

Катодолюминесценция гетероэпитаксиальных структур ZnO/GaN/ α -Al₂O₃, полученных методом химического транспорта

© М.В. Чукичев, Б.М. Атаев*, В.В. Мамедов*, Я.И. Аливов^{†¶}, И.И. Ходос[†]

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119899 Москва, Россия

* Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

[†] Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 27 февраля 2002 г. Принята к печати 11 марта 2002 г.)

Проведены сравнительные исследования катодолюминесцентных свойств пленок ZnO в гетероэпитаксиальных структурах ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ и ZnO/ α -Al₂O₃, выращенных методом химических транспортных реакций в проточном реакторе пониженного давления. Установлена сверхлинейная зависимость интенсивности экситонной полосы спектра катодолюминесценции структур ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ от тока электронного пучка, свидетельствующая о стимулированном характере излучения при относительно низких пороговых значениях уровня возбуждения. Показано, что пленки ZnO, выращенные на GaN, обладают значительно более эффективной катодолюминесценцией по сравнению с пленками на α -Al₂O₃. Обнаружена высокая термостойкость люминесцентных свойств слоев ZnO в структурах ZnO/GaN/ α -Al₂O₃, подвергнутых длительной термообработке при 750°C в атмосфере кислорода.

1. Введение

Оксид цинка — прямозонный полупроводник, имеющий ширину запрещенной зоны ~ 3.3 эВ при 300 К, рассматривается как один из перспективных материалов для создания голубых и ультрафиолетовых светодиодов: наблюдаются высокий квантовый выход фото- и катодолюминесценции, большая энергия связи экситона (~ 60 мэВ), что делает экситонную люминесценцию достаточно эффективной при высоких температурах [1], высокая стойкость к радиации [2]. Отметим, однако, что выращиваемые обычными способами объемные кристаллы и пленки ZnO имеют, как правило, n -тип проводимости, и только в последнее время получены пленки p -типа проводимости и p - n -переходы в них [3–6].

Для создания приборов с вышеуказанными свойствами необходимо иметь совершенные пленки ZnO с низким содержанием дефектов, служащих центрами безызлучательной рекомбинации. Основную долю таких дефектов составляют дислокации. Они возникают на границе пленки с подложкой из-за несоответствия параметров их кристаллических решеток и ухудшают структуру пленки. Так, в случае выращивания пленки ZnO на подложке (0001) α -Al₂O₃ это несоответствие составляет 38%. Отметим также, что наличие дислокаций является одной из основных причин быстрой деградации полупроводниковых приборов в процессе их эксплуатации. Следовательно, важным условием получения совершенных пленок ZnO, обладающих требуемыми оптическими свойствами, является выбор подложки или буферного слоя с малым рассогласованием параметров решетки.

Материалом с решеткой такого же типа, как ZnO, и с близкими параметрами является GaN — несоответствие параметров решеток в этом случае составляет всего $\sim 1.8\%$. Эти материалы близки не только по параметрам решеток, но и по ряду других физических свойств [7,8], что является важным фактором при создании высокоэффективных оптоэлектронных и других приборов на основе гетероструктур. Несмотря на эти обстоятельства, опубликовано мало работ по выращиванию ZnO на GaN [8,9], а свойства получаемых при этом пленок слабо изучены.

Ранее [10] нами сообщалось о получении гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ методом химических транспортных реакций в проточном реакторе пониженного давления. На основе данных рентгенодифракционного анализа и фотолюминесценции было показано высокое структурное совершенство слоев ZnO.

В данной работе ставилась задача исследования оптических свойств таких слоев ZnO методом катодолюминесценции (КЛ). Преимущество катодолюминесценции по сравнению с фотолюминесценцией состоит в том, что использование электронного пучка позволяет, варьируя плотность тока, изменять в широких пределах уровень возбуждения, а изменяя энергию электронов, послойно исследовать катодолюминесцентные свойства пленки. Также было исследовано влияние термообработки ГЭС ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ и ZnO/ α -Al₂O₃ на КЛ слоя ZnO в этих структурах.

