

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

ЗИНОВЬЕВ РОМАН АЛЕКСАНДРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В GAN СВЕТОДИОДАХ

Специальность:

01.04.10 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.т.н., профессор А.Я. Поляков

Москва – 2020

Содержание

Введение	5
1 Светодиоды на основе нитридов третьей группы	13
1.1 Эффекты в объемном GaN.....	13
1.1.1 Механизмы рекомбинации в объемном нитриде галлия	13
1.1.2 Дислокации	16
1.1.3 Точечные дефекты.....	20
1.1.4 Расчеты точечных дефектов в объемном GaN.....	21
1.2 Квантовые ямы в GaN светодиодах.....	26
1.2.1 Эффект Штарка.....	28
1.2.2 Эффект спада эффективности с ростом тока инжекции	30
1.2.3 Методы преодоления спада квантовой эффективности.....	31
1.2.4 Механизмы рекомбинации в структурах с квантовыми ямами	34
1.3 Текущие проблемы GaN светодиодов.....	38
1.3.1 Общие проблемы светодиодов GaN/InGaN видимого света	38
1.3.2 Светодиоды ближнего УФ диапазона на основе GaN/InGaN.....	41
1.3.3 Светодиоды синего спектра на основе GaN/InGaN.....	43
1.3.4 Светодиоды зеленого спектра на основе GaN/InGaN.....	44
2 Методики исследований	46
2.1 Измерения вольт-фарадного профилирования	46
2.1.1 Теоретические основы и реализация	46
2.1.2 Профилирование структур с квантовыми ямами.....	48
2.1.3 Влияние глубоких уровней	50
2.2 Емкостная и оптическая спектроскопии глубоких уровней	52

2.2.1 Теоретические основы и реализация	52
2.2.2 Поправка значений сечения захвата и энергии активации	58
2.2.3 Ограничения РСГУ и ОРСГУ	59
2.3 Спектроскопия адмиттанса	61
2.3.1 Теоретические основы и реализация	61
2.3.2 Вымораживание носителей и последовательное сопротивление	63
2.4 Спектроскопия низкочастотных шумов	66
2.4.1 Взаимосвязь низкочастотных шумов с глубокими центрами	66
2.4.2 Ограничения спектроскопии низкочастотных шумов.....	69
3 Исследование GaN светодиодов от ближнего УФ до зеленого спектра	70
3.1 Дефекты, влияющие на время жизни в GaN облученном электронами	70
3.1.1 Образцы n-GaN, выращенные хлорид-гидридной газофазной эпитаксией	70
3.1.2 Результаты измерений спектров глубоких уровней в HVPE n-GaN	71
3.1.3 Обсуждение результатов	77
3.2 Сравнение ловушек в светодиодах зелёного, синего и ближнего УФ	80
3.2.1 Исследуемые образцы светодиодов.....	80
3.2.2 Результаты измерений и сопоставления с основными ловушками GaN.....	82
3.2.3 Обсуждение результатов	86
4 Факторы, влияющие на рекомбинационные процессы в МКЯ структурах: применение структур с наностолбиками, деградация, облучение	88
4.1 Эффект введения SiO ₂ наночастиц в процессе роста зеленых светодиодов	88
4.1.1 Исследуемые образцы с SiO ₂ наночастицами и без.....	88
4.1.2 Сравнение спектров ловушек и основных характеристик.....	89
4.1.3 Обсуждение результатов	96
4.2 Светодиоды ближнего УФ при повышенных нагрузках и облучении	99

4.2.1	Образцы УФ светодиодов, выращенные МОС-гидридной эпитаксией	99
4.2.2	Влияние электрического стресса на ГУ и деградацию УФ светодиодов ..	99
4.2.3	Обсуждение результатов	106
4.2.4	Результаты облучения электронами светодиодов ближнего УФ	107
4.2.5	Обсуждение результатов	112
4.3	Глубокие центры в синих светодиодах, облученных электронами	114
4.3.1	Образцы синих светодиодов с наночастицами SiO ₂	114
4.3.2	Результаты облучения электронами синих светодиодов	115
4.3.3	Обсуждение результатов	120
4.4	Глубокие центры в зелёных светодиодах, облученных электронами	122
4.4.1	Образцы зелёных светодиодов, выращенные МОС-гидридной эпитаксией	122
4.4.2	Результаты облучения электронами зелёных светодиодов	123
4.4.3	Обсуждение результатов	129
	Выводы	132
	Список использованных источников	136

Введение

Светодиодные структуры на основе нитридов III группы в настоящее время масштабно используются практически во всех областях науки и техники. Светодиоды с множественными квантовыми ямами (МКЯ) GaN / InGaN являются основой эффективных источников света в спектральных диапазонах от желто-зеленого до ближнего УФ. Зеленые и синие светодиоды очень важны для получения мощных белых источников света для общего освещения, а также в качестве индикаторов в экстремальных условиях. УФ светодиоды находят различные применения в медицине, современной литографии, 3D-печати, а также в системах защиты и безопасности.

Глубокие уровни в данных приборах, очевидно, играют очень важную роль. Нитридные соединения обычно выращиваются на подложках с несопадающей кристаллической решеткой. Отдельные эпитаксиальные слои характеризуются большим несоответствием параметров решетки. Рост нитридных структур осуществляется при высоких температурах, потенциально способствующих сильному загрязнению примесями, высокой концентрации точечных дефектов и высокой деформации, вызванной разницей в коэффициентах теплового расширения. Все это приводит к высокой плотности различных дефектов и центров с глубокими уровнями [1-4]. Данные обстоятельства способствовали проведению интенсивных исследований дислокаций, собственных точечных дефектов, примесей и их комплексов как теоретически, так и экспериментально.

Множество работ посвящено изучению дислокаций в нитридах [5-10]. Очевидно, что они негативно сказываются на работу светоизлучающих приборов. Однако современные методы выращивания светодиодных структур позволяют добиться низкой плотности дислокаций, при которой наибольшую роль в уменьшении внутренней квантовой эффективности светодиодов играют точечные дефекты.

Теоретические исследования точечных дефектов предсказывали доминирующую роль акцепторов вакансий галлия (V_{Ga}) в нитридах n-типа и доноров вакансий азота (V_N) в нитридах p-типа [11-13]. Экспериментальные исследования позволяли частично определить электронные и дырочные ловушки в материале n-GaN, но всестороннего и систематического изучения светодиодных структур с множественными квантовыми ямами не наблюдалось. Эксперименты с контролируемым введением дефектов путем облучения имеют большой потенциал с точки зрения установления взаимосвязи между концентрациями тех или иных ловушек и излучательными характеристиками светодиодов.

В последнее время начало появляться новое понимание роли глубоких ловушек в нитридах, которое основано как на результатах теоретических расчетов, так и на тщательных исследованиях роли глубоких ловушек в работе светодиодов и их деградации под воздействием высокого электрического стресса. Например, теоретическая [14] изменила оценку роли углерода C в нитридах, показав, что углерод является примесью с глубокими ловушками с акцепторным уровнем в середине запрещенной зоны и глубоким донорным уровнем. Теория для основного мелкого акцептора Mg показывает, что он фактически обладает всеми характеристиками дефектов глубоких уровней [15]. Исследования дефектной жёлтой люминесценции, связанной с глубокими уровнями в нитридах, представляют большой интерес для понимания поведения светодиодов [16-19]. Недавние эксперименты указывают на серьезную роль глубоких уровней в определении квантовой эффективности светодиодов и того, как данные приборы выходят из строя при работе в условиях повышенных температур и токов инжекции, типичных для их практического применения. Предположительно, точечные дефекты, стекающие на дислокации, играют особенно заметную роль в данных эффектах. Из анализа последних публикаций по данной теме видно, что накапливаются представления о возможных связях между изменениями, вызванными облучением и деградацией во время испытаний при повышенных электрических нагрузках. Тем не менее, имеется большая необходимость в более систематическом и комплексном исследовании в данном направлении.

Актуальность работы определяется, прежде всего, отсутствием законченных представлений о механизмах безызлучательной рекомбинации и утечки светодиодов с множественными квантовыми ямами, а также о механизмах деградации и преждевременного сбоя, что существенно сказывается на текущих характеристиках и параметрах приборов. Выяснение и развитие этих представлений важны для технологических совершенствований и оптимизации роста светодиодных структур.

Цель настоящей работы заключалась в развитии глубокого понимания роли глубоких уровней в снижении эффективности и электролюминесценции современных нитрид галлиевых светодиодов с квантовыми ямами от ультрафиолетового, до синего и зеленого спектров, а также выявление механизмов деградации во время ускоренного старения и возможных источников или индикаторов ожидаемого сбоя светодиодов без прохождения сложной процедуры испытаний с длительными наработками.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие

основные задачи:

1. Изучить основные механизмы рекомбинации в нитриде галлия, источники снижения эффективности светодиодов данного материала, последние теоретические расчеты основных дефектов и достижения в технологическом процессе приборов.

2. Определить взаимосвязь между концентрацией ловушек и временем жизни носителей заряда в нелегированном n-GaN с помощью контролируемого введения точечных дефектов и установить, какие ловушки контролируют время жизни носителей в облученном образце.

