности состояний этих зон. Образование хвостов локализованных состояний существенно меняет спектры межзонного поглощения и люминесценции. Как показывают результаты модельного расчета, контур полосы ФЛ оказывается смещенным относительно контура плотности заполненных состояний электронов. Это смещение происходит из-за наличия урбаховского хвоста валентных зон, поскольку контур полосы ФЛ является сверткой кривых, описывающих заселенные состояния электронов и дырок. Пример описания контура полосы ФЛ и спектра поглощения с учетом урбаховских хвостов зоны проводимости и валентных зон (для кристалла InN с концентрацией электронов $\sim 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T=4.2\text{K}$ и комнатной температуре) приведен на рис. 10. Согласие экспериментальных данных и результатов расчета было получено при урбаховских энергиях, равных 10 мэВ для каждой из зон.

Эксперименты по изучению зависимости спектров ФЛ наиболее совершенных образцов от температуры и мощности возбуждения позволили выявить особенности в спектрах, которые связаны с рекомбинацией электронов и фото-дырок, находящихся в локализованных состояниях. Это дало возможность сделать еще один шаг в уточнении ширины запрещенной зоны InN. Проведенный совместный анализ спектров ФЛ и спектров пропускания наиболее совершенных образцов, учитывающих локализованные состояния фотодырок, урбаховские хвосты зоны проводимости и валентной зоны, состоя-

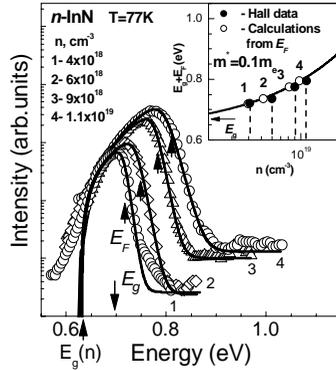


Рис.9. Зависимость полос ФЛ n -InN от концентрации электронов. Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет. На вставке показана концентрационная зависимость E_F для тех же образцов.

ния мелких и глубоких акцепторов и непараболичность зоны проводимости, позволил оценить важнейшие фундаментальные параметры InN – ширину запрещенной зоны и величину эффективной массы электронов. Было установлено, что ширина запрещенной зоны InN в пределе малых концентраций электронов близка к 0.67 эВ. Ранее общепринятое значение ширины запрещенной зоны считалось равным 1.89 эВ. Показано, что экспериментальные спектры поглощения и ФЛ хорошо согласуются с результатами модельных теоретических расчетов в предположении непараболической зоны проводимости с линейной зависимостью эффективной массы от кинетической энергии, где эффективная масса в Γ -точке $m^*=0.07m_0$.

Результаты исследований, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A18-22, A28-A30, A34, A36-A38, A41-A42, A45, A49, A51, A55, A57].

Глава 7 “Оптические исследования твердых растворов InGaN” представляет результаты комплексных исследований зависимости ширины запрещенной зоны InGaN от состава методами ФЛ, оптического поглощения и резонансного КР, а также результаты исследований поведения оптических фононов InGaN в широком диапазоне концентраций от InN до GaN.

Исследовались гексагональные эпитаксиальные слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ выращенные на подложках Al_2O_3 с ориентацией (0001). Твердые растворы в диапазоне составов $0.35 < x < 0.95$ были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и Корнельском университете (США), а слои с составами $0.05 < x < 0.30$ – методом газовой фазной эпитаксии из металлоорганических соединений в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Все твердые растворы были исходно нелегированными и имели концентрацию свободных электронов в диапазоне от 1×10^{18} до $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для выяснения зависимости ширины запрещенной зоны InGaN от состава отбирались образцы, обладавшие лучшими структурными характеристиками. Состав твердых растворов определялся с помощью метода обратного резерфордского рассеяния дейтронов.

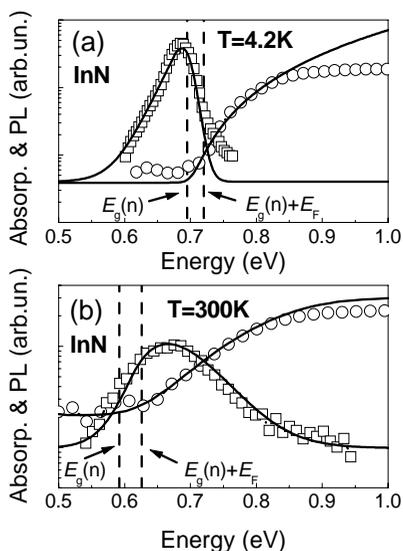


Рис. 10. Спектры ФЛ и поглощения образца InN с концентрацией электронов $\sim 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T=4.2\text{K}$ (a) и $T=300\text{K}$ (b). Символы – эксперимент, сплошные кривые – расчет.

Ширина запрещенной зоны твердых растворов InGaN оценивалась по данным оптического межзонного поглощения и ФЛ. Во всех образцах InGaN вблизи края оптического поглощения регистрировались интенсивные спектры ФЛ. Отметим, что первая публикация, сообщавшая о наблюдении ФЛ в In-обогащенных твердых растворах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.4 < x < 1$), содержала результаты, полученные нами на образцах выращенных в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [A19]. Совместное модельное описание спектров поглощения и ФЛ позволяет установить ширину запрещенной зоны твердого раствора и положение энергии Ферми зоны проводимости. При модельном рассмотрении считалось, что состояния дырок включают в себя уровни глубоких и мелких акцепторов, плотности состояний которых описываются гауссовскими контурами. Кроме того, учитывался экспоненциальный урбаховский хвост валентных зон. При описании плотности состояний зоны проводимости учитывался урбаховский хвост зоны проводимости, считая, что его происхождение связано со случайными пространственными флуктуациями состава твердого раствора. Модельный анализ спектров $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ был проведен во всем диапазоне составов ($0 < x < 1$), что позволило найти зависимость ширины запрещенной зоны этих твердых растворов от концентрации (рис.11). Полученная зависимость сильно отклоняется от простой линейной интерполяции и характеризуются большой величиной параметра прогиба b , определяющего величину этого отклонения. Функция $E_g = 3.49 - 2.84x - bx(1-x)$ с величиной $b = 2.5 \pm 0.1$ эВ хорошо описывает зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ от состава во всем диапазоне концентраций. Учитывая приближенный характер определения b в твердых растворах, можно считать, что оценка величины $b = 2.5 \pm 0.1$ эВ и оценки $b \sim 2.3 - 2.4$ эВ полученные в [14,15], хорошо согласуются между собой. Полученные результаты по исследованию зависимости ширины запрещенной зоны твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ от состава являются хорошим подтверждением малой ширины запрещенной зоны InN.