2. Методика эксперимента

Эпитаксиальный рост пленок (0001) ZnO на структуре (0001)GaN/(0001) α -Al₂O₃ проводился методом химических транспортных реакций в проточном реакторе

[¶] E-mail: alivov@ipmt-hpm.ac.ru

пониженного давления. Подробное описание этого метода приведено в [11]. Первоначально слои GaN толщиной ~ 0.5 мкм на α -Al₂O₃ выращивались методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Затем выращивались структуры ZnO/GaN/ α -Al₂O₃. Для сравнения в одинаковых условиях выращивались также структуры ZnO/ α -Al₂O₃. В обоих типах ГЭС толщина пленок ZnO составляла ~ 3 мкм. Исследовалась КЛ на установке „Электронная пушка“, спектры снимались на спектрометре ДФС-12 при температурах 78 и 300 К, при разных токах и энергиях электронного пучка. Ток изменялся в интервале 0.05–2 мкА, энергия — в интервале 10–50 кэВ. Морфология поверхности скола структуры ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ исследовалась на электронном микроскопе JEOL-2000 в режиме регистрации вторичных электронов. Для исследования термостабильности оптических свойств пленок ZnO были проведены три отжига образцов по 5, 20 и 40 ч при 750°C в атмосфере кислорода.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектры КЛ слоев ZnO в ГЭС ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ и ZnO/ α -Al₂O₃ (кривые 1 и 2 соответственно) и объемного кристалла ZnO (кривая 3), снятые при 300 К и при токе пучка 1 мкА. Как видно из рисунка, спектр слоя ZnO на GaN (кривая 1) состоит из интенсивной узкой полосы с максимумом при 3.29 эВ и очень слабой широкой с максимумом при 2.43 эВ. Отношение интенсивностей ультрафиолетовой (УФ) и зеленой полос в максимуме при данном токе электронного пучка равнялось ~ 50 . Экситонная природа УФ полосы установлена ранее [10], при 77 К полоса состоит из преобладающей линии свободного экситона A₁, менее интенсивной линии связанного на донорах экситона J_D и LO-фононных повторений.

Спектр КЛ слоя ZnO, выращенного непосредственно на сапфире, отличается от первого тем, что интенсивность как в краевой, так и в примесно-дефектной областях спектра была значительно меньше, в ~ 30 раз, чем у пленки, выращенной на буферном слое GaN (см. рис. 1). Сильно различались и полуширины экситонных полос. При 300 К в образце ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ полуширина составляла 112 мэВ, а в ZnO/ α -Al₂O₃ 189 мэВ. Для сравнения снимался спектр КЛ и объемного монокристалла ZnO, также выращенного газотранспортным методом (рис. 1, кривая 3). Как видно из сравнения кривых 1 и 3, интенсивности КЛ структуры ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ и объемного кристалла почти одинаковы, что свидетельствует об одинаковой степени их кристаллического совершенства.

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности КЛ от уровня возбуждения структуры ZnO/GaN/ α -Al₂O₃. Кривая 1 представляет собой зависимость интенсивности экситонной полосы (I_{exc}), кривая 2 — примесной

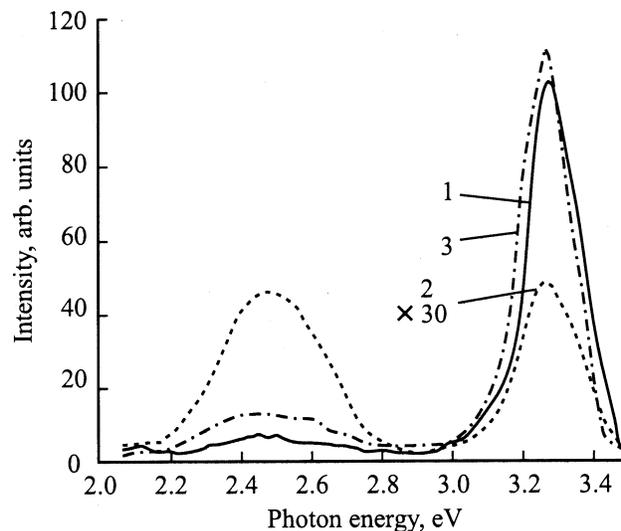


Рис. 1. Спектры катодоллюминесценции гетероэпитаксиальных структур ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ (1), ZnO/ α -Al₂O₃ (2) и объемного кристалла ZnO (3) при 300 К. Ток электронного пучка 1 мкА.