3. Сравнить глубокие уровни электронов и дырок для светодиодных МКЯ-структур с различным составом In в широком диапазоне от 5% (светодиоды УФ)

до 25% (зеленые светодиоды), определить зависимости в спектрах ловушек и сопоставить с глубокими уровнями наблюдаемыми в чистом n-GaN.

4. Определить влияние внедрения слоя наностолбиков GaN, заполненного наночастицами SiO₂, в зеленых светодиодах на их основные характеристики, свойства и спектры ГУ.

5. Исследовать влияние повышенных электрических нагрузок на поведение светодиодов ближнего ультрафиолета, выяснить основные механизмы деградации и установить взаимосвязь со спектрами глубоких ловушек, шумовыми характеристиками и внешней квантовой эффективностью.

6. Исследовать влияние радиационного введения дефектов в светодиодах ближнего ультрафиолетового, синего и зеленого спектров на электролюминесценцию.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые изучено влияние облучения электронами с энергией 6 МэВ при комнатной температуре на концентрацию доноров, диффузионную длину и спектры глубоких ловушек для нелегированного HVPE n-GaN.

2. Впервые комплексно исследованы дефекты ультрафиолетовых, синих и зеленых светодиодов и сопоставлены с ловушками чистого n-GaN с помощью процедуры выравнивания относительно уровня вакуума.

3. Проведено качественное и количественное сравнение GaN/InGaN МКЯ светодиодов с наночастицами SiO₂ со стандартно выращенными GaN/InGaN светодиодами.

4. Выявлены основные механизмы деградации и источники шума светодиодов ближнего ультрафиолета.

5. Экспериментально исследованы и проанализированы основные источники безызлучательной рекомбинации в светодиодах ближнего УФ, синего и зеленого спектров с помощью облучения электронами высоких энергий.

Практическая ценность результатов работы состоит в следующем:

1. Экспериментально определены главные дефекты, контролирующие время жизни носителей заряда и определяющие эффективность светодиодов. Глубокое понимание роли тех или иных дефектов в структурах с множественными квантовыми ямами должно оказать положительное влияние на процесс производства светоизлучающих структур и на индустрию твердотельной оптоэлектроники в целом.

2. Используемые режимы испытаний ускоренного старения могут использоваться для выявления срока службы светодиодов и быстрого обнаружения брака.

3. Показано как радиационные испытания позволяют контролируемо находить взаимосвязь концентрации введенных дефектов с характеристиками приборов.

4. Полученные в работе экспериментальные результаты имеют практическое значение для прогнозирования работы светодиодов при эксплуатации в условиях повышенных электрических, температурных нагрузок и радиационного излучения.

5. Выводы, сделанные в данной работе, могут быть использованы как физические основы для технологических совершенствований и оптимизации процессов роста светоизлучающих структур.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Показано, что в n-GaN с плотностью дислокаций менее $5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ диффузионные длины неравновесных носителей заряда определяются не плотностью дислокаций, а присутствием точечных дефектов с глубокими уровнями. Предложены методы выявления таких центров в спектрах РСГУ. Для плёнок и кристаллов n-GaN, выращенных методами MOCVD с латеральным заращиванием (ELOG, pendeo), HVPE такими дефектами являются центры с уровнями около $E_c - 0.6 \text{ эВ}$, а при высоких концентрациях дефектов, создаваемых

облучением - центры с уровнем около $E_c - 1$ эВ, связанные с междоузельными азотными акцепторами;

2. Методами РСГУ проведены детальные исследования спектров глубоких электронных и дырочных ловушек в светодиодных структурах с множественными квантовыми ямами GaN/InGaN, излучающими в ближней УФ, синей и зелёной областях спектра. Установлено, что имеется система основных электронных и дырочных ловушек, присутствующих во всех таких светодиодных структурах, причём положение уровней в светодиодах с различными значениями ширины запрещённой зоны в КЯ примерно привязано к положению уровня вакуума. На основании сопоставления глубины основных электронных и дырочных ловушек в СД с уровнями ловушек в n-GaN предположено, что основные электронные ловушки в СД связаны с акцепторными состояниями междоузельного азота, N_i^- , а основные дырочные ловушки связаны с акцепторными комплексами вакансий галлия с примесными донорами, $(V_{Ga}-D)^{2-}$;

3. На основании сопоставления деградации оптической мощности светодиодов ближнего УФ диапазона при облучении высокоэнергетическими электронами с изменениями спектров глубоких электронных и дырочных ловушек в светодиодах ближнего УФ, синего, зелёного спектральных диапазонов выяснено, что корреляция с изменениями оптической мощности наблюдается лишь для электронных ловушек, связанных с N_i^- в КЯ и барьерах активной МКЯ области. Первые являются центрами безызлучательной рекомбинации в КЯ и непосредственно влияют на уменьшение эффективности электролюминесценции. Вторые снижают эффективность инжекции носителей в КЯ за счёт усиления рекомбинации инжектированных электронов и дырок в барьерах. Основные дырочные ловушки не оказывают непосредственного влияния на эффективность излучательной рекомбинации в КЯ, но оказывают опосредованное влияние на эффективность инжекции, усиливая прилипание

инжектированных дырок в квантовых ямах и барьерах, а также способствуя росту утечек тока в СД посредством туннелирования;

4. Выяснено, что в СД ближнего УФ диапазона неоптимальные методы выращивания, ведущие к росту концентрации дырочных ловушек и появлению избыточных утечек в ВАХ, способствуют неоднородному протеканию тока через структуру и локальному перегреву прибора, в результате которых наблюдается преждевременный отказ СД при длительной наработке в жёстких условиях (повышенная температура, большие плотности тока инжекции). Это наблюдение совпадает с закономерностями поведения синих светодиодов, обнаруженными прежде другими исследователями, и позволяет производить первичную разбраковку выращенных структур, выявляя такие, которые не выдержат испытаний на надёжность и долговечность при электрическом стрессе;

5. Установлено, что снижение плотности дислокаций и упругих напряжений, происходящее при наращивании структур с наностолбиками, ведёт к снижению концентрации центров безызлучательной рекомбинации и повышению эффективности электролюминесценции структур, излучающих в синем и зелёном диапазонах спектра.

Апробация работы

Основные результаты, представленные в диссертации, доложены на следующих научных конференциях и семинарах: 11-я Всероссийская конференция Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы, 01 - 03 февраля 2017, Москва, Россия.

Личный вклад автора в получении научных результатов

Часть экспериментальной работы проведена автором лично. Вклад автора в работах, выполненных в соавторстве, заключается в непосредственном участии на всех этапах работы от постановки задачи до обсуждения результатов. Автору

принадлежит анализ существующих литературных данных, реализация основных экспериментальных подходов, интерпретации, обобщения и анализ полученных результатов, формулировки основных положений.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 8 статей в зарубежных научных журналах, утвержденных ВАК РФ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка используемых источников. Работа содержит 45 рисунков и 2 таблицы. Список используемой литературы включает 107 наименований. Общий объем диссертации составляет 147 страниц.

1 Светодиоды на основе нитридов третьей группы

1.1 Эффекты в объемном GaN

1.1.1 Механизмы рекомбинации в объемном нитриде галлия

На сегодняшний день существует несколько физических моделей, описывающих процессы рекомбинации неравновесных носителей заряда в светодиодах. Наиболее популярной для описания рекомбинации в объемных структурах является ABC модель, которая включает в себя безызлучательную (через глубокие уровни), межзонную излучательную, и Оже-рекомбинацию.

Эта модель предполагает одинаковую инжекцию носителей в активную область ($J_n = J_p$). Излучательная рекомбинация является основным процессом светодиодных структур, скорость которой, как правило, описывается бимолекулярным уравнением [1]:

$$R_r = Bnp . \quad (1)$$

где R_r – скорость излучательной рекомбинации,

B – коэффициент бимолекулярной рекомбинации.

В полупроводниковых структурах происходит также конкурирующий процесс рекомбинации носителей заряда через глубокие уровни в запрещенной зоне, который проходит безызлучательно.

Во время безызлучательной рекомбинации энергия электронов преобразуется в энергию колебаний атомов решетки, то есть фононов, и очевидно, что события безызлучательной рекомбинации очень нежелательны в светоизлучающих приборах.

Существует несколько физических механизмов, по которым может происходить безызлучательная рекомбинация. Дефекты в кристаллической структуре являются наиболее распространенной причиной для данного эффекта. Эти дефекты включают нежелательные посторонние атомы, собственные дефекты, дислокации и любые комплексы дефектов или дислокаций. Обычно

такие дефекты образуют один или несколько энергетических уровней в запрещенной зоне. Эти уровни энергии являются эффективными центрами рекомбинации, особенно, если уровень энергии близок к середине запрещенной зоны. Благодаря безызлучательным процессам, такие глубокие уровни часто называют убийцами люминесценции [2].

