

Люминесцентные и электрические свойства ультрафиолетовых и фиолетовых светодиодов из гетероструктур на основе нитрида галлия

Л. П. Авакянц¹, А. Э. Асланян¹, П. Ю. Боков¹, В. В. Волков²,
И. С. Матешев³, А. Н. Туркин³,* А. В. Червяков¹, А. Э. Юнович²

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет*

¹*кафедра общей физики,*

²*кафедра полупроводников,*

³*кафедра оптики, спектроскопии и физики наносистем*

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Статья поступила 25.04.2016; Подписана в печать 05.05.2016)

Исследованы спектры электролюминесценции (ЭЛ) светодиодов (СД) повышенной мощности ультрафиолетового (УФ) и фиолетового спектрального диапазона [1, 2], сконструированные из кристаллов на основе p-n гетероструктур типа InGaN/AlGaIn/GaN. Для измерений спектров ЭЛ была автоматизирована установка на основе монохроматора МДР-12, и разработана компьютерная программа, позволяющая быстро измерять спектральные и электрические свойства. Проведен анализ вольтамперных характеристик (ВАХ), мощности излучения и СД.

PACS: 42.72.Bj

УДК: 535.2

Ключевые слова: светодиод, ультрафиолетовый, спектральный диапазон, гетероструктуры, люминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Создание полупроводниковых источников излучения с короткими длинами волн в ультрафиолетовой (УФ) области востребовано применениями в таких областях, как фотолитография, разработка датчиков обнаружения токсичных веществ, создание устройств с высокой плотностью хранения данных в оптическом диапазоне, биомедицинские исследования, очистка и стерилизации воды и воздуха. Миниатюризация устройств, обеспечение их максимальной эффективности и безопасности для здоровья человека и окружающей среды требуют разработки принципиально новых источников излучения взамен традиционно используемых для УФ диапазона газоразрядных ламп.

Развитие физики и технологии соединений AlInGaIn — нитридов алюминия, индия и галлия (AlInGaIn) показало, как научные исследования и технологические разработки новых материалов, а также реализация приборов на их основе приводят к экономически эффективному внедрению в промышленность. Наглядным примером здесь может служить применение светодиодов (СД) белого цвета свечения на основе гетероструктур GaN и его твердых растворов в освещении, которое за последние десять лет прошло путь от пробных проектов до широкого использования.

В последнее десятилетие наблюдается также значительный прогресс в создании СД в коротковолновой части спектра (УФ и фиолетовых) и приборов на основе AlInGaIn [1]. Исследования были направлены как на продвижение в более коротковолновую область, так и на увеличение мощности излучения этих

светодиодов. Развитие в этих направлениях обусловлено не только стремлением заменить традиционные для ультрафиолетового диапазона газоразрядные лампы, но и возможностью применения ультрафиолетовых СД в новых областях (таких, как системы безопасности и связь с непрямой видимостью).

Спектральный диапазон УФ СД на основе гетероструктур AlInGaIn лежит в пределах длин волн $\lambda = 210\text{--}400$ нм; их внешний квантовый выход излучения достигает $\eta_e = 0.13\text{--}2.78\%$ вблизи $\lambda = 250\text{--}280$ нм. Оптическая мощность и внешний квантовый выход УФ СД падают при уменьшении λ , и для большинства практических применений необходимо их увеличивать.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и спектров электролюминесценции на основе монохроматора МДР-12 была модернизирована. Она позволяет регистрировать серии спектров электролюминесценции в автоматизированном режиме в заданном диапазоне длин волн; сигналы от ФЭУ-100 регистрировались по методике счета фотонов. Компьютеризированная методика исследований ВАХ позволяла проводить измерения в диапазоне токов от 1 мкА до 1 А.

Объектами исследования являлись опытные образцы мощных СД, разработанные отечественной фирмой НПЦ ОЭП «Оптэл». Они были изготовлены из кристаллов фирмы SemiLEDs (Тайвань). Образцы были сделаны из чипов двух размеров: $1.07\text{ мм} \times 1.07\text{ мм}$ и $2.09\text{ мм} \times 2.09\text{ мм}$. Размеры активной области данных кристаллов составляют $0.97\text{ мм} \times 0.97\text{ мм}$ и $1.93\text{ мм} \times 1.93\text{ мм}$.

