T. 56, № 9

ФИЗИКА

УДК 621.382.2.

### С.С. ХЛУДКОВ, И.А. ПРУДАЕВ, О.П. ТОЛБАНОВ

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДА ИНДИЯ, ПРИМЕСИ И ДЕФЕКТЫ

Представлен обзор литературы по физическим свойствам InN, состоянию примесей и дефектов в нем по данным, опубликованным в последнее время. Показано, что к настоящему времени достигнуты значительные успехи как в получении материала и приборных структур, так и в изучении его физических свойств. Установлено, что InN имеет ширину запрещенной зоны 0,7 эВ. Легирование InN магнием дает возможность получить слои *p*-типа проводимости с заданными свойствами. Использование уникальных свойств InN позволяет рассматривать его как перспективный материал для ряда новых приборов.

Ключевые слова: нитрид индия, физические свойства, примеси, точечные дефекты, дислокации.

#### Введение

Твердые растворы InN–GaN продолжительное время широко используются для изготовления светоизлучающих приборов. Наряду с этим в последнее время InN рассматривают как перспективный материал для высокочастотных приборов, высокоэффективных солнечных элементов, твердотельных терагерцовых генераторов и детекторов, а также сенсоров различного назначения [1, 2]. Твердые растворы InGaN и InAlN позволяют перекрыть оптический диапазон от инфракрасного до ультрафиолетового [3]. Светодиоды на основе InGaN используются для различных целей: освещения, в дисплеях, мобильных телефонах, устройствах для регулирования транспорта [4, 5]. Однако InN, среди III-нитридов, до недавнего времени являлся наименее изученным полупроводниковым материалом. Так, продолжительное время считали, что ширина запрещенной зоны InN (*E*<sub>s</sub>) составляет около 2 эВ – это значительно выше реального значения. Другая проблема связана с трудностью получения InN *р*-типа проводимости [6, 7]. В настоящей работе представлен обзор литературы по физическим свойствам InN, состоянию примесей и дефектов в нем по данным, опубликованным в последнее время, с целью систематизировать имеющиеся в литературе многочисленные, не всегда однозначные результаты, показать, что к настоящему времени достигнуты значительные успехи как в получении материала и приборных структур, так и в изучении его физических свойств.

# Ширина запрещенной зоны InN

В течение длительного времени полагали, что ширина запрещенной зоны InN в модификации вюртцита составляет около 2 эВ. Авторами работ [8–10] был получен важный результат – установлена реальная ширина запрещенной зоны InN. По данным измерений спектров фотолюминесценции и оптического поглощения было установлено, что ширина запрещенной зоны специально не легированного гексагонального InN, выращенного методами молекулярно-лучевой и металлоорганической эпитаксии, составляет около 0,7 эВ. Этот результат был подтвержден расчетами из первых принципов [10]. При такой ширине запрещенной зоны нитрида индия, используя только один твердый раствор InGaN, можно перекрыть весь видимый спектральный диапазон [3, 11]. Полученное ранее значение  $E_g = 2$  эВ, видимо, обусловлено плохим кристаллическим совершенством измеряемого InN, а также тем, что при выращивании гетероструктур на основе InN возможно образование иглоподобных нанокристаллов и твердых растворов InN–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8]. Следует отметить, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны InN значительно слабее, чем для большинства полупроводников. Так, при изменении температуры в диапазоне 15–300 К изменение  $E_g$  составляет всего 47 мэВ [12]. (Измерения проведены на InN с низкой концентрацией электронов  $n = 3,5 \cdot 10^{17}$  см<sup>3</sup>.)

Таким образом, к настоящему времени однозначно установлено, что нитрид индия является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 0,7 эВ [8, 9], обладает малой эффективной массой [13], высокой подвижностью электронов (по теоретическим оценкам она может достигать 10000 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup> [14]), высокой скоростью насыщения электронов [15]. Он кристаллизуется в той же структуре вюртцита, что GaN и AlN [8, 9, 15]. После установления того факта, что ширина запре-

щенной зоны InN составляет около 0,7 эВ, интерес к исследованию InN еще более возрос благодаря перспективе применения InN для создания оптоэлектронных приборов инфракрасного диапазона, высокочастотных и других приборов.

## InN *п*-типа проводимости

Нелегированный InN обычно имеет *n*-тип проводимости с высокой концентрацией электронов [16, 17]. В настоящее время самая низкая концентрация электронов в тонких пленках InN составляет  $10^{17}-10^{18}$  см<sup>-3</sup> при подвижности около 3000 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup> в слоях толщиной в единицы микрометров [2, 18, 19]. По некоторым теоретическим оценкам она может достигать 10000 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup> [14]. Причиной *n*-типа проводимости нелегированного InN могут быть неконтролируемые примеси кремния, кислорода и водорода, действующие в качестве доноров, а также дислокации [2, 11].

