Спектры фотолюминесценции гетероструктур
 $\mathit{n}\text{-ZnO}/\mathit{p}\text{-GaN}\langle {\rm Er}+{\rm Zn}\rangle$ и
 $\mathit{p}\text{-AlGaN}\langle {\rm Er}+{\rm Zn}\rangle$

© М.М. Мездрогина[¶], В.В. Криволапчук^{¶¶}, Н.А. Феоктистов, Э.Ю. Даниловский^{*}, P.B. Кузьмин^{*}, С.В. Разумов⁺, С.А. Кукушкин [^], А.В. Осипов [^]

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

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195251 Санкт-Петербург, Россия

+ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,

197376 Санкт-Петербург, Россия

[^] Институт проблем машиноведения Российской академии наук,

199178 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 сентября 2007 г. Принята к печати 26 октября 2007 г.)

Интенсивность излучения гетероструктур на основе n-ZnO/p-GaN \langle Er + Zn \rangle , n-ZnO/AlGaN \langle Er + Zn \rangle по сравнению с интенсивностью отдельных слоев n-ZnO, p-GaN \langle Er + Zn \rangle , AlGaN \langle Er + Zn \rangle увеличивается более чем на порядок. По всей вероятности, причиной того является эффективная туннельная рекомбинация носителей, обусловленная уменьшением концентрации центров безызлучательной рекомбинации межфазных поверхностных состояний между слоями n-ZnO/p-GaN \langle Er + Zn \rangle и n-ZnO/AlGaN \langle Er + Zn \rangle .

PACS: 78.55.Cr, 78.67.Pt

1. Введение

Гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-GaN интенсивно исследуются в настоящее время вследствие возможной реализации на их основе новых светоизлучающих приборов с высокой эффективностью. ZnO-прямозонный широкозонный полупроводник ($E_g = 3.34$ эВ) — материал для создания оптоэлектронных приборов видимого и ультрафиолетового диапазонов спектра, способных работать при более высоких температурах, чем другие полупроводники, поскольку энергия связи свободного экситона при комнатной температуре E = 60 мэВ. К настоящему времени известны параметры слоев *n*-ZnO, изготовленных методом разложения металлорганических смесей МОСVD, несущественно отличающиеся от параметров массивных кристаллов ZnO [1,2].

Для создания гомоэпитаксиальных p-n-структур на основе ZnO необходимо наличие слоев p-типа проводимости (p-ZnO) с малой концентрацией дефектов. В качестве легирующей примеси (вернее, компенсирующей примеси) предлагается использование как элементов I группы (Ag, K, Li, Na — на месте Zn), так и элементов V группы (N, P, As — на месте O). Аs применяют при реализации диффузии из подложки из сильно легированного p-GaAs [3]. Пока что все эти попытки получения качественного слоя p-ZnO, пригодного для создания гомоэпитаксиальных структур, не увенчались успехом. В то же время известно, что величина внутреннего квантового выхода гомоэпитаксиальных p-n ZnO-структур меньше, чем у гибридных структур n-ZnO/p-GaN [4]. В кристаллах GaN получение *p*-типа проводимости, как правило, осуществляется при легировании Mg, концентрация дырок не превышает $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³, технология легирования широко используется при создании светоизлучающих приборов на основе структур InGaN/GaN.

Цель данной работы заключается в определении длины волн и интенсивности фотолюминесценции ($\Phi\Pi$) гетероструктур на основе *n*-ZnO/*p*-GaN(Er + Zn), *p*-AlGaN(Er + Zn).

2. Эксперимент

Все исследованные в данной работе слои *n*-ZnO были получены методом магнетронного распыления на различные подложки (*c*-Si, SiC, *p*-GaN, *p*-GaN \langle Er + Zn \rangle , *p*-AlGaN, *p*-AlGaN \langle Er + Zn \rangle) при температуре *T* = 520°C. При оценке качества полученных слоев *n*-ZnO для сравнения использовали спектры ФЛ объемных кристаллов ZnO, полученных гидротермальным и газофазным методами.

Как и в работах [5,6] Ег в *p*-GaN, *p*-AlGaN был введен с помощью метода диффузии: пленки Ег наносились термически. Тем же методом вводили Ег в пленки *n*-ZnO. В случае дополнительного легирования *p*-GaN \langle Er \rangle , *p*-AlGaN \langle Er \rangle цинком пленку Zn наносили на поверхность кристалла методом высокочастотного распыления (мишень Zn, атмосфера Ar, частота электромагнитного поля f = 13.56 МГц) после нанесения пленки Ег, затем проводился отжиг в атмосфере аммиака при температуре 1000–1050°C в течение 1–1.5 ч.