*E-mail: andrey@turkin.su

Кристаллы были созданы из InGaN/AlGaN/GaN-гетероструктур, выращенных методом газовой фазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Рост структур проводился на сапфировых подложках, затем проводилось отделение структуры от подложек и монтаж ее обратной стороной на проводящий материал с хорошей теплопроводностью (технология lift off). Это улучшает тепловые характеристики и обеспечивает вертикальное протекания тока через структуры.

Были исследованы спектры излучения СД с длиной волн в фиолетовой и ближней УФ областях (диапазон $\lambda = 360\text{--}420\text{ нм}$); исследована их оптическая мощность и эффективность. Проанализированы особенности излучательной рекомбинации в p-n гетероструктурах InGaN/AlGaN/GaN в коротковолновой видимой (фиолетовой) и ближней УФ области спектра.

При обсуждении мы будем предполагать, что энергетическая диаграмма этих диодов мало отличается от энергетической диаграммы исследованных ранее [2] p-n-гетероструктур на основе множественных квантовых ям типа InGaN/AlGaN/GaN для синих и зеленых светодиодов (рис. 1).

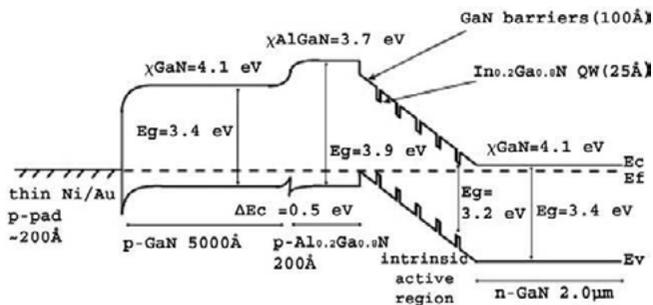


Рис. 1: Энергетическая диаграмма p-n-гетероструктур InGaN/AlGaN/GaN [2].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

А. Вольтамперные характеристики

Вольтамперные характеристики (ВАХ) СД были исследованы в интервале токов $J = 0.001\text{--}350\text{ мА}$. На всех ВАХ наблюдалось четыре участка. В области очень малых токов (до $\sim 1\text{ мА}$) ВАХ имеет сложный вид, обусловленный туннельной компонентой тока. В области малых токов (от ~ 1 до $\sim 20\text{ мА}$) — экспоненциальный вид, соответствующий инжекции носителей тока в область пространственного заряда и в квантовые ямы. В области больших токов (от $\sim 100\text{ мА}$) — линейный участок, обусловленный последовательным сопротивлением диода R_s , и квадратичный вид $J \sim V^2$ в промежуточной области. На рис. 2 изображены ВАХ СД, стрелками указаны энергии излучения в максимумах спектров (сами значения — в скобках) и ширина запрещенной зоны GaN при 300 К (около 3.4 эВ).

Подробный анализ ВАХ диодов проводился в интервале $J > 1\text{ мА}$, для этого использовалась соответствующая аппроксимационная формула:

$$U = \varphi_k + jR_s + E_j \left(\ln \frac{J}{J_0} + \sqrt{\frac{J}{J_1}} \right). \quad (1)$$

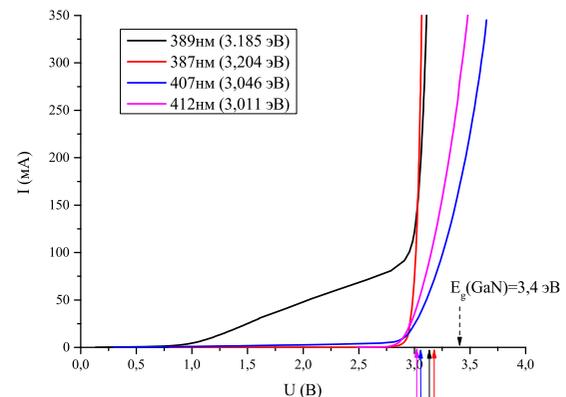


Рис. 2: ВАХ исследуемых СД, стрелками указаны энергии излучения в максимумах спектров (сами значения — в скобках) и ширина запрещенной зоны GaN при 300 К (около 3.4 эВ)

