

Замороженная фотопроводимость в твердых растворах MgZnO

© А.Я. Поляков, Н.Б. Смирнов, А.В. Говорков, Е.А. Кожухова, H.S. Kim*,
D.P. Norton*, S.J. Pearton*, А.И. Белогорхов[†]

ГНЦ «Гиредмет»,
119017 Москва, Россия

* Department of Materials Science and Engineering, University of Florida, Gainesville,
Florida 32611, USA

(Получена 27 июля 2008 г. Принята к печати 2 сентября 2008 г.)

Проведены систематические исследования электрических характеристик и эффектов замороженной проводимости в твердых растворах MgZnO(P), выращенных методом импульсного лазерного распыления на нелегированных подложках *n*-ZnO. Показано, что в исходных неотожженных слоях наблюдается сильная замороженная проводимость и замороженная фотоёмкость, связанные с присутствием электронных ловушек с высоким барьером для захвата электронов. Эти ловушки находятся в нижней половине запрещенной зоны, имеют оптический порог ионизации 2.8 эВ и высоту барьера для захвата электронов ~ 0.4 эВ. Наряду с такими центрами наблюдаются также дырочные ловушки с энергией ионизации 0.14 эВ. Отжиг при 850°C переводит материал в *p*-типа проводимости, в котором преобладают акцепторы с энергией активации ~ 0.2 эВ, связанные с фосфором. Наблюдается также компенсация проводимости и образование дырочных ловушек с энергией активации 0.14 и 0.84 эВ в подложке *n*-ZnO, что объясняется диффузией акцепторных дефектов в подложку при отжиге.

PACS: 63.20.Pw, 71.55.Gs, 72.80.Ey, 81.15.Fg

1. Введение

Оксид цинка (ZnO) — хорошо известный материал группы $A^{II}B^{VI}$, свойства которого прекрасно подходят для использования в светоизлучающих диодах на синий и ультрафиолетовый (УФ) диапазон излучения [1]. По сравнению с нитридом галлия, доминирующим в настоящее время в этой области, ZnO обладает рядом существенных преимуществ, таких как более высокая энергия связи экситона (60 против 20 мэВ), доступность высококачественного объемного материала для подложек, легкость формирования меза-структур посредством травления в обычных кислотах (в то время как для нитрида галлия применимы лишь очень трудоемкие процессы сухого травления) (см., например, недавний обзор [2]). До последнего времени практическое использование светодиодов на основе оксида цинка сдерживалось неудачами с контролируемым получением материала дырочного типа проводимости, а также сложностью выращивания гетеропереходов, необходимых для создания двойных гетероструктур и структур с квантовыми ямами. Однако трудности с созданием электроно-дырочных переходов были в значительной мере преодолены за счет легирования ZnO примесями V группы, которые могут быть введены в материал при выращивании методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и импульсного лазерного распыления (ИЛР) (см., например, работы [3–10]). В то же время была создана возможность получения твердых растворов $Mg_xZn_{1-x}O$ со структурой вюрцита и мольной долей магния до 40%, что позволяет создавать гетеропереходы и регулировать ширину запрещенной зоны в диапазоне от 3.2 до 4.0 эВ [5–7]. Несмотря на эти значительные

достижения, остается нерешенным ряд важных проблем. В частности, и в ZnO, и в MgZnO наблюдается сильная замороженная проводимость, которая может серьезно затруднить корректные измерения типа проводимости и концентрации носителей тока, а также влияет на характеристики приборов [2,11,12]. В этих метастабильных явлениях можно выделить две основные составляющие. Первая связана с пространственными неоднородностями электростатического потенциала [13], вторая — с присутствием глубоких центров с высоким барьером для захвата одного из сортов носителей тока, похожих на хорошо изученные DX-центры в AlGaAs [14]. Первый тип метастабильности, по-видимому, преобладает в пленках, выращенных методом МЛЭ [11], второй — в пленках, полученных методом ИЛР [12]. Изучение вольт-фарадных характеристик, адмиттанс-спектров и спектров релаксации глубоких ловушек дает важную информацию о возможной природе центров, ответственных за метастабильность. Такие работы для пленок ZnO, MgZnO практически не проводились из-за трудностей контролируемого получения диодов Шоттки. Однако недавно нами было показано, что диоды приемлемого для исследований качества могут быть приготовлены нанесением серебра с предварительным электролитическим травлением в смеси винной кислоты и этиленгликоля [15]. В данной работе приведены результаты таких исследований для пленок MgZnO, полученных на высококачественных нелегированных подложках *n*-ZnO методом ИЛР, который детально описан в работе [16].

