Формирование спектров люминесценции, интенсивность излучения в УФ и видимой областях структур *n*-ZnO/*p*-GaN, *n*-ZnO/*p*-ZnO при нанесении пленок ZnO методом высокочастотного магнетронного распыления

© М.М. Мездрогина¹, А.Я. Виноградов¹, Ю.В. Кожанова²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Margaret.m@mail.ioffe.ru

(Получена 12 ноября 2017 г. Принята к печати 5 февраля 2018 г.)

Исследованы спектры излучения структур на основе пленок ZnO, нанесенных методом высокочастотного магнетронного распыления. В спектрах ФЛ (T = 300 K) структур n-ZnO/p-GaN : Mg наблюдались ярко выраженные линии излучения, связанные с рекомбинацией свободных ($\lambda = 363$ нм) и связанных экситонов $\lambda = (377, 390, 410)$ нм, в области примесной ФЛ $\lambda = (450-600)$ нм существенного излучения не наблюдалось. В спектрах ЭЛ структур n-ZnO/p-ZnO (T = 300 K) имелись лишь линии излучения, характерные для n-ZnO ($\lambda = 374$ нм).

DOI: 10.21883/FTP.2018.10.46449.8798

1. Введение

Необходимость создания эффективных светодиодов(LED) для коротковолновой (УФ) области спектра стимулировала интенсивные исследования широкозонных полупроводников как на основе соединений А^ШВ^V (на примере AlN, GaN, InGaN), так и на основе соединений A^{II}B^{VI}(ZnS,ZnSe). Среди A^{II}B^{VI} соединений оксид цинка (ZnO) занимает особое место. Прямозонный полупроводник ZnO с шириной запрещенной зоны $E_g = 3.37$ эВ интенсивно исследуется в настоящее время в связи с перспективой использования как полифункционального материала в оптоэлектронных устройствах [1-4], в приборах спинтроники как магнитный материал при легировании 3d примесями, в частности ⁵⁷Fe [5]. ZnO имеет энергию связи свободного экситона 60 мэВ, вследствие чего может быть использован для создания приборов, работающих при повышенных температурах, имеет хорошую радиационную стойкость, химически стабильный и дешевый материал, который может быть получен многочисленными методами. Основное внимание в исследованиях уделяется решению не полностью реализованной в настоящее время проблемы: получения воспроизводимых и стабильных результатов измерений в пленках ZnO с дырочным типом проводимости (p-ZnO). Трудности получения пленок p-ZnO с воспроизводимым дырочным типом проводимости обусловлены малой величиной энергии образования вакансий (V_{Zn}, V_{O}) исходной полупроводниковой матрицы, а следовательно, низкой эффективностью легирования мелкими акцепторными примесями.

Цель работы заключается в исследовании влияния дефектов интерфейса на формирование спектров излучения структур *n*-ZnO/*p*-GaN, *n*-ZnO/*p*-ZnO, увеличения

интенсивности излучения в УФ области ($\lambda = 374$ нм) при нанесении пленок ZnO методом высокочастотного магнетронного распыления.

В данной работе для получения пленок *p*-ZnO, *n*-ZnO использовался метод высокочастотного магнетронного распыления, который является одним из широко используемых методов, позволяющих наносить пленки ZnO с достаточной скоростью роста при относительно малой интенсивности бомбардировки поверхности, простом конструктивном исполнении, небольших энергетических затратах.

Рост пленок ZnO в случае использования высокочастотного магнетронного распыления происходит по механизму пар-кристалл и реализации процессов самоорганизации [6,7].

При легировании пленок ZnO металлическими примесями Li, Ag, Au в катионной подрешетке в данной работе использован метод диффузии [6,7]. Введение азота в анионную подрешетку дает возможность получения пленок *p*-ZnO, как было показано в работах [8,9]. В данной работе легирование газовой примесью — азотом (N^+) в анионной подрешетке производилось в процессе отжига пленок ZnO в высоко частотном(f = 13.56 МГц) газовом разряде смеси азота и аргона при варьировании времени отжига [7].

Наиболее существенным вопросом является определение оптимальной электрически активной концентрации примеси в пленках ZnO (N, Li), поскольку общая концентрация примесей может быть значительно больше, что может привести к увеличению концентрации дефектов в полупроводниковой матрице, к последующему изменению параметров BAX структур на основе пленок ZnO.

Эффективность легирования металлическими примесями в катионной подрешетке пленок ZnO (при прочих равных условиях) при замещении металлом дефекта вакансии $Zn-V_{Zn}$ зависит от размеров ионного радиуса легирующего металла. В данной работе был выбран Li, вследствие его химической активности, а также величины его ионного радиуса, близкой к величине ионного радиуса Zn при замещении точечных дефектов V_{Zn} .