Результаты аппроксимации в линейном и полулогарифмических масштабах для одного из образцов (с длиной волны 407 нм) показаны на рис. 3 и приведены в табл. 1. Здесь важно сравнение знаменателя в показателе экспоненциальной части вольтамперной характеристики, E_j с величиной kT . Измерения проводились при комнатной температуре $kT \approx 25.7\text{ мэВ}$. Из табл. 1 видно, что коэффициент идеальности m ($E_j = mkT$) равняется примерно 2.0, 3.2, 1.5 для диодов 412 нм, 407 нм, 387 нм, соответственно. Коэффициент идеальности для ВАХ в случае рекомбинации в области пространственного заряда может, по теории Шокли-Нойса-Са, изменяться в пределах от единицы до двух: $1 < m < 2$. Большие значения m свидетельствуют о том, что механизм протекания тока не соответствует этой теории. Это может быть влияние и туннельных токов и шунтирующего сопротивления. Для первых на основе GaN/InGaN-диодов m достигал 6.

Для СД с длиной волны излучения 387 нм, по видимому, значения R_s , J_1 бессмысленны, так как не были достигнуты соответствующие этим значениям области напряжения. Это хорошо видно на рис. 4, где представлены графики $dU/d(\ln I)$. При напряжении, соответствующем току 350 мА, для СД с длиной волны излучения 387 нм достигается только область экспоненциального роста $J(U)$ в отличие от СД с длиной волны 407 нм и 412 нм. Так как СД с длиной волны излучения около 387 нм изготовлен из кристалла

Таблица I: Результаты аппроксимации ВАХ исследуемых СД

λ , нм	E_j , мэВ	$e\varphi_k$, эВ	R_S , Ом	J_0 , мА	J_1 , мА
412	51,3	3,011	0,902	176,3	48,62
407	83,4	3,046	0,670	124,3	26,30
387	37,0	3,204	0,044	21023	$\sim 10^{40}$

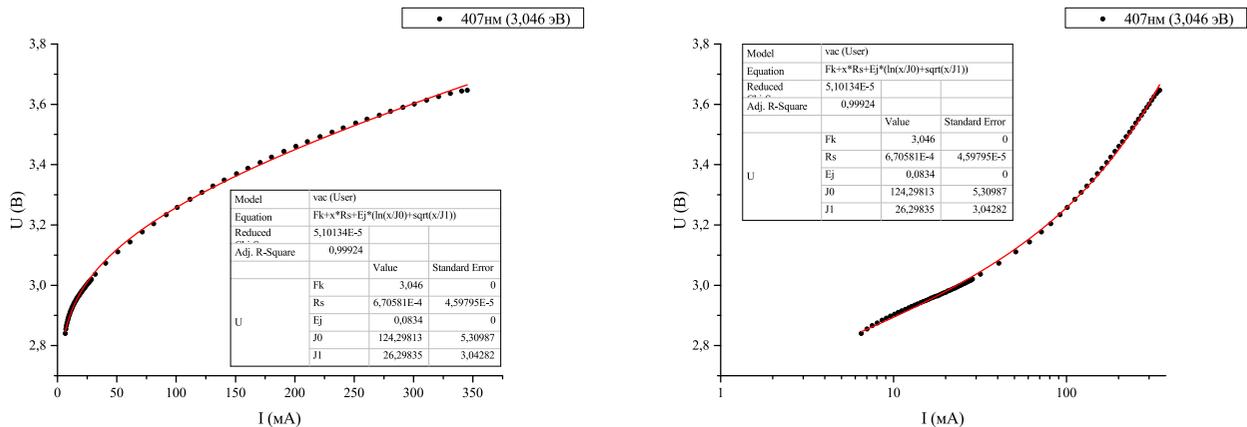


Рис. 3: Результаты аппроксимации ВАХ для одного из образцов исследуемых СД (слева — линейный, справа — логарифмический масштаб по току)

большей площади (примерно в 4 раза), чем остальные, то плотность тока через $p-n$ -гетеропереход него меньше, чем плотность тока у других СД при токе 350 мА. В процессе исследований дополнительный теплоотвод не использовался, измерения ограничивались током 350 мА, чтобы избежать перегрева образцов.