2. Образцы и методика измерений

Пленки MgZnO были нанесены распылением высокочистых мишеней ZnO, MgO, P₂O₅ эксимерным лазером KrF в атмосфере высокочистого кислорода при давлении

[†] E-mail: belog@mig.phys.msu.ru

нии 150 мТорр и температуре $\sim 600^\circ\text{C}$. Доля магния в исследуемых образцах составляла 5 ат%, фосфора — 0.005 ат%. Толщина пленок была равна 0.4 мкм. Электрические характеристики и спектры глубоких центров были изучены как непосредственно после выращивания, так и после отжига в течение 15 мин в атмосфере спектрально чистого кислорода. Для исследований были приготовлены напылением серебра в вакууме диоды Шоттки диаметром ~ 1 мм по методике, подробно описанной в работе [15]. Были проведены измерения вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарадных характеристик (ВФХ) в темноте и при освещении, адмиттанс-спектров [17], а также выполнены исследования методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) с электрическим и оптическим возбуждением [18]. Для освещения использовались светодиодные матрицы, излучающие при энергиях фотонов 1.4 (GaAs), 1.9 (AlGaAs), 2.8 эВ (InGaN), а также источники ультрафиолетового (дейтериевая лампа) и инфракрасного излучения (лампа накаливания с фильтром из кремния (1.1 эВ) или антимолида галлия (0.7 эВ)).

3. Результаты и их обсуждение

Измерения ВАХ и ВФХ диодов Шоттки Ag/MgZnO проводились при температурах $T = 85\text{--}330$ К (температура не поднималась выше 340 К из-за возможной деградации диодов Шоттки [19]). Пленки до отжига имели проводимость электронного типа с концентрацией доноров $9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, определенной из наклона вольт-фарадной характеристики $C(U)$ в координатах C^2-U . В то же время напряжение отсечки ВФХ было большим, ~ 7 В, что свидетельствует о наличии на поверхности пленки сильно компенсированного слоя с повышенным сопротивлением. Для сравнения отметим, что напряжение отсечки ВФХ диодов Шоттки, приготовленных аналогичным образом на нелегированной подложке $n\text{-ZnO}$ (концентрация доноров 10^{17} см^{-3}), было ~ 0.9 В; в пленках ZnO, приготовленных на сапфире методом МЛЭ, напряжение отсечки составляло ~ 0.8 В [15].

При охлаждении в темноте концентрация доноров, определяемая из ВФХ, заметно падала, как показано на рис. 1 (кривая 1). Измерения адмиттанс-спектров (температурных зависимостей емкости и проводимости на различных частотах) показывают, что за такое вымораживание ответственны электронные ловушки с энергией активации 0.3 эВ, подобные так называемым ловушкам E3, часто наблюдаемым в объемных кристаллах и пленках $n\text{-ZnO}$ [20,21]. Эти ловушки были хорошо видны и в спектрах РСГУ, измеренных на неотожженных пленках MgZnO (рис. 2, кривая 1). При 85 К воздействие УФ излучением дейтериевой лампы приводило к сильному росту концентрации, и это состояние оставалось замороженным после выключения света. В то же время после освещения наблюдалось и очень заметное, на 0.7 В, уменьшение напряжения отсечки. Подача прямого напряжения +1.5 В приводила

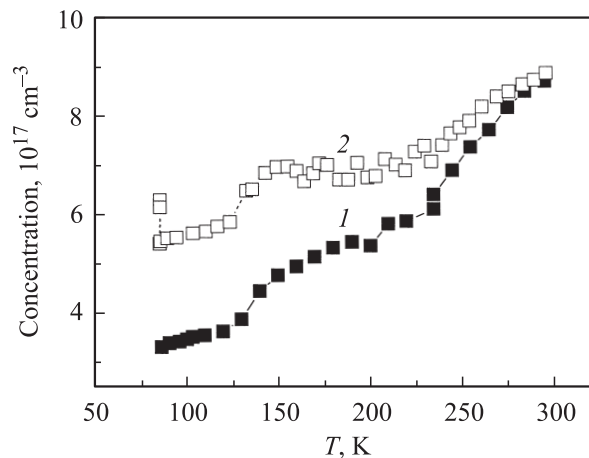


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации электронов в неотожженной пленке MgZnO(P), определенной из ВФХ диода Шоттки при 10 кГц. 1 — охлаждение в темноте, 2 — охлаждение после УФ облучения при 85 К и подачи прямого смещения +1.5 В.