Оптические измерения проводились на дифракционном спектрометре СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 нм/мм в области близкраевой люминесценции (БКФЛ) GaN и ZnO при температурах *t* = 300

¹⁹⁴⁰²¹ Санкт-Петербург, Россия

[¶] E-mail: margaret.m@mail.ioffe.ru

^{¶¶} E-mail: vlad.krivol@mail.ioffe.ru

и 77 К. Для корректного сравнения спектров излучения разных кристаллов контролируемые параметры в каждой серии экспериментов: угол падения луча, интенсивнось возбуждающего света, температура — были постоянными.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе изучались спектры ФЛ структур n-ZnO/ p-GaN \langle Er + Zn \rangle , p-AlGaN \langle Er + Zn \rangle , а также отдельных слоев, входящих в данные структуры, при варьировании интенсивности и длины волны возбуждения. При этом основное внимание уделялось интенсивности и величине ширины на полувысоте (FWHM) линий спектра БКФЛ. Все линии ФЛ являются неоднородно уширенными. Неоднородное уширение данной линии, которое характеризуется величиной FWHM, возникает вследствие того, что длины волн излучения, отвечающие излучательной рекомбинации носителей, локализованных на разных мелких центрах, несколько различаются. Причиной различия является дисперсия энергии термоактивации мелких уровней $\Delta E_{\rm DT}$ (и, следовательно, связанных на них экситонов) вследствие различных значений локального потенциала Vloc в местах расположе-



Рис. 1. Спектр ФЛ: l, 2 — спектры кристаллов ZnO, полученных гидротермальным методом, 3 — спектр кристалла ZnO, полученного газофазным методом. T = 77 K.



Рис. 2. Сравнение спектров ФЛ: *1* — объемного кристалла ZnO, *2* — пленки *n*-ZnO. *T* = 77 K.

ния мелких дефектов. Следовательно, величина FWHM характеризует концентрацию разнообразных дефектов в кристалле. Поэтому по виду спектров ФЛ оценивались концентрация и тип дефектов в исследованных материалах (объемные кристаллы *n*-ZnO, пленки *n*-ZnO, *p*-GaN, *p*-GaN (Er + Zn), *p*-AlGaN, *p*-AlGaN (Er + Zn)). Определялись интенсивность линий излучения и величина FWHM, а также положение свободного экситона (для ZnO — $\lambda = 3707$ Å) и связанных экситонов на нейтральных донорах (D^0 , x) и акцепторах (A^0 , x) (для *p*-GaN).

Гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-GaN \langle Er+Zn \rangle , *p*-AlGaN \langle Er+Zn \rangle были выращены при нанесении на сапфировую подложку слоев *p*-GaN, *p*-AlGaN, после чего было проведено последовательное легирование эрбием и цинком (*p*-GaN \langle Er + Zn \rangle , *p*-AlGaN \langle Er + Zn \rangle), отжиг в среде аммиака (*T* = 1050°C), последним наносили слой *n*-ZnO толщиной менее 0.1 мкм.

Спектры ФЛ объемных кристаллов *n*-ZnO, полученных различными методами (температура измерений T = 77 K, возбуждение $\lambda = 3250$ Å, He–Cd лазер), представлены на рис. 1. Кривые I, 2 — спектры ФЛ кристаллов, полученных наиболее широко используемым гидротермальным методом, 3 — спектр ФЛ кристалла, полученного газофазным методом. Кристаллы, полученные газофазным методом, имеют наибольшую интенсивность



Рис. 3. Влияние материала подложки на вид спектров ФЛ пленок *n*-ZnO, T = 77 К. a — подложка из кристаллического кремния *c*-Si при разных процессах получения пленок: 1 — гидротермальный, 2 — газофазный. b — подложка из тонкого карбида кремния SiC (кривые 1, 2 — то же, что на a). c — подложки: 1 — p-GaN $\langle Er \rangle$, 2 — p-AlGaN $\langle Er \rangle$.

излучения на длине волны $\lambda = 3707$ Å, соответствующей экситонной рекомбинации (величина FWHM = 19 мэВ).