В. Спектральные характеристики

Спектры электролюминесценции СД измерялись в диапазоне токов от 5 до 350 мА (для одного диода с большим кристаллом до 500 мА) от 320 нм до 700 нм (для диода с большим кристаллом до 550 нм). СД с длинами волны в максимумах спектров излучения 412 нм, 407 нм, 389 нм и 368 нм были изготовлены из кристалла с размерами $1.07 \times 1.07 \text{ мм}^2$ (размеры $p-n$ -гетероперехода $0.97 \times 0.97 \text{ мм}^2$), а СД с длиной волны 387 нм — из кристалла с размерами $2.09 \times 2.09 \text{ мм}^2$ (размеры $p-n$ -гетероперехода $1.93 \times 1.93 \text{ мм}^2$). Спектры СД при различных токах показаны на рис. 5.

На всех спектрах излучения СД с меньшим кристаллом (рис. 5) наблюдается дополнительный пик. Максимум этого пика для разных СД смещается с 582 нм до 536 нм (от 2.130 до 2.368 эВ) с продвижением основного пика вглубь ультрафиолетовой области. Отношение интенсивностей этого пика к основному для разных СД увеличивалось с продвижением основного пика вглубь ультрафиолетовой области с 0,67 % до 14,2 %. Разница между максимумами пиков составляет

для всех трех типов светодиодов порядка 170 нм, что соответствует различию по энергии 0.9 эВ.

Для описания основных пиков спектров люминесценции использовалась модель, учитывающая комбинационную двумерную плотность состояний с «хвостами» вблизи краев зон с характерным экспоненциальным спадом E_0 в длинноволновой области [3]:

$$I(\hbar\omega) = A_0 \frac{1 + \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{\max} - E_g}{E_0}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{E_0}\right)} \times \frac{1 + \exp\left(\frac{\hbar\omega_{\max} - (E_g + \Delta F)}{E_1}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\hbar\omega - (E_g + \Delta F)}{E_1}\right)} \times \left(1 - a \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot (\hbar\omega - E_{ph})}{\left[\frac{\Delta E}{1 + b \cdot (\hbar\omega - E_{ph})}\right]}\right)\right)^{-1} \quad (2)$$

Модель учитывает произведение функций заполнения состояний $f_c(1 - f_v)$ с характерным показателем экспоненциального спада E_1 в коротковолновой области (второй множитель), а также интерференционную модуляцию (третий множитель). Для полученных спектров электролюминесценции не наблюдалась интерференционная модуляция, поэтому последний множитель в формуле (2) был принят равным постоянной величине, равной 1.

