Белая электролюминесценция структуры ZnO/GaN

© И.Е. Титков[¶], А.С. Зубрилов, Л.А. Делимова, Д.В. Машовец, И.А. Линийчук, И.В. Грехов

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

(Получена 22 сентября 2006 г. Принята к печати 3 октября 2006 г.)

Обнаружена белая электролюминесценция структур ZnO/GaN, полученных методом лазерного напыления ZnO:In на структуры GaN:Mg/GaN, выращенные методом MOCVD на подложке Al₂O₃. Белый свет получался в результате сложения двух наиболее интенсивных спектральных линий, узкой синей и широкой желтой (длины волн в максимумах 440 и 550 нм соответственно). Соотношение интенсивностей разных спектральных линий электролюминесценции гетероструктур ZnO/GaN/Al₂O₃ зависело от качества пленки ZnO и тока накачки. Белая электролюминесценция обусловлена высокой плотностью структурных дефектов на интерфейсе *n*-ZnO/*p*-GaN. Построена энергетическая диаграмма гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-GaN/*n*-GaN и предложено качественное объяснение наблюдаемой электролюминесценции.

PACS: 71.20.Nr, 71.55.-i, 73.40.Kp, 73.40.Lq, 78.60.-b, 78.60.Fi

1. Введение

Для производства белых светодиодов с большой эффективностью излучения, как правило, используют многослойные MQW-стурктуры (в основном InGaN/GaN) в сочетании с белыми люминофорами и(или) несколько интегрированных в одном корпусе светодиодов [1,2]. Причем при использовании напряженных слоев нитридов часто флуктуирует ширина запрещенной зоны InGaN, и частота излучения отклоняется от оптимальной для эффективного возбуждения люминофора. Результатом использования таких конструкций является усложнение технологии и, как следствие, уменьшение выхода годных приборов.

Белая примесная электролюминесценция (ЭЛ) в обратно смещенных нитридных светодиодах была обнаружена уже довольно давно [3,4], однако в приборах не использовалась из-за ее низкой эффективности по сравнению с межзонной ЭЛ.

Одновременно ведутся исследования полупроводника ZnO, который может быть ярким эмиттером при комнатной температуре, потому что имеет высокую энергию экситона, 60 мэВ, по сравнению с 26 мэВ для GaN и 20 мэВ для ZnSe. Кроме того, ZnO имеет другие важные преимущества: допускает изготовление подложек большой площади, поддается обработке в жидких травителях и имеет относительно низкую стоимость. Однако существенный недостаток ZnO — это трудности с получением слоев дырочного типа проводимости. Между тем наличие обоих (n- и p-) типов проводимости принципиально важно для применения материала в светоизлучающих приборах. В последнее время опубликовано несколько теоретических [5] и экспериментальных [6,7] работ, посвященных получению ZnO *р*-типа. В работах [8,9] наблюдалась белая ЭЛ из гомопереходов n-ZnO/p-ZnO, однако ее интенсивность была крайне слабой.

В настоящее время исследуются также альтернативные варианты светодиодов на основе ZnO. Так, например, имеется несколько публикаций, в которых сообщается о наблюдении синей ($\lambda = 400-430$ нм), ультрафиолетовой ($\lambda = 385-395$ нм) и зеленой ($\lambda = 500-550$ нм) ЭЛ из гетероструктур ZnO/GaN, ZnO/AlGaN, ZnO/SiC соответственно [10–12].

В нашей работе была получена и исследована белая ЭЛ в гетероструктурах *n*-ZnO:In/*p*-GaN:Mg/GaN/Al₂O₃ без использования люминофора.

2. Образцы и методики измерений

Эпитаксиальные слои *p*-GaN : Mg/GaN/Al₂O₃ были изготовлены в лаборатории полупроводниковых гетероструктур ФТИ. Слои общей толщиной ~ 5 мкм выращивались методом MOCVD на монокристаллическом сапфире ориентации *c*-(0001) при температуре 1000°С, а затем отжигались для удаления остаточного водорода. Легированный магнием *p*-слой толщиной около 2 мкм выращен на буферном слое нелегированного GaN. Параметры слоев GaN : Mg/GaN были исследованы методами емкостного ртутного зонда, эффекта Холла и фотолюминесценции. В измерениях эффекта Холла и спользовался постоянный магнит с полем 1.8 Тл в зазоре 1.5 мм, изготовленный ООО "ПОЗ-Прогресс", г. Верхняя Пышма, Свердловская область.

Гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-GaN:Mg/GaN/Al₂O₃ (рис. 1) были получены лазерным напылением ZnO: In (1%) на GaN:Mg/GaN/Al₂O₃. Напыление производилось в атмосфере кислорода при давлении 0.2 Торр. Температура подложки изменялась в пределах 400–580°С. Цинковые мишени распылялись скрещенными лучами двух Nd: YAG-лазеров ($\lambda = 1064$ нм), работающих в режиме модулированной добротности, при частоте повторения импульсов 14 Гц, расстояние от мишени до подложки 20–35 мм. Плазменный факел, образующийся при испарении мишени лазерным лучом, содержит наряду с

[¶] E-mail: ITitkov@mail.ioffe.ru





Рис. 1. Схематическое изображение и фотография электролюминесценции исследуемой структуры *n*-ZnO/*p*-GaN/*n*-GaN/ Al₂O₃.

атомами (ионами) вещества мишени крупные фрагменты, капли микронных размеров. Поэтому для получения гладкой поверхности пленки между мишенью и подложкой устанавливался специальный экран, заслоняющий центральную часть подложки от прямого попадания частиц, а ее края оставались незащищенными. Соответственно в области под экраном толщина слоя ZnO была не более 50 нм (далее – "тонкий слой"), а вне экрана около 200 нм ("толстый слой ZnO"). Вследствие бомбардировки пленки GaN частицами лазерного факела с высокой энергией, интерфейс между "толстой" пленкой ZnO и GaN содержит значительно большую плотность структурных дефектов, чем интерфейс ZnO/GaN, полученный при напылении с экраном. Для формирования геометрии светодиода пленки ZnO напылялись через кремниевую маску, лежащую на подложке, со сквозными отверстиями 200×200 мкм.

Фотолюминесценция структуры *p*-GaN:Mg/GaN при температуре 77 К возбуждалась импульсным азотным лазером ($\lambda = 337.1$ нм, длительность импульса 10 нс, частота повторения 100 Гц). Лазерный пучок фокусировался в пятно 2 × 2 мм при угле падения 45°, плотность энергии в импульсе составляла 50 кВт/см². Спектры ФЛ структур GaN:Mg/GaN/Al₂O₃ и ЭЛ гетероструктур *n*-ZnO/*p*-GaN:Mg/GaN/Al₂O₃ измерялись цифровым трехканальным спектрометром "Осеап Optics PC-2000" со спектральным разрешением 2 нм.

При измерении вольт-амперных характеристик (BAX) и ЭЛ на контакты ZnO опускался зонд из тонкой золотой

проволоки, залуженной индием. В качестве второго, квазиомического, контакта к GaN использовалась капля индия большой (несколько квадратных миллиметров) площади, напаянная на сильно проводящую аморфную пленку ZnO на краю образца.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Свойства структуры *p*-GaN: Mg/*n*-GaN/Al₂O₃

Перед нанесением пленки ZnO были исследованы структуры *p*-GaN:Mg/GaN/Al₂O₃ и получены следующие результаты.

1) Емкостные измерения проводимости с использованием ртутного зонда показали наличие на поверхности (до глубины ~ 500 нм) слоя *p*-типа с концентрацией дырок $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

2) Холловские измерения были выполнены в геометрии Ван-дер-По с четырьмя двухслойными контактами Ni/Au. В исходном состоянии контактов наблюдалось высокое, порядка МОм, сопротивление образца. После пробоя контактов напряжением около 20 В сопротивление падало на несколько порядков, что подтверждает существование высокоомного (возможно, компенсированного) поверхностного слоя. Измерение эффекта Холла после пробоя контактов обнаружило проводимость *n*-типа с концентрацией электронов $\sim 5\cdot 10^{18}\,\text{сm}^{-3},$ подвижностью $40\,\text{сm}^2/\text{B}\cdot\text{c},$ проводимостью $300 \,\mathrm{Om}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$. Эти данные используются далее в качестве характеристик GaN (n-GaN)-слоя. Учитывая весьма низкую подвижность, вероятно, мы имеем дело с проводимостью по дислокациям и доменным стенкам нелегированного буферного слоя, однако далее для простоты изложения будем считать этот слой GaN плоским однородным слоем п-типа.

