

Электролюминесценция полупроводниковых гетероструктур на основе оксида цинка

О.А.Новодворский, А.А.Лотин, В.Я.Панченко, Л.С.Паршина,
Е.В.Хайдуков, Д.А.Зуев, О.Д.Храмова

Методом лазерно-плазменного осаждения были выращены светоизлучающие диоды на основе гетероструктур $n\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$, $n\text{-ZnO}/i\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$ и $n\text{-ZnO}/n\text{-Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}/i\text{-Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}/p\text{-GaN}$ с максимумами интенсивности излучения на длинах волн 495, 382 и 465 нм и минимальными значениями плотности тока 1.35, 2 и 0.48 А/см² соответственно, при которых регистрировалась электролюминесценция. Вследствие пространственного ограничения для носителей заряда интенсивность электролюминесценции светодиода на основе двойной гетероструктуры $n\text{-ZnO}/n\text{-Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}/i\text{-Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}/p\text{-GaN}$ выше, а порог электролюминесценции ниже, чем у светодиодов на основе $n\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$ и $n\text{-ZnO}/i\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$.

Ключевые слова: лазерно-плазменное осаждение, оксид цинка, светоизлучающие гетероструктуры.

1. Введение

Неослабевающий интерес к проблеме создания различных полупроводниковых устройств на основе ZnO обусловлен широким спектром уникальных свойств этого материала. Будучи прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 3.37$ эВ, оксид цинка является достойным кандидатом для создания на его основе светоизлучающих диодов в ближней УФ области спектра. Рекордная для полупроводников энергия связи экситона (60 мэВ) позволяет устройствам на основе ZnO работать при температурах окружающей среды вплоть до 700 °С [1]. Поскольку оксид цинка обладает высокой химической и радиационной стойкостью, его можно использовать как в открытом космосе, так и в ядерном реакторе [2].

Из-за нарушения стехиометрического состава вследствие возникновения «природных» точечных дефектов, обусловленных определенной степенью разупорядочения кристалла, которое соответствует его равновесному состоянию с наименьшей свободной энергией Гиббса, даже нелегированный оксид цинка проявляет электронную проводимость. Для получения высококачественных эпитаксиальных пленок ZnO с успехом используется метод импульсного лазерно-плазменного осаждения [3]. При легировании пленок оксида цинка элементами третьей группы пленки в процессе их напыления приобретают высокую и стабильную во времени электронную проводимость, сохраняя при этом кристаллическое совершенство [4, 5]. Существенно большие трудности вызывает проблема создания в пленках ZnO проводимости р-типа [6–9]. Несмотря на большое число сообщений о получении пленок ZnO с дырочной проводимостью, извест-

но всего несколько работ по созданию светоизлучающих диодов на основе оксида цинка [10,11]. Чтобы обойти проблему создания пленок ZnO с проводимостью р-типа, некоторые исследователи в качестве инжектора дырок использовали такие полупроводники, как SiC [12], GaN [13] и даже Si [14].

В настоящей работе на пленке р-GaN методом лазерно-плазменного осаждения были выращены светоизлучающие гетероструктуры $n\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$, $n\text{-ZnO}/i\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$ и $n\text{-ZnO}/n\text{-Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}/i\text{-Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}/p\text{-GaN}$, а также исследованы их оптические и электрические свойства.

2. Методика эксперимента

Эксперимент проводился в несколько этапов. Предварительно на сапфировой подложке с c -ориентацией (0001) методом МOCVD был выращен буферный слой GaN толщиной ~ 3 мкм для компенсации дислокаций, вызванных рассогласованием параметров решеток сапфира и нитрида галлия. Затем на буферном слое была выращена пленка р-GaN толщиной ~ 500 нм, легированная Mg (0.1 ат.%). С помощью измерений методом Холла было установлено, что концентрация дырок в пленке р-GaN составляет 8.8×10^{17} см⁻³, а их подвижность $\mu = 14.3$ см²·В⁻¹·с⁻¹. Удельное сопротивление пленки ρ_p оказалось равным 0.86 Ом·см.