Основной донорной примесью в InN является кремний. Степень легирования кремнием по данным [16] составляет (0,5–6,6)· $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. В недавно опубликованной работе [1] исследованы свойства InN, легированного углеродом в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии. Отмечается, что углерод представляет интерес как легирующая примесь для получения InN с высокой концентрацией электронов, причем легирование углеродом может быть легко осуществлено при любом методе газофазовой эпитаксии. Кроме того, углерод является одной из основных неконтролируемых примесей. Показано, что удается контролируемо задавать концентрацию электронов в пленках InN, управляя давлением в канале источника примеси при выращивании пленок. Концентрация электронов возрастает с увеличением концентрации углерода в твердой фазе по линейному закону (рис. 1). Следует отметить, что поведение примеси углерода в InN рассматривалось в теоретических работах [21, 22]. Наряду с легированием концентрацию электронов можно изменять посредством облучения. Показана возможность получения объемного InN с заданной концентрацией электронов от  $10^{18}$  до  $10^{21}$  см<sup>-3</sup> посредством облучения высокоэнергетическими ионами H<sup>+</sup> и He<sup>+</sup> [20].

Подвижность электронов в InN и его твердых растворах с GaN и AlN по данным расчета [20] определяется кулоновским рассеянием на заряженных центрах, которое является основным механизмом, ограничивающим подвижность. Однако рассеяние на полярных оптических фононах и пьезоэлектрической моде акустических фононов становится преобладающим при степенях легирования менее 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> и достаточно высоких температурах.



тронов, определенной методом Холла, от концентрации атомов углерода [1]

Уровень Ферми на поверхности InN на 0,9 эВ выше дна зоны проводимости [23]. Это приводит к тому, что у поверхности пленки InN, как правило, образуется слой, обогащенный электронами. Слоевая концентрация электронов в приповерхностном слое может достигать 10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> [1]. При этом в ряде работ [14, 24, 25] считают, что слой, аккумулирующий электроны, образуется не только за счет внутренних процессов, но также за счет внешних факторов - загрязнения поверхности или разложения материала. Одной из причин высокой концентрации свободных электронов в приповерхностных слоях может быть наличие атомов кислорода, являющихся донорами [24, 25]. С помощью фотоэлектронной спектроскопии показано, что адсорбция кислорода на поверхности свежевыращенных слоев InN N-полярности приводит к изменению изгиба зон по сравнению с исходным состоянием [24]. По данным [25] имеет место строгая корреляция между концентрацией элек-

тронов в приповерхностном слое и наличием атомов кислорода, являющихся донорами, в приповерхностной области слоев неполярных плоскостей InN. Методом рамановской спектроскопии найдена корреляция между концентрацией свободных электронов в приповерхностных слоях InN и параметрами рамановского рассеяния [26]. Некоторые авторы [27–29], в отличие от общепринятой точки зрения, считают, что роль приповерхностного конверсионного слоя переоценивается. По их мнению, приповерхностный слой проявляется только в компенсированных слоях InN:Mg с низкой подвижностью, причем в проводимость приповерхностного слоя значительный вклад вносят включения наночастиц индия, которые образуются в процессе выращивания слоев при избытке In. Эти выводы сделаны на основе измерений проводимости в сильных магнитных полях (до 63 Тл) в широком температурном интервале (1,6–300 К). По данным [11, 23, 30] концентрацию электронов в приповерхностном слое InN можно существенно уменьшить, если пленки выращивать при определенных условиях (при выращивании пленок InN с неполярными и *N*-полярными плоскостями).

В недавно опубликованных работах [2, 10, 31] обнаружены анизотропия подвижности электронов и отрицательная фотопроводимость. В неполярных пленках InN, выращенных методом молекулярно лучевой эпитаксии (МЛЭ), обнаружена сильная анизотропия подвижности электронов (от 359 до 184 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup> в зависимости от ориентации) [2]. Измерение было проведено на терагерцовой частоте. По мнению авторов, анизотропия подвижности обусловлена структурными дефектами – дефектами упаковки. В специально не легированном *n*-InN, с  $n = 5,9\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup>, обнаружена отрицательная фотопроводимость (ФП), которая проявляется при комнатной температуре, а при уменьшении температуры до 145–155 К становится положительной [31]. ФП измеряли при возбуждении излучением с энергией больше ширины запрещенной зоны (1,53 эВ). Отрицательную ФП авторы объясняют тем, что подсветка приводит к перезарядке рекомбинационных центров, в результате чего уменьшается подвижность электронов.

В ряде теоретических работ [32, 33] изучается энергия активации доноров в квантовых ямах InGaN/GaN. Показано, что энергия связи доноров в квантовых ямах InGaN/GaN отличается от энергии в объемном InN. По мере уменьшения ширины квантовых ям наблюдается монотонное увеличение энергии связи. Самая высокая энергия связи имеет место для узких ям. При этом подчеркивается, что эти результаты могут быть полезны при проектировании приборов, работа которых основана на принципах внутридонорных переходов в квантовых ямах, таких, как терагерцовые детекторы и эмиттеры.

# InN *р*-типа проводимости

Легирование InN магнием по аналогии с GaN с целью получения слоев *p*-типа впервые было осуществлено Блантом с соавт. в 1999 г. [34]. Вплоть до 2007 г. все исследователи считали, что при легирования магнием не удается получить пленки InN *p*-типа проводимости даже при самых высоких степенях легирования. Полагали, что это обусловлено наличием высокой концентрации исходных доноров, которые не удается перекомпенсировать.