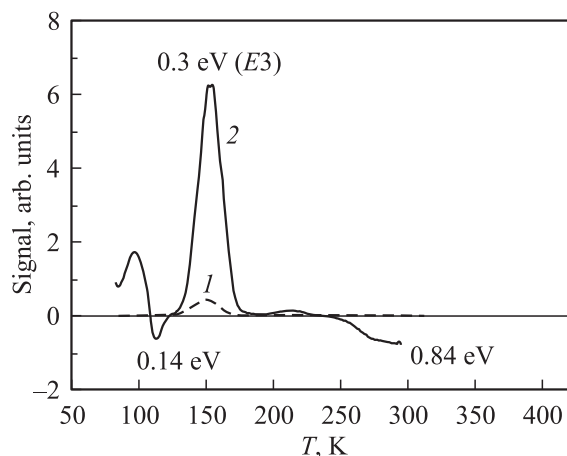


Рис. 2. Спектр РСГУ для диода Шоттки Ag/MgZnO(P) до (1) и после (2) отжига в кислороде при 800°C (на отожженном диоде были также протравлены мезы до подложки $n\text{-ZnO}$). Условия измерения: обратное смещение -1 В, импульс прямого смещения $+2$ В длительностью 2 с, временные окна 100/1000 мс.

к тому, что величина отсечки возвращалась к прежнему значению (6.9 по сравнению с 7.1 В в темноте), но это слабо изменяло „замороженную“ концентрацию электронов, определяемую из ВФХ (концентрация уменьшилась с $5.9 \cdot 10^{17}$ до $5.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Описанные явления можно объяснить присутствием в образце электронных ловушек с барьером для захвата электронов, а также глубоких акцепторов с уровнем, расположенным ниже уровня Ферми. Электронные ловушки при освещении захватывают дырки, но после выключения света не могут захватить электроны, что ведет к появлению замороженной концентрации свободных электронов, сохраняющейся до тех пор, пока не начнется интенсивный захват электронов на данные центры [14]. Глубокие

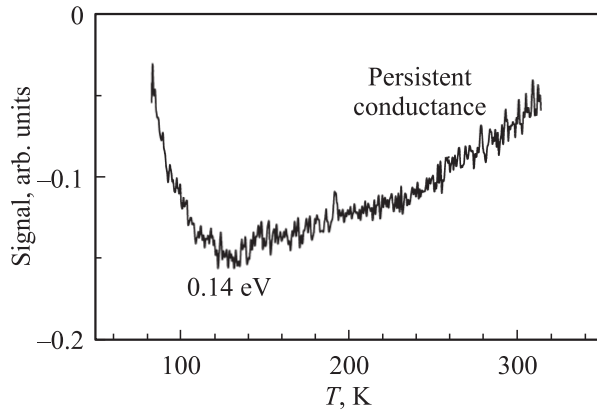


Рис. 3. Спектр РСГУ с оптической инжекцией для неотожженного образца MgZnO(P). Условия измерения: обратное смещение -1 В, импульс инжекции от дейтериевой лампы длительностью 5 с, временные окна 500/5000 мс.

акцепторы при перезарядке изменяют распределение объемного заряда в диоде и, следовательно, напряжение отсечки ВФХ, причем изменения заряда могут быть ликвидированы либо подачей прямого смещения, либо повышением температуры, приводящим к термическому выбросу захваченных дырок. Аналогичные явления наблюдались нами в нитриде галлия [22,23]. На рис. 1 показано, как изменяется с ростом температуры концентрация электронов, определенная из ВФХ, после освещения при 85 К и подачи прямого смещения $+1.5$ В (кривая 2). Разность между темновой концентрацией и концентрацией после освещения равна концентрации „замороженных“ электронов и примерно соответствует концентрации ловушек, которые не успевают захватить обратно неравновесные электроны при данной температуре, т.е. равна концентрации центров, ответственных за замороженную проводимость и сохраняющих неравновесный заряд при принятой скорости температурной развертки. Как видно, эта концентрация близка к $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при низких температурах и сходит к нулю лишь при температуре выше комнатной. Поскольку ловушки $E3$ — единственные электронные ловушки, обнаруженные в спектре РСГУ неотожженного образца MgZnO (рис. 2), а сечение захвата электронов для этих ловушек не имеет сильной температурной зависимости [20], центры, отвечающие за замороженную проводимость, должны находиться в нижней половине запрещенной зоны. Измерение зависимости величины эффекта замороженной проводимости от энергии возбуждающих фотонов показывает, что сигнал появляется при энергии ~ 2.8 эВ, а энергия активации процесса релаксации фотопроводимости, близкая к величине барьера для захвата электронов, составляет 0.4 эВ.