3) Спектр ФЛ исходной структуры *p*-GaN: Mg/*n*-GaN/ Al₂O₃ при 77 К приведен на рис. 2. Он содержит



Рис. 2. Спектр фотолюминесценции пленки *p*-GaN:Mg/ *n*-GaN/Al₂O₃, полученной методом MOCVD.

пик синей люминесценции (400 нм) и широкую желтую полосу с максимумом 550 нм, соответствующую переходам между глубокими уровнями дефектов. Синяя люминесценция в GaN обычно объясняется рекомбинацией носителей при переходах с глубокого донора на акцепторный уровень Mg. В качестве донора наиболее вероятным считается комплекс, состоящий из магния и вакансии азота [12].

3.2. Электролюминесценция и ВАХ структуры *n*-ZnO/*p*-GaN : Mg/*n*-GaN/Al₂O₃

В гетероструктурах *n*-ZnO/*p*-GaN: Mg/*n*-GaN/Al₂O₃ наблюдалась относительно яркая белая ЭЛ при комнатной температуре. Абсолютная интенсивность излучения не измерялась экспериментально, но визуально была относительно высокой по сравнению с приведенной на фотографиях [8,9]. По информации авторов [3], полученное ими излучение было различимо глазом только в "темной комнате", а для измерения спектров ЭЛ приходилось использовать собирающую линзу, в то



Рис. 3. Спектры электролюминесценции гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-GaN/*n*-GaN/Al₂O₃ при разных токах через структуру. Толщина ZnO, нм: $a - \sim 50$ нм, b - > 200 нм.



Рис. 4. Разложение спектра ЭЛ (верхняя кривая рис. 3, *b*) по пяти гауссовым функциям. На вставке — энергетические положения уровней дефектов в запрещенной зоне GaN, спектральные положения пиков излучения и соответствующие переходы.

время как наше излучение наблюдалось при дневном освещении. При измерении спектров не использовались собирающие линзы или зеркала.

На рис. 3, а, b приведены спектры ЭЛ, снятые при нескольких значениях тока с двух разных участков образца. Спектры рис. 3, а получены с точки, напыленной под экраном, толщина слоя ZnO менее 50 нм; спектры рис. 3, b сняты с точки на краю образца, с толщиной ZnO около 200 нм. Спектр ЭЛ на рис. 3, а близок к спектру $\Phi \Pi$ структуры *p*-GaN:Mg/GaN/Al₂O₃ (рис. 2), что говорит о несущественном влиянии тонкого слоя ZnO на оптические свойства структуры. На участке с толстым ZnO-слоем при положительном смещении на ZnO обнаружена яркая ЭЛ (рис. 1 и 3, b). Под контактом ZnO возникает желтое свечение, переходящее с ростом тока в белое и затем фиолетово-белое. Этот спектр содержит наибольшее количество отдельных спектральных линий, и соотношение их интенсивностей зависит от тока накачки.

На рис. 4 представлены результаты разложения верхней (80 мА) кривой рис. 3, *b* по пяти гауссовым функциям. Подгонка спектра проводилась в программе "Microcal Origin", в ходе подгонки минимизируется среднеквадратичное отклонение по *Y*. Суммарная подгоночная кривая легла на экспериментальные точки с точностью до 3%. В результате определены энергии пяти основных излучательных переходов: 3.3, 2.87, 2.54, 2.26 и 2.23 эВ. Сопоставление этих энергий с конкретными уровнями рекомбинационных центров будет предложено далее.