Полезная информация о ширине запрещенной зоны InGaN может быть получена из резонансного КР рассеяния [16]. Для получения резонансного профиля интенсивности ILO фононной линии проводились эксперименты с использованием различных энергий возбуждения Ar^+ , Kr^+ и He-Cd лазеров. На рис.12a и 12b представлены спектры КР двух-

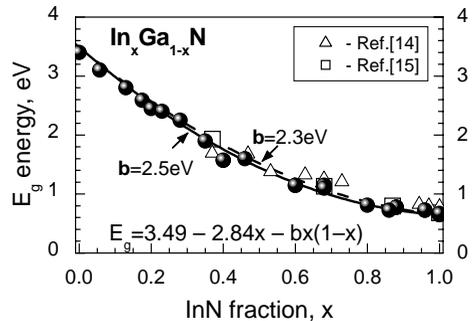


Рис.11. Зависимость ширины запрещенной зоны $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ от содержания In (● – данная работа).

твердых растворов $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$ и $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$, а на рис.12с и 12d представлены нормированные интенсивности $A_i(LO)$ фонона в зависимости от энергии возбуждения. Нормировка спектров твердых растворов осуществлялась с использованием линии КР CaF_2 , измеряемой при той же энергии возбуждения. На этих же рисунках представлены спектры ФЛ и спектры поглощения исследуемых твердых растворов. Видно, что положение максимума интенсивности $A_i(LO)$ фонона для обоих образцов хорошо совпадает с порогом поглощения. Положение максимума КР рассеяния может быть оценено как $E_{max} \approx E_g + E_F + \hbar\omega_{LO}/2$, где E_F – это энергия Ферми, а $\hbar\omega_{LO}$ – это энергия LO фонона. Следовательно, если известны концентрация электронов в образце и эффективная масса электрона, ширина запрещенной зоны E_g InGaN может быть оценена из данных резонансного КР. Данные о концентрациях электронов в InGaN были получены из измерений методом Холла, а эффективные массы были оценены с использованием линейной интерполяции между их значениями для InN и GaN ($m_e = 0.07m_0$ и $m_e = 0.20m_0$, соответственно). В результате оценки параметра E_g составили 1.90 эВ и 2.40 эВ для $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ и $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$, соответственно. Обе величины хорошо совпадают с зависимостью ширины запрещенной зоны InGaN , описываемой выражением $E_g = 3.49 - 2.84x - bx(1-x)$, с величиной параметра прогиба $b = 2.5 \pm 0.1$ эВ.

В последнем разделе главы представлены результаты исследований твердых растворов InGaN методом спектроскопии КР. Изучение динамики кристаллической решетки InGaN не только представляет интерес с точки зрения фундаментальной физики, но и является весьма важным для создания количественной методики диагностики этих материалов. Исследования спектров КР InGaN с использованием энергий возбуждения в диапазоне от 1.83 до 3.81 эВ проводились на эпитаксиальных слоях, выращенных методами молекулярно-пучковой эпитаксии и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений

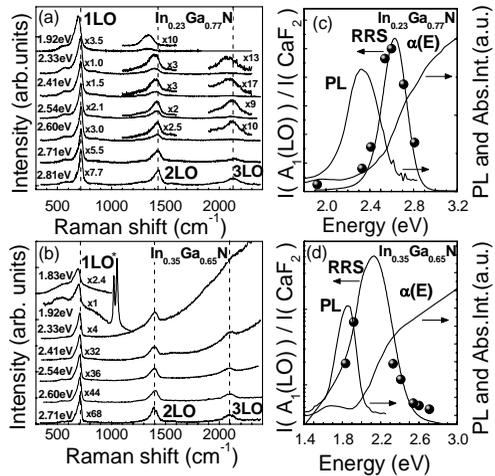


Рис.12. (a,b) Спектры КР $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$ и $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ при разных энергиях возбуждения. (c,d) Спектры поглощения, ФЛ и профиль поперечного сечения резонансного КР $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$ (c) и $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ (d). Символы – экспериментальные данные.

во всем диапазоне составов от InN до GaN.

Установлено, что в спектрах КР наблюдается только одна фононная линия симметрии $A_1(LO)$, что подтверждает теоретическое предсказание одно-модового характера поведения этого фонона [10]. Однако измеряемые частоты $A_1(LO)$ фонона хорошо совпадают с теоретически предсказанной линейной зависимостью только для Ga-обогащенных и In-обогащенных твердых растворов. Зависимость частоты $A_1(LO)$ фонона $In_xGa_{1-x}N$ от содержания In в диапазонах $0 < x < 0.2$ и $0.7 < x < 1$ может быть представлена следующим выражением: $\omega(A_1(LO)) = 733 - 150x$. В то же время $A_1(LO)$ фононные частоты для промежуточных составов ($0.3 < x < 0.6$) находятся выше линейной аппроксимации. Наблюдаемое поведение фононных мод $A_1(TO)$, $E_1(TO)$ и $E_2(high)$ как функций состава характеризуется сильным отклонением от линейной зависимости, предсказанной теоретически. Тем не менее, в спектрах не наблюдается явных признаков двухмодового характера поведения мод, что могло бы объяснить наблюдаемую специфику их композиционной зависимости. Все это указывает на то, что динамика кристаллической решетки InGaN требует новых теоретических и экспериментальных исследований.