Впервые рекомбинация свободных носителей через глубокие уровни была проанализирована Шокли, Ридом и Холлом. Скорость безызлучательной рекомбинации определяется скоростью захвата электронов и дырок и их выброса с центра. В простом случае полупроводника n- типа считается, что захват электронов происходит быстро, что объясняется их высокой концентрацией, а захват дырок медленно. Тогда скорость рекомбинации определяется захватом дырок. Если рекомбинация происходит в области пространственного заряда, где нет ни равновесных электронов, ни равновесных дырок, как в случае светодиодов, тогда скорость рекомбинации определяется сечениями захвата электронов и дырок, которые могут сильно отличаться. Например, центр может очень медленно захватывать электроны в электронном материале, так что скорость рекомбинации через центр будет определяться сечением захвата электронов.

Скорость безызлучательной рекомбинации через глубокий уровень с энергией ловушки E_T и концентрацией N_T можно описать следующим образом [3]:

$$R_{SHR} = \frac{\sigma_n n * \sigma_p p}{\sigma_n n + \sigma_p p} v_{th} N_T \quad (2)$$

где R_{SHR} – скорость безызлучательной рекомбинации,

N_T – общая концентрация ловушек,

n и p – концентрации электронов и дырок,

v_{th} – тепловая скорость носителей заряда,

σ_n и σ_p – сечения захвата электронов и дырок.

Результаты расчетов показывают, что скорость рекомбинации Шокли-Рида-Холла ограничена скоростью захвата неосновных носителей, что достаточно очевидно, поскольку захват основных носителей является гораздо более вероятным событием, чем захват неосновных носителей.

Другим важным механизмом безызлучательной рекомбинации является Оже-рекомбинация, при которой энергия, выделяемая при рекомбинации электронно-дырочных пар, приблизительно равная E_g , рассеивается на возбуждение либо свободного электрона в зоне проводимости, либо дырки в валентной зоне. Высоковозбужденные носители постепенно теряют свою энергию при многократном столкновении с атомами решетки, создавая при этом фононы. Процесс протекает до тех пор, пока носители не вернуться вновь на край соответствующей зоны (проводимости или валентной). В предельном случае высокой инжекции, в которой неравновесные носители имеют более высокую концентрацию, чем равновесные носители, уравнение скорости Оже-рекомбинации определяется следующим соотношением:

$$R_{\text{Auger}} = Cn^3 \quad (3)$$

где C – коэффициент Оже, для объемной структуры GaInN $C = 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$.

Коэффициент Оже рекомбинации, полученный экспериментально, оказывается гораздо выше, чем в теории. Таким образом, Оже-рекомбинация снижает эффективность люминесценции, особенно при очень высоких температурах и токах инжекции носителей заряда.

В целом ABC модель, описывается следующим образом:

$$R = An + Bn^2 + Cn^3 \quad (4)$$

где A – коэффициент монокулярной безызлучательной рекомбинации,

B – коэффициент бимолекулярной излучательной рекомбинации,

C – коэффициент Оже.

Внутренняя квантовая эффективность в полупроводнике с центрами безызлучательной рекомбинации из ABC модели:

$$\eta_{IQE} = \frac{Bn^2}{An + Bn^2 + Cn^3} \quad (5)$$

Данный параметр часто описывается аналогичным образом через время жизни носителей заряда.

Если излучательное время жизни обозначено как τ_r , а безызлучательное время жизни как τ_{nr} , то полная вероятность рекомбинации определяется суммой излучательной и безызлучательной вероятностей:

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1} \quad (6)$$

Относительная вероятность излучательной рекомбинации определяется отношением излучательной вероятности ко всей вероятности рекомбинации. Таким образом, вероятность излучательной рекомбинации, то есть внутренняя квантовая эффективность определяется как [1]:

$$\eta_{IQE} = \frac{\tau_r^{-1}}{\tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}} \quad (7)$$

Выявление и минимизация процессов безызлучательных потерь и максимизация излучательных процессов повышает эффективность светодиодов.

1.1.2 Дислокации

Так как приборы на основе GaN изготавливаются путем роста слоев на подложке из другого материала, обычно сапфира, кремния или SiC, во время роста и обработки в растущем материале образуются дислокации, чтобы уменьшить

энергию деформации из-за несоответствия постоянных решетки материала и коэффициентов теплового расширения между эпитаксиальным слоем и подложкой.

Дислокации тщательно изучались уже более 70 лет, и как известно, они очень негативно сказываются на работе приборов [4,5,6].

Большинство усилий было направлено на изучение электрических и оптических свойств дислокаций из-за их значительного влияния на подвижность электронов и эффективность излучения света.

В GaN пленках встречаются три основных типа дислокаций: краевая, винтовая и смешанная. Краевая дислокация расположена на краю дополнительной полуплоскости атомов, в то время как винтовая дислокация образована напряжением сдвига, и выглядит как искаженная решетка в виде спирали. Смешанные дислокации имеют компоненты и свойства как дислокаций краевого, так и винтового типа.

В эпитаксиально выращенных материалах образование дислокаций вызвано несоответствием постоянных решетки или коэффициентов теплового расширения между растущим слоем и подложкой. Когда толщина эпитаксиального слоя превышает определенную критическую величину, запасенная энергия деформации в системе уменьшается путем образования дислокаций, пронизывающих вдоль материала, от границы раздела к поверхности (пронизывающие дислокации), и прорастающих вдоль границы раздела материала (дислокации несоответствия), как показано на рисунке 1.

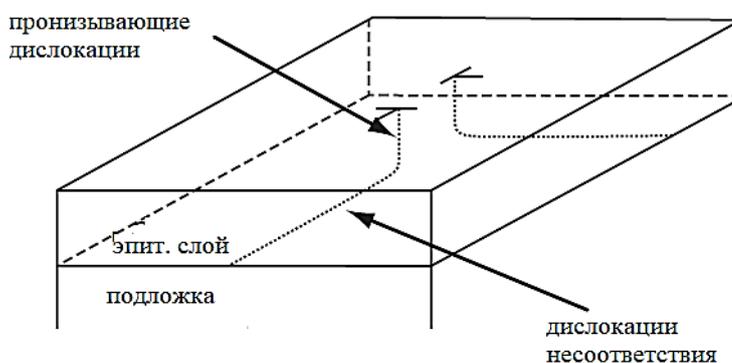


Рисунок 1 – Пронизывающие дислокации и дислокации несоответствия

Краевая дислокационная линия содержит оборванные связи, которые создают энергетические уровни для электронов, называемые дислокационными состояниями. Если дислокационные состояния находятся ниже уровня Ферми внутри запрещенной зоны, свободные электроны в зоне проводимости будут понижать свою энергию, и занимать данные дислокационные состояния. Очевидно, что захват свободных электронов на дислокационные уровни приводит к уменьшению концентрации свободных носителей. Однако акцепторы электронов вдоль дислокаций не всегда полностью заполнены электронами. Вероятность занятости в дислокационных состояниях является функцией многих параметров, таких как уровень Ферми, уровни дислокационных состояний и температура.

Как только краевая дислокация захватывает свободные электроны, она становится локально отрицательно заряженной. Электростатический потенциал, связанный с отрицательно заряженными краевыми дислокациями, играет важную роль в изменении электрических и оптических свойств дислокаций. Этот потенциал рассеивает свободные электроны, что приводит к снижению подвижности электронов, а также отталкивает свободные электроны и притягивает дырки, что приводит к их пространственному разделению, уменьшая скорость излучательной рекомбинации [7].

При высокой плотности заряженных пронизывающих дислокаций ($> 10^9$ см⁻²) в GaN подвижность существенно снижается при низких концентрациях носителей заряда менее 10^{18} см⁻³.

По поводу оптических свойств было найдено, что в структурах InGaN/GaN с множественными квантовыми ямами интенсивность люминесценции уменьшается, в то время как пик люминесценции уширяется, с увеличением плотности краевых дислокаций (для плотностей выше 10^8 см⁻²).

В GaN экспериментально наблюдаются два различных типа винтовых дислокаций: с открытым ядром, и с полным ядром. Винтовые дислокации с открытым ядром представляют собой гексагональные пустоты и выглядят как

нанотрубки в материале. Винтовые дислокации с заполненным ядром – это такие же нанотрубки, только заполненные атомами материала во время роста.

В GaN, помимо пика основной полосы, исследования фотолюминесценции показывают другие пики ниже энергии основного межзонного перехода. Жёлтая люминесценция (YL) с широкой гауссовой формой наблюдается с энергией около 2,16–2,4 эВ при ширине 0,8–1,0 эВ. Пространственная зависимость YL, обнаруженная в исследованиях катодолуминесценции, позволяет предположить, что причиной возникновения жёлтой люминесценции могут быть дислокации на границах зерен или точечные дефекты, образующие дислокации. Экспериментально наблюдалось значительное увеличение интенсивности жёлтой люминесценции с увеличением плотности дислокаций [8].

Таким образом, оборванные связи вдоль краевых дислокаций действуют как акцепторы для электронов, что приводит к уменьшению концентрации свободных носителей. Краевые дислокации становятся отрицательно заряженными и тем самым уменьшают подвижность электронов из-за их рассеяния. В отличие от краевых, винтовые дислокации как с открытым ядром, так и с полным ядром в GaN являются электрически нейтральными.

Дислокации могут также притягивать примесные атомы формируя атмосферы Коттрелла [9]. Причем, мелкие примесные атомы (те, которые образуют короткие связи с атомами основного материала) имеют тенденцию включаться в области деформации сжатия, тогда как большие примесные атомы притягиваются к областям деформации растяжения.