При сравнении спектров объемных кристаллов ZnO, полученных разными методами, видно, что гидротермальный метод получения кристаллов приводит к появлению широкой полосы излучения в длинноволновой области, а у образцов, полученных газофазным методом, отсутствует полоса излучения в длинноволновой области спектра, соответствующей излучению примесей. Иными словами, при гидротермальном методе роста имеет место увеличение концентрации примесно-дефектных комплексов (ПДК), на что указывает большая величина линии экситонной рекомбинации FWHM = 40 мэВ по сравнению с величиной FWHM = 19 мэВ для кристаллов, выращенных газофазным методом, и наличие полосы излучения в длинноволновой области спектра. На рис. 2 представлено сравнение вида спектров ФЛ (при постоянной величине FWHM = const = 40 мэB) объемных кристаллов ZnO, полученных гидротермальным методом (кривая 1), и пленок n-ZnO (кривая 2), осажденных на p-GaN, p-AlGaN. Видно, что положение линии излучения $\lambda = 3707 \,\text{\AA}$ одинаково для объемного кристалла и пленки, но интенсивность излучения и концентрация ПДК в объемном кристалле ZnO, полученном гидротермальным методом, больше, чем с пленке n-ZnO.

Исследовалось влияние материала подложки (температура подложек была постоянной — $T = 520^{\circ}$ С, толщина пленки 0.6 мкм) на характеристики спектров ФЛ пленок *n*-ZnO. Спектры ФЛ (T = 77 K, He-Cd)слоев n-ZnO на различных подложках представлены на рис. З (а-с). В зависимости от материала подложки вид спектра ФЛ пленок меняется, хотя максимум излучения находится на длине волны экситонной рекомбинации ($\lambda_{max} = const = 3707 \text{ Å}$) для всех пленок. Величина FWHM= 35 мэВ при нанесении пленок на подложки c-Si, SiC (рис. 3, a, b); при нанесении на подложки p-GaN, *p*-AlGaN величина FWHM= const = 40 мэВ (рис. 3, c), что свидетельствует о предпочтительности использования подложек SiC. Интенсивность излучения n-ZnO, выращенного на подложках из кристаллического кремния и тонкого слоя SiC, одинакова и также превышает интенсивность излучения на подложках *p*-GaN, *p*-AlGaN.

Влияние легирования Ег на вид спектров ФЛ объемных кристаллов и пленок *n*-ZnO представлено на рис. 4. В случае, когда интенсивность линии излучения $\lambda = 3707 \text{ Å}$ в нелегированных пленках *n*-ZnO была больше, чем интенсивность излучения примесной полосы $\lambda = 4800-5800 \text{ Å}$, в результате легирования происходило уменьшение интенсивности излучения как в коротковолновой области спектра ($\lambda = 3707 \text{ Å}$), так и в длинноволновой области примесной полосы (рис. 4). В случае объемного кристалла (рис. 4, кривая 3 — спектр ФЛ в области свободного экситона исходного кристалла, кривая 4 — легированного Ег) легирование не приводит к сдвигу линии излучения в коротковолновую область спектра, но приводит к увеличению интенсивности полосы излучения в длинноволновой области.



Рис. 4. Влияние легирования Ег на вид спектров ФЛ пленки и объемного кристалла *n*-ZnO: *1* — спектр исходной нелегированной пленки *n*-ZnO, *2* — спектр пленки *n*-ZnO(Er), *3* — спектр исходного кристалла *n*-ZnO, *4* — спектр легированного кристалла *n*-ZnO(Er). *T* = 77 K.

Интенсивность излучения в инфракрасной области $\lambda = 1.54$ мкм в зависимости от длины волны возбуждения (Аг-лазером и He–Cd-лазером) легированных Ег объемного кристалла *n*-ZnO и пленки была различной. Интенсивность линии излучения $\lambda = 1.54$ мкм в пленке меньше, чем в кристалле, что связано, по всей вероятности, с различной величиной концентрации комплексов излучательных центров Er–O — в пленке меньше, чем в кристалле ZnO. Таким образом, результат легирования пленок ZnO P3И (Er) аналогичен, в основном, полученному ранее результату при легировании Er эпитаксиальных слоев GaN [6].

Слои *p*-GaN были получены методом газофазного разложения металлорганических смесей (MOCVD), концентрация дырок $p = 1.7 \cdot 10^{17}$ см⁻³, и легированы Er, Zn (*p*-GaN (Er + Zn)). Исходные (нелегированные) слои *p*-GaN имели большую концентрацию дефектов. Для уменьшения концентрации дефектов в слоях *p*-GaN [7] использовали процесс геттерирования редкоземельными ионами (РЗИ) и дополнительно введенной мелкой примесью. Было показано, что введение Er и Eu увеличивает интенсивность фотолюминесценции, уменьшает концентрацию дефектов в слоях *p*-GaN [7]. Также ис-

следовалось влияние дополнительно введенной примеси (Zn) и было показано, что введение дополнительной примеси приводит к уменьшению интенсивности ФЛ в слоях *p*-GaN \langle Er + Zn \rangle [7]. Предполагается, что дополнительное введение Zn (*p*-GaN \langle Er + Zn \rangle) свидетельствует об увеличении плотности безызлучательных локализованных состояний.