Известно, что для кристаллов ZnO водород является одной из основных примесей, образующих дефекты донорного типа, Li может образовать электрически нейтральное Li—H соединение в матрице ZnO, в то же время не исключена вероятность образования диэлектрических слов Li—O, Li—H на гетерогранице *n*-ZnO/*p*-ZnO. При создании светоизлучающих структур на основе пленок ZnO часто используются другие полупроводниковые материалы с *p*-типом проводимости. В данной работе был выбран *p*-GaN для формирования гетероструктур *n*-ZnO/*p*-GaN. GaN — прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны, равной $E_g = 3.43$ эВ, энергией связи свободного экситона 25 мэВ, с рассогласованием постоянной решетки не более 1.9% по отношению к величине постоянной решетки ZnO.

Данный подход является весьма распространенным [10,11]. Ранее в результате измерений спектров фотолюминесценции (ФЛ) гетероструктур *n*-ZnO/ *p*-GaN \langle Er + Zn \rangle было показано, что имело место увеличение интенсивности излучения структур по сравнению с интенсивностью излучения отдельных слоев *n*-ZnO, *p*-GaN \langle Er + Zn \rangle , AlGaN \langle Er + Zn \rangle более чем на порядок, вследствие эффективной туннельной рекомбинации носителей [10], обусловленной уменьшением концентрации центров безызлучательной рекомбинации межфазных поверхностных состояний.

Для нанесения пленок GaN в настоящее время наиболее распространенными методами являются MBE, MOCVD, HVPE, лазерная абляция. Показано, что наблюдается сильная зависимость положения длины волны максимума излучения (λ_{max}) в спектрах электролюминесценции, величин напряжения отсечки, эффективности излучения от используемой технологии, условий нанесения и материала используемой подложки, нанесения буферного слоя на GaN [11]. В данной работе слои *n*-ZnO, *p*-ZnO были нанесены методом высокочастотного магнетронного распыления на различных подложках

2. Эксперимент

Эпитаксиальные слои *p*-GaN : Mg были изготовлены методами MBE, MOCVD на монокристаллическом сапфире вдоль направления *c*-(0001). При использовании метода MBE температура подложки была 650°C, при использовании метода MOCVD — 1050°C.

Слой GaN, легированный Mg (GaN \langle Mg \rangle с *p*-типом проводимости, а также *p*-GaN) толщиной 270 нм, был выращен на буферном нелегированном слое GaN. Параметры пленок *p*-GaN исследованы с помощью измерений эффекта Холла (методика ван дер Пау), измерений

спектров фотолюминесценции и атомно-силовой микроскопии. Поверхность пленок *p*-GaN не подвергалась какой-либо обработке перед последующим нанесением пленок *n*-ZnO.

Пленки *n*-ZnO получены методом высокочастотного магнетронного распыления мишени ZnO в смеси газов Ar с O₂ на подложках из различных материалов: *p*-GaN : Mg/GaN/Al₂O₃, кристаллического кремния с *p*-типом проводимости марки КДБ-10, кристаллического *c*-ZnO, выращенного гидротермальным или газофазным методами. В работе [7] на основании измерения спектров ФЛ пленок ZnO было показано, что длина волны излучения λ_{max} несущественно меняется при изменении материала подложки, меняется лишь интенсивность излучения, существенно меняется концентрация дефектов.

В данной работе толщина полученного слоя ZnO была (200–250) нм, величина высокочастотной мощности магнетрона равна 200 Вт, давление газовой смеси $3 \cdot 10^{-3}$ Topp, температура роста поддерживалась в диапазоне 520–650°С, базовое давление в ростовой камере было не более 10^{-6} Topp. Скорость нанесения слоя ZnO равнялась (1-1.2) Å/с.

Интерфейс между пленкой *n*-ZnO, *p*-GaN, КДБ-10 содержит большую плотность структурных протяженных дефектов (дислокаций) из-за наличия упругих напряжений несоответствия на гетерогранице слоев вследствие разницы в параметрах кристаллических решеток ZnO, GaN, *p*-Si.

Ранее были исследованы морфология поверхностей пленок *p*-GaN и *n*-ZnO/*p*-GaN с помощью атомносиловой микроскопии [5]. Показано, что исходная поверхность пленок *p*-GaN существенно отличается от планарной и имеет неоднородности до 200 нм в латеральной плоскости и до 40–50 нм в глубину, что определяло кинетику роста последующих слоев ZnO при реализации механизма пар-кристалл, существенно влияло на параметры нанесенных пленок.