Результаты исследований, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A19-A22, A27-A28, A30, A32, A36, A39, A46-48, A55, A57].

Глава 8 “Резонансное комбинационное рассеяние света и дисперсии полярных оптических и акустических фононов в гексагональном InN”. В этой главе продемонстрированы новые возможности резонансного КР 1-го порядка, индуцированного примесями, использование которого позволило восстановить дисперсии полярных оптических и акустических фононов InN в широком диапазоне волновых векторов путем измерения частоты фонона как функции энергии возбуждающего фотона.

Впервые было выполнено систематическое изучение зависимостей частот фононов гексагонального InN от энергии возбуждающего фотона в диапазоне энергий от 2.81 до 1.17 эВ. Исследовались нелегированные и легированные магнием образцы InN с концентрацией электронов в пределах от 3.5×10^{17} до $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и с ориентацией оптической оси направленной параллельно и перпендикулярно плоскости подложки. Было установлено, что фононные линии симметрии $E_1(LO)$ и $A_1(LO)$ сдвигаются в высокочастотную сторону спектра с уменьшением энергии возбуждающего излучения, что свидетельствует о нарушении закона сохранения волнового вектора в процессе КР.

Теоретическое рассмотрение амплитуды и сечения резонансного КР 1-го порядка, индуцированного примесями, показало, что при возбуждении в области межзонных переходов в результате двойного резонанса в амплитуде рассеяния возникает селекция волновых векторов фононов в сечении рассеяния. В этом случае волновой вектор фонона q определяется волновым векто-

ром относительного движения электронно-дырочной пары p_{ω} , который в свою очередь определяется частотой возбуждающего или рассеянного света, а именно: $q=2p_{\omega}$ ($q=2p_{\omega}$). При этом важным условием является внутризонный характер как фрелиховского взаимодействия электронов и дырок с LO фононами, так и внутризонный характер рассеяния на заряженных примесях. С использованием экспериментальных данных по фотоэмиссии в InN [17,18], были восстановлены дисперсии валентных зон и зоны проводимости и построены дисперсии электронно-дырочных пар, возникающих при прямозонных переходах из зон тяжелых и легких дырок в зону проводимости. Это позволило рассчитать значения волновых векторов фононов, участвующих в процессе рассеяния.

Значения волновых векторов фононов для исследованных образцов InN, при использованных энергиях возбуждающих фотонов, оказываются за пределами верхней границы затухания Ландау. Таким образом, только незранированные LO фононы существуют выше этой границы. На рис.13 показаны рассчитанные дисперсионные кривые фононов для гексагонального InN, заимствованные из работы [A6]. На этом же рисунке представлены полученные нами экспериментальные данные для ветви $A_1(LO)$ вдоль направления $\Gamma-A$. Волновые векторы в этом случае рассчитаны в предположении электромагнитных переходов из зоны легких дырок. Волновые векторы для $E_1(LO)$ ветви вдоль направления $\Gamma-K$ получены в предположении электромагнитных переходов из зоны легких дырок, а вдоль направления $\Gamma-M$ они получены для переходов из зоны тяжелых дырок. Можно видеть, что экспериментальные данные и результаты модельных расчетов дисперсионных кривых LO фононов находятся в удовлетворительном согласии. Экстраполяция дисперсии $A_1(LO)$ и $E_1(LO)$ фононов вплоть до Γ -точки позволила оценить центрозонные энергии данных ветвей, сведения о которых до настоящего времени не были установлены однозначно. Частоты продольных ветвей $A_1(LO)$ и $E_1(LO)$ фононов в Γ -точке оказались равными $592 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ и $604 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

Экспериментальное исследование рассеяния в области акустических ветвей колебательного спектра показало, что при наличии примесей полярные акустические фононы с большими волновыми векторами тоже

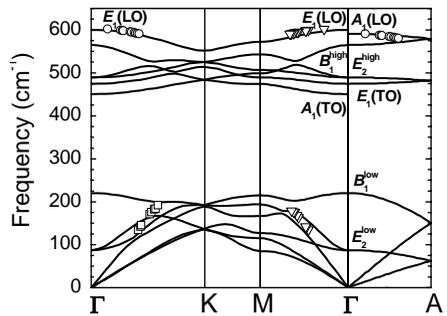


Рис. 13. Дисперсионные кривые фононов гексагонального InN, заимствованные из работы [A6], и экспериментальные данные, полученные в данной работе (символы).

активны в резонансном КР 1-го порядка InN. Экспериментальные данные, полученные в области акустических фононов InN, представлены на рис.13. Волновые векторы в этом случае рассчитаны в предположении электромагнитных переходов из зоны тяжелых дырок. Скорости звука, полученные из экспериментальных данных (5220 и 5430 м/сек) оказываются достаточно близкими к расчетным величинам (5050 и 5170м/сек) в направлениях Γ -M и Γ -K, соответственно. Это показывает, что сделанный выбор волновых векторов за счет электромагнитных переходов из зоны тяжелых дырок оправдан.

Результаты исследований, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A54 и A56].