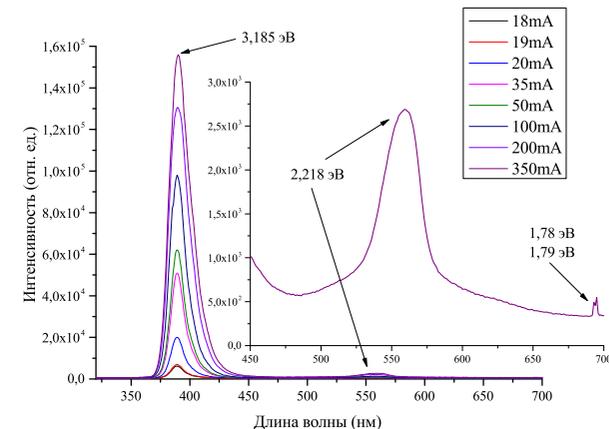
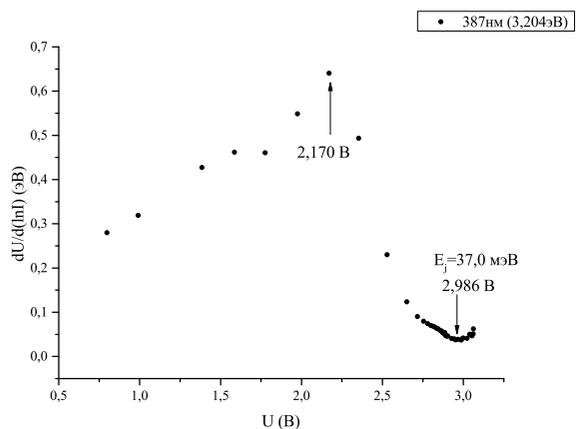
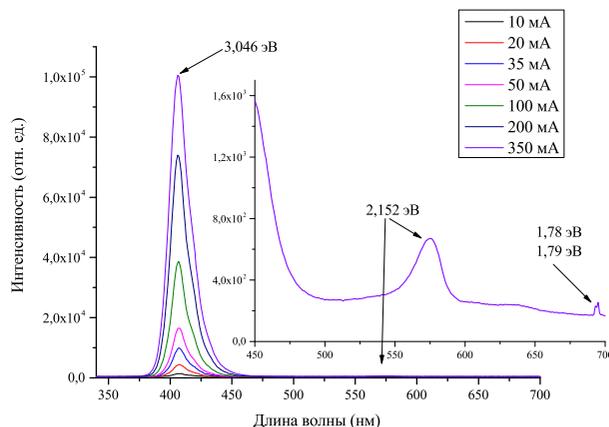
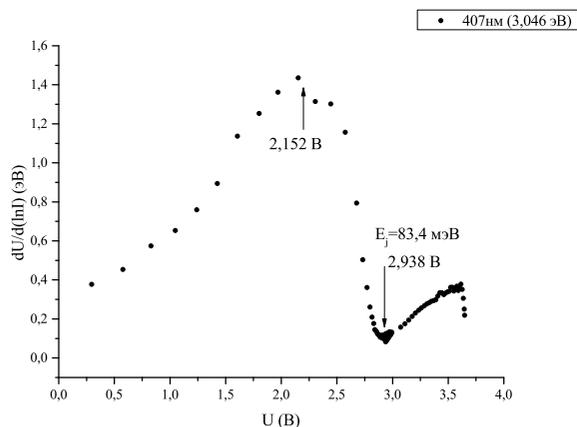
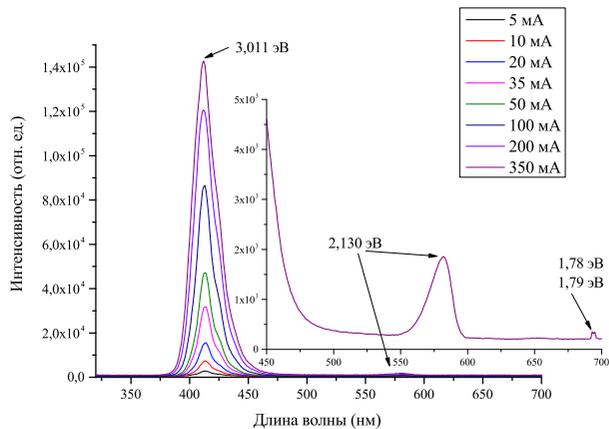
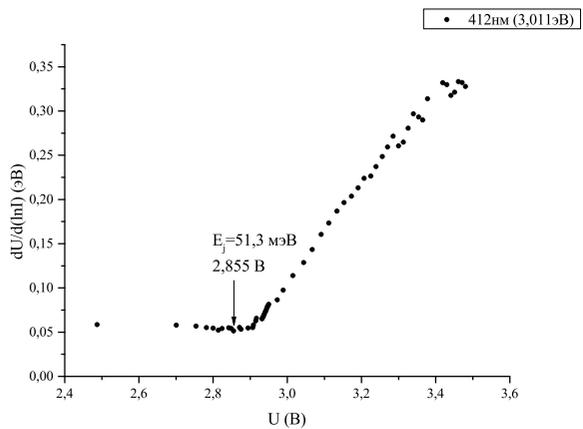


Рис. 4: Графики зависимости $dU/d(\ln I)$ исследуемых СД

Рис. 5: Спектры электролюминесценции исследуемых СД с кристаллом $1.07 \times 1.07 \text{ мм}^2$

Результаты аппроксимации для одного из исследуемых образцов представлены в табл. 2.