Затем на пленке р-GaN методом лазерно-плазменного осаждения выращивались три различные мезаструктуры с размерами 400 × 400 мкм: пленка n-типа ZnO : Ga (толщиной 400 нм), пленка n-типа ZnO : Ga с промежуточным слоем нелегированного оксида цинка $n\text{-ZnO}$ (400 нм)/ $i\text{-ZnO}$ (50 нм) и двойная гетероструктура $n\text{-ZnO}$ (400 нм)/ $n\text{-Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ (200 нм)/ $i\text{-Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ (200 нм) (рис.1,а). Мезаструктуры формировались с помощью кремниевых масок, которые изготавливались методом плазменного травления. Абляция мишеней осуществлялась излучением эксимерного лазера LC-7020 при частоте следования импульсов 10 Гц ($\lambda = 248$ нм, $\tau = 15$ нс), при этом плотность энергии лазерного излучения на мишени составляла 4 Дж/см². В процессе абляции темпе-

О.А.Новодворский, А.А.Лотин, В.Я.Панченко, Л.С.Паршина, Е.В.Хайдуков, Д.А.Зуев, О.Д.Храмова. Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Россия, Московская обл., 140700 Шатура, Святоозерская ул., 1; e-mail: onov@mail.ru

Поступила в редакцию 22 сентября 2010 г.