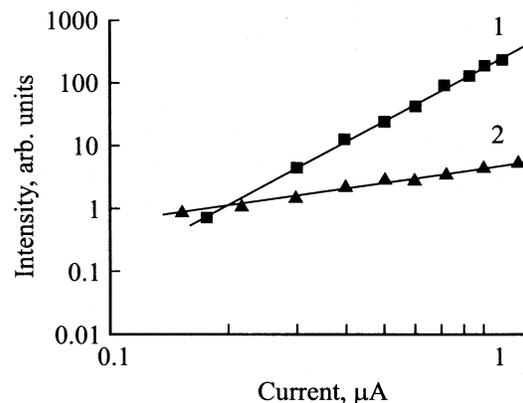


Рис. 2. Зависимости интенсивностей максимумов УФ (1) и зеленой (2) полос спектра катодоллюминесценции при 300 К от тока электронного пучка.

полосы от тока электронного пучка (J) в логарифмических координатах. Как видно, интенсивность экситонной полосы растет с возбуждением сверхлинейно, $I_{\text{exc}} \propto J^n$. Значение n , определенное по тангенсу угла наклона, оказалось равным 2.95, что свидетельствует о кубической зависимости интенсивности экситонной полосы от уровня возбуждения. Такая зависимость характерна для пленок высокого структурного совершенства при больших уровнях возбуждения. Интенсивность зеленой полосы, напротив, зависит от уровня возбуждения сублинейно ($n = 0.65$), с увеличением тока пучка она выходит на насыщение. Полученные результаты показывают, что отношение интенсивностей в максимумах экситонной и зеленой полос (I_{exc}/I_g) сильно зависит от тока электронного пучка. Так, при токе пучка 0.05 мкА это отношение равнялось 15, при токе 1 мкА — 50, а при токе 2 мкА

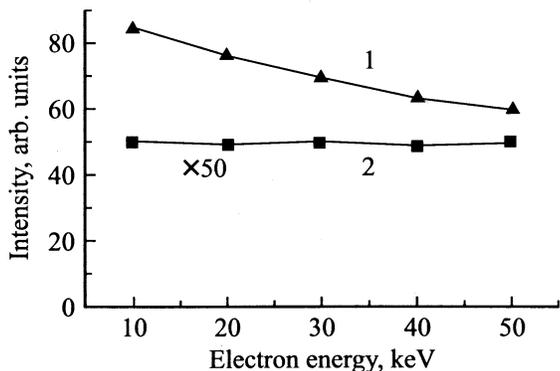


Рис. 3. Зависимости интенсивностей максимумов УФ (1) и зеленой (2) полос спектра катодоллюминесценции при 300 К от энергии электронов в пучке.

практически видна только УФ полоса. Очевидно, что судить о структурном совершенстве образцов по данным отношения I_{exc}/I_g допустимо только при относительно низких уровнях возбуждения.

На рис. 3 показаны зависимости интенсивностей УФ и зеленой полос КЛ от энергии электронов. Изменение энергии электронов производилось от 10 кэВ, когда глубина проникновения электронного пучка в ZnO, согласно [12], составляет ~ 0.1 мкм, до 50 кэВ, когда пучок проникает на всю толщину пленки — до границы с GaN. Зависимости интенсивностей зеленой и УФ полос от энергии при постоянной мощности пучка (рис. 3) показывают, что интенсивность КЛ с ростом энергии практически не изменяется, наблюдается лишь небольшое уменьшение интенсивности УФ полосы. Это свидетельствует об однородности выращенной на GaN пленки ZnO по всей ее толщине до самой границы с поверхностью GaN. Вывод подтверждается и данными электронной микроскопии (рис. 4). Из рис. 4 видно, что граница ZnO с GaN — планарная, а граница GaN с α -Al₂O₃ — сильно изрезанная. Наблюдаемая на рис. 4 планарная граница между ZnO и GaN свидетельствует о хорошем гетероэпитаксиальном наращивании ZnO на поверхности GaN, определяемом однотипностью решеток и хорошим согласованием постоянных кристаллических решеток. Отсюда можно сделать вывод об однородности пленки и о малой плотности дислокаций в переходном слое ZnO–GaN и в объеме пленки. Незначительное уменьшение интенсивности УФ полосы, наблюдаемое с ростом энергии электронов (рис. 3, кривая 1), может быть объяснено тем, что часть излучения теряется в слое пленки в результате самопоглощения в экситонной области, где коэффициент поглощения достигает 10^5 см⁻¹.