Большая часть уровней энергии приписываемых дислокациям, вероятно, связаны с точечными дефектами вблизи дислокационных ядер [10].

Дислокации могут заканчиваться на поверхности кристалла, образовывать замкнутую петлю или разветвляться на большее количество дислокаций. Низкая концентрация дислокаций является выгодной, поскольку они могут поглощать избыточные вакансии или междоузельные атомы. Атомы дополнительной полуплоскости на линии дислокации притягивают вакансии и

удаляются, а при накоплении междоузельных атомов, наоборот, разрастаются [11].

В итоге, дислокации могут выступать как центрами рассеяния, так и центрами безызлучательной рекомбинации, снижая подвижность носителей и квантовую эффективность, а также могут являться каналами токов утечки. Активность дислокаций усиливается скоплением точечных дефектов вокруг дислокационных ядер.

Изначально в GaN плотности дислокаций превышали порог 10^9 см^{-2} и являлись доминирующими центрами безызлучательной рекомбинации, сильно снижающими качество светоизлучающих структур. На текущий момент разработано много совершенных методов выращивания GaN структур. Хорошо известным и эффективным с точки зрения уменьшения плотности дефектов для роста GaN на с-плоскости является метод эпитаксиального латерального зарастивания (ELOG). Такой подход дает гораздо меньшую плотность данных дефектов (10^6 см^{-2}), особенно тех, которые распространяются вдоль направления роста. При такой плотности дислокаций наибольшую роль в уменьшении внутренней квантовой эффективности светодиодов играют точечные дефекты.

1.1.3 Точечные дефекты

Важность собственных точечных дефектов в нитридах обусловлена их ролью в определении электрических и оптических свойств материала, а также их влиянием на поведение материала на различных этапах обработки, таких как ионная имплантация и термический отжиг [12]. Точечные дефекты образуются в полупроводниковых материалах во время роста, где их формирование определяется термодинамикой и кинетикой процесса.

Точечные дефекты улавливают неравновесные носители, сокращая их время жизни и диффузионную длину в материале. Измерения времени жизни неосновных носителей важны при оценке работы приборов и качества

материала. Время жизни неравновесных носителей заряда может быть оценено с использованием диффузионной длины L и измеренной подвижности через выражение $L = \sqrt{D\tau}$, где коэффициент диффузии D связан с подвижностью через отношение Эйнштейна.

Вакансии Ga выступают в качестве доминирующих компенсирующих центров в GaN n-типа, в то время как в GaN p-типа (из-за его акцепторной природы) образование вакансий Ga энергетически невыгодно. В GaN n-типа вакансии являются преимущественно компенсирующими центрами [13]. С другой стороны, в GaN p-типа считается, что такие примеси как атомы водорода, образующие нейтральные комплексы с магнием, играют более важную роль с точки зрения компенсирующих центров [14].

В целом, вакансии подрешетки III группы являются общими дефектами во всех нитридах III группы. Они компенсируют доноры путем образования нейтральных вакансионно-примесных комплексов и путем создания глубоких уровней для электронов [13].

1.1.4 Расчеты точечных дефектов в объемном GaN

Теоретически рассчитанные энергии формирования дефектов показывают, что наиболее энергетически выгодными в нитридах III группы являются вакансии галлия (V_{Ga}) в материалах n-типа и вакансии азота (V_N) в материалах p-типа, которые должны встречаться в значительных концентрациях в выращенных пленках и кристаллах, в то время как другие дефекты, междоузельные атомы галлия, V_{Ga} в p-типе и V_N в материалах n-типа маловероятны и имеют более высокие энергии образования [14] как показано на рисунке 2.

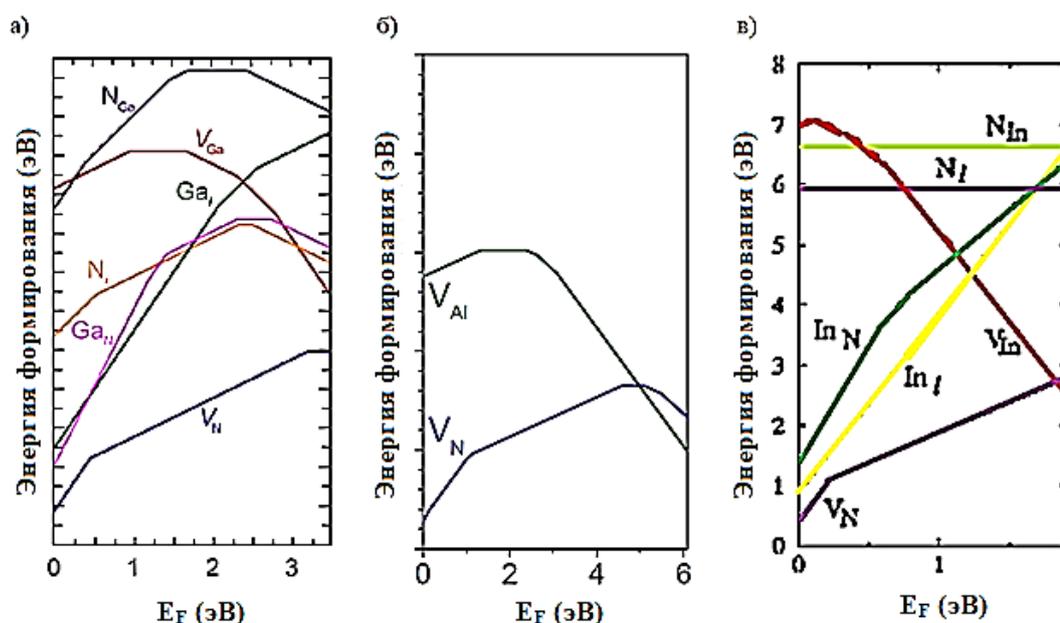


Рисунок 2 – Энергии образования точечных дефектов в зависимости от уровня Ферми в: а) GaN Ga-обогащения, б) AlN Al-обогащения, в) InN In-обогащения [14]

V_{Ga} - это тройные акцепторы, заполненные до уровня V_{Ga}^{3-} в n-GaN, V_N - доноры, образующие мелкие положительно заряженные состояния в n-GaN и глубокие трижды положительно заряженные состояния V_N^{3+} с уровнем в нижней половине запрещенной зоны. N_i и Ga_i представляют собой соответственно междоузельные атомы азота (глубокие акцепторы в n-GaN, глубокие доноры в p-GaN) и галлия (глубокие доноры). N_{Ga} и Ga_N являются дефектами замещения (антиструктурными дефектами) в подрешетках азота и галлия.

В случае InN, картина примерно похожая, правда некую неопределенность добавляет тот факт, что расчеты энергии запрещенной зоны предсказывают намного меньшее значение, чем экспериментально наблюдаемое 0,8 эВ, и необходимо вводить специальные поправки, чтобы решить эту проблему. Наиболее вероятными дефектами являются вакансии галлия и азота соответственно в n- и p-InN, энергия образования дефектов N_{In} и азотных междоузлий N_i всегда очень высока. Однако, в отличие от GaN, энергии образования In_i и In_N в p-InN невелики и сопоставимы с энергией образования доноров V_N^{3+} .

Наиболее важной для изучения примесью в III-нитридах является водород, так как он может легко вводиться в высоких концентрациях во время роста и обработки и образовывать стабильные комплексы с легирующими примесями и дефектами, что радикально влияет на электрические свойства материала [13]. В GaN водород является амфотерной примесью, образующей донорный уровень H^+ в p-GaN и акцепторный уровень H^- в n-GaN. Нейтральный водород никогда не является термодинамически стабильным в GaN. Но для InN, водород всегда является мелким донором.

Наиболее основным акцептором в III-нитридах является Mg, что хорошо объясняется теорией. Акцепторный уровень Mg находится близко к $E_v + 0,26$ эВ в GaN. Однако в InN поведение Mg-акцепторов соответствует ожидаемому для мелкой ловушки вблизи $E_v + 0,19$ эВ.

Также известно, что с увеличением концентрации акцепторов Mg, происходит уменьшение энергии уровня. Данный эффект приписывается к перекрытию отдельных волновых функций акцептора Mg, что приводит к образованию примесной зоны [15]. Поскольку глубина акцепторов Mg довольно велика и вызывает серьезные проблемы в приборах чувствительных к последовательному сопротивлению p-области, таких как светодиоды, изменения качества структуры и электронных свойств GaN:Mg происходят по мере увеличения концентрации Mg.

Среди других примесей наиболее успешно применяется углерод, который используется для получения высокоомных слоёв. Наиболее доминирующие углеродные дефекты согласно теоретическим расчетам в структурах GaN и InN [16] показаны на рисунке 3.

В n-GaN акцепторы $E_v + 0,9$ эВ, обусловленные C_N , согласно расчетам, должны быть абсолютно доминирующими, а энергия образования мелких доноров C_{Ga} и глубоких центров C_i слишком высока. Также не исключается появление донорного уровня вблизи $E_v + 0,35$ эВ в GaN p-типа. Эти центры должны вызывать метастабильное поведение в зависимости от стационарного положения уровня Ферми и интенсивности освещения.