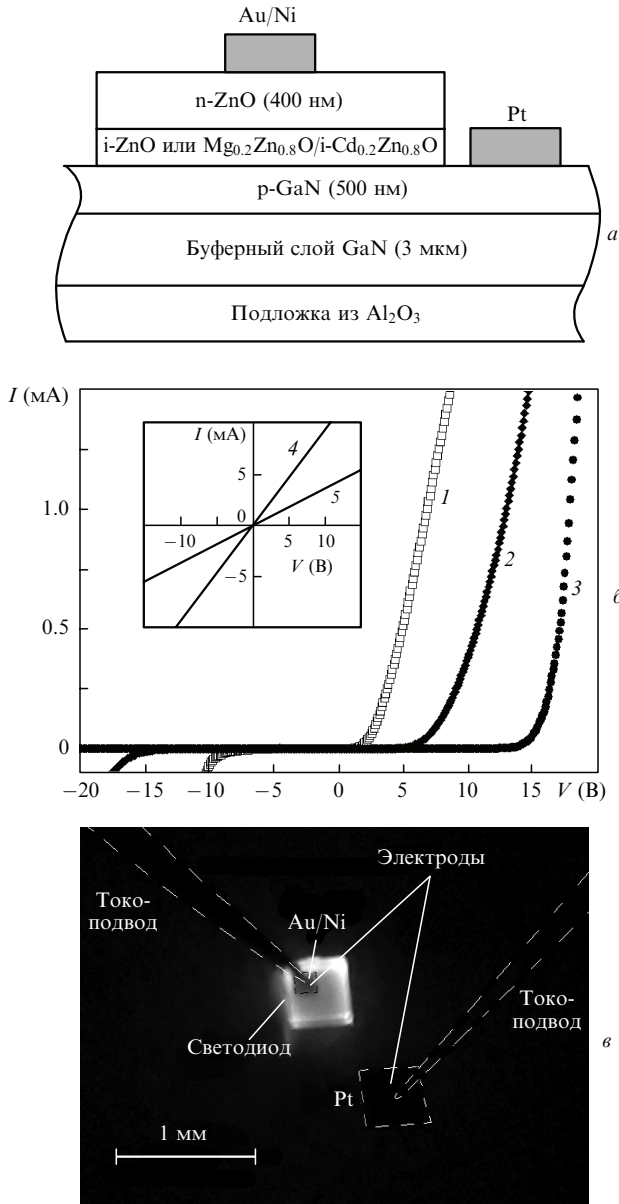


Рис.1. Схема светодиодной структуры (а), вольт-амперные характеристики светодиодов n-ZnO/p-GaN (1), n-ZnO/i-ZnO/p-GaN (2) и n-ZnO/n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O/p-GaN (3) и омических контактов к пленкам n-ZnO (4) и p-GaN (5) (на вставке) (б), а также фотография гетероструктуры n-ZnO/p-GaN, электролюминесцирующей при прямом напряжении на ней и плотности тока $J = 30 \text{ А/см}^2$ (в).

ратура роста пленки поддерживалась равной 450 °С, а давление буферного газа O₂ в рабочей камере составляло 10 мТор. Электронная проводимость в пленках n-ZnO и n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O обеспечивалась легированием галлием с концентрацией 0.25 ат. %. Удельное сопротивление ρ_n пленки n-ZnO равнялось $1 \times 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. В качестве омических контактов для эпитаксиальной пленки n-ZnO использовались контакты из Au/Ni, а для пленки p-GaN – контакты из Pt, которые после выращивания подвергались термическому отжигу при температуре 700 °С.

Для изучения структурных и оптических свойств гетероструктур были выращены и исследованы пленки n-ZnO и n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O, легированные галлием с концентрацией 0.25 ат. %, и нелегированная пленка Cd_{0.2}Zn_{0.8}O толщиной 200 нм на сапфировых подложках. Структурные характеристики этих пленок исследовались с по-

мощью многоцелевого рентгеновского дифрактометра D8 Discover (Bruker-AXS) в геометрии параллельного пучка. Для изучения оптических свойств пленок были измерены при комнатной температуре спектры пропускания $T(\lambda)$ с помощью спектрофотометра Cary-50 (Varian) и спектры фотолюминесценции $I_{PL}(\lambda)$. Возбуждение фотолюминесценции пленок осуществлялось излучением непрерывного He–Cd-лазера с длиной волны $\lambda = 325 \text{ нм}$ и мощностью $W = 20 \text{ мВт}$ (НПО «Плазма», Россия), спектры фото- и электролюминесценции регистрировались спектрометром Ocean Optics HR4000. Удельное сопротивление пленок измерялось по четырехточечной схеме Ван-дер-Пау прибором Pro4 (Lucas Labs). Измерения вольт-амперных характеристик светодиодев и омических контактов к ним проводились с помощью вольтметра со встроенным импульсным источником питания Keithley 2612.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты рентгенодифракционного анализа показали, что рассогласование постоянных кристаллических решеток в плоскости роста ($\Delta a/a$) гетеропереходов n-ZnO/n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O и n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O не превышало 0.5 %. Рассогласование решеток в гетеропереходах n-ZnO/p-GaN и i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O/p-GaN составило 0.66 % и 2.26 % соответственно.

Схематическое изображение светодиодной гетероструктуры и вольт-амперные характеристики диодных гетероструктур n-ZnO/p-GaN, n-ZnO/i-ZnO/p-GaN и n-ZnO/n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O/p-GaN представлены на рис.1. Кривые имеют явно выраженный «выпрямляющий» характер. Прямые напряжения для диодов n-ZnO/p-GaN и n-ZnO/i-ZnO/p-GaN составили 3.1 и 9.5 В, а обратные – 10.5 и 16.5 В соответственно. Пороговое прямое напряжение V_{dir} для светодиода на двойной гетероструктуре n-ZnO/n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O/p-GaN оказалось самым большим из напряжений для трех гетеропереходов и составило 16.3 В, а обратное напряжение превышало 20 В. Увеличение числа границ раздела и, следовательно, барьеров для носителей заряда, а также достаточно большое рассогласование параметров a кристаллических решеток пленок i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O и p-GaN приводит к росту V_{dir} . Между тем, эти же обстоятельства являются причиной запираания противоположных по знаку носителей заряда, что выражается в увеличении обратного напряжения.