Характерный размер неоднородностей на поверхности нанесенных пленок ZnO в плоскости 200 нм, в перпендикулярном направлении 40 нм, т.е. дефекты в пленки *n*-ZnO прорастают из подложки *p*-GaN.

При сопоставлении данных по измерениям спектров ФЛ в пленках, наностержнях ZnO, оказалось, что имеет место корреляция размера высоты стержней и λ_{max} , чем меньше высота стержней, тем больше λ_{\max} [8]. Морфологию поверхности пленок ZnO в независимости от легирования, методики получения (МВЕ, метод высокочастотного магнетронного распыления) можно интерпретировать как столбчатую структуру, в которой величины неоднородностей в горизонтальном и вертикальном направлениях одинаковы. Было показано [7.8]. что вследствие роста по механизму пар-кристалл неоднородность морфологии поверхности в пленках, полученных МВЕ методом, в вертикальном направлении практически совпадает с неоднородностью поверхности пленок ZnO, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления.

В пленках *p*-GaN, используемых в качестве подложки для нанесения *n*-ZnO, были измерены (метод ван дер Пау) тип, концентрация и подвижность носителей заряда. Пленки *p*-GaN имели проводимость *p*-типа с концентрацией неосновных носителей заряда, равной $9.7 \cdot 10^{18}$ см⁻³, с подвижностью носителей заряда, равной $12 \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{c}$. Были исследованы характеристики слоев *n*-ZnO: пленки были *n*-типа проводимости с подвижностью $45 \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{c}$, концентрацией электронов $1.58 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

3. Обсуждение результатов

Спектры ФЛ гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-GaN, приведенные на рис. 1, были измерены при температуре 300 К. В качестве источника излучения, возбуждающего фотолюминесценцию использовался YAG-лазер с длиной волны 244 нм. В спектрах ФЛ (рис. 1) имеются ярко выраженные линии излучения, связанные с рекомбинацией свободных ($\lambda = 363$ нм) и связанных экситонов $\lambda = (377, 390, 410)$ нм. Следует отметить, что в области примесной ФЛ с $\lambda = (450-600)$ нм существенного излучения не наблюдалось, т.е. концентрация точечных дефектов V_{Zn} , V_O , определяющих интенсивность излучения в данной области спектра, была незначительной [13].

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) структуры n-ZnO/p-GaN, приведенная на рис. 2, имеет форму, свойственную качественному n-p-переходу [13,14]. В то же время малые величины токов и довольно высокие значения напряжения отсечки (U_{out}), необходимые для получения излучения из полученной структуры, могут свидетельствовать об особенностях энергетической диаграммы, а также об особенностях морфологии поверхности интерфейса, о наличии столбчатой структуры, промежуточных диэлектрических слоев, что, возможно, и определяет большие величины U_{out} , поскольку подобные значения величин U_{out} более характерны для



Рис. 1. Спектры ФЛ гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-GaN, температура измерений T = 300 K.

Физика и техника полупроводников, 2018, том 52, вып. 10



Рис. 2. Вольт-амперная характеристика структуры *n*-ZnO/*p*-GaN.



Рис. 3. Зависимости интенсивности излучения ЭЛ от напряжения структуры *n*-ZnO/*p*-GaN.

наностержней ZnO, выращенных на слое GaN. В то же время нельзя исключить и механизм возникновения электрического поля на гетерогранице *n*-ZnO/*p*-GaN, а также влияние наличия промежуточных диэлектрических слоев.

Оптические измерения спектров электролюминесценции (ЭЛ) проводились на дифракционном спектрометре СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 нм/мм в области люминесценции структур, исследуемых в данной работе. Спектральное разрешение (щели) при записи спектров равно 2.6 Å. Экспериментальные данные по зависимости интенсивности ЭЛ от напряжения представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, полоса излучения в спектре ЭЛ структуры *n*-ZnO/*p*-GaN имеет максимум при $\lambda = 437$ нм, т.е. соответствует длине волны излучения, характерной для слоев *p*-GaN [5]. Кроме того, име-



Рис. 4. Зависимость интенсивности излучения от тока структуры *n*-ZnO/*p*-GaN.

ются выраженные, но значительно менее интенсивные, максимумы с $\lambda = (374 \text{ и} 520)$ нм. При увеличении подаваемого напряжения наблюдается несущественное изменение положения максимума излучения. Подобный результат наблюдался ранее, что связывалось с особенностями формирования p-n-перехода в подобных структурах [11,12]. Наличие пиков с максимумом $\lambda = 374$ нм, с малой интенсивностью, вероятнее всего, соответствует рекомбинации носителей в слое n-ZnO [11–14].