Существенный результат был получен в работах [6, 7], в которых впервые было показано, что при легировании магнием можно получить пленки InN *p*-типа проводимости. Это удалось благодаря тому, что для измерения свойств пленок InN, легированных магнием, кроме традиционного метода Холла они применили ряд других методов (зависимость эффекта Холла от магнитного поля, фотолюминесценцию, вольт-емкостные зависимости). В итоге был обнаружен слой *p*-типа проводимости и мости. Авторы [6, 7] показали, что использование только метода эффекта Холла не позволяет обнаружить слой *p*-типа, так как он находится под инверсионным *n*-слоем высокой проводимости и «маскируется» им. Следует подчеркнуть, что трудность определения *p*-типа проводимости обусловлена не только большой плотностью заряда в приповерхностном слое *n*-типа, но и большой разницей подвижности электронов (1000–2500 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>) и дырок (20–75 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>) [35].

Позднее результаты работ [6, 7] были подтверждены рядом авторов [17, 18, 36–42]. При этом были использованы вновь разработанные методы измерения свойств пленок InN *p*-типа (вольтемкостные зависимости контакта электролита с InN, эффект Зеебека и другие). В работе [40] подвижность дырок в пленках InN, легированных магнием, оценивали по данным измерения слоевой проводимости и вольт-емкостных зависимостей контакта электролит – слои InN разной толщины. В работе [39] исследовали *p*-InN, легированный Mg до концентраций  $3,3\cdot10^{19}$ – $5,5\cdot10^{21}$  см<sup>-3</sup>, с использованием рамановской спектроскопии и термозонда.

Величина подвижности дырок в слоях InN, легированных Mg, в значительной мере характеризует качество материала. Значения подвижности дырок в зависимости от степени легирования магнием приводятся в ряде работ [37, 39, 40, 43, 44]. По данным [37, 40] при степени легирования магнием до  $1,8\cdot10^{20}-1,3\cdot10^{21}$  см<sup>-3</sup> концентрация и подвижность дырок составляют (1,4-3,0)· $10^{18}$  см<sup>-3</sup> и 17-36 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup> соответственно. По данным [43] подвижность дырок в InN при концентрациях дырок (1,5-3,0)· $10^{18}$  см<sup>-3</sup> составляет 58–23 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>, по данным [44] – около 70 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>. Однако

из расчета, проведенного методом Монте-Карло [44, 45], следует, что в случае, если подвижность дырок обусловлена рассеянием на колебаниях решетки, она должна составлять 220 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>. Для увеличения подвижности дырок нужно существенно уменьшить концентрацию остаточных доноров и краевых дислокаций. Акцепторный уровень Mg в InN, определенный из температурной зависимости интенсивности фотолюминесценции, отстоит на 60 мэВ от потолка валентной зоны.

В последнее время предлагаются новые методы оценки проводимости в пленках *p*-InN, легированных магнием [18, 23, 44, 46–48]: аномальная температурная зависимость холловской подвижности, эффект экранирования дырками дырочно-фононного взаимодействия, температурные зависимости эффектов Холла и Зеебека, вольт-емкостные зависимости. Инверсионный поверхностный п-слой можно модулировать с помощью затвора из электролита, что было установлено по данным измерения эффекта Зеебека [18, 23]. В работе [47] для установления *р*-типа проводимости предлагается использование двух наборов слоев InN, легированных Mg: один – из слоев постоянной толщины (1200 нм), но с разной концентрацией Mg ( $0 - 7 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>); второй – из слоев с постоянной концентрацией Mg (1,5·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>), но разной толщины (400–2400 нм). По данным измерений эффектов Холла и Зеебека удается однозначно установить, что перенос осуществляется дырками, причем стандартная модель электрически связанных слоев (поверхностного л-слоя и объемного р-слоя) и не описывает соответствующим образом полученные экспериментальные результаты. В работе [48] представлен прямой и довольно простой метод доказательства *р*-проводимости и определения концентрации и подвижности дырок в InN:Mg, ранее примененный к n-InN [49]. Метод основан на использовании измерения эффекта Холла, проводимости и коэффициента Зеебека на серии образцов с разной толщиной *p*-слоя. Авторами работы [50] исследован транспорт дырок в InN, легированном Mg, также с помощью эффектов Холла и Зеебека на серии образцов с разной толщиной р-слоя.

Систематические исследования свойств InGaN *p*-типа, легированного магнием, проведены в работах [17, 42, 43]. При легировании InGaN магнием в процессе МЛЭ получены слои *p*-типа проводимости во всем диапазоне изменения состава [17]. Методом спектроскопии ЭПР исследована природа образования дырок в пленках  $In_xGa_{1-x}N$ , легированных Mg в процессе выращивания методом мосгидридной эпитаксии (MOCVD) [43]. Увеличение концентрации дырок происходит с увеличением содержания In, что может быть обусловлено уменьшением энергии активации акцепторного центра Mg либо увеличением пространственных флуктуаций вершины валентной зоны  $In_xGa_{1-x}N$ . Данные ЭПР показывают, что ранее предложенные модели, основанные на образовании изолированных акцепторов или примесной зоны, не могут адекватно объяснить образование дырок в пленках  $In_xGa_{1-x}N$ . Уменьшение энергии активации акцепторного центра Mg  $E_a$  в пленках  $In_xGa_{1-x}N$  с увеличением x не является достаточным основанием для объяснения данных ЭПР. Скорее всего, уменьшение  $E_a$  должно сопровождаться образованием дополнительных дефектов.