Известно, что для полупроводников р-типа омический контакт образуется с металлами, для которых работа выхода электронов Φ_m больше суммы энергии сродства к электрону полупроводника χ_s и ширины его запрещенной зоны E_g [15]:

$$\Phi_m > E_g + \chi_s.$$

Однако для широкозонных полупроводников, например для GaN ($E_g = 3.39 \text{ эВ}$, $\chi_s = 4.1 \text{ эВ}$), не существует металлов, для которых работа выхода превышает сумму $E_g + \chi_s$. Проведенные нами исследования показали, что только платина, обладающая рекордно большой работой выхода электронов среди металлов ($\Phi_m = 5.65 \text{ эВ}$), позволяет реализовать омические контакты к пленке p-GaN. На вставке к рис.1,б показаны вольт-амперные

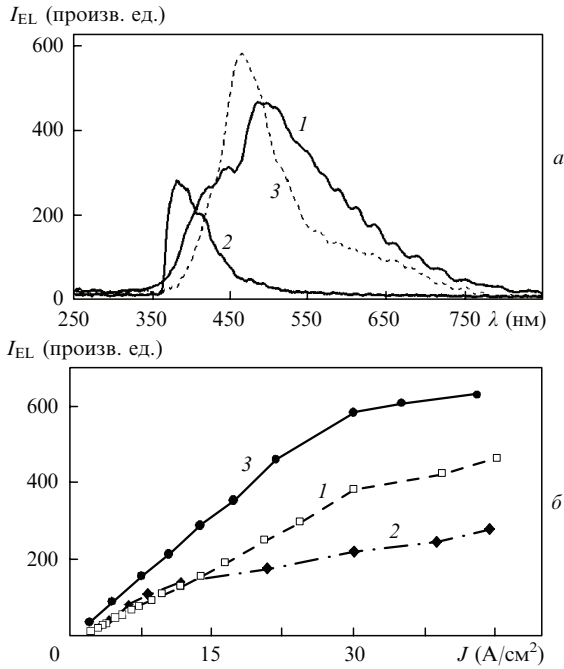


Рис.2. Спектры электролюминесценции при плотности тока $J = 30 \text{ A/cm}^2$ (а) и зависимости от плотности тока интенсивности электролюминесценции I_{EL} (б) светодиодов n-ZnO/p-GaN (1), n-ZnO/i-ZnO/p-GaN (2) и n-ZnO/n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O/p-GaN (3).

характеристики омических контактов из Au/Ni к пленке n-ZnO и из Pt к пленке p-GaN.

На рис.1,б приведена фотография электролюминесцирующей гетероструктуры n-ZnO/p-GaN, а на рис.2,а – спектры электролюминесценции $I_{EL}(\lambda)$ гетероструктур n-ZnO/p-GaN, n-ZnO/i-ZnO/p-GaN и n-ZnO/n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O/p-GaN. Из этих рисунков видно, что p-n-гетеропереходы излучают по краям (по периметру) более интенсивно, чем в центре. Данный эффект можно объяснить тем, что использование кремниевых масок приводит к появлению неоднородностей по толщине гетероструктур вблизи края маски, что, в свою очередь, является причиной увеличения напряженности электрического поля на периферии мезоструктуры по сравнению с напряженностью плоской части p-n-гетероперехода. Поэтому рекомбинация носителей будет происходить в первую очередь именно на краях структуры [16]. Применение литографии позволит получать однородное по площади излучение.