С учетом данных, полученных с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (наличие *B* моды) и атомно-силовой микроскопии (AFM), можно предположить, что интерфейсный слой *n*-ZnO на границе с *p*-GaN сильно напряжен. Известно, что слои *n*-ZnO и *p*-GaN : Мд являются пьезоэлектриками, вследствие чего возникает электрическое поле на границе гетероперехода, т. е. спектры ЭЛ можно наблюдать начиная с 10 В (U_{out}), интенсивность ЭЛ возрастает с увеличением подаваемого напряжения вплоть до 50 В.

На рис. 4 приведена зависимость интенсивности излучения от тока. Данная зависимость имеет линейный характер, что указывает на незначительное влияние безызлучательных дефектов на интенсивность излучения, а также означает, что механизм рекомбинации определяется напряжениями *p*-*n*-гетероперехода.

Для объяснения экспериментальных данных целесообразно рассмотреть гипотетическую энергетическую диаграмму исследуемой структуры. Предполагается, что вследствие наличия значительных напряжений на интерфейсе образуется потенциальная яма для электронов. Это приводит к тому, что электроны, имеющие большую подвижность в слое *n*-ZnO, не успевают проникать в слой *p*-GaN с достаточной концентрацией, поэтому они рекомбинируют в слое GaN. Дырки, напротив, даже имея небольшую величину подвижности, успевают добраться до границы интерфейса и даже частично в слой *n*-ZnO и там рекомбинировать. Высказанное предположение может быть подтверждено также аппроксимацией гауссовыми функциями вида спектра ЭЛ структур *n*-ZnO/*p*-GaN. Полоса с максимумом $\lambda = 412$ нм соответствует излучению на интерфейсе (интерфейсной эмиссии), полоса с $\lambda = 437$ нм связана с переходами, характерными для *p*-GaN. Желтая полоса с $\lambda \approx 520$ нм связана с дефектами решетки ZnO, с вакансиями кислорода V_{O_2} или вакансиями цинка V_{Zn} [12]. Линии излучения $\lambda = (475 \text{ и } 553)$ нм связаны с дефектами решетки GaN [15–17]. Соотношение интенсивностей полученных полос излучения косвенно подтверждает вышеприведенный вывод.

Исследованы параметры спектров ФЛ структур *n*-ZnO/*p*-ZnO, выращенных на подложках из кристаллического *c*-ZnO. В данных структурах отсутствуют протяженные дефекты вследствие отсутствия напряжений несоответствия. Величина внутренней квантовой эффективности (ВКЭ) излучательной рекомбинации структур *p*-ZnO/*n*-ZnO, учитывающей не только эффективность инжекции носителей, но и конкуренцию излучательного и безызлучательного каналов их рекомбинации, мала вследствие большой концентрации дефектов в исходной полупроводниковой матрице.

В данных структурах ВАХ имели напряжение отсечки не менее $U_{out} = 6$ В. Такая относительно большая величина U_{out} может быть обусловлена вероятным наличием диэлектрических слоев (Li–O, Li–H) на гетерогранице *n*-ZnO/*p*-ZnO. Диэлектрический слой может возникать на поверхности слоя *p*-ZnO вследствие избыточной концентрации Li при легировании пленок *n*-ZnO при получении дырочного типа проводимости.

В то же время в спектрах ЭЛ исследованных структур *n*-ZnO/*p*-ZnO имеет место наличие лишь пиков излучения с максимумом $\lambda = 374$ нм, с незначительной интенсивностью. Увеличение интенсивности данной линии излучения $\lambda = 374$ нм может быть реализовано при детальной оптимизации технологии роста, легирования слоев ZnO, при уменьшении концентрации ловушек для электронов.

4. Заключение

Пленки *p*-GaN : Mg, используемые в качестве подложек для последующего нанесения слоев ZnO, полученные методом MBE, имели проводимость *p*-типа с концентрацией носителей, равной $9.7 \cdot 10^{18}$ см⁻³, подвижность неосновных носителей заряда была равна $12 \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{с}$. Вид спектров комбинационного рассеяния подтверждает наличие вюрцитной кристаллической структуры пленок *n*-ZnO, нанесенных методом магнетронного распыления. Характерный размер неоднородностей на поверхности ZnO, измеренный с помощью AFM, в плоскости 200 нм, в перпендикулярном направлении 40 нм, равен размерам неоднородностей на поверхности *p*-GaN : Mg.