При легировании InN магнием было обнаружено уникальное явление – наличие «окна концентрации» («*p*-type window»): *p*-тип может быть получен в узком диапазоне концентраций Mg [23]. Нелегированные слои InN и легированные до малых концентраций Mg (до  $(0,3-1)\cdot10^{18}$  см<sup>-3</sup> – по данным разных авторов [14, 51–53]) имеют *n*-тип проводимости, становятся *p*-типа проводимости при больших концентрациях Mg и возвращаются к *n*-типу проводимости при концентрации Mg более  $(1-3)\cdot10^{19}$  см<sup>-3</sup>. В недавно опубликованной работе [35] исследовали InN In-полярности, выращенный методом МЛЭ, легированный Mg до концентраций  $1,2\cdot10^{16} - 3,9\cdot10^{21}$  см<sup>-3</sup>. Проводимость *p*-типа имела место в «окне»  $8\cdot10^{17}-2,9\cdot10^{19}$  см<sup>-3</sup>. В работах [41, 52] исследуется InN:Mg, выращенный методом МЛЭ, при концентрациях Mg выше «*p*-type window». Авторы полагают, что в сильнолегированном InN:Mg образуются комплексы водорода с атомами Mg. Отмечается, что при анализе результатов измерений нужно учитывать не только проводимость объемных и поверхностных слоев, но и интерфейсов, а также и внутренних, и буферных слоев, что затрудняет получение достоверных результатов.

Получены легированные Mg нанопроволоки InN *p*-типа проводимости, по спектрам излучения определена энергия ионизации Mg равная 60 мэВ [54].

В ряде работ [47, 55, 56] исследовались выпрямляющие свойства *p*-*n*-перехода между объемом *p*-InN, легированного Mg, и приповерхностным конверсионным *n*-слоем. Однако на этот счет нет однозначного мнения. Некоторые авторы [47, 55] пришли к выводу, что *p*-*n*-переход обладает выпрямляющими свойствами. В позднее опубликованной работе [56] показано, что *p*-*n*-переход между *p*-объемом и конверсионным *n*-слоем имеет малое сопротивление, не обладает выпрямляющими свойствами и не влияет на измерения холл-проводимости.

Методом эмиссионного туннелирования определено положение в решетке InN радиоактивного  $^{27}$ Mg, имплантированного в InN, а также GaN и AlN [57]. Показано, что сразу после имплантации большая часть  $^{27}$ Mg находится в узлах In, а некоторая часть – в октаэдрических междоузлиях. При температуре отжига около 600 °C междоузельные атомы Mg переходят в узлы.

Получен *p*-InN путем легирования другой акцепторной примесью – барием [58]. Проведено экспериментальное исследование, а также расчет из первых принципов, возможности формирования *p*-InN при легировании барием в процессе имплантации. Осуществлялась имплантация ионов Ва с энергией 380 кэВ дозами  $2,5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> и  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, отжиг – при 180 °C. Получено хорошее соответствие экспериментальных и теоретических результатов, которые свидетельствуют о том, что Ва наряду с Мg может быть эффективно использован в качестве акцепторной примеси.

# Дислокации в InN и InGaN

Краевые дислокации являются основным типом дефектов в пленках InN и многослойных гетероструктурах InGaN/GaN, так как слои в структурах имеют большое несогласование решеток.

Плотность краевых дислокаций в слоях InGaN этих структур обычно составляет 10<sup>9</sup>-10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup> [14]. Это очень большие значения для полупроводниковых материалов. В ряде экспериментальных работ [13, 59, 60, 61] показано, что краевые дислокации играют основную роль в определении физических свойств InN: имеет место хорошая корреляция концентрации и подвижности электронов с плотностью краевых дислокаций. На основании теоретических расчетов показано, что краевые дислокации могут быть ответственными за поставку свободных электронов в объеме нелегированного n-InN [13, 14, 61]. Краевые дислокации существенно влияют на концентрацию и рассеяние электронов в пленках *n*-InN и на электросветоизлучающих люминесценцию структур InGaN/GaN [13, 62, 63]. На рис. 2 приведены ре-



Рис. 3. Зависимости концентрации электронов от толщины слоев [64]. Точки – эксперимент. Расчетные значения: пунктирная линия – учтена концентрация доноров равная  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> и проводимость приповерхностного слоя равная  $2,5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>; для сплошной линии кроме того учтен вклад электронов с положительно заряженных дислокаций

При этом подвижность возрастает от 100 до 2000 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>. Это обусловлено вкладом проводимости приповерхностного слоя и дислокаций. При расчете полагали, что с 2 нм длины дислокации



Рис. 2. Расчетные зависимости подвижности электронов в пленках *n*-InN от плотности дислокаций для трех значений концентрации электронов:  $10^{17}$ ,  $10^{18}$  и  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> [14]

зультаты расчета подвижности электронов в зависимости от плотности дислокаций, проведенного в работе [14]. Видно, что краевые дислокации существенно влияют на рассеяние электронов в пленках *n*-InN. Для получения удовлетворительных результатов плотность краевых дислокаций должна быть уменьшена с современного уровня  $10^9-10^{11}$  см<sup>-2</sup> по крайней мере до  $10^8$  см<sup>-2</sup>. Проводимость вдоль краевых дислокаций является, возможно, основной причиной того, что *p*-*n*-переходы в InN являются невыпрямляющими.