Были исследованы зависимости интенсивности электролюминесценции I_{EL} от плотности тока накачки J . Результаты исследований приведены на рис.2,б. Показано, что интенсивность I_{EL} светодиода n-ZnO/p-GaN на длине волны $\lambda = 495 \text{ нм}$ линейно возрастала вплоть до $J = 30 \text{ A/cm}^2$, после чего наблюдалось уменьшение наклона зависимости. Минимальная плотность тока J_{th} , при которой была зарегистрирована электролюминесценция диода n-ZnO/p-GaN, составила 1.35 A/cm^2 . Пик интенсивности электролюминесценции светодиода n-ZnO/i-ZnO/p-GaN наблюдался на $\lambda = 382 \text{ нм}$ (рис.2,а), а пороговая плотность тока составила 2 A/cm^2 . Несмотря на большое прямое напряжение для светодиода n-ZnO/n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O/p-GaN, плотность его порогового тока оказалась равной 0.48 A/cm^2 . Уменьшение J_{th} обусловлено увеличением квантовой эффективности в двойной гетероструктуре [17].

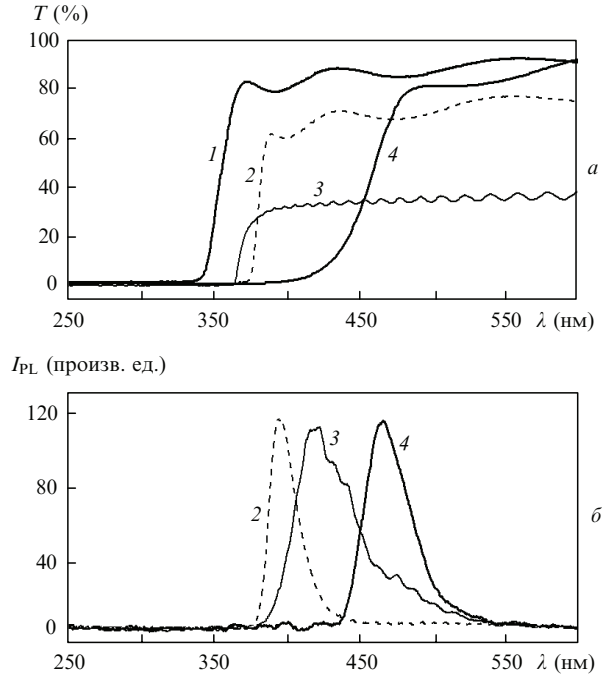


Рис.3. Спектры пропускания (а) и фотолюминесценции (б) пленок n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O (1), n-ZnO (2), p-GaN (3) и i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O (4).

Для того чтобы определить область излучательной рекомбинации носителей, были измерены спектры фотолюминесценции $I_{PL}(\lambda)$ и спектры пропускания $T(\lambda)$ пленок n-ZnO, n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O, i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O и p-GaN. Результаты измерений приведены на рис.3. По спектрам пропускания были определены ширины запрещенной зоны пленок E_g , которые представлены в табл.1.

Из сравнения спектров фото- и электролюминесценции можно сделать вывод о том, что излучательная рекомбинация электрон-дырочных пар в светодиоде n-ZnO/p-GaN происходит в основном в слое p-GaN. Это обусловлено более высокой подвижностью электронов в слое n-ZnO по сравнению с подвижностью дырок в слое p-GaN, что приводит к значительно большей диффузии электронов в p-слой, чем дырок в слой n-ZnO [18]. Несмотря на большую ширину запрещенной зоны нитрида галлия, основным источником излучательной рекомбинации в светодиодах на его основе являются собственные точечные дефекты, формирующие глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне [19]. Результаты исследований авторов работы [20] показали, что полоса голубого свечения в спектрах фотолюминесценции пленок GaN с максимумом при энергии фотона 2.8 эВ имеет донорно-акцепторную природу, при этом донором является вакансия азота в одном из своих зарядовых состояний.

На рис.4 приведены энергетические диаграммы све-

Табл.1. Значения постоянной кристаллической решетки a , ширины запрещенной зоны E_g , энергии сродства к электрону χ_s и удельного сопротивления ρ пленок ZnO, n-ZnO, i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O, n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O и p-GaN.