Слои *p*-AlGaN также были получены методом газофазного осаждения (MOCVD), концентрация Al — мала. На рис. 5 представлены спектры исходного *p*-AlGaN (кривая 1), легированного Er (кривая 2), легированного Er+Zn (кривая 3). Легирование только глубокой примесью (Er) приводит к существенному увеличению интенсивности излучения $\lambda = 4060$ Å, как и при легировании *p*-GaN (Er) [7]. Как и в случае легирования *p*-GaN при легировании дополнительно введенной примесью цинка (*p*-GaN (Er + Zn)) [7], происходит уменьшение интенсивности излучения линии $\lambda = 4060$ Å в спектрах ФЛ слоев *p*-AlGaN (*p*-AlGaN (Er + Zn)) — рис. 5, кривая 3.

Сравнение вида спектров ФЛ слоев *p*-GaN и *p*-AlGaN, легированных Er+Zn, приведено на рис. 6. Видно, что имеется небольшое различие вида спектров лишь в коротковолновой области: длина волны линии излучения в *p*-GaN (Er + Zn) соответствует $\lambda = 3620$ Å (3.424 эВ), в слоях *p*-AlGaN — $\lambda = 3575$ Å (3.467 эВ),



Рис. 5. Влияние легирования Er, Er+Zn на вид спектров ФЛ: 1 — спектр исходного *p*-AlGaN, 2 — спектр *p*-AlGaN \langle Er \rangle , 3 — спектр *p*-AlGaN \langle Er + Zn \rangle . T = 77 K.



Рис. 6. Сравнение вида спектров ФЛ: I - p-AlGaN $\langle Er + Zn \rangle$, 2 - p-GaN $\langle Er + Zn \rangle$. T = 77 K.

максимум излучения $\lambda = 4070 \text{ Å} - p - \text{GaN}\langle \text{Er} + \text{Zn} \rangle$, *p*-AlGaN $\langle \text{Er} + \text{Zn} \rangle - \lambda = 4060 \text{ Å}$. Вид времяразрешенных спектров *p*-AlGaN $\langle \text{Er} \rangle$, *p*-AlGaN $\langle \text{Er} + \text{Zn} \rangle$ при варьировании времени задержки аналогичен виду времяразрешенных спектров *p*-GaN $\langle \text{Er} \rangle$, *p*-GaN $\langle \text{Er} + \text{Zn} \rangle$ [7].

Гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-GaN \langle Er+Zn \rangle , *p*-AlGaN \langle Er+Zn \rangle были выращены при нанесении на сапфировую подложку *p*-GaN, после чего было проведено последовательное легирование Er и Zn (*p*-GaN \langle Er + Zn \rangle), отжиг в среде аммиака ($T = 1050^{\circ}$ C), при этом последним наносили тонкий слой *n*-ZnO (менее 0.1 мкм). Спектр ФЛ *n*-ZnO (толщина слоя 0.6 мкм), аналогичный используемому в данной гетероструктуре, представлен на рис. 3, *c*.

Спектр ФЛ полученной таким образом гетероструктуры $n-ZnO/p-GaN\langle Er + Zn \rangle$ представлен на рис. 7. При использовании в качестве нижнего слоя p-AlGaN $\langle Er + Zn \rangle$ спектр ФЛ структуры был идентичен спектру ФЛ гетероструктуры при использовании нижнего слоя p-GaN $\langle Er + Zn \rangle$. Интегральная интенсивность излучения гетероструктуры увеличилась (по сравнению с интенсивностью излучения слоев p-GaN $\langle Er + Zn \rangle$) более чем в 13 раз. По всей вероятности, увеличение интенсивности излучения связано с наличием эффективной туннельной излучательной рекомбинации захваченных носителей, что обусловлено высоким качеством интерфейса n-ZnO/p-GaN $\langle Er + Zn \rangle$



Рис. 7. Вид спектров ФЛ гетероструктуры *n*-ZnO/ *p*-GaN \langle Er + Zn \rangle . *1* — слоя *p*-GaN, *2* — слоя *p*-GaN \langle Er + Zn \rangle , *3* — гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-GaN \langle Er + Zn \rangle . *T* = 77 K.