Концентрация электронов существенно зависит от толщины слоев. На рис. 3 приведены зависимости концентрации электронов, усредненной по слою, от толщины слоев (экспериментальные данные и расчетные значения) [64]. Как видно из рис. 3, концентрация электронов существенно зависит от толщины выращенных слоев: по мере увеличения толщины слоя концентрация электронов уменьшается на порядки: от 10<sup>19</sup> до 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> при толщинах слоев 50 и 12000 нм соответственно. поставляется один электрон. Тогда при плотности дислокаций  $2 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> концентрация электронов составит  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

Краевые дислокации существенно влияют на эффективность светоизлучающих структур. Увеличение плотности краевых дислокаций, а также комплексов дефектов с глубокими уровнями приводит к существенному уменьшению эффективности светоизлучающих структур InGaN/GaN с множественными квантовыми ямами [62].

Наряду с краевыми дислокациями на поверхности структур InGaN/GaN наблюдаются дефекты типа канав (V-дефекты), а также дефекты, которые авторы [63] обнаружили и назвали trenchlike features-дефекты. В работе [66] рассматривается влияние так называемых void-дефектов на квантовую эффективность светодиодов на основе InGaN-структур с квантовыми ямами. Показано, что образование void-дефектов, снижающих квантовую эффективность светодиодов зеленого свечения, можно существенно уменьшить путем оптимизации условий выращивания структур (с использованием малых скоростей роста и полуполярной ориентации плоскости (2021)).

## Собственные точечные дефекты в InN

Исследования собственных точечных дефектов проводились в ряде работ [67–73]. Разработана методика идентификации дефектов вакансионного типа в InN с использованием явления аннигиляции позитронов по времени жизни позитронов и эффекта Доплера [67-70]. Проведены систематические исследования дефектов вакансионного типа методом аннигиляции позитронов в пленках InN, выращенных методом МЛЭ и MOCVD, нелегированных и легированных кремнием (степень легирования Si 4,5·10<sup>19</sup>-6,6·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>), а также облученных ионами гелия (с энергией 2 МэВ, потоками 5·10<sup>14</sup>-2·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>) и отожженных. Вакансия V<sub>In</sub> выявляется как основной дефект в пленках с концентрацией до 7.10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. На интерфейсе выявляются кластеры вакансий V<sub>In</sub>. Концентрация вакансий существенно возрастает по мере приближения к границе раздела пленка – подложка, причем она на порядки величины больше, чем это следует из расчетов с использованием энергии образования  $V_{\rm in}$  в InN, полученной расчетом из первых принципов. Исследовано влияние температуры выращивания методом MOCVD на концентрацию точечных дефектов в пленках InN [68]. Показано, что по мере уменьшения температуры выращивания наблюдается деградация структурных, электрических и оптических свойств пленок InN. Рост пленок при низких температурах приводит к образованию комплексов вакансий V<sub>In</sub>-nV<sub>N</sub> в приповерхностном слое пленки. Это свидетельствует о введении большой концентрации V<sub>N</sub>-доноров в этой области, что может объяснить увеличение концентрации свободных носителей с уменьшением температуры роста. По данным [71, 72] изолированные вакансии V<sub>In</sub> присутствуют только в пленках облученного InN. Вакансии азота V<sub>N</sub> наблюдаются как в только что выращенных, так и в облученных, и отожженных образцах InN [72]. Изолированные вакансии V<sub>In</sub> присутствуют только в пленках облученного InN. Комплексы  $V_{\ln} - nV_N$  являются преобладающим типом точечных в необлученных образцах InN.

В работе [16] исследовали преобладающие механизмы компенсации в *n*-InN. Обнаружена значительная компенсация в *n*-InN, обусловленная отрицательно заряженными комплексами вакансий индия и дополнительными дефектами акцепторного типа. В пленках, выращенных при низких температурах, образуются комплексы вакансий  $V_{In}$ – $nV_N$  в приповерхностном слое пленки.

Следует отметить, что отрицательно заряженные одиночные вакансии азота и кластеры вакансий азота в InN были предсказаны в [74–76]. Согласно расчетам [76], наиболее вероятными заряженными центрами в *n*-InN являются  $V_{\rm In}$  и комплексы  $V_{\rm In}^3$ . По данным расчета [77] вакансии азота являются мелкими донорами, вакансии индия и межузельные атомы азота, занимающие октаэдрические места, являются глубокими акцепторами. Энергия образования вакансий азота, а также межузельных атомов азота и антиструктурных дефектов In и N велика, что не позволяет объяснить *n*-тип проводимости нелегированного InN.