Для анализа механизма проводимости была измерена вольт-амперная характеристика I(U) структуры



Рис. 5. Вольт-амперная характеристика структуры ZnO: In/ GaN: Mg/GaN/Al₂O₃ в координатах, используемых при описании: *а* — механизма Пула-Френкеля и *b* — многофононного туннелирования носителей с глубокого уровня.

n-ZnO/p-GaN : Mg/n-GaN/Al₂O₃. Она представлена на рис. 5, a и 5, b, в координатах $I(U^{0.5})$ и $I(U^2)$ соответственно.

3.3. Идеализированная энергетическая диаграмма структуры *n*-ZnO/*p*-GaN/*n*-GaN и модель излучательной рекомбинации

Для объяснения экспериментальных результатов рассмотрим идеализированную энергетическую диаграмму структуры *n*-ZnO/*p*-GaN/*n*-GaN (рис. 6). Расчет проводился по методу, описанному в [13]; параметры, используемые при построении энергетической диаграммы, приведены в таблице. Мы рассматриваем переходы как резкие и пренебрегаем флуктуациями потенциала на доменных стенках GaN, а также неоднородностью распределения примеси магния [14].

При нулевом внешнем смещении, когда уровень Ферми занимает одинаковое положение для всех трех слоев, структура содержит два встречно-включенных барьера *n*-ZnO/*p*-GaN и *p*-GaN/*n*-GaN высотой соответственно 2.9 и 3.2 эВ. Нейтральная область между ними фактически отсутствует, так как ширина области объемного заряда в *p*-GaN имеет порядок толщины слоя. Переход *n*-ZnO/*p*-GaN содержит небольшие разрывы зоны проводимости и валентной зоны. При подаче на ZnO положительного смещения барьер *n*-ZnO/*p*-GaN оказывается смещенным в обратном направлении, а *p*-GaN/*n*-GaN соответственно в прямом. В этом случае почти все приложенное смещение падает на обратно смещенном *n*-ZnO/*p*-GaN-переходе.

Параметры слоев, использованные при построении идеализированной энергетической диаграммы

	n-ZnO	p-GaN	n-GaN
Сродство к электрону Х, эВ	4.35	4.1	4.1
Ширина запрещенной зоны, эВ	3.35	3.39	3.39
Концентрация носителей, см ⁻³	10 ¹⁷	$5\cdot 10^{16}$	$5\cdot 10^{18}$
Химический потенциал μ, эВ			
(от дна зоны проводимости)	-0.1	-3.21	0.02
Диэлектрическая постоянная є	8.7	8.9	8.9
Толщина слоя, см	$2 \cdot 10^{-5}$	$5\cdot 10^{-5}$	$2.5\cdot 10^{-4}$

В нашей модели излучательной рекомбинации предполагается, что первичные неравновесные носители появляются в результате стимулированной электрическим полем ионизации глубоких центров, имеющих уровни в запрещенной зоне GaN. Неравновесные дырки эмитируются с глубокого уровня в валентную зону p-GaN, переносятся полем к прямо смещенному p-GaN/n-GaN-переходу и тормозятся встречным барьером этого перехода. Приток дырок понижает потенциал перехода, что вызывает инжекцию неравновесных электронов из n-GaN. В пользу этой гипотезы свидетельствует наблюдаемая ВАХ, показанная на рис. 5. При малых напряжениях логарифм тока пропорционален корню от приложенного смещения (рис. 5, a), что указывает на эмиссию носителей с глубокого уровня по механизму Пула-Френкеля. При U > 20 В логарифм тока пропор-



Рис. 6. Идеализированная зонная диаграмма гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-GaN/*n*-GaN без внешнего смещения и при смещении +15 В на ZnO-контакте.