В Заключении приводятся основные результаты диссертационной работы:

1. Впервые рассчитаны дисперсионные кривые для акустических и оптических фононов вдоль высокосимметричных направлений ЗБ, а также функции плотности состояний фононов гексагональных GaN и AlN. Анализ данных свидетельствует о наличии существенных различий в динамике кристаллической решетки этих материалов как в области акустических, так и в области оптических колебаний.
2. Впервые получены значения констант деформационного потенциала для четырех из шести оптических фононов, активных в спектре КР гексагонального GaN. Предложен метод количественной оценки величины деформации в слоях GaN по данным КР.
3. Установлены основные механизмы, отвечающие за рассеяние света на ПФМ в гексагональном *n*-GaN. Экспериментально определены значения коэффициента Фауста-Генри для мод симметрии A_1 и E_1 . Разработана количественная методика определения концентрации и подвижности электронов в *n*-GaN в диапазоне концентраций от 1×10^{17} до $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ по данным КР.
4. Впервые экспериментально установлены зависимости частот всех оптических фононов твердых растворов AlGaN как функций состава во всем диапазоне концентраций. Теоретически и экспериментально изучено влияние флуктуации состава на колебательный спектр этих твердых растворов. Предложен метод количественной оценки состава и однородности AlGaN, основанный на совокупности полученных экспериментальных и теоретических данных.
5. Выполнены экспериментальные и теоретические исследования динамики кристаллической решетки гексагональных CP GaN/AlN и GaN/AlGaN. Впервые установлен эффект сосуществования локализованных и делокализованных мод в их колебательном спектре и предложено объяснение их природы. Создана количественная методика диагностики, позволяющая оценивать величину и знак деформации в слоях многослойной структуры, процентное со-

держание Al в слое твердого раствора и соотношение между толщинами индивидуальных слоев в СР по данным спектроскопии КР.

6. Впервые зарегистрированы все шесть КР-активных оптических фононов гексагонального InN и определены их частоты. Впервые рассчитаны дисперсионные кривые акустических и оптических фононов для высокосимметричных направлений ЗБ и функция плотности состояний фононов гексагонального InN. Впервые рассчитана температурная зависимость решеточной теплоемкости InN и сделана оценка температуры Дебая, величина которой при 0 К составляет 370 К. Предсказаны возможные каналы распада LO фононов.

7. Впервые выполнены систематические экспериментальные и теоретические исследования динамики кристаллической решетки слоев InN, легированных акцепторными примесями. Оценка энергетических значений локальных колебательных мод, полученная в рамках кластерного приближения, совместно с результатами теоретико-группового анализа, позволила установить микроскопическую природу новых фононных мод, наблюдаемых в спектрах КР таких образцов. Показано, что КР спектроскопия является перспективным методом количественной диагностики слоев InN, легированных Mg.

8. Установлено, что спектральное положение края собственного поглощения n -InN в условиях вырождения сильно зависит от концентрации электронов и для интерпретации данных эксперимента необходимо учесть эффект Бурштейна-Мосса.

9. Впервые обнаружена ФЛ в ближней ИК области спектра гексагонального InN. Анализ зависимости спектров ФЛ от концентрации электронов, температуры и интенсивности возбуждения позволил установить ее межзонный характер и выявить черты, характерные для ФЛ кристаллов с вырожденными электронами.

10. Совместный анализ спектров ФЛ и спектров поглощения n -InN с концентрацией электронов в диапазоне от 3×10^{17} до 6×10^{18} см⁻³ позволил оценить важнейшие фундаментальные физические параметры InN. Установлено, что ширина запрещенной зоны InN в пределе малых концентраций электронов и низких температур составляет 0.67 ± 0.01 эВ. Ранее считалось, что ее величина лежит в интервале 1.86-2.0 эВ. Показано, что экспериментальные спектры поглощения и ФЛ хорошо согласуются с результатами модельных теоретических расчетов в предположении непараболической зоны проводимости, где эффективная масса в Γ -точке $m^* = 0.07m_0$.

11. Комплексные исследования образцов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ методами оптического поглощения, ФЛ и резонансного КР позволили получить новые данные о зависимости ширины их запрещенной зоны от состава. Установлено, что эта фундаментальная характеристика хорошо описывается выражением $E_g = 3.49 - 2.84x - bx(1-x)$, с большим параметром прогиба $b = 2.5 \pm 0.1$ эВ, во всем диапазоне

составов. Данные, полученные при исследовании In-обогащенных образцов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.5 < x < 1$), подтверждают оценку величины запрещенной зоны $E_g \sim 0.7$ эВ в InN.

12. Выполнены систематические исследования поведения оптических фононов в твердых растворах InGaN во всем диапазоне составов методом спектроскопии КР. Установлено, что только LO фононы демонстрируют предсказанный ранее в литературе одномодовый характер поведения с зависимостью от состава, близкой к линейной. Впервые выявлена большая нелинейность в композиционном поведении фононов симметрии $A_1(LO)$, $E_1(LO)$ и $E_2(\text{high})$, что указывает на необходимость новых теоретических и экспериментальных исследования динамики кристаллической решетки InGaN.

13. Показано, что исследование резонансного КР 1-го порядка, индуцированного примесями, позволяет получать данные о дисперсии полярных оптических и акустических ветвей колебательного спектра гексагонального InN в широкой области волновых векторов. Установлено, что величины волновых векторов возбуждаемых фононов однозначно связаны с энергией возбуждающего фотона. Проведены измерения частот LO фононов InN при изменении энергии возбуждающего света в диапазоне от 2.81 до 1.17 эВ и LA фононов в диапазоне от 2.81 до 1.83 эВ. Полученные дисперсионные зависимости позволили найти новые значения частот $A_1(LO)$ и $E_1(LO)$ ветвей в Γ -точке ЗБ, которые оказались равными 592 ± 1 cm^{-1} и 604 ± 1 cm^{-1} , соответственно, что почти на 10 cm^{-1} выше, чем имеющиеся в литературе данные для этих фононов.

Публикации по теме диссертации

[A1] Davydov V.Yu., Averkiev N.S., Goncharuk I.N., Nelson D.K., Nikitina I.P., Polkovnikov A.S., Smirnov A.N., Jacobson M.A., Semchinova O.K. Raman and Photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6H-SiC // J. Appl. Phys. – 1997. –v.82. –pp.5097–5102.

[A2] Davydov V.Yu., Kitaev Yu.E., Goncharuk I.N., Tsaregorodtsev A.M., Smirnov A.N., Lebedev A.O., Botnaryk V.M., Zhilyaev Yu.V., Smirnov M.B., Mirgorodsky A.P., Semchinova O.K. Phonon spectrum of wurtzite GaN and AlN. Experiment and theory // J. Cryst. Growth. –1998. –v.189/190. –pp.656–660.