Тип пленки	a (Å)	E_g (эВ)	χ_s (эВ)	ρ (Ом·см)
ZnO	3.2506	3.3	4.3	4.9
n-ZnO	3.165	3.35	4.3	9.7×10^{-4}
i-Cd _{0.2} Zn _{0.8} O	3.258	2.86	4.43	3.35
n-Mg _{0.2} Zn _{0.8} O	3.241	3.62	3.78	0.24
p-GaN	3.186	3.39	4.1	0.86

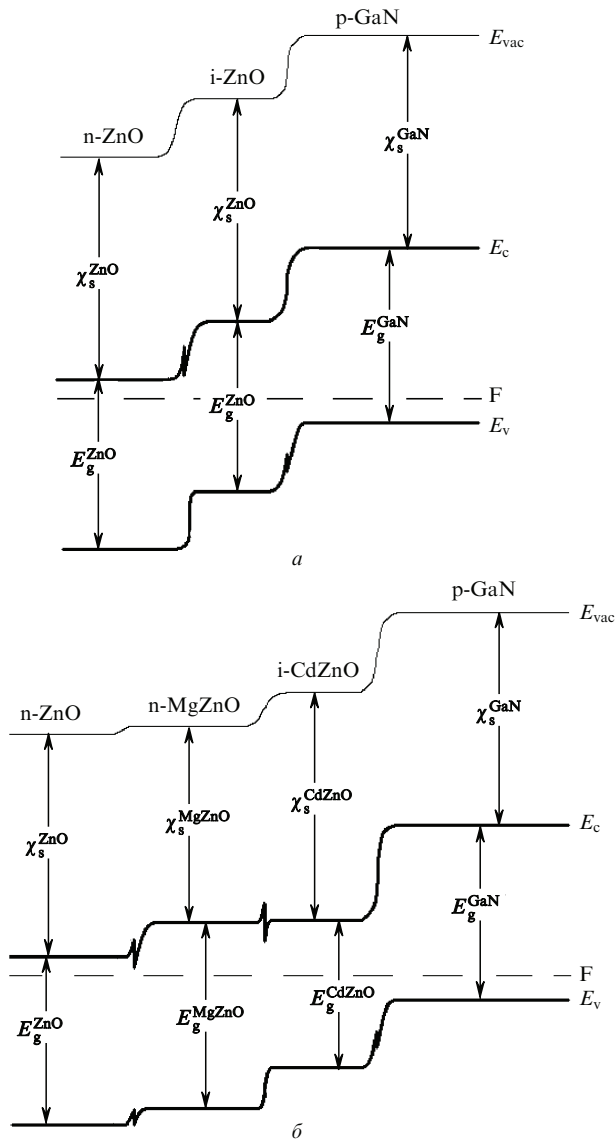


Рис.4. Энергетические диаграммы светодиодных гетероструктур n-ZnO/i-ZnO/p-GaN (а) и n-ZnO/n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O/p-GaN (б): E_{vac} – уровень вакуума; E_c – положение дна зоны проводимости; E_v – положение вершины валентной зоны; F – уровень Ферми.

диодных гетероструктур n-ZnO/i-ZnO/p-GaN и n-ZnO/n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O/p-GaN, построенные согласно правилу электронного соседства [16]. Энергии соседства к электрону для каждого полупроводника приведены в табл.1. Введение нелегированного слоя i-ZnO между n- и p-слоями позволяет снизить барьер для дырок (рис.4,а) и инжектировать электроны и дырки в промежуточный слой i-ZnO, где и происходит их рекомбинация. В результате в спектре электролюминесценции светодиода n-ZnO/i-ZnO/p-GaN наблюдается относительно узкий пик, обусловленный межзонной рекомбинацией носителей заряда (рис.2,а). В случае светодиода n-ZnO/n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O/p-GaN слой n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O создает дополнительный барьер для электронов, препят-

ствуя их преждевременному оттоку в слой p-GaN, а узкозонный слой i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O позволяет снизить барьер для дырок в большей степени, чем слой i-ZnO. Следовательно, носители заряда оказываются полностью запертыми в слое i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O, который в данном случае играет роль активного слоя. Совпадение спектров электролюминесценции диода и фотолюминесценции пленки Cd_{0.2}Zn_{0.8}O подтверждает, что рекомбинация носителей происходит в узкозонном слое.