Мелкие доноры C_{Ga} и глубокие доноры C_i доминируют в GaN p-типа, что становится очень выраженным в N-обогащенных условиях, характерных для методов роста MOCVD и HVPE.

В InN глубина акцепторов C_N близка к $E_v + 0,59$ эВ. Как C_{In} , так и C_i образуют мелкие донорные состояния, а мелкие доноры из-за дважды положительно заряженных доноров C_{In}^{2+} , по расчетам, должны доминировать в легированном InN.

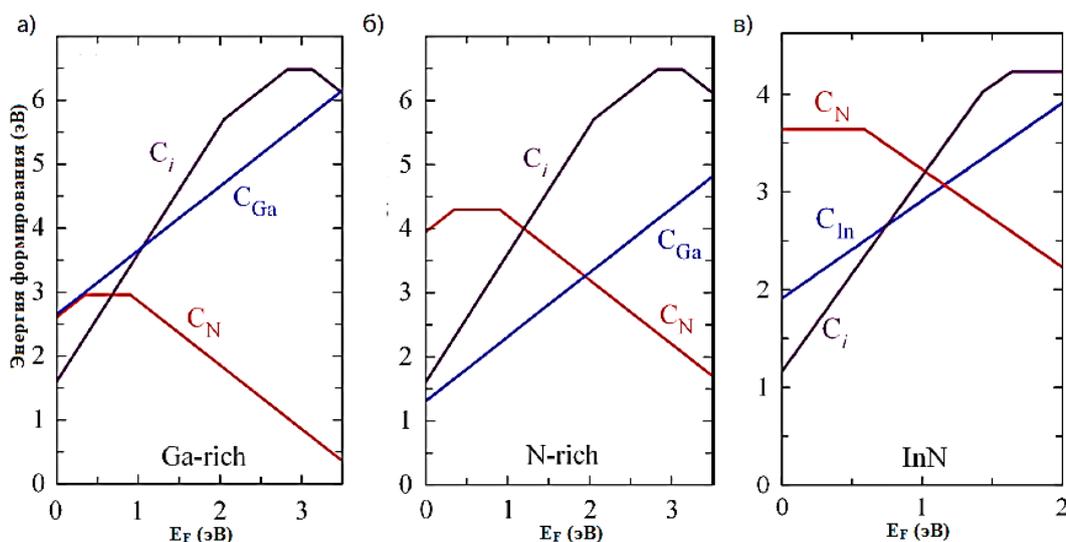


Рисунок 3 – Энергия образования в зависимости от уровня Ферми для C_{Ga} , C_N и C_i в GaN: (а) GaN при условиях Ga-обогащения. (б) GaN при условиях N-обогащения, (в) InN при условиях In-обогащения [16]

Нитриды также известны образованием комплексов между заряженными центрами и примесными атомами. Наиболее важными среди таких комплексов являются пары акцепторного Mg и донорного H, поскольку их образование препятствует эффективному легированию нитридов p-типа. Теоретический анализ показывает, что энергия связи комплексов Mg–H в p-GaN близка к 0,7–1 эВ [17]. Присутствие водорода подавляет образование компенсирующих дефектов V_N^{3+} и увеличивает растворимость Mg.

Анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ), связанных с определенными дефектными состояниями, также является важной частью теоретических исследований дефектов. Наиболее показательными примерами являются анализ

полос ФЛ в нитридах, легированных магнием и кислородом. Предсказывается появление широкой синей полосы около 2,7 эВ, которая часто наблюдается экспериментально, особенно для отожженных материалов, выращенных методами МOCVD и МВЕ, в которых концентрация комплексов Mg–Н низкая. С другой стороны, комплексы Mg–Н, образующие относительно мелкое донорное состояние вблизи $E_v + 0,13$ эВ, вызывают слабые эффекты релаксации решетки. Предполагается, что соответствующая линия ФЛ имеет узкий пик при 3,32 эВ.

Широкая дефектная желтая полоса ФЛ в GaN тщательно изучалась и со стороны точечных дефектов.

Результаты, предлагаемые в различных теоретических публикациях, часто противоречивы. В работе [18] желтую полосу свечения приписывают рекомбинации с акцепторными комплексами $V_{Ga} - O$ с дважды отрицательно заряженным уровнем вблизи $E_v + 1$ эВ. Однако в работе [19] соответствующий оптический переход приписывается рекомбинации через $E_v + 0,9$ эВ C_N акцепторы, которые являются ответственными за компенсацию и высокое удельное сопротивление в n-GaN, легированном С. Рассчитанные конфигурационно-координатные диаграммы устанавливают пик ФЛ этого перехода при 2,14 эВ, а наличие донорного состояния C_N приводит к широкой полосе ФЛ около 2,7 эВ. Для комплексов $C_N - H$ предсказана несколько смещенная полоса ФЛ с максимумом при 2,76 эВ.

1.2 Квантовые ямы в GaN светодиодах

Квантовые ямы (КЯ) очень широко применяются в современных светодиодах. На это есть три основные причины [1]:

1. Возможность контролировать энергию квантового ограничения обеспечивает дополнительную степень свободы выбора длины волны излучения.

2. Изменение плотности состояний и усиление электронно-дырочного перекрытия ведут к улучшенным характеристикам (по сравнению с объемным материалом).

3. Способность к выращиванию напряженных слоев высокого качества значительно увеличивает разнообразие комбинаций материалов, которые можно использовать, обеспечивая таким образом гораздо большую гибкость при разработке активных областей.

Как правило, светодиодная структура состоит из буферного слоя, контактного слоя n^+ -GaN толщиной несколько микрон, активной области, которая состоит из одной, но чаще нескольких (обычно 5) квантовых ям (КЯ) InGaN с барьерами GaN [20,21]. Затем создается p -AlGaN блокирующий слой для электронов (EBL) и контактный слой p -GaN как показано на рисунке 4.

В таких структурах излучение происходит после того, как инжектированные из контактов носители переходят в активную область и затем захватываются квантовыми ямами.

Активная область встраивается между барьерными для предотвращения выброса носителей за ее пределы.

Транспорт барьерного слоя определяется классической моделью [22,23]. Дырки являются более тяжелыми и менее мобильными, чем электроны и, следовательно, происходит амбиполярный транспорт, который представляет собой накопление носителей в области барьерного слоя с p -стороны из-за меньшей подвижности дырок, что обычно учитывается при проектировании барьерных слоев.

Носители могут выбрасываться из активного слоя светодиода. Выброс носителей может быть существенным в структурах с низкой высотой барьера на границе активного слоя [24]. Кроме того, высокие температуры способствуют потере носителей из активной области из-за увеличения тепловой энергии. Ток утечки электронов обычно больше, чем ток утечки дырок из-за более высокой постоянной диффузии электронов по сравнению с дырками. В частности, в структурах светодиодов на основе GaN для уменьшения утечки носителей из активной области используются блокирующие слои электронов (EBL), которые представляют собой области с наиболее высокой энергией запрещенной зоны [25].

Рисунок 4 (а), показывающий нелегированную структуру, иллюстрирует, что блокирующий слой AlGaN создает барьер для протекания тока как в зоне проводимости, так и в валентной зоне. На рисунке также показан «разделительный слой» (спейсерный), который представляет собой тонкий нелегированный GaN, который отделяет слой, блокирующий электроны, от последней выращенной квантовой ямы. Спейсерный слой предназначен для предотвращения диффузии легирующих примесей р-типа в активную область.

Однако рисунок 4 (б), иллюстрирующий легированную структуру, показывает, что барьер в валентной зоне экранируется свободными носителями, поэтому барьер для потока дырок в ограничительном слое р-типа отсутствует.

Существует множество процессов, снижающие эффективность светодиодов с квантовыми ямами, такие как эффект Штарка (Stark effect) [26], эффект падения эффективности с ростом тока инжекции (efficiency droop) [27].

Большое рассогласование решетки вызывает упругие напряжения в области квантовой ямы. Деформация развивается в плоскости x у квантовой ямы, выращенной на подложке с другой постоянной решетки. Чтобы избежать накопления дислокаций на границах раздела, напряженные слои должны быть тоньше определенной пороговой толщины (около 3 нм).