[A3] Davydov V.Yu., Kitaev Yu.E., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Graul J., Semchinova O., Uffmann D., Smirnov M.B., Mirgorodsky A.P., Evarestov R.A. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN // Phys. Rev. B. –1998. –v.58. –pp.12899–12907.

[A4] Давыдов В.Ю., Лундин В.В., Смирнов А.Н., Соболев Н.А., Усиков А.С., Емельянов А.М., Маковийчук М.И., Паршин Е.О. Влияние кратковременных высокотемпературных отжига на фотолуминесценцию легированного эрбием GaN в области длин волн 1.0-1.6 мкм // ФТП. –1999. –Т.33. –№1. –С.3–8.

[A5] Davydov V.Yu., Goncharuk I.N., Baidakova M.V., Smirnov A.N., Subashiev A.V., Aderhold J., Stemmer J., Uffmann D., Semchinova O. Raman spectroscopy of disorder effects in AlGaIn solid solutions // Mat. Science & Eng. B. –1999. –v.59. –pp.222–225.

- [A6] Davydov V.Yu., Emtsev V.V., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Petrikov V.D., Mamutin V.V., Vekshin V.A., Ivanov S.V., Smirnov M.B., Inushima T. Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN // *Appl. Phys. Lett.* –1999. –v.75. –pp.3297–3299.
- [A7] Mamutin V.V., Vekshin V.A., Davydov V.Yu., Ratnikov V.V., Kudriavtsev Yu.A., Ber B.Ya., Emtsev V.V., Ivanov S.V. // *Mg-Doped Hexagonal InN/Al₂O₃ Films Grown by MBE* // *Phys. Status Solidi A.* –1999. –v.176. –pp.373–378.
- [A8] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Smirnov M.B., Emtsev V.V., Petrikov V.D., Abroyan I.A., Titov A.I., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Mamutin V.V., Ivanov S.V., Inushima T. Phonons in Hexagonal InN. Experiment and Theory // *Phys. Status Solidi B.* –1999. –v.216. –pp.779–783.
- [A9] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Goupalov S.V., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Lundin W.V., Usikov A.S., Zavarin E.E., Sakharov A.V., Baidakova M.V., Stemmer J., Klausing H., Mistele D., Semchinova O. Optical phonons in hexagonal GaN/Al_xGa_{1-x}N multilayered structures // *Proceedings of the 8th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology"*. –Ioffe Institute, June 19-23. –2000. –pp.208–211.
- [A10] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Nikolaev A.E., Usikov A.S., Lundin W.V., Baidakova M.V., Aderhold J., Stemmer J., Semchinova O. Raman scattering in hexagonal Al_xGa_{1-x}N alloys and optical modes behavior // *IPAP Conf. Ser.* –2000. –v.1. –pp.657–660.
- [A11] Emtsev V.V., Davydov V.Yu., Kozlovskii V.V., Lundin V.V., Poloskin D.S., Smirnov A.N., Shmidt N.M., Usikov A.S., Aderhold J., Klausing H., Mistele D., Rotter T., Stemmer J., Semchinova O., Graul J. Point defects in gamma-irradiated n-GaN // *Semicond. Sci. Technol.* –2000. –v.15. –pp.73–78.
- [A12] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Usikov A.S., Lundin W.V., Zavarin E.E., Sakharov A.V., Baidakova M.V., Stemmer J., Klausing H., Mistele D. Raman studies of hexagonal GaN/Al_xGa_{1-x}N multilayered structures // *IPAP Conf. Ser.* –2000. –v.1. –pp.665–668.
- [A13] Klochikhin A.A., Davydov V.Yu., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Nikolaev A.E., Baidakova M.V., Aderhold J., Graul J., Stemmer J., Semchinova O. Statistical Ga clusters and A₁(TO) gap mode in Al_xGa_{1-x}N alloys // *Phys. Rev. B.* –2000. –v.62. –pp.2522–2535.
- [A14] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Kozin I.E., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Kyutt R.N., Scheglov M.P., Sakharov A.V., Tretyakov V.V., Ankudinov A.V., Dunaevskii M.S., Lundin W.V., Zavarin E.E., Usikov A.S. Raman studies of acoustical phonons in strained hexagonal GaN/AlGaN superlattices // *Proceedings of the 9th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology"*. –Ioffe Institute, June 18-22. –2001. –pp.154–157.
- [A15] Aderhold J., Davydov V.Y., Fedler F., Klausing H., Mistele D., Rotter T., Semchinova O., Stemmer J., Graul J. InN thin films grown by metalorganic molecular beam epitaxy on sapphire substrates // *J. Cryst. Growth.* –2001. –v.222. –pp.701–705.
- [A16] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Kozin I.E., Emtsev V.V., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Kyutt R.N., Scheglov M.P., Sakharov A.V., Lundin W.V., Zavarin E.E., Usikov A.S. Optic and acoustic phonons in strained hexagonal GaN/AlGaN multilayer structures // *Phys. Status Solidi A.* –2001. –v.188. –pp.863–866.
- [A17] Davydov V.Yu., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Nikolaev A.E., Lundin W.V., Usikov A.S., Klochikhin A.A., Aderhold J., Graul J., Semchinova O., Harima H. Composition dependence of optical phonon energies and Raman line broadening in hexagonal Al_xGa_{1-x}N alloys // *Phys. Rev. B.* –2002. –v.65. –Art.125203:1–13.
- [A18] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Seisyan R.P., Emtsev V.V., Ivanov S.V., Bechstedt F., Furthmüller J., Harima H., Mudryi A.V., Aderhold J., Semchinova O., Graul J., Absorp-

tion and emission of hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap // Phys. Status Solidi B. –2002. –v.229. –pp.R1–R3.