На рис. 3 представлен спектр РСГУ неотожженного образца MgZnO, регистрация которого осуществлялась при оптической инжекции импульсами УФ излучения дейтериевой лампы. В спектре виден сигнал от дырочных ловушек с энергией активации 0.14 эВ и широ-

кая размытая полоса с эффективной энергией активации ~ 0.4 эВ, сигнал которой исчезает примерно при тех же температурах, где исчезает сигнал замороженной фотоемкости, как показано на рис. 1. Поскольку знак релаксации емкости для замороженной проводимости и для дырочных ловушек один и тот же (емкость падает со временем после окончания импульса света [18]), и при этом полоса оказывается широкой, мы полагаем, что высокотемпературный сигнал в РСГУ на рис. 3 связан с релаксацией замороженной емкости. Что касается дырочных ловушек с энергиями активации 0.14 эВ, то они, скорее всего, являются глубокими акцепторами, перезарядка которых светом приводит к изменению напряжения отсечки в ВФХ после освещения при низких температурах. В подтверждение укажем, что это замороженное изменение отсечки исчезает при температуре ~ 150 К за счет термической эмиссии дырок с акцепторов. Этот температурный диапазон хорошо согласуется с энергией активации 0.14 эВ для дырочных ловушек в спектре РСГУ (рис. 3). Энергия активации таких акцепторов близка к энергии активации акцепторов, наблюдавшихся нами ранее в пленках ZnO(P), MgZnO(P), приготовленных лазерным распылением на подложках из сапфира [12].

Отжиг образцов при 800°C в кислороде привел к существенным изменениям их характеристик. Емкость отоженных образцов была значительно меньше для диодов с вытравленными до подложки мезами по сравнению с нетравленными, причем отношение емкостей определялось отношением площади мезы к площади образца. Кроме того, в спектрах РСГУ в дополнение к пику электронных ловушек с энергией активации 0.3 эВ после отжига появился сигнал от дырочных ловушек с энергиями активации 0.14 и 0.84 эВ (рис. 2, кривая 2). Все это указывает на формирование после отжига $p-n$ -перехода, вероятно, вследствие отжига компенсирующих дефектов и более эффективного встраивания фосфорных акцепторов в решетку MgZnO. Это согласуется и с опубликованными ранее результатами исследований спектров инфракрасного отражения пленок MgZnO(P) до и после отжига [24]: в этих спектрах нами было обнаружено исчезновение дефектной полосы отражения в области 580 см^{-1} .

4. Заключение

В заключение можно резюмировать результаты проведенных исследований следующим образом. Дырочные ловушки с энергией активации 0.14 эВ принадлежат акцепторам, связанным с фосфором. Перезарядка этих акцепторов приводит к изменению напряжения отсечки в низкотемпературных ВФХ после освещения. Степень активации подобных акцепторов выше в приповерхностной области неотожженной пленки, чем в ее объеме, что и вызывает появление у поверхности компенсированного слоя. Отжиг увеличивает степень активации этих центров, в результате чего образуется $p-n$ -переход.

За появление замороженной проводимости отвечают центры, образующие уровни в нижней половине запрещенной зоны. Оптический порог ионизации таких уровней близок к значению 2.8 эВ, а высота барьера для захвата электронов составляет ~ 0.4 эВ. Не исключено, что дырочные ловушки с энергией активации ~ 0.8 эВ, обнаруженные в спектрах РСГУ отожженных образцов, могут быть связаны с описанными выше центрами, ответственными за замороженную проводимость. Однако этот вопрос нуждается в более детальном исследовании.

Работа в ГНЦ «Гиредмет» выполнена при поддержке РФФИ. Работа во Флоридском университете выполнена при частичной поддержке Национального научного фонда и Министерства энергетики США.