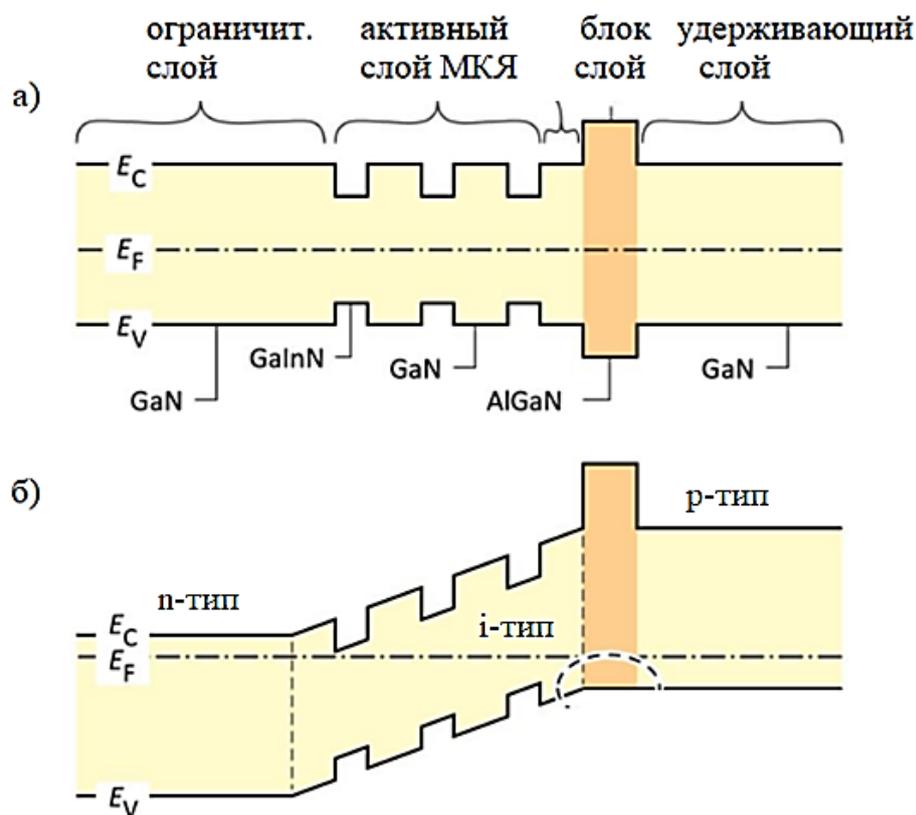


Рисунок 4 – Структура с множественными квантовыми ямами AlGaN / GaN / InGaN: (а) Диаграмма зон без легирования, (б) Диаграмма зон с легированием. Содержание Al в электронно-блокирующем слое обычно составляет от 10 до 15%

Экспериментально установлено, что время захвата носителей в КЯ зависит от толщины квантовой ямы. Детальное моделирование показывает, что это связано с резонансом между энергией фонона и разностью энергий между барьерными состояниями и ограниченными состояниями внутри квантовой ямы [28].

1.2.1 Эффект Штарка

В напряженных квантовых ямах, таких как InGaN/GaN, проявляется так называемый квантово-ограничительный эффект Штарка (QCSE), который описывает реакцию электронных и дырочных состояний в квантовых ямах на постоянное поле, связанное со спонтанной и пьезоэлектрической поляризацией в направлении роста (z) [26]. Поле обычно встраивается путем выращивания

квантовых ям внутри p–n-перехода и последующего обратного смещения к диоду. Величина электрического поля F определяется:

$$F = \frac{V^{\text{built-in}} - V^{\text{bias}}}{L_i} \quad (8)$$

где $V^{\text{built-in}}$ – встроенное напряжение диода,

V^{bias} – напряжение смещения,

L_i – общая толщина внутренней области.

$V^{\text{built-in}}$ примерно равен напряжению, соответствующему запрещенной зоне (около 3,4 В для GaN диодов). На рисунке 5 приведена схематическая диаграмма КЯ с приложенным постоянным электрическим полем. Поле наклоняет потенциал и искажает волновые функции так как электроны движутся к аноду, а дырки в сторону катода. Это имеет два важных последствия для оптических свойств.

Во-первых, самый низкий переход смещается в более низкие энергии из-за электростатического взаимодействия между электрическим диполем, вызванным полем и самим полем. При низких полях диполь пропорционален F , и красное смещение, таким образом, пропорционально F^2 (квадратичный эффект Штарка). При более высоких полях диполь насыщается до величины, ограниченной размером ямы, и сдвиг Штарка становится линейным к F [29].

Во-вторых, происходит нарушение симметрии относительно центра ямы. Это означает, что запрещенные оптические переходы с Δn , равные нечетному числу, становятся разрешёнными. В то же время переходы $\Delta n = 0$ постепенно ослабевают с увеличением поля, так как искажение волновых функций уменьшает электронно-дырочное перекрытие [30].

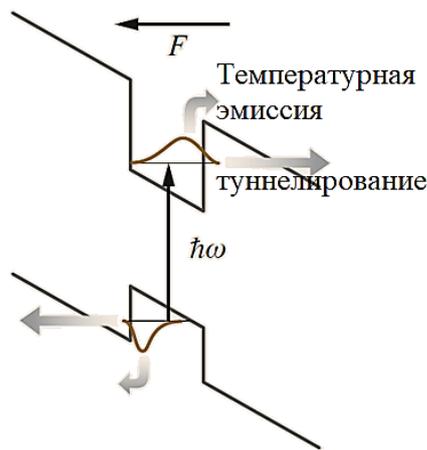


Рисунок 5 – Эффект Штарка в одиночной квантовой яме

1.2.2 Эффект спада эффективности с ростом тока инжекции

В идеальном светодиоде каждый электрон должен давать фотон светового потока. В этом случае выходная оптическая мощность будет линейно изменяться в зависимости от подаваемого тока. Экспериментально, однако, линейная кривая зависимости света от тока не достигается из-за безызлучательной рекомбинации как при малых, так и при высоких токах [27]. Поведение при малых токах хорошо объясняется рекомбинацией Шокли-Рида-Холла: безызлучательная рекомбинация сильнее, чем излучательная рекомбинация при очень малых плотностях тока, что и приводит к снижению эффективности при малых токах инжекции. По мере увеличения тока, линейная связь кривой эффективности должна выходить на насыщение. Однако, при просмотре экспериментальных кривых зависимости внешней квантовой эффективности от тока, наблюдается точка максимальной эффективности, расположенная при относительно низких токах. Типичные высококачественные светодиоды на основе GaN имеют пиковую эффективность при плотностях тока $1 \text{ А/см}^2 - 10 \text{ А/см}^2$. По мере того, как вводимый ток увеличивается, эффективность постепенно снижается или падает, что дает явлению такое название. Спад эффективности является особой проблемой мощных светодиодов, для которых требуемый рабочий ток значительно выше, чем ток в точке максимальной эффективности.

Величину падения эффективности можно количественно определить по следующему уравнению:

$$D_{\text{drop}} = \frac{\eta_{\text{EQE_peak}} - \eta_{\text{EQE_I}}}{\eta_{\text{EQE_peak}}} \quad (9)$$

где $\eta_{\text{EQE_I}}$ – внешняя квантовая эффективность (EQE) при рабочем токе I.

Хотя это уравнение дает количественное значение данного эффекта, оно сильно зависит от пика EQE. Как правило, если прибор имеет много дефектов или состоит из некачественного материала он будет иметь низкий пик EQE и соответственно меньший спад, чем прибор с высоким качеством материала.

Из литературных данных имеется большой ряд возможных физических причин спада. Среди них, безызлучательная Оже-рекомбинация, утечка электронов из-за встроенной поляризации, высокая плотность дислокаций, а также низкая концентрация и подвижность дырок. В настоящее время нет четкого определения главного фактора и, вероятно, одновременно несколько различных механизмов играют роль [31].

1.2.3 Методы преодоления спада квантовой эффективности

Одним из методов уменьшения спада является рост структур с хорошим теплоотводом. Хорошие теплоотводы особенно необходимы в высокомоощных светодиодах. Хотя тепловые эффекты не являются основной причиной спада эффективности, они могут вызвать тепловой выброс из активной области и значительно снизить эффективность при высоких плотностях тока. Хороший теплоотвод также снижает безызлучательную рекомбинацию в целом, что приводит к улучшению характеристик при любых значениях тока.

Также важным инструментом в GaInN / GaN является равномерная по площади инжекция тока, которая достигается путем обеспечения хорошей проводимости р-типа и n-типа в нейтральных областях или путем изменения

геометрии светодиода. Ток, проходящий через светодиод, всегда будет идти по пути наименьшего сопротивления, поэтому, если слой n-типа является высокоомным, ток будет собираться вблизи n-контакта. Это увеличивает плотность тока локально, делая эффект спада эффективности более заметным. Благодаря созданию высокопроводящего токораспределяющего слоя n-типа плотность тока уменьшается, так что величина спада понижается.

Было также показано, что большие микросхемы позволяют добиться очень маленьких значений спада. Простое увеличение светодиодной микросхемы приводит к более низкой плотности тока для определенной оптической выходной мощности [32]. Это означает, что при данной оптической мощности падение эффективности будет меньше.

Также, согласование поляризации может существенно повлиять на динамику носителей в светодиоде. Поскольку поляризационный заряд может увеличивать захват и выброс носителей из активной области, поля поляризации стоит уменьшать или устранять вовсе. Поэтому неполярные приборы рассматриваются как альтернатива полярным светодиодам [33] из-за отсутствия поляризации и соответствующего отсутствия квантово-ограниченного эффекта Штарка, ограничивающего ключевые характеристики светоизлучающих приборов.

Хотя GaN, выращенный на сапфире в с-плоскости, имеет сильные поляризационные поля, другие, неполярные или полуполярные ориентации подложки позволяют полностью или частично избавиться от отрицательного влияния поляризационного поля и эффекта Штарка. Примеры неполярного GaN включают m-плоскость (1100) и a-плоскость (1120) GaN. Эти подложки могут быть вырезаны из более толстого объемного материала GaN и, безусловно, являются более дорогими. Светодиоды, выращенные на неполярных подложках, имеют значительно меньшую величину спада эффективности.