[A19] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Emtsev V.V., Ivanov S.V., Vekshin V.V., Bechstedt F., Furthmüller J., Harima H., Mudryi A.V., Hashimoto A., Yamamoto A., Aderhold J., Graul J., Haller E.E. Band gap of InN and In-rich $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys ($0.36 < x < 1$) // Phys. Status Solidi B. –2002. –v.230. –pp.R4–R6.

[A20] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Emtsev V.V., Bechstedt F., Mudryi A.V., Haller E.E. Reply to "Comment on 'Band Gap of InN and In-Rich $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Alloys ($0.36 < x < 1$)' // Phys. Status Solidi B. –2002. –v.233. –pp.R10–R11.

[A21] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Emtsev V.V., Kurdyukov D.A., Ivanov S.V., Vekshin V.A., Bechstedt F., Furthmüller J., Aderhold J., Graul J., Mudryi A.V., Harima H., Hashimoto A., Yamamoto A., Haller E.E. Band gap of Hexagonal InN and InGaN Alloys // Phys. Status Solidi B. –2002. –v.234. –pp.787–795.

[A22] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Emtsev V.V., Sakharov A.V., Ivanov S.V., Vekshin V.A., Bechstedt F., Furthmüller J., Aderhold J., Graul J., Mudryi A.V., Harima H., Hashimoto A., Yamamoto A., Wu J., Feick H., Haller E.E. Band gap of hexagonal InN and InGaN alloys // Proceedings of the 10th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". –Ioffe Institute, Saint–Petersburg, June 17–21. –2002. –pp.78–81.

[A23] Davydov V.Yu., Smirnov A.N., Goncharuk I.N., Kyutt R.N., Scheglov M.P., Baidakova M.V., Lundin W.V., Zavarin E.E., Smirnov M.B., Karpov S.V., Harima H. Raman studies as a tool for characterization of strained hexagonal GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ superlattices // Proceedings of the 10th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". –Ioffe Institute, Saint–Petersburg, June 17–21. –2002. –pp.164–167.

[A24] Davydov V.Yu., Smirnov A.N., Goncharuk I.N., Kyutt R.N., Scheglov M.P., Baidakova M.V., Lundin W.V., Zavarin E.E., Smirnov M.B., Karpov S.V. Raman Spectroscopy as a Tool for Characterization of Strained Hexagonal GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Superlattices Phys. Status Solidi B. –2002. –v.234. –pp.975–979.

[A25] Davydov V.Yu., Smirnov A.N., Goncharuk I.N., Kyutt R.N., Scheglov M.P., Baidakova M.V., Lundin W.V., Zavarin E.E., Smirnov M.B., Karpov S.V., Harima H. Optical phonons in hexagonal GaN/AlN and GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ superlattices: Theory and experiment // Proceedings of the 11th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". –Ioffe Institute, Saint–Petersburg, June 23–28. –2003. –pp.72–74.

[A26] Davydov V.Yu., Smirnov A.N., Smirnov M.B., Karpov S.V., Goncharuk I.N., Kyutt R.N., Baidakova M.V., Sakharov A.V., Zavarin E.E., Lundin W.V., Harima H., Kisoda K. Lattice dynamics and Raman spectra of strained hexagonal GaN/AlN and GaN/AlGaN superlattices // Phys. Status Solidi C. –2003. –v.0. –pp.2035–2038.

[A27] Bechstedt F., Furthmüller J., Ferhat M., Teles L.K., Scolfaro L.M.R., Leite J.R., Davydov V.Yu., Ambacher O., Goldhahn R. Energy gap and optical properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ // Phys. Status Solidi A. –2003. –v.195. –pp.628–633.

[A28] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Emtsev V.V., Smirnov A.N., Goncharuk I.N., Sakharov A.V., Kurdyukov D.A., Baidakova M.V., Vekshin V.A., Ivanov S.V., Aderhold J., Graul J., Hashimoto A., Yamamoto A. Photoluminescence and Raman study of hexagonal InN and In-rich InGaN alloys Phys. Status Solidi B. –2003. –v.240. –pp.425–428.

[A29] Bhuiyan A.G., Sugita K., Kasashima K., Hashimoto A., Yamamoto A., Davydov V.Yu. Single-crystalline InN films with an absorption edge between 0.7 and 2 eV grown using different techniques and evidence of the actual band gap energy // Appl. Phys. Lett. –2003. –v.83. –pp.4788–4790.

[A30] Davydov V., Klochikhin A., Ivanov S., Aderhold J., Yamamoto A. Growth and Properties of InN // Nitride Semiconductors: Handbook on Materials and Devices. –WILEY–

VCH, 2003. –pp.241–294.

[A31] Klochikhin A., Davydov V.Yu., Emtsev V., Smirnov A., v. Baltz R. A gauge invariant approach to the Raman scattering in heavily doped crystals // Proceedings of the 12th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology. –Ioffe Institute, June 21-25. –2004. –pp.162–163.

[A32] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Emtsev V.V., Smirnov A.N., Yagovkina M.A., Lebedev V.M. X-ray, RBS and Raman studies of hexagonal InN and InGaN alloys // Proceedings of the 12th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". – Ioffe Institute, Saint–Petersburg, June 21-25. –2004. –pp.381–382.

[A33] Smirnov M.B., Karpov S.V., Davydov V.Yu., Smirnov A.N., Lundin W.V. Lattice dynamics of hexagonal GaN/AlN superlattices in microscopic and phenomenologic models and Raman spectra of optical phonons // Proceedings of the 12th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology. – Ioffe Institute, Saint–Petersburg, June 21–25. – 2004. –pp.387–388.

[A34] Yamamoto A., Sugita K., Takatsukaa H., Hashimotoa A., Davydov V.Yu. Correlations between electrical and optical properties for OMVPE InN // J. Cryst. Growth. –2004. – v.261. –pp.275–279.