ционален квадрату электрического поля, что характерно для многофононного туннелирования носителя с глубокого уровня [15]. Время туннелирования носителей с глубокого центра, определенное из наклона этой зависимости, имеет порядок $\tau \approx 10^{-14}$ с, что гораздо меньше времени пролета носителей через область объемного заряда, 10⁻¹² с. Следовательно, неравновесный электрон за время пролета слоя p-GaN имеет достаточно времени для излучательной рекомбинации с дыркой, находящейся на глубоком центре. В результате рекомбинации уровень этого центра снова заполняется, и в сильном электрическом поле центр может эмитировать электрон, тем самым создается локализованная дырка для следующего акта рекомбинаци. Таким образом, в модели учитываются два процесса перезарядки глубокого уровня: эмиссия носителей, стимулированная электрическим полем, и излучательная рекомбинация.

Рассмотрим возможные пути излучательной рекомбинации неравновесных носителей. В литературе имеются различные данные о ширине запрещенной зоны GaN $(E_g = 3.38 - 3.48 \text{ B})$, мы используем в расчетах значение 3.39 эВ [16]. Тогда полоса ЭЛ с максимумом $\lambda = 376$ нм (3.3 эВ) может быть приписана рекомбинации между мелким донором (например, вакансией азота V_N = 100 мэВ) и валентной зоной. Полосу с максимумом $\lambda = 432$ нм (2.87 эВ) можно идентифицировать с переходами между донорными уровнями (Mg_N = 260 мэВ) и опустошенными акцепторами уровнями (Mg_Ga = 210 мэВ), а пик при $\lambda = 488 \, \mbox{hm} \ (2.54 \, \mbox{эB})$ с переходами между вакансией азота и углеродом $(C_N = 0.89 \, \text{эB})$ (см. вставку на рис. 4). Широкая желтая полоса $\lambda \approx 550$ нм (2.2–2.3 эВ) наблюдается обычно во всех слоях GaN независимо от технологии выращивания и однозначно связывается с дефектами решетки [17]. Таким образом, белая ЭЛ обусловлена наложением двух наибоее ярких спектральных линий: синей, $\lambda = 440$ нм (2.87 эВ), связанной с переходами между мелким донором и валентной зоной GaN, и желтой, $\lambda \approx 550$ нм (2.2-2.3 эВ), связанной с дефектами решетки GaN.

Условия напыления ZnO определяют состояние дефектных уровней на интерфейсе ZnO/GaN и тем самым влияют на спектр рекомбинационного излучения. При использовании тонких гладких пленок ZnO: In в спектре доминировала синяя полоса ЭЛ, а толстые и разориентированные пленки демонстрировали набор нескольких спектральных линий (см. рис. 3, a и 3, b). При этом интенсивности синей и желтой линий близки, что обеспечивает белое свечение. Заметим, что присутствие синей линии, которая связывается с областью p-GaN, не зависело от условий напыления ZnO.

4. Заключение

Получена белая электролюминесценция из гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-GaN/*n*-GaN/Al₂O₃. На основе анализа измеренных характеристик структуры предложено качественное объяснение наблюдаемых эффектов. Белая ЭЛ наблюдалась под толстыми *n*-ZnO-электродами, полученными лазерным напылением, на участках с высокой плотностью структурных дефектов на интерфейсе *n*-ZnO/*p*-GaN и обусловлена наложением двух наиболее ярких спектральных линий: синей, $\lambda = 440$ нм (2.87 эВ), связанной с переходами между мелким донором и валентной зоной GaN, и желтой, $\lambda \approx 550$ нм (2.2–2.3 эВ), связанной с дефектами решетки GaN. Технология напыления ZnO существенно влияет на свойства рекомбинационного излучения и определяет основные характеристики полученного светодиода.

Результаты следует рассматривать как предварительные и требующие дальнейшего детального исследования. Однако уже сейчас можно оценить преимущества и недостатки технологического процесса изготовления таких светодиодов. Недостатки: необходимость использования эпитаксиальной пленки GaN, полученной в другом технологическом процессе (MOCVD); спектр менее сплошной, чем при использовании люминофоров. К преимуществам относятся: использование прозрачного и термостойкого ZnO-электрода; относительная дешевизна технологии лазерного напыления ZnO (расходные материалы — только цинк и кислород; для формирования геометрии прибора используются маски и не требуется фотолитография); возможность технологического и электрического управления спектром излучения; отсутствие люминофоров.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.Ф. Цацульникову за предоставление MOCVD-структур GaN и H.M. Шмидт за емкостные измерения и ценные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ЗАО НПК "Электровыпрямитель" (г. Саранск), фонда президента РФ (грант МК-1536.2006.2) и РФФИ (грант № 06-08-01370-а).