В спектрах ФЛ (*T*=300 K) структур *n*-ZnO/*p*-GaN:Mg наблюдались ярко выраженные линии излучения, связанные с рекомбинацией свободных ($\lambda = 363$ нм) и связанных экситонов $\lambda = (377, 390, 410)$ нм, в области примесной ФЛ $\lambda = (450-600)$ нм существенного излучения не наблюдалось.

Список литературы

- [1] O. Lupan, T. Pauporte, B. Viana. Adv. Mater., **22**, 3298 (2010).
- [2] T. Wang, H. Wu, Z. Wang, C Chen, C. Liu. Appl. Phys. Lett., 101, 161905 (2012).
- [3] H.H Huang, G.J Fang, X.M Mo, H. Long, H.N. Wang, S.Z. Li, Y. Li, Y.P. Zhang, C.X. Pan, D.L. Caroll. Appl. Phys. Lett., 101, 223504 (2012).
- [4] S.F. Chichibu, T. Ohmori, N. Shibata, T. Koyama, T. Onuma. Appl. Phys. Lett., 85, 013509 (2004).
- [5] М.М. Мездрогина, Ю.В. Кожанова, В.Г. Семенов, С.Г. Нефедов, Л.А. Шелухин, В.В. Павлов. ФТТ, 59 (3), 586 (2018).
- [6] H.H. Huang, G.J. Fang, Y. Li, S.Z. Li, X.M. Mo, H. Long, H.N. Wang, L. Caroll, X.Z. Zhao. Appl. Phys. Lett., 100, 233502 (2012).
- [7] М.М. Мездрогина, А.Я. Виноградов, В.С. Левицкий, Е.Е. Терукова, Ю.В. Кожанова, А.С. Агликов. ФТП, **51** (5), 588 (2017).
- [8] М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, В.С. Левицкий, В.Н. Петров, Е.И. Теруков, Е.М. Кайдышев, Н.В. Лянгузов. ФТП, 49 (11), 1016 (2015).
- [9] S.Z. Li, W.W. Lin, G.I. Fang, F. Huang, H.H. Huang, H. Long, X.M. Mo, H.N. Wang, W.J. Guan, X.Z. Zhao. J. Luminesc., 140, 110 (2013).
- [10] М.М. Мездрогина, В.В. Криволапчук, Н.А. Феоктистов, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин, С.В. Разумов, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТП, 42(7), 782 (2008).
- [11] T. Dellivers, D.M. G.Leite, J.H. Dias da Silva, A. Bonanni. Appl. Phys. Lett., 103, 211909 (2013).
- [12] M. Reshnikov, H. Markos. J. Appl. Phys., 97, 061301 (2009).
- [13] X. Li, J. Qi, Q. Zhang, Q. Wang, F. Yi, Z. Wang, Y. Zhang. Appl. Phys. Lett., **102**, 221103 (2013).
- [14] S.K. Han, S.K. Hong, J.W. Lee, J.H. Song, Y.S. Nam, S.K. Chang, T. Minegishi, T. Yao. J. Cryst. Growth, **309**, 121 (2007).
- [15] В.В. Криволапчук, М.М. Мездрогина, Ю.В. Кожанова, С.Н. Родин. ФТП, 40 (9), 1033 (2006).
- [16] S. Chang, R.W. Chuang, S.J. Chang, Y. Chiou, C. Lu. Thin Sol. Films, 517, 5054 (2009).
- [17] М.М. Мездрогина, А.Я. Виноградов, М.В. Еременко, В.С. Левицкий, Е.И. Теруков, Ю.В. Кожанова. Опт. и спектр., 121 (2), 62 (2016).

Редактор Г.А. Оганесян

Forming of luminescence spectra, intensity of emitting in UV, visible areas of spectra in stuctures n-ZnO/p-GaN, n-ZnO/p-ZnO, under sputtering ZnO films by magnetron high frequency technique

M.M. Mezdrogina¹, A.Ja. Vionogradov¹, Yu.V. Kozhanova²

¹ loffe Institute,

- 194021 St. Petersburg, Russia
- ² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
- 195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Were investigated formed of luminescence spectra structures on the base ZnO films sputtered by high frequency magnetron technique. There are lines with ($\lambda = 363$ nm), for free excitons, bonded excitons $\lambda = (377, 390, 410)$ nm, but in the area of impurity photoluminescence with $\lambda = (450-600)$ nm emitting do not. In the EL spectra of structures *n*-ZnO/*p*-ZnO(*T* = 300 K) there are lines of luminescence with $\lambda = 374$ nm, which were characteristic for ZnO.