По параметру коротковолнового экспоненциального спада E_1 можно оценить нагрев структуры. Заметим, что для всех диодов $E_1 \approx kT$. Таким образом, для СД с длиной волны излучения в максимуме 412 нм, 407 нм, 389 нм и 387 нм был оценен нагрев структур ΔT при повышении тока: около 39 К, 51 К, 37 К и 41 К, соот-

ветственно. Вследствие нагрева наблюдалось увеличение ширины пика на половине высоты $\Delta(\hbar\omega)_{1/2}$. Для всех образцов это уширение (в длинах волн) составило приблизительно от 14 нм до 23 нм с увеличением тока. Параметр E_0 экспоненциального спада в длинноволновой области для всех образцов варьируется в пределах 50 ÷ 62 мэВ, что заметно больше kT . Это — особен-

Таблица II: Результаты аппроксимации спектров электролюминесценции одного из исследуемых СД.

J , мА	U , В	$\Delta(\hbar\omega)_{1/2}$, эВ	$\hbar\omega_{max}$, эВ	E_g^* , эВ	E_0 , эВ	E_1 , эВ
350	3,479	0,188	3,021	2,940	0,0562	0,0286
200	3,312	0,164	3,017	2,971	0,0572	0,0278
100	3,151	0,138	3,009	3,033	0,0586	0,0272
50	3,040	0,132	3,005	3,058	0,0578	0,0264
35	3,000	0,130	3,002	3,084	0,0569	0,0255
20	2,943	0,130	3,001	3,094	0,0594	0,0253
10	2,896	0,134	2,999	3,094	0,0608	0,0252
5	2,858	0,132	3,004	3,002	0,0500	0,0260

ность гетероструктур на основе арсенидов и фосфидов, но она сильнее проявляется в нитридах из-за больших флуктуаций потенциала. Этот параметр может сказать о шероховатости гетерограниц, о ширине квантовых ям, а также о флуктуациях In или Al в структуре.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

За основу энергетической диаграммы исследованной p - n -гетероструктуры, как уже было сказано выше, можно в первом приближении взять диаграмму p - n -гетероструктуры на основе множественных квантовых ям типа InGaN/AlGaIn/GaN для синих СД, представленную на рис. 1.

По смещению максимума основного пика можно оценить эффективную ширину запрещенной зоны между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны в квантовых ямах. При $eU < \Delta E$ излучательная рекомбинация идет между локализованными уровнями в хвостах плотности состояний вблизи краев зон E_c и E_v , в этом случае максимум спектральной полосы практически не изменяется с изменением тока. При больших напряжениях, $eU > \Delta E$, локализованные уровни заполнены, начинают заполняться делокализованные состояния, и спектральный максимум сдвигается с повышением тока. Такой переход наблюдался в более длинноволновых СД — с длиной волны в максимуме 412 нм и 407 нм. В дальнейшем предполагается определение параметров слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ или $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ из емкостных характеристик.

Длинноволновая полоса наблюдалась в спектрах СД с длиной волны в диапазоне 250–280 нм [4, 5]. Наблюдавшийся пик в спектрах исследованных СД может быть объяснен наличием глубоких акцепторных уровней в слое p -типа. В СД, рассмотренных в литературе, такой пик наблюдался в диапазоне длин волн 450–500 нм, и природа его также была связана с глубокими уровнями в p -AlGaIn области из-за технологической трудности создания этого слоя.

В работе [6] в спектрах гетероструктур на основе GaN указываются переходы между мелкими донорными уровнями глубиной порядка 25 мэВ и глубокие

акцепторные уровни (0.86 эВ выше потолка валентной зоны) или переходы электронов между глубокими (0.8 эВ) двойными донорными уровнями и состояниями акцепторов с характерной эффективной массой. Если учесть полученные значения ширины запрещенной зоны и положения указанных уровней в данной гетероструктуре, то энергию такого перехода можно оценить примерно 2.4–2.5 эВ, что с некоторой погрешностью соответствует диапазону значений энергии длинноволнового пика.

В более поздней работе [7] в спектрах аналогичных гетероструктур на основе GaN возможная причина указывается в виде примесных атомов углерода, замещающих азот, либо в виде комплекса углерод-кислород, также замещающих атомы азота, либо в виде комплекса углерод-кремний (последний замещает донорный галлий). При этом рассчитанные значения в пределах погрешности совпадают с экспериментальными, и равны для первого случая 2.18 эВ, для второго 2.28 эВ, для третьего 2.44 эВ. Однако, для более точной интерпретации природы данного пика необходимы дальнейшие исследования.