[A35] Кютт Р.Н., Щеглов М.П., Давыдов В.Ю., Усиков А.С. Деформация слоев в сверхрешетках AlGaIn/GaN по данным рентгенодифракционного анализа // ФТТ. – 2004. –Т.46. –С.353–359.

[A36] Давыдов В.Ю., Клочихин А.А. Электронные и колебательные состояния InN и твердых растворов In_xGa_{1-x}N. Обзор // ФТП. –2004. –Т.38. –С.897–936.

[A37] Sakharov A.V., Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Lu H., and W. J. Schaff, “Band-edge and impurity-related photoluminescence of InN”, Proceedings of the 13th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology", Ioffe Institute, Saint–Petersburg, June 20–25. –2005. –p.282–283.

[A38] Klochikhin A.A., Davydov V.Yu., Emtsev V.V., Sakharov A.V., Kapitonov V.A., Lu H., Schaff W.J. Temperature dependence of photoluminescence and absorption spectra of n-InN // Proceedings of the 13th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". –Ioffe Institute, Saint–Petersburg, June 20–25. –2005, –pp.278–279.

[A39] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Goncharuk I.N., Sakharov A.V., A.P. Skvortsov, Yagovkina M.A., Lebedev V.M., Lu H., Schaff W.J. Resonant Raman scattering in InGaIn alloys // Proceedings of the 13th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". –Ioffe Institute, Saint–Petersburg, June 20-25. –2005. –pp.270–271.

[A40] Davydov V.Yu., Smirnov A.N., Smirnov M.B., Karpov S.V., Yagovkina M.A., A.I. Besulkin, Lundin W.V. Optical phonons in hexagonal GaN/AlN and GaN/AlGaIn superlattices // Phys. Status Solidi C. –2005. –v.2. –pp.2389–2392.

[A41] Klochikhin A., Davydov V.Yu., Emtsev V.V., Mudryi A.V. Urbach Tails of Valence and Conductivity Bands and Optical Spectra of Hexagonal InN near the Fundamental Band Gap // AIP Conf. Proc. (PHYSICS OF SEMICONDUCTORS: 27th International Conference on the Physics of Semiconductors). –2005. –v.772. –pp.275–276.

[A42] Klochikhin A.A., Davydov V.Yu., Emtsev V.V., Sakharov A.V., Kapitonov V.A., Andreev B.A., Lu H., Schaff W.J. Manifestation of the equilibrium hole distribution in photoluminescence of n-InN // Phys. Status Solidi B. –2005. –v.242, –pp.R33–R35.

[A43] Смирнов М.Б., Карлов С.В., Давыдов В.Ю., Смирнов А.Н., Заварин Е.Е., Лундин В.В. Колебательные спектры сверхрешеток AlN/GaN: теория и эксперимент // ФТТ. –2005. –Т.47. –№4. –С.716–727.

[A44] Klochikhin A.A., Davydov V.Yu., Emtsev V.V., Smirnov A.N., v. Baltz R. A gauge invariant approach to the Raman scattering in heavily doped crystals // Phys. Status Solidi B.

–2005. –v.242. –pp. R58–R60.

[A45] Klochikhin A.A., Davydov V.Yu., Emtsev V.V., Sakharov A.V., Kapitonov V.A., Andreev B.A., Lu H., Schaff W.J. Acceptor states in the photoluminescence spectra of n-InN // *Phys. Rev. B*. –2005. –v.71. –Art.195207:1–16.

[A46] Smirnov M.B., Davydov V.Yu., Smirnov A.N. Lattice dynamics and Raman spectra of InGaN alloys and InN/GaN superlattices // *Proceedings of the 14th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology"*. –Ioffe Institute, Saint–Petersburg, June 26–30. –2006. –p.279–280.

[A47] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Sakharov A.V., Zavarin E.E., Sinitsyn M.A., Smirnov A.N., Skvortsov A.P., Yagovkina M.A., Lu H., Schaff W.J. The band gap composition dependence of InGaN alloys // *Proceedings of the 14th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology"*. –Ioffe Institute, Saint–Petersburg, June 26–30. –2006. –pp.273–274.

[A48] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Goncharuk I.N., Smirnov A.N., Sakharov A.V., Skvortsov A.P., Yagovkina M.A., Lebedev V.M., Lu H., Schaff W.J. Resonant Raman scattering in InGaN alloys // *Phys. Status Solidi B*. –2006. –v.243. –pp.1494–1498.

[A49] Klochikhin A.A., Davydov V.Yu., Emtsev V.V., Sakharov A.V., Kapitonov V.A., Andreev B.A., Lu H., Schaff W.J. Photoluminescence of n-InN with low electron concentrations // *Phys. Status Solidi A*. –2006. –v.203. –pp.50–58.

[A50] Soukhoveev V., Kovalenkov O., Shapovalova L., Ivantsov V., Usikov A., Dmitriev V., Davydov V., Smirnov A. AlGaIn epitaxial layers grown by HVPE on sapphire substrates // *Phys. Status Solidi C*. –2006. –v.3. –pp.1483–1486.

[A51] Emtsev V.V., Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Sakharov A.V., Smirnov A.N., Kozlovskii V.V., Wu C.-L., Shen C.-H., Gwo S. Effects of Proton Irradiation on Electrical and Optical Properties of n-InN // *Phys. Status Solidi C*. –2007. –v.4. –pp.2589–2592.

[A52] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Smirnov M.B., Smirnov A.N., Goncharuk I.N., Kurdyukov D.A., Lu H., Schaff W.J., Lee H.-M., Lin H.-W., Gwo S. Experimental and theoretical studies of lattice dynamics of Mg-doped InN // *Appl. Phys. Lett.* –2007. –v.91, Atr.111917:1–3.

[A53] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Smirnov M.B., Kitaev Yu.E., Smirnov A.N., Lundina E.Y., Lu H., Schaff W.J., Lee H.-M., Lin H.-W., Hong Y.-L., Gwo S. SIMS and Raman studies of Mg-doped InN // *Phys. Status Solidi C*. –2008. –v. 5. –pp.1648–1651.