Однако рост GaN в неполярных направлениях приводит к очень высокой плотности дефектов упаковки и дислокаций и приводит к очень высоким

концентрациям глубоких ловушек, которые, как известно, вносят существенный вклад в безызлучательную рекомбинацию [34].

Чтобы уменьшить спад, можно подобрать подходящие составы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ с соответствующей шириной запрещенной зоны, постоянной решетки и согласованные по поляризации. Используя AlGaInN в качестве квантового барьера вместо GaN , можно получить ту же ширину запрещенной зоны, но при полном согласовании параметров решётки, исключив, таким образом, пьезоэлектрическое поляризационное поле. Та же самая четверная материальная система может быть использована для создания блокирующих слоев с уменьшенным несоответствием решетки.

Поле поляризации в структуре с множественными квантовыми ямами могут также уменьшить тонкие квантовые барьеры. Для периодической структуры МКЯ может быть получена следующая формула [32]:

$$E_{QW} = \sigma \frac{L_{QB}}{\varepsilon_{QW} L_{QW} + \varepsilon_{QB} L_{QB}} = \frac{\sigma}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \frac{L_{QB}}{L_{QW} + L_{QB}} \quad (10)$$

где σ – плотность заряда, возникающая на границах структуры МКЯ,

L_{QW} и L_{QB} – толщины квантовой ямы и квантового барьера,

ε_{QW} и ε_{QB} – диэлектрические постоянные квантовой ямы и барьера,

ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость GaN ($\varepsilon_r = 8,9$),

ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость.

Эта формула показывает, что электрическое поле в квантовой яме зависит как от толщины квантовой ямы, так и от толщины квантового барьера. Для одиночной квантовой ямы $L_{QB} \rightarrow \infty$, поэтому электрическое поле в квантовой яме максимально. По этой причине, даже несмотря на то, что рекомбинация может происходить в основном в квантовой яме, ближайшей к р-стороне, наличие МКЯ явно выгоднее структуры с одной квантовой ямой, поскольку она снижает эффект Штарка. Простые тонкие барьеры также уменьшают электрическое поле в квантовых ямах, делая излучательную рекомбинацию более эффективной.

Уменьшение электрического поля также может снизить вероятность захвата носителей активной областью. Если делать барьеры достаточно тонкими, носители могут туннелировать через барьер. Это снижает вероятность выброса, поскольку носители с большей вероятностью распределяются и остаются в состояниях квантовых ям. В наиболее современных МКЯ-светодиодах GaInN используются квантовые барьеры порядка 8–10 нм, так как очень трудно растить более тонкие слои, чередуя их один с другим.

Увеличение легирования р-типа [35] жизненно важно для уменьшения асимметрии в светодиоде GaInN / GaN с целью снижения спада эффективности. Это особенно важно для блокирующих слоев [36]. Однако, если легирование слишком велико, в материале р-типа могут возникать дефекты, приводящие к увеличению безызлучательной рекомбинации. Известно, что очень высокие концентрации легирования ($N_A > 10^{19} \text{ см}^{-3}$) создают точечные дефекты, тем самым снижая эффективность излучения в светодиодах. Поэтому критически важно уменьшать степень компенсации акцепторов, и создавать комбинированный p^{++}/p^+ эмиттер.)

В настоящее время активно изучаются и другие методы повышения концентрации в целом, такие как совместное легирование (co-doping) [37]. Блокирующий слой, имеющий сверхрешеточную структуру, также может помочь увеличить общую концентрацию дырок [36].

1.2.4 Механизмы рекомбинации в структурах с квантовыми ямами

Стандартная модель ABC в случае квантовых ям рассматривает только рекомбинацию носителей внутри активной области. Это не всегда имеет место в реальных светодиодах из-за выброса носителей или отсутствия захвата активной областью. Точное математическое описание может зависеть от структуры светодиода или иметь сложную связь с концентрацией носителей. Поэтому обычно используют общую полиномиальную функцию $f(n)$ [32] для описания

носителей, которые рекомбинируют вне активной области. Чтобы сделать модель ABC более надежной и полной, к этой модели добавляют член $f(n)$:

$$R = An + Bn^2 + Cn^3 + f(n) \quad (11)$$

Функция $f(n)$ зависит от физического механизма, вызывающего утечку, которая становится все более актуальной при высоких концентрациях носителей заряда как показано на рисунке 6.

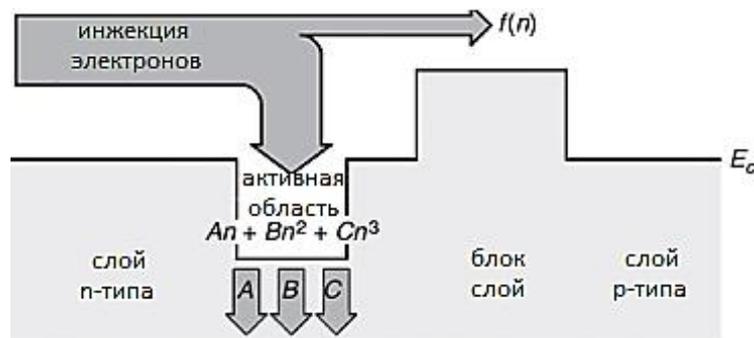


Рисунок 6 – Схематическое изображение рекомбинации в модели ABC + $f(n)$

Одной из особенностей, которой не хватает в модели ABC, когда расчеты сравниваются с экспериментальными данными, является форма кривой EQE в зависимости от тока.

Модель ABC не может объяснить экспериментальные результаты, особенно если ток показан в логарифмическом масштабе, охватывающем несколько порядков величины. Если бы было только три механизма рекомбинации (как предполагается моделью ABC), построение кривой EQE в зависимости от концентрации носителей с использованием логарифмической абсциссы привело бы к кривой, симметричной относительно точки максимальной эффективности [31]. Экспериментально наблюдается не симметричная, сильно искаженная кривая, указывающая, что члены более высокого порядка действительно необходимы для полного описания экспериментальных результатов. Такое поведение реальных светодиодов может быть полностью объяснено с

использованием модели $ABC + f(n)$, то есть путем добавления термина $f(n)$ для учета ограниченной эффективности инжекции.

Точная зависимость $f(n)$ от концентрации носителей до недавнего времени была неизвестна. Из-за широкой запрещенной зоны в системе материалов GaN, вероятно, что $f(n)$ имеет слабый эффект при низких токах, но более сильный эффект при очень высоких токах. Поэтому имеет смысл, чтобы $f(n)$ содержала члены с зависимостью более высокого порядка, такие как n^3 или n^4 [31].

Аналитическая модель для $f(n)$, основанная на индуцированной дрейфом утечке электронов из активной области, была разработана в работе [32]. Авторы показали, что вызванная дрейфом утечка электронов может происходить в сильно асимметричных pn-переходах, в которых концентрация электронов (а также подвижность электронов) намного выше концентрации дырок (а также подвижности дырок). Когда такие асимметричные переходы работают в условиях высокой инжекции, электрическое поле развивается в нейтральном слое p-типа. Это поле выбрасывает электроны из активной области. Для индуцированной дрейфом утечки электронов функция $f(n)$ имеет вид:

$$f(n) = C_{DL}n^3 + D_{DL}n^4 \quad (12)$$

Где нижний индекс "DL" относится к "утечке дрейфа", а C_{DL} и D_{DL} определяются как:

$$C_{DL} = \frac{\delta \mu_n}{\mu_n p_{p0}} B \text{ и } D_{DL} = \left(\frac{\delta \mu_n}{\mu_n p_{p0}} \right)^2 B \quad (13)$$

Величина δ представляет собой отношение концентрации электронов в примыкающем к активной области барьере, к концентрации электронов в активной области. Рассчитанное значение $\delta = 10^{-3}$. Наиболее реалистичные коэффициенты для светодиодов на основе InGaN, $A = 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $B = 10^{-10} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$. Коэффициент Оже соответствует $C = 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$. Также было установлено, что

числовое значение C_{DL} для светодиодов InGaN составляет от 10^{-29} до $\text{см}^6/\text{с}$. Стоит обратить внимание, что это значение (C_{DL}) на несколько порядков больше, чем коэффициент Оже. С учетом утечки электронов из активной области скорость рекомбинации дана следующей формулой:

$$R = An + Bn^2 + Cn^3 + C_{DL}n^3 + D_{DL}n^4 \quad (14)$$

Данная модель известна как АВССД [1]. Таким образом внутренняя квантовая эффективность описывается выражением:

$$\eta_{IQE} = \frac{Bn^2}{An + Bn^2 + Cn^3 + C_{DL}n^3 + D_{DL}n^4} \quad (15)$$

Коэффициенты третьего и четвертого порядков хорошо объясняют явление спада внутренней квантовой эффективности при условиях повышенной инжекции.