В спектрах электролюминесценции заметна дублетная линия около 700 нм (рис. 5). Эта линия раньше объяснялась люминесценцией остаточных примесных ионов Cr^{3+} в подложке из сапфира [8]. Поскольку исследованные структуры были выращены с использованием lift off технологии, предполагающей снятие структуры с подложки, наличие слабой линии может свидетельствовать либо о диффузии указанных примесей в приграничную с базовым слоем область в процессе роста, либо об остатке части подложки.

На рис. 6 представлены зависимости мощности излучения и внешний квантовый выход диодов. Из них видно, что мощность излучения диодов падает от 233 до 65 мВт при максимальном токе 350 мА с продвижением вглубь ультрафиолетовой области. Максимум внешнего квантового выхода также уменьшается от 23 до 17 %, причем он смещается по току от 100 мА до 35 мА с продвижением вглубь ультрафиолетовой области. Это согласуется с тем, что при увеличении тока (напряжения) от этих значений начинают заполняться делокализованные уровни и внешний квантовый вы-

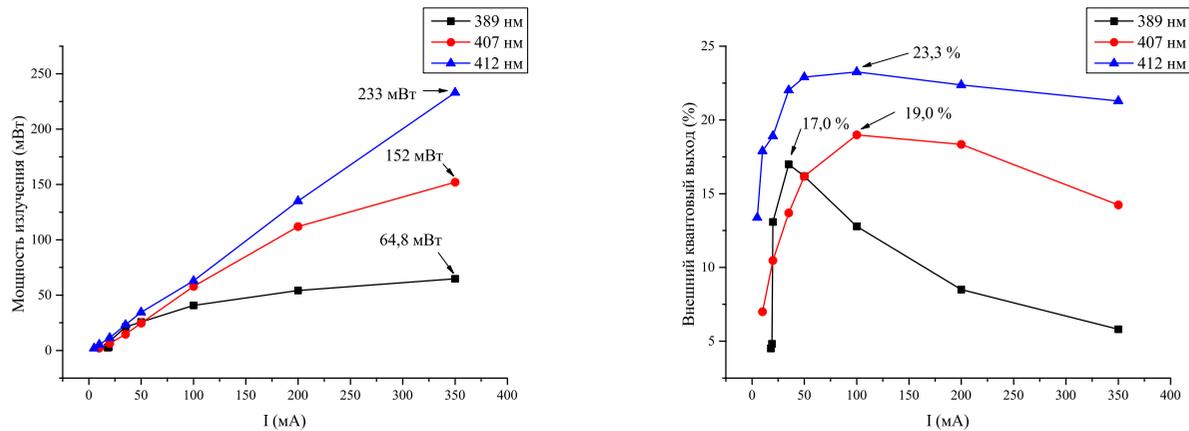


Рис. 6: Зависимости мощности излучения и внешнего квантового выхода исследуемых СД от тока

ход начинает падать. С продвижением вглубь ультрафиолетовой области наблюдается более резкое падение внешнего квантового выхода. Из всего этого следует, что данная технология производства ультрафиолетовых диодов пока не позволяет достичь хороших результатов с дальнейшим продвижением в УФ область.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что образцы УФ СД, разработанные фирмой «Оптэл» из чипов «SemiLEDs», перекрывают спектральный диапазон в области ближнего УФ излучения, от 368 до 412 нм и имеют внешний квантовый выход излучения от 17 до 23% при токах 35–100 мА, уменьшаясь с продвижением в УФ область.

В спектрах электролюминесценции исследованных СД обнаружена дополнительная полоса в области вблизи 560–580 нм, изменяющаяся по положению и от-

носительной интенсивности в соответствии со сдвигом основной полосы в УФ область. Данная полоса может быть объяснена излучательной рекомбинацией на глубоких акцепторах в –области.

Показано, что ВАХ могут быть описаны моделью, учитывающей неоднородность электрического поля (квадратичная зависимость), с параметрами E_j , φ_k , R_s , J_0 , J_1 , изменяющимися с длиной волны. Показано, что спектры могут быть описаны моделью, учитывающей комбинированную двумерную плотность состояний, имеющую «хвосты» вблизи краев зон, с параметрами E_0 , E_1 , E_g^* , $\hbar\omega_{max}$, изменяющимися с длиной волны.