Термообработка показала сильные различия в термостабильности свойств исследуемых структур. Интенсивность КЛ структуры ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ после 5 ч отжига увеличивается примерно в 1.5 раза, а при более длительном отжиге практически перестает зависеть от

времени. Происходит лишь небольшое смещение максимума УФ полосы в длинноволновую область спектра, что связано, как показали измерения КЛ при 78 К, с перераспределением энергии в экситонных линиях. Совсем иная картина видна на пленке ZnO, выращенной непосредственно на сапфире. Интенсивность КЛ образца, причем как в зеленой, так и в УФ областях спектра, с отжигом падала: после 20 ч интенсивность зеленой полосы уменьшалась в 2 раза, УФ полосы — в 4 раза, а после 40 ч интенсивность экситонной полосы уменьшалась настолько, что полоса практически исчезала при комнатной температуре.

Результаты экспериментов свидетельствуют о значительном улучшении характеристик пленок ZnO, выращенных на GaN, по сравнению с характеристиками пленок на α -Al₂O₃, что обусловлено, по нашему мнению, хорошим согласованием параметров решеток этих материалов. При осаждении ZnO на GaN благодаря согласованности постоянных решеток наращиваемый эпитаксиальный слой отличается высоким структурным совершенством кристаллической решетки и низкой концентрацией дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. При осаждении на α -Al₂O₃ из-за большого различия постоянных решеток в переходной области кристаллическая решетка оказывается сильно напряженной, пленка получается с высокой концентрацией дислокаций и других дефектов. Поэтому эффективность излучательной рекомбинации в слоях ZnO, выращенных на α -Al₂O₃, оказывается значительно более низкой, чем в слоях ZnO, выращенных на GaN, что и показывают результаты сравнительных исследований спектров КЛ в этих пленках. Сравнение спектров КЛ пленки и объемного кристалла ZnO при одинаковых условиях возбуждения (рис. 1, кривые 1 и 3) показывает, что интенсивность КЛ структуры ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ почти одинакова с интенсивностью объемного кристалла.

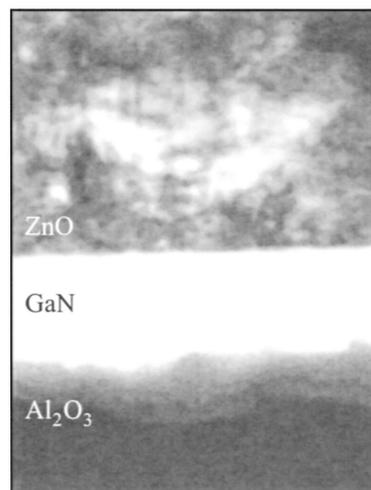


Рис. 4. Изображение поперечного сечения структуры ZnO/GaN/ α -Al₂O₃, полученное на электронном микроскопе в режиме вторичных электронов.

Небольшие различия в положении максимумов объясняются различием спектральных положений линий связанных экситонов, структура которых зависит от состава неконтролируемых примесей. Сравнение спектров КЛ объемного кристалла и пленки ZnO, выращенной на буферном слое GaN, подтверждает кристаллическое совершенство пленки.

Другим подтверждением высокого совершенства пленок ZnO на буферном слое GaN является кубическая зависимость интенсивности УФ полосы КЛ от уровня возбуждения. Такая зависимость характерна для излучательных процессов с участием трех носителей тока, имеющих место при высоких концентрациях неравновесных носителей. Сильно сверхлинейная зависимость интенсивности КЛ от тока электронного пучка указывает на стимулированный характер излучения при относительно низких пороговых значениях уровня возбуждения.