AlGaN $\langle Er + Zn \rangle$ и малым вкладом поверхностных состояний в безызлучательную рекомбинацию носителей. Можно предположить, что введение дополнительной примеси Zn в *p*-GaN $\langle Er + Zn \rangle$ приводит к совершенствованию интерфейса *n*-ZnO/*p*-GaN $\langle Er + Zn \rangle$ вследствие уменьшения величины межфазной поверхностной энергии при осаждении слоя *n*-ZnO на *p*-GaN $\langle Er + Zn \rangle$, т.е. Zn играет роль смачивающего слоя (wetting layer) по отношению к последовательно нанесенному слою.

Увеличение толщины слоя *n*-ZnO в гетероструктурах *n*-ZnO/*p*-GaN \langle Er + Zn \rangle приводит лишь к появлению спектра ФЛ, характерного для *n*-ZnO. При травлении этого слоя происходит изменение вида спектра: спектр ФЛ становится характерным для *p*-GaN \langle Er + Zn \rangle , но с меньшей интенсивностью излучения. Таким образом, получение качественного интерфейса возможно лишь в процессе нанесения, при введении в слой *p*-GaN примесей Er и Zn.

4. Заключение

Созданы гетероструктуры на основе n-ZnO/ p-GaN \langle Er + Zn \rangle и исследованы спектры фотолюминесценции. Обнаружено увеличение интенсивности

 2^{\ast} Физика и техника полупроводников, 2008, том 42, вып. 7

излучения более чем в 13 раз по сравнению с интенсивностью излучения структур n-ZnO/p-GaN \langle Er \rangle , n-ZnO/p-AlGaN \langle Er \rangle . Предположительно, это увеличение происходит за счет уменьшения вклада интерфейсных состояний в процесс безызлучательной рекомбинации.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 07-02-0854, 06-03-32-467, 07-08-00542 "Низкокоррелированные системы", президиума РАН, ХК "Созвездие Водолея" и Фонда поддержки науки и образования.

Список литературы

- [1] G. Hu, H. Gong, E.F. Chor. Appl. Phys. Lett., **89** (25), 1102 (2006).
- [2] L.L. Chen, Z.Z. Ye, J.G. Lu, P. Chu. 89 (25), 2113 (2006).
- [3] C.D. Ahn, H.S. Kang, J.H. Kim, G.H. Kim, S.Y. Lee. J. Appl. Phys., 100 (9), 3701 (2006).
- [4] K.A. Bulashevich, I.Yu. Evstratov, V.N. Nabokov, S.Yu. Karpov. Appl. Phys. Lett., 87 (3), 502 (2005).
- [5] В.В. Криволапчук, Ю.В. Кожанова, В.В. Лундин, М.М. Мездрогина, С.Н. Родин, Ш.А. Юсупова. ФТП, 38 (11), 1308 (2004).
- [6] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, А.В. Насонов, С.Н. Родин. ФТП, 45 (9), 1556 (2003).
- [7] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук, В.Н. Петров, С.Н. Родин, А.В. Черенков. ФТП, 40 (12), 1412 (2006).

Редактор Л.В. Беляков

Photoluminescence spectra of heterostructures *n*-ZnO/*p*-GaN \langle Er + Zn \rangle and *p*-AlGaN \langle Er + Zn \rangle

*M.M Mezdrogina, V.V. Krivolapchuk, N.A.Pheoktistov, E.Yu. Danilovskii**, *R.V. Kuzmin**, *S.V. Razumov*⁺, *S.A. Kukushkin*^, *A.V. Osipov*^

Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia * St. Petersburg State Polytechnical University, 195251 St. Petersburg, Russia + St. Petersburg State Electrotechnical University, 197376 St. Petersburg, Russia ^ Institute of Problem of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences, 199178 St. Petersburg, Russia

Abstract Luminescence intensity of heterostructures *n*-ZnO/ *p*-GaN \langle Er + Zn \rangle and *n*-ZnO/AlGaN \langle Er + Zn \rangle is about tenfold higher than that of *n*-ZnO, *p*-GaN \langle Er + Zn \rangle , AlGaN \langle Er + Zn \rangle . We ascribe this to enhanced efficiency of carrier tunneling recombination due to decreasing concentration of non-radiative recombination center localized at the interfaces *n*-ZnO/*p*-GaN \langle Er + Zn \rangle and *n*-ZnO/AlGaN \langle Er + Zn \rangle .