Методом аннигиляции позитронов исследовались собственные точечные дефекты в  $In_xGa_{1-x}N$ , выращенном методом МЛЭ, с использованием моноэнергетических позитронов [73]. Исследования проведены на слоях  $In_xGa_{1-x}N$  состава x = 0,05-0,90 толщиной 200–600 нм. Экспериментальные результаты сравниваются с теоретическими, полученными из первых принципов. Показано, что для твердых растворов  $In_xGa_{1-x}N$  со структурой вюртцита катионные места беспорядочно заняты атомами In или Ga. При этом разница длин связи в GaN и InN составляет около 11 %, что приводит к образованию дислокаций и точечных дефектов. Основным дефектом, определенным методом аннигиляции позитронов, являются катионные вакансии в комплексе с вакансиями азота. Концентрация дефектов увеличивается с увеличением содержания In в слоях  $In_xGa_{1-x}N$  и достигает

максимума при x = 0,44-0,56. Следует отметить, что вакансионное равновесие в InN в значительной мере определяется существенным отклонением от стехиометрии кристалла. По данным [78] InN имеет большое отклонение от стехиометрии в сторону избытка азота: отношение N/In при низких температурах выращивания достигает 1,7, при высоких – 1,05.

Точечные и линейные дефекты оказывают существенное влияние на внутреннюю квантовую эффективность светодиодов (IQE). Авторы работы [4] вводят некий параметр для оценки свойств дефектов, учитывающий тип дефектов, их плотность, размер, который хорошо коррелирует с IQE голубых светодиодов. Величина IQE может быть выражена через параметр дефекта, который был получен из измерений катодолюминесценции и электронной микроскопии.

## Перспективы применения InN

Основная область применения InN – изготовление структур для светоизлучающих диодов. Наряду с этим InN можно рассматривать как перспективный материал для высокочастотных приборов, высокоэффективных солнечных элементов, а также сенсоров различного назначения [1, 2].

Пленки нитрида индия могут быть использованы для создания устройств новой успешно развивающейся области электроники – спинтроники, благодаря большому времени релаксации спина электрона и сильному спин-орбитальному спариванию [80]. В работе [80] впервые изучены спиновый холл-эффект и спин-поляризованные токи в пленках InN, сделано заключение о возможности применения InN в спинтронике. Пленки  $In_xGa_{1-x}N$  перспективны для создания терагерцовых генераторов и детекторов. Авторы [81] провели измерение концентрации и подвижности электронов в пленках  $In_xGa_{1-x}N$  состава x = 0,07-0,14 с использованием методов эффекта Холла и терагерцовой временно-доменной спектроскопии на частотах 0,3-3 ТГц. Получено хорошее согласие обоих методов, что имеет важное значение для создания терагерцовых генераторов и детекторов на основе пленок InGaN. Нитрид индия обладает сверхпроводимостью при низких температурах. В работе [82] сверхпроводимость и переходы Джозефсона в пленках InN наблюдали при температуре 40 мK, предлагается механизм сверхпроводимости в InN.

По данным измерения рекомбинации для эмиссии фотонов с энергией, близкой к  $E_{\rm g}$ , в тонких пленках InN с концентрацией электронов 6·10<sup>18</sup>–10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> и подвижностью 757–115 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup> определено излучательное время жизни электронов [83].

InN имеет пьезоэлектрический коэффициент на порядок выше, чем другие полупроводники III–V, что приводит к сильному влиянию пьезоэлектричества на его электрические и оптические свойства и характеристики приборов [79]. Проведен расчет пьезоэлектрических коэффициентов первого и второго порядков InN и других III-нитридов в модификации вюртцита [79].

Зависимость  $E_g$  от состава  $In_xGa_{1-x}N$  определена в работах [45, 84]. С использованием экспериментальных данных проведен расчет зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g$  от состава твердого раствора  $In_xGa_{1-x}N$  и установлен характер отклонения от линейной зависимости  $E_g$  в зависимости от постоянной решетки [84]. Экспериментально задан параметр, корректирующий отклонение линейной зависимости  $E_g$  от состава  $In_xGa_{1-x}N$  [45]. В работе [85] с использованием техники спектроскопии высокого давления (до 10 ГПа) уточнены детали зонной структуры эпитаксиальных слоев  $In_xGa_{1-x}N$  (x = 0,4).

В работе [86] получено уточненное значение эффективной массы электронов в InN, равное  $(0,055 \pm 0,002) \cdot m_0$  для концентрации  $(1-4) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

### Заключение

Анализ результатов исследования свойств InN, опубликованных в последнее время, позволяет сделать следующее заключение.

К настоящему времени однозначно установлено, что InN имеет ширину запрещенной зоны 0,7 эВ, а не 2 эВ, как считалось продолжительное время. Этот факт еще более привлек внимание к исследованию InN благодаря расширению перспектив применения его для создания ряда новых приборов.

Нелегированный InN обычно является полупроводником *n*-типа проводимости с высокой концентрацией электронов ( $10^{17}-10^{18}$  см<sup>-3</sup>) при подвижности электронов около 3000 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>. По теоретическим оценкам подвижность электронов может достигать 10000 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>. Легирование кремнием дает возможность увеличить концентрацию электронов до $10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

Легирование InN магнием позволяет получить пленки *p*-типа проводимости с управляемыми характеристиками: концентрацией дырок  $(1,4-3,0)\cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, подвижностью дырок 17-70 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>. По

теоретическим оценкам в случае, если подвижность дырок обусловлена рассеянием только на колебаниях решетки, она должна составлять 220 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>. При легировании InN магнием обнаружено интересное явление - наличие «окна концентрации», то есть диапазона концентрации магния, за пределами которого материал имеет *n*-тип проводимости.