Как отмечалось выше, основным типом дефектов, снижающих эффективность излучательной рекомбинации эпитаксиальных слоев, являются дислокации. Это подтверждается и результатами термообработки слоев ZnO. При термообработке пленок ZnO, выращенных на α -Al₂O₃, снятие напряжений кристаллической решетки в переходном слое в основном происходит в результате генерации дислокаций, которые в процессе термообработки распространяются в объем пленки и приводят к резкому снижению эффективности излучательной рекомбинации. В отличие от этого термообработка эпитаксиальных слоев ZnO, выращенных на GaN, концентрация дислокаций в которых мала, не приводит к ослаблению КЛ.

4. Заключение

Показано, что эпитаксиальные слои ZnO, выращенные на буферных слоях GaN, обладают более эффективной катодолуминесценцией по сравнению с пленками, полученными на подложке α -Al₂O₃, и это связано с совершенством кристаллической структуры.

Установлена сверхлинейная зависимость интенсивности КЛ от тока пучка, свидетельствующая о стимулированном характере излучения при относительно низких пороговых значениях уровня возбуждения.

Данная работа частично поддержана грантами РФФИ № 01-02-16200, № 00-05-72031.

Список литературы

- [1] D.M. Bagnal, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M.Y. Shen, T. Goto. Appl. Phys. Lett., **73**, 1038 (1998).
- [2] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.W. Hemsky, R.L. Jones, J.R. Sizelove. Appl. Phys. Lett., **75**, 811 (1999).
- [3] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai. Jap. J. Appl. Phys., **38**, 1205 (1999).
- [4] X.-L. Guo, H. Tabata, T. Kawai. J. Cryst. Growth, **223**, 135 (2001).

- [5] Y.E. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, H.W. White. J. Cryst. Growth, **216**, 330 (2000).
- [6] Y.E. Ryu, W.J. Kim, H.W. White. J. Cryst. Growth, **219**, 419 (2000).
- [7] Y. Chen, D.M. Bagnal, Hang-jun Koh, Ki-tae Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao. J. Appl. Phys., **84**, 3912 (1998).
- [8] R.D. Vispute, V. Talyansky, S. Choopun, R.P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J.B. Halpern, M.G. Spenser, Y.X. Li, L.G. Salamansa-Riba, A.A. Illadis, K.A. Jones. Appl. Phys. Lett., **73**, 348 (1998).
- [9] S.-K. Hong, H.-J. Ko, Y. Chen, T. Yao. J. Cryst. Growth, **209**, 537 (2001).
- [10] Б.М. Атаев, И.К. Камиллов, В.В. Лундин, В.В. Мамедов, А.К. Омаев, Ш.-М.О. Шахшаев. Письма ЖТФ, **27** (2), 30 (2001).
- [11] А.Х. Абдуев, Б.М. Атаев, А.М. Багамадова. Изв. АН СССР. Неорган. матер., № 11, 1928 (1987).
- [12] B.J. Pierce, R.L. Hengehold. J. Appl. Phys., **47**, 644 (1976).

Редактор Л.В. Шаронова

Cathodoluminescence of ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ heteroepitaxial structures grown by chemical vapor deposition

M.V. Chukichev, B.M. Ataev*, V.V. Mamedov*, Ya.I. Alivov†, I.I. Khodos†

Moscow State University (Department of Physics),
119899 Moscow, Russia

* Institute of Physics,
Daghestan Scientific Center
of Russian Academy of Sciences,
367003 Makhachkala, Russia

† Institute of Microelectronics Technology,
Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Russia

Abstract A comparative study of cathodoluminescent properties of ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ and ZnO/ α -Al₂O₃ heteroepitaxial structures grown by a chemical vapor deposition in a low pressure system have been done. Excitonic emission intensity of ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ structures is found to be superlinearly dependent on the electron-beam current indicating a stimulated type of the radiation under the relatively low excitation level. It is shown that ZnO films grown onto GaN sublayer display much more effective cathodoluminescence as compared to those grown on α -Al₂O₃. A high thermal stability of the ZnO/GaN/ α -Al₂O₃ structures has been observed.