Список литературы

- [1] Ю.Г. Шретер, Ю.Т. Ребане, В.А. Зыков, В.Г. Сидоров. Широкозонные полупроводники (СПб., Наука, 2001).
- [2] Ю. Давиденко. Соврем. электроника, 10, 36 (2004).
- [3] А.Н. Ковалев, Ф.И. Маняхин, В.Е. Кудряшов, А.Н. Туркин, А.Э. Юнович. ФТП 32 (1), 63 (1998).
- [4] А.Г. Дрижук, М.В. Зайцев, В.Г. Сидоров, Д.В. Сидоров. Письма ЖТФ, 22 (11), 23 (1996).
- [5] Y.Y. Yan, S.B. Zhang, S.T. Pantelides. Phys. Rev. Lett., 86, 5723 (2001).
- [6] Y.R. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, H.W. White. J. Cryst. Growth, 216, 330 (2000).
- [7] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, T. Kawai. Physica B, **302–303**, 140 (2001).
- [8] T. Aoki, Y. Hatanaka, D.C. Look. Appl. Phys. Lett., 76, 3257 (2000).
- [9] X.-L. Guo, J.-H. Choi, H. Tabata, T. Kawai. Jpn. J. Appl. Phys., 40, L177 (2001).

- [10] Q.-X. Yu, B. Xu, Q.-H. Wu, Y. Liao, G.-Zh. Wang, R.-Ch. Fang, H.-Y. Lee, Ch.-T. Lee. Appl. Phys. Lett., 83 (23), 4713 (2003).
- [11] Ya.I. Alivov, E.V. Kalinina, A.E. Cherenkov, D.C. Look, B.M. Ataev, A.K. Omaev, M.V. Chukichev, D.M. Bagnall. Appl. Phys. Lett., 83 (23), 4719 (2003).
- [12] B.M. Ataev, Ya.I. Alivov, E.V. Kalinina. 2nd Conf. GaN (Flagstaff, Arizona, USA, May 2004).
- [13] В.И. Ильин, С.Ф. Мусихин, А.Я. Шик. Варизонные полупроводинки и гетероструктуры (СПб., Наука, 2000).
- [14] A.A. Greshnov, D.M. Bauman, B.Y. Ber, A.E. Chernyakov, A.P. Kovarskyi, A.M. Kovtunovich, N.M. Shmidt, B.S. Yavich, A.L. Zakgeim. Proc. 14th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" (St. Petersburg, Russia, June 26– 30, 2006) p. 242.
- [15] С.Д. Ганичев, И.Н. Яссиевич, В. Преттл. ФТТ, 39, 1905 (1997).
- [16] V. Bougrov, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, A. Zubrilov. Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe, eds M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev and M.S. Shur (John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 2001).
- [17] S. Nakamura, Chichibu, F. Shigefusa. Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes (CRC Press, 2000).

Редактор Л.В. Беляков

White electroluminescence of ZnO/GaN structure

I.E. Titkov, A.S. Zubrilov, L.A. Delimova, D.V. Mashovets, I.A. Liniichuk, V. Grekhov

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

Abstract A bright white electroluminescence (EL) from ZnO/GaN heterostructures produced by pulsed laser deposition of ZnO: In onto MOCVD GaN: Mg/GaN/Al₂O₃ structures has been observed. The white luminescence appeared owing to the superposition of two most intensive spectral peaks, a narrow blue and a broad yellow ones, with the wavelength of 440 and 550 nm, respectively. The ratio of intensities of different EL peaks of ZnO/GaN/Al₂O₃ heterostructures depends on ZnO film quality and on the drive current. A bright white EL is attributed to a high density of structure defects at the *n*-ZnO/*p*-GaN interface. The energy diagram of *n*-ZnO/*p*-GaN heterostructure is presented, and a qualitative model of the observed EL is proposed.