У поверхности пленки InN, как правило, образуется слой, обогащенный электронами, как в пленках *n*-, так и *p*-типа проводимости. Слоевая концентрация электронов в приповерхностном слое может достигать  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

Плотность краевых дислокаций в слоях InN и InGaN обычно имеет очень большие для полупроводниковых материалов значения – 10<sup>9</sup>–10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup>. Краевые дислокации существенно влияют на концентрацию и рассеяние электронов в InN, а также на эффективность электролюминесценции светоизлучающих структур InGaN/GaN.

Основная область применения InN – изготовление структур для светоизлучающих диодов. Использование уникальных свойств InN позволяет рассматривать его как перспективный материал для ряда новых приборов. Пленки In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N могут быть использованы для создания терагерцовых генераторов и детекторов, а также найти применение в новой успешно развивающейся области электроники – спинтронике.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Himmerlich M., Kncubel A., Aidam R., et al. // J. Appl. Phys. - 2013. - V. 113. - P. 033501.
- Ahn H., Chia J.W., Lee H.M., et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 102. P. 061904. 2.
- Janotti A., Lyons J.L., et al. // Phys. Stat. Solidi A. 2012. V. 209. No. 1. P. 65. 3.
- 4. Lee S.-K., Lim H.S., Lee J.H., et al. // J. Appl. Phys. - 2012. - V. 111. - P. 103115.
- 5 Liliental Weber Z. and Hawkridge M.E. // Phys. Stat. Solidi C. - 2010. - No. 7-8. - P. 2025.
- Anderson P.A., Swartz C.H., et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 184104. 6.
- Jones R. E., Yu K. M., Li S. X., et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 125505.
   Davydov V. Yu., Klochikhin A. A., et al. // Phys. Stat. Solidi B. 2002. V. 229. P. R1.
- 9 Wu J., Walukiewicz W., Yu K.M., et al. // Appl. Phys. Lett. - 2002. - V. 80. - P. 3967.
- 10. Davydov V.Yu., Klochikhin A.A., et al. // Phys. Stat. Solidi B. 2002. V. 230. P. R4.
- Ebert Ph., Schaafhausen S., Lenz A., et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 062103.
   Wu J., Walukiewicz W., Shan W., et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 94. P. 4457.
   Baghani E., O'Leary S.K., et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 262106.

- 14. Miller N., Haller E.E., et al. // Phys. Rev. 2011. V. B84. P. 075315.
- 15. Masyukov N.A. and Dmitrieva A.V. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 023706.
- 16. Rauch C., Tuomisto F., King P.D., et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 011903.
- 17. Wang K., Katsuki T., Sakaguchi J., et al. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14–19. 2012. – Sapporo, Japan, IWN, 2012. – P. 479.
  18. Wang X., Liu S., Ma N., et al. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14–19. 2012. –
- Sapporo, Japan, IWN, 2012. P. 372.
- 19. Wang X., Liu S, Ma N., et al. // Appl. Phys. Express. 2012. P. 015502.
- 20. Hsu L., Jones R.E., Li S.X., et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 073705.
- 21. Ramos L.E., Furthmculler J., et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 075209.
- 22.  $Duan X \cdot M$ . and  $Stampfl C \cdot // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 035207.$
- 23. Ager J.W. and Miller N.R. // Phys. Status Solidi A. 2012. V. 209. No. 1. P. 83.
- 24. Eisenhardt A. and Himmerlich M. // Phys. Status Solidi A. 2012. V. 209. No. 1. P. 45.
- 25. Yang A.L., Yamashita Y., Yoshikawa H., et al. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14-19. 2012. - Sapporo, Japan, IWN, 2012. - P. 477.
- 26. Alarcon-Llado E., Wang K., Araki T., et al. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14-19. 2012. - Sapporo. Japan, IWN, 2012. - P. 495.
- Komissarova T.A., Jmerik V.N., et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 035205.
   Komissarova T.A., Jmerik V.N., et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 072107.
- 29. Komissarova T.A., Wang X., Yoshikawa A., et al. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14-19. 2012. - Sapporo, Japan, IWN, 2012. - P. 372.
- 30. Kuo C.-T., Lin S.-C., et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 052101.
- 31. Guo L., Wang X., Feng L., et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 072103.
- Xia C., Jia Y., Wei S., et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 203110.
   Yıldırım H. and Aslan B. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 053525.
- 34. Blant V., Cheng T.S., Jeffs N.J., et al. // Mater. Sci. Eng. B. 1999. V. 59. P. 218.
- 35. Schoche S., Hofmann T., Darakchieva V., et al. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14-19. 2012. - Sapporo, Japan, IWN, 2012. - P. 478.
- 36. Wang X., Che S.-B., Ishitani Y., et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 242111.
  37. King P.D.C., Veal T.D., Jefferson P.H., et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 115312.
  38. Khan N., Nepal N., Sedhain A., et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 012101.
  39. Davydov V.Yu., Klochikhin A., et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 111917.