В исследованной области ближнего ультрафиолета заметно падение эффективности с продвижением в короткие волны, в особенности при больших токах. Дальнейшее продвижение в УФ область, до 260 нм, возможно на основе $Al_xGa_{1-x}N$ с большим содержанием Al, но будет необходимо изменять многослойную гетероструктуру.

- [1] Коган Л. М., Колесников А. А., Туркин А. Н. Светотехника. №2. С. 57. (2016).
- [2] Кудряшов В. Е., Мамакин С. С., Туркин А. Н., Юнович А. Э., Ковалев А. Н., Маняхин Ф. И. ФТП. №7. С. 861. (2001).
- [3] Бадзутдинов М. Л., Юнович А. Э. ФТП. 42, вып. 4, С. 438. (2008).
- [4] Adivarahan V., Sun W. H., Chitnis A., Shatalov M., Wu S., Maruska H. P., Asif Khan M. Appl. Phys. Lett. 85, N 12, P. 2175. (2004).
- [5] Sun W. H., Zhang J. P., Adivarahan V., Chitnis A.,

- Shatalov M., Wu S., Mandavilli V., Yang J. W., Kha M. A. Appl. Phys. Lett. 85, N 12. P. 531. (2004).
- [6] Suski T., Perlin P., Leszczynski M., Teisseyre H., Grzegory I., Jun J., Bockowski M., Porowski S., Pakula K., Wysmolek A., Baranowski J. M. MRS Symp. Proc. 395. P. 15. (1996).
- [7] Lyons J. L., Janotti A., Van de Walle C. G. J. Appl. Phys. 118. 135708. (2015).
- [8] Кудряшов В. Е., Мамакин С. С., Юнович А. Э. Письма в ЖТФ. 25, вып.13. С. 68. (1999).

Luminescent and electrical properties of ultraviolet and violet light-emitting diodes based on gallium nitride based heterostructures

L. P. Avakyants¹, A. E. Aslanyan¹, P. Yu. Bokov¹, V. V. Volkov² I. S. Mateshev³, A. N. Turkin^{3,a},
A. V. Chervyakov¹, A. E. Yunovich²

¹General Physics Department, ²Physics of Semiconductor Department,
³Optics, Spectroscopy and Nanosystems Physics Department
Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia
E-mail: andrey@turkin.su

High power ultraviolet (UV) and violet spectral region light-emitting diodes (LED) with chips based on *p-n* InGaN/AlGaIn/GaN-heterostructures electroluminescence (EL) spectra have been studied [1, 2]. Experimental equipment based on monochromator MDR-12 has been automated; new software providing fast spectral and electrical measurements has been created. Current voltage characteristics and output radiation power dependencies have been analyzed.

PACS: PACS: 42.72.Bj

Keywords: light-emitting diode, ultraviolet spectral region, heterostructures, luminescence.

Received 25.04.2016.

Сведения об авторах

1. Авакянц Лев Павлович — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-23-88, e-mail: avakyants@physics.msu.ru.
2. Асланян Артём Эдуардович — аспирант кафедры общей физики; тел.: (495) 939-23-88, e-mail: artuased@ya.ru.
3. Боков Павел Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-23-88, e-mail: pavel_bokov@physics.msu.ru.
4. Волков Виталий Вячеславович — студент кафедры полупроводников тел.: (495) 939-29-94, e-mail: vityawoolfik@mail.ru.
5. Матешев Игорь Сергеевич — аспирант кафедры оптики, спектроскопии и физики наносистем; тел.: (495) 939-29-94, e-mail: mateshevis@gmail.com.
6. Туркин Андрей Николаевич — канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; тел.: (495) 939-29-94, e-mail: andrey@turkin.su.
7. Червяков Анатолий Васильевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-76, e-mail: acher@physics.msu.ru.
8. Юнович Александр Эммануилович — докт. физ.-мат. наук, профессор, профессор; тел.: (495) 939-29-94, e-mail: yunovich@phys.msu.ru.