Список литературы

- [1] V.A. Coleman, C. Jagadish. In: *ZnO Bulk, Thin Films and Nanostructures*, ed. by C. Jagadish, S.J. Pearton (Elsevier, Oxford, 2006).
- [2] D.C. Look. In: *ZnO Bulk, Thin Films and Nanostructures*, ed. by C. Jagadish, S.J. Pearton (Elsevier, Oxford, UK, 2006).
- [3] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1830 (2002).
- [4] Y.W. Heo, S.J. Park, K. Ip, S.J. Pearton, D.P. Norton. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1128 (2003).
- [5] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner. *Materials Today*, **7**, 34 (2004).
- [6] H. von Wenckstern, R. Pickenhain, H. Schmidt, M. Brandt, G. Biehne, M. Corenz, M. Grundmann. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 092 122 (2006).
- [7] O. Lopatiuk, W. Burdett, L.K. Chernyak, K.P. Ip, Y.W. Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton, B. Hertog, P.P. Chow, A. Osinsky. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 012 105 (2005).
- [8] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki. *Nat. Mater.*, **4**, 42 (2005).
- [9] W. Liu, S.S. Gu, J.D. Ye, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y. Hang, C.L. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 092 101 (2006).
- [10] X. Pan, J. Li, Y. Zeng, X. Gu, L. Zhu, B. Zhao, Y. Che. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6060 (2007).
- [11] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, A.I. Belogorokhov, E.A. Kozhukhova, A.V. Markov, S.J. Pearton. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 132 103 (2007).
- [12] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, E.A. Kozhukhova, A.I. Belogorokhov, A.V. Markov, H.S. Kim, D.P. Norton, S.J. Pearton. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 825 (2007).
- [13] A. Dissanayake, M. Elahi, H.X. Jiang, J.Y. Lin. *Phys. Rev. B*, **45**, 13 996 (1992).
- [14] P.M. Mooney. *J. Appl. Phys.*, **67**, R1 (1990).
- [15] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.I. Belogorokhov, A.V. Govorkov, E.A. Kozhukhova, A.V. Osinsky, J.Q. Xie, B. Hertog, S.J. Pearton. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **25**, 1794 (2007).
- [16] Y.W. Heo, Y.W. Kwon, Y. Li, S.J. Pearton, D.P. Norton. *J. Electron. Mater.*, **34**, 409 (2005).
- [17] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. *Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках* (Л., Наука, 1981).
- [18] G.M. Martin, A. Mitonneau, D. Pons, A. Mircea, D.W. Woodard. *J. Phys. C*, **13**, 3855 (1980).
- [19] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, E.A. Kozhukhova, V.I. Vdovin, K. Ip, Y.W. Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1575 (2003).
- [20] F.D. Auret, S.A. Goodman, M. Hayes, M.J. Legodi, H.A. van Laarhove, D.C. Look. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3074 (2001).
- [21] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, K. Ip, M.E. Overberg, J.W. Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton, B. Luo, F. Ren, J.M. Zavada. *J. Appl. Phys.*, **94**, 400 (2003).
- [22] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, Z.-Q. Fang, D.C. Look, R.J. Molnar, A.V. Osinsky. *J. Appl. Phys.*, **91**, 6580 (2002).
- [23] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, Z.-Q. Fang, D.C. Look, S.S. Park, J.H. Han. *J. Appl. Phys.*, **92**, 5241 (2002).
- [24] A.I. Belogorokhov, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, E.A. Kozhukhova, H.S. Kim, D.P. Norton, S.J. Pearton. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 192 110 (2007).

Редактор Л.В. Шаронова

Persistent photoconductivity in MgZnO solid solutions

A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, E.A. Kozhukhova, H.S. Kim*, D.P. Norton*, S.J. Pearton*, A.I. Belogorokhov

Institute of Rare Metals,
119017 Moscow, Russia

* Department of Materials Science and Engineering,
University of Florida, Gainesville,
Florida 32611, USA

Abstract Systematic measurements of electrical characteristics and of persistent photoconductivity effects were carried out for semiconductor solid solutions MgZnO(P) grown on undoped *n*-ZnO by pulsed laser deposition. It was shown that in virgin non-annealed samples one observed a strong persistent photoconductivity and photocapacitance related to deep electron traps with a high barrier for electron capture. These traps are located in the lower half of the band gap, have the optical threshold energy close to 2.8 eV and the capture barrier height around 0.4 eV. In addition, we observed hole traps with activation energy 0.14 eV. Annealing at 850°C rendered the ternary layer of *p*-type, with the depth of the dominant phosphorus acceptors close to 0.2 eV. The conductivity of *n*-ZnO substrates was seriously compensated and hole traps with activation energies 0.14 and 0.84 eV were introduced by annealing due to acceptor defects diffusion from the epitaxial layer.