4. Заключение

Таким образом, использование узкозонного слоя i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O позволило реализовать светодиод на основе двойной гетероструктуры n-ZnO/n-Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/i-Cd_{0.2}Zn_{0.8}O/p-GaN, интенсивность электролюминесценции которого из-за пространственного ограничения для носителей заряда выше, а порог электролюминесценции ниже, чем у светодиодов n-ZnO/p-GaN и n-ZnO/i-ZnO/p-GaN. Изменение содержания Cd в активном слое даст возможность в дальнейшем создавать источники излучения в синем и ближнем УФ диапазонах спектра.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-08-00291-а и 09-07-00208-а.

- Ozgun U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
- Look D.C., Reynolds D.C., Litton C.W., Jones R.L., Eason D.B., Cantwell G. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1830 (2002).
- Панченко В.Я., Новодворский О.А., Голубев В.С. *Наука и технологии в промышленности*, **4** (1), 39 (2006).
- Панченко В.Я., Новодворский О.А., Голубев В.С. *Перспективные материалы. Спец. выпуск*, **1**, 39 (2007).
- Новодворский О.А., Горбатенко Л.С., Панченко В.Я., Храмова О.Д., Чербыло Е.А., Венцель К., Барта Й.В., Бублик В.Т., Шербачев К.Д. *ФТП*, **43**, 440 (2009).
- Zhao J.-L., Li X.-M., Bian J.-M., Yu W.-D., Zhang C.-Y. *J. Cryst. Growth*, **280**, 495 (2005)
- Рогозин И.В. *ФТП*, **43**, 26 (2008).
- Ye Z., Wang J., Wu Ya., Zhou X., Chen F., Xu W., Miao Ya., Huang J., Lu J., Zhu L., Zhao B. *Front. Optoelectron. China*, **1**, 147 (2008).
- Zhang J., Xue Sh., Shao L. *J. Semicond.*, **31**, 043001 (2010).
- Tsukazaki A., Ohtomo A., Onuma T., Ohtani M., Makino T., Sumiya M., Ohtani K., Chichibu S.F., Fuke S., Segava Y., Ohno H., Koinuma H., Kawasaki M. *Nat. Mater.*, **4**, 42 (2005).
- Ryu Y., Lee T.-S., Lubguban J.A., White H.W., Kim B.-J., Park Y.S., Youn C.J. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 241108 (2006).
- Nakamura A., Ohashi T., Yamamoto K., Ishihara J., Aoki T., Temmio J., Gotoh H. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 093512 (2007).
- Георгиани А.Н., Грузинцев А.Н., Воробьев М.О., Кайзер У., Рихтер В., Ходос И.И. *ФТП*, **35**, 725 (2001).
- Tan S.T., Sun X.W., Zhao J.L., Iwan S., Cen Z.H., Chen T.P., Ye J.D., Lo G.Q., Kwong D.L., Teo K.L. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 013506 (2008).
- Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. *ФТП*, **41**, 1288 (2007).
- Лебедев А.И. *Физика полупроводниковых приборов* (М.: Физматлит, 2008).
- Алферов Ж.И. *УФН*, **172**, 1073 (2002).
- Шуберт Ф. *Светодиоды* (М.: Физматлит, 2008).
- Nakamura S., Iwasa N., Senoh M., Mukai T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1258 (1992).
- Кайзер У., Грузинцев А.Н., Ходос И.И., Рихтер В. *Неорганические материалы*, **6**, 458 (2000).