[A54] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., Smirnov A.N., I.Yu. Strashkova, Krylov A.S., Lu H., Schaff W.J., Lee H.-M., Hong Y.-L., Gwo S. Selective excitation of $E_1(LO)$ and $A_1(LO)$ phonons with large wave vectors in Raman spectra of hexagonal InN // *Phys. Rev. B*. –2009. –v.80. –Art.081204(R):1–4.

[A55] Davydov V.Yu., Klochikhin A.A. Electronic states in InN and lattice dynamics of InN and InGaIn / *Indium Nitride and Related Alloys* / edited by T.D. Veal, C.F. McConville, W.J. Schaff. – Boca Raton.: CRC Press, 2009. –pp.181–241.

[A56] Давыдов В.Ю., Клочихин А.А., Смирнов А.Н., Страшкова И.Ю., Крылов А.С., Лу Н., Шэфф В.Дж., Ли Н.-М., Ли Х.-В., Гонг Ю.-Л. Резонансное рамановское рассеяние и дисперсия полярных оптических и акустических фононов в гексагональном InN // *ФТП*. –2010. –Т.44. –№2. –С.170–179.

[A57] Давыдов В.Ю., Клочихин А.А., Китаев Ю.Э., Смирнов А.Н., Гончарук И.Н., Смирнов М.Б. Исследования фундаментальных характеристик фононного спектра нитридных полупроводников (AlN, GaN, InN) и диагностика структур на их основе методом комбинационного рассеяния света. Обзор // *Сборник трудов конференции «Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований»*. –2010 (в печати).

Цитируемая литература

- [1] Arguello C.A., Rousseau D.L., and Porto S.P.S. First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals // *Phys. Rev.* –1969. –v.181. –pp.1351–1363.
- [2] Loudon R. The Raman Effect in Crystals // *Advan. Phys.* –1964. –v.13. –pp.423–482.
- [3] Клейн М. Электронное КР // *Рассеяние света в твердых телах*, вып. I, под редакцией М. Кардоны – Москва, Мир, 1979. – с. 12.
- [4] Hon D.T. and Faust W.L. Dielectric Parameterization of Raman Lineshapes for GaP with a Plasma of Charge Carriers // *Appl. Phys.* –1973. –v.1. –pp.241–256.
- [5] Irmer G., Toporov V.V., Bairamov B.H., Monecke J. Determination of the charge carrier concentration and mobility in n-GaP by Raman spectroscopy // *Phys. Status Solidi B.* – 1983. –v.119. –pp.595–603.
- [6] Nipko J.C., Loong C.-K. Phonon excitations and related thermal properties of aluminum nitride // *Phys. Rev. B.* – 1998. – v.57(17). – pp.10550–10554.
- [7] Nipko J.C., Loong C.-K., Balkas C.M., and Davis R.F. Phonon density of states of bulk gallium nitride // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – v.73(1). – pp.34–36.
- [8] Bungaro C., Rapcewicz K., Bernholc J. Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN // *Phys. Rev. B.* –2000. –v.61. –pp.6720–6725.
- [9] Tütüncü H.M., Srivastava G.P., and Duman S. Lattice dynamics of the zinc-blende and wurtzite phases of nitrides // *Physica B -Condensed Matter.* –2002. –v.316. –p.190–194.
- [10] Grille H., Schnittler Ch., Bechstedt F. Phonons in ternary group –III nitride alloys // *Phys. Rev. B* –2000. –v.61. –pp. 6091–7105.
- [11] Tsen K.T., Kiang J.G., Ferry D.K., Lu H., Schaff W.J., Lin H.-W., Gwo S. Direct measurements of the lifetimes of longitudinal optical phonon modes and their dynamics in InN // *Appl. Phys. Lett.* –2007. –v.90. –pp.152107–152110.
- [12] Krukowski S., Witek A., Adamczyk J., Jun J., Bockowski M., Grzegory I., Lucznik B., Nowak G., Wroblewski M., Presz A., Gierlotka S., Stelmach S., Palosz B., Porowski S., Zinn P. Thermal properties of indium nitride // *J. Phys. and Chem. of Sol.* –1998. –v.59. – pp.289–295. ã
- [13] Burstein E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb // *Phys. Rev.* –1954. –v.93. – pp.632–633.
- [14] Hori M., Kano K., Yamaguchi T., Saito Y., Araki T., Nanishi Y., Teraguchi N., Suzuki A. Optical Properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ with Entire Alloy Composition on InN Buffer Layer Grown by RF-MBE // *phys. stat. sol. (b)*. –2002. –v.234. –pp.750–754.
- [15] Walukiewicz W., Ager III J.W., Yu K.M., Liliental-Weber Z., Wu J., Li S.X., Jones R.E., Denlinger J.D. Structure and electronic properties of InN and In-rich group III – nitride alloys // *J. Phys. D: Appl. Phys.* –2006. –v.39. –pp. R83–R99.
- [16] Abstreiter G., Cardona M., Pinczuk A. Light Scattering in Solids IV / edited by M. Cardona, G. Guntherodt. – Berlin: Springer-Verlag, 1984. –p.5.
- [17] Colakerol L., Veal T.D., Jeong H. –K., Plucinski L., DeMasi A., Learmonth T., Glans P. –A., Wang S., Zhang Yu., Piper L.F.J., Jefferson P.H., Fedorov A., Chen T. –C., Moustakas T.D., McConville C.F., Smith K.E. Quantized Electron Accumulation States in Indium Nitride Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* –2006. –v.97. –pp.237601–237604.
- [18] Colakerol L., Piper L.F.J., Fedorov A., Chen T.C., Moustakas T.D., Smith K.E. Observation of an inverted band structure near the surface of InN // *EPL.* –2008. –v.83. – pp.47003–47006.