- 40. Wang X., Che S.-B., Ishitani Y., et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 132108.

- 41. Cusco R., Domenech-Amador N., Artus, et al. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14-19. 2012. - Sapporo, Japan, IWN, 2012. - P. 476.
- 42. Wang K., Miller N., Iwamoto R., et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 042104.
- 43. Zvanut M.E. and Willoughby W.R. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 086102.
- 44. Ma N., Wang X.Q., Liu S.T., et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 192114.
- 45. Liu S.T., Wang X.Q., Chen G., et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 113514.
- 46. Su Y.-E., Wen Y.-C., Hong Y.-L., et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 252106.
- 47. Mayer M.A., Choi S., Bierwagen O., et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 123707.
- 48. Bierwagen O., Choi S., Hall J.S., et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 165205
- 49. Bierwagen O., Choi S., and Speck J.S. // Phys. Rev. 2011. V. B84. P. 235302.
  50. Choi S., Bierwagen O., Hall J.S.S., et al. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14-19. 2012. - Sapporo, Japan, IWN, 2012. - P. 373.
- 51. Uedono A., Nakamori H., Narita K., et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 054507.
- 52. Dmowski L.H., Baj M., Suski T., et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 123713.
- 53. Yoshikawa A., Wang X., et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 2010. V. 207. No. 5. P. 1011.
- 54. Zhao S. and Mi Z. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14-19. 2012. Sapporo, Japan, IWN, 2012. - P. 479.
- 55. Alarcon-Llado E., Mayer M.A., et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 102106.
- 56. Hurni C.A., Choi S., Bierwagen O., et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 082106.
- 57. Amorim L.M., Wahl U., Dekoster S., et al. // 4ts Int. Symposium on Growth of III-Nitrides, 16-19 July, 2012. - St. Piterburg, Russia, ISGN, 2012. - P. 111.
- Xie Q.Y., Xie W. M., Wang J.L., et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 042109.
   Lebedev V., Cimalla V., Baumann T., et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 094903.
- 60. Ishitani Y., Fujiwara M., Wang X., et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 251901.
  61. Kalesaki E., Kioseoglou J., Lymperakis L., et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. -P. 072103.
- 62. Armstrong A., Henry T.A., et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 162102.
- 63. Bruckbauer J., Edwards P.R., Wang T., et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 141908.
- 64. Piper L.F.J., Veal T.D., and McConville C.F. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 252109.
- 65. Bruckbauer J.J., Naresh-Kumar G., Sahonta S.-L., et al. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14-19. 2012. - Sapporo, Japan, IWN, 2012. - P. 160.
- 66. Zhao Y., Wu F., and Huang C.-Y. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 091905.
- 67. Reurings F., Rauch C., Tuomisto F., et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 153202.
- 68. Rauch C., Reurings F., et al // Phys. Status Solidi A. 2010. V. 207. No. 5. P. 1083.
- 69. Rauch C., Makkonen I., Tuomisto F., et al. // Phys. Rev.B. 2011. V. 84. P. 125201.
- 70. Rauch C., Makkonen I., et al. // Phys. Status Solidi A. 2011. V. 208. No. 7. P. 1548.
- Rauch C., Tuna O., Giesen C. et al. // Phys. Status Solidi A. 2012. V. 209. No. 1. P. 87.
   Rauch C., Tuomisto F., et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 091907.
- 73. Uedono A., Ishibashi S., Watanabe T., et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 014507.
- 74. Duan X.M. and Stampf C.// Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 115207.
- 75. Duan X.M. and Stampf C. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 174202.
- 76. Van de Walle C.G., Lyons J.L., and Janotti A. // Phys. Status Solidi A. 2010. V. 207. -P. 1024.
- 77. Janottia A., Van de Walle C.G., et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 032104.
  78. Butcher K.S.A. and Chen P.P.-T. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 011913.
- 79. Pal J., Tse G., Haxha V., et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 085211.
- 80. Mei F.H., Tang N., Wang X.Q., et al. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14-19. 2012. - Sapporo, Japan, IWN, 2012. - P. 477.
- 81. Gauthier-Brun A., Teng J.H., et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 071913.
- 82. In ushima T. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14-19. 2012. Sapporo, Japan, IWN, 2012. -P. 481.
- 83. Jang D.-J., Mohanta A., Tseng C.-F., et al. // Abstracts of Inter. Workshop on Nitrid. Semicond. Oct. 14-19. 2012. - Sapporo, Japan, IWN, 2012. - P. 480.
- 84. Gorczyca I., Suski T., Christensen N.E., et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 101907.
- 85. Millot M., Geballe Z.M., Yu K.M., et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 162103.
- 86. Goiran M., Millot M., Poumirol J.-M., et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 052117.

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Поступила в редакцию 17.06.13. Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск, Россия

E-mail: khludkov@pochta.ru

Хлудков Станислав Степанович, д.ф.-м.н., профессор;

Прудаев Илья Анатольевич, к.ф.-м.н.;

Толбанов Олег Петрович, д.ф.-м.н., профессор.