1.3 Текущие проблемы GaN светодиодов

1.3.1 Общие проблемы светодиодов GaN/InGaN видимого света

Несмотря на огромный прогресс в развитии светодиодов с квантовыми ямами GaN/ InGaN видимого спектра, для полного раскрытия их потенциала, все еще требуется увеличивать качество материала и оптимизировать процессы роста структур. Повышение эффективности светодиодов даже на 1% позволяет уменьшить энергопотребление светоизлучающих устройств, увеличить яркость и продлить срок службы.

Недостаточная блокировка электронов, низкая эффективность инжекции дырок, Оже-рекомбинация, нагрев контактов, утечка электронов, эффекты скопления тока, неравномерное распределение дырок в квантовой яме, поляризационные эффекты, делокализация носителей и эффект Штарка являются основными причинами снижения эффективности в современных светодиодах [38].

Синие светодиоды показывают наивысшую внутреннюю квантовую эффективность (IQE) из-за высокого кристаллического качества GaN / InGaN КЯ. При увеличении доли индия в составе InGaN происходит снижение EQE (рис. 7), что связывают с ухудшением качества материала. Проблема смешиваемости индия и галлия приводит к разделению фаз в квантовых ямах с высоким содержанием In, а большое рассогласование решетки со слоем GaN вызывает больше дефектов и дислокаций по сравнению со случаем умеренной концентрации индия [39]. В целом, физика, лежащая в основе повышения эффективности зеленых InGaN светодиодов, существенно отличается от физики синих светодиодов.

В настоящее время имеется большая необходимость правильно определить, какие глубокие центры безызлучательной рекомбинации ответственны за снижение EQE. Одним из надежных способов является облучение электронами высоких энергий, способствующее разрастанию существующих и введению новых дефектов в структуре и, как следствие, снижению EQE.

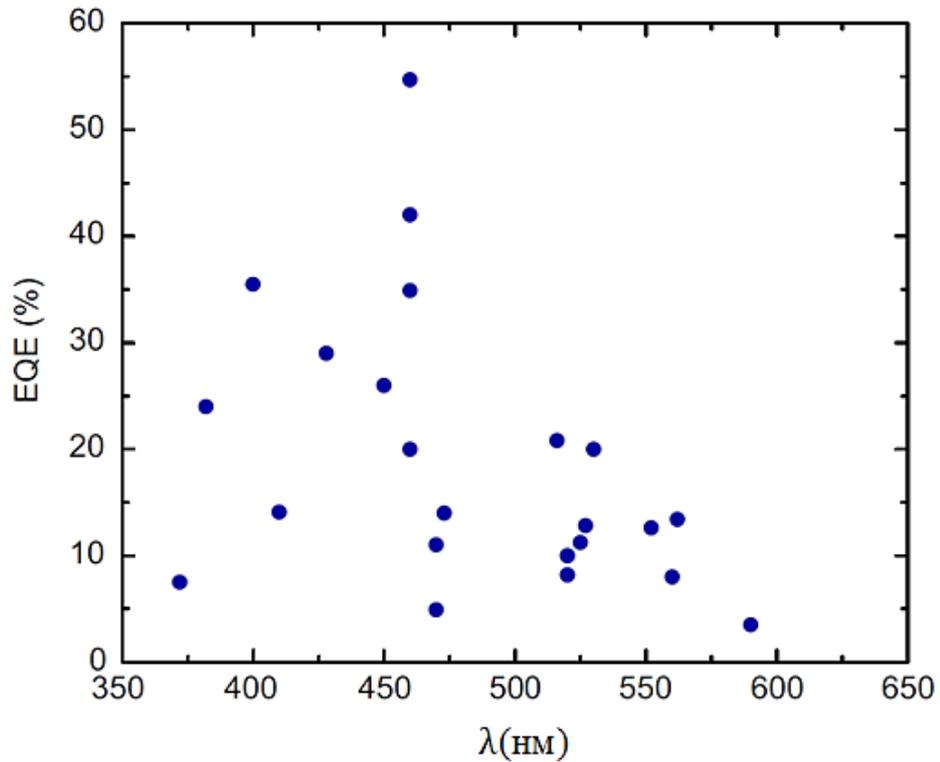


Рисунок 7 – Значения EQE в зависимости от длины волны излучения (разные содержания индия в InGaN квантовых ямах) [39]

Таким образом, с помощью контролируемого введения дефектов и измерений спектров глубоких уровней можно установить взаимосвязь тех или иных дефектов с параметрами и характеристиками приборов.

Изучение эффектов деградации характеристик светодиодов при их длительной эксплуатации в жёстких условиях повышенных температур и высоких плотностей токов инжекции весьма важно для понимания факторов, влияющих на долговечность и надёжность приборов.

Существует в основном два типа отказа светодиодных чипов: медленное старение и катастрофический отказ или сбой. Трещины, короткие замыкания, разрыв проводков, электростатическое повреждение и структурные дефекты приводят к катастрофическому выходу из строя светодиодных чипов.

Электрический сбой светодиодов, как правило, вызывают: увеличение тока утечки наряду с уменьшением оптической мощности, увеличение генерационно-рекомбинационного тока, увеличение коэффициента

идеальности диода и увеличение паразитного последовательного сопротивления.

Повышенный коэффициент идеальности обычно связывают с дефектным туннельным током в светодиодах InGaN / GaN из-за высокой плотности пронизывающих дислокаций [40]. Паразитное последовательное сопротивление связывают с деградацией омического контакта в верхней части p-слоя, что вызывает эффекты скопления заряда, которые увеличивают ток во время испытаний на ускоренное старение [41].

Постепенная деградация, как правило, происходит следующим образом: безызлучательная рекомбинация через точечные дефекты вызывает генерацию новых точечных дефектов, которые могут также действовать как центры безызлучательной рекомбинации. Образующиеся заряженные точечные дефекты мигрируют и стекаются к дислокациям, что способствует к ухудшению световых характеристик.

При низких токах, как правило, наблюдается медленное образование точечных дефектов, которые усиливают безызлучательную рекомбинацию и туннелирование носителей. При высоких токах тепловые процессы индуцируют образование дефектов в слое InGaN.

Во время испытаний на стойкость, деградация, вызванная диффузией легирующей примеси, действующей в качестве центра безызлучательной рекомбинации, проявляется в виде увеличения последовательного сопротивления, которое сопровождается усилением эффектов скопления тока, увеличением туннельного эффекта прямого и обратного тока и ухудшением интенсивности [42].

Светодиоды на основе GaN являются стойкими к высоким температурам благодаря широкой ширине запрещенной зоны материала, что позволяет проводить высокотемпературные исследования.

На сегодняшний день требуются комплексные подходы изучения механизмов деградации светодиодов и выявления центров, ответственных за ухудшение характеристик светодиодов и их отказы. Неразрушающий метод

ускоренного старения при повышенных температурах и величинах тока [43], использованный в рамках данной работы, позволяет быстро и надежно провести анализ полупроводниковой структуры на эффекты деградации и преждевременного сбоя.

Как описано ранее, согласно теории, в материалах GaN и InN формируется множество различных точечных дефектов, создающих глубокие уровни в запрещенной зоне.

К моменту выполнения данной работы отсутствовали точные представления какие из них в какой степени ответственны за ухудшения излучательных характеристик InGaN/GaN светодиодов. Исследования образцов объемного GaN и светодиодов с различным содержанием In в КЯ и сопоставления соответствующих глубоких центров имеют большую перспективу для того, чтобы разобраться в данном вопросе.

1.3.2 Светодиоды ближнего УФ диапазона на основе GaN/InGaN

Эффективность светодиодов ближнего УФ снижается из-за плохого удержания носителей в относительно мелких КЯ GaN / InGaN с низким составом In [44]. Когда используются множественные квантовые ямы AlGaN / GaN и InAlGaN / GaN, удержание носителей в активном слое улучшается, но барьерный слой AlGaN вызывает сильный эффект Штарка, из-за большого рассогласования решетки. Было показано, что разгрузочный слой (SRL) позволяет существенно снизить пьезоэлектрическое поле в напряженных квантовых ямах InGaN / AlGaN и увеличить излучательную рекомбинацию [45].

Для получения светодиода высокой яркости на основе GaN обычно требуется эффективная инжекция тока через слой p-GaN. Для увеличения эффективности инжекции требуется увеличение концентрации дырок в слое p-GaN, а также проводимости, чтобы снизить удельное сопротивление омического контакта p-типа. Для GaN p-типа в качестве акцептора, как правило, используется Mg. Диффундирующий в квантовую яму Mg и комплексы Mg,

например, с вакансиями азота во время роста слоя p-GaN, действуют как центры безызлучательной рекомбинации [46].

По сравнению с синими, светодиоды ближнего УФ более чувствительны к центрам безызлучательной рекомбинации из-за отсутствия в активных МКЯ областях локализованных состояний на основе индия, подобных квантовым точкам, снижающим влияние дефектов за счет локальной рекомбинации.

Деградация характеристик УФ светодиодов также очень сильно ограничивает их распространение. Очевидно, что эксплуатация светодиодов при больших нагрузках в течение длительного времени приводит к ухудшению светового потока. Это связано с тем, что повышенные нагрузки увеличивают скорость безызлучательной рекомбинации в светодиодах. Катастрофический отказ может быть связан с внезапным увеличением прямого тока через светодиод или с резкими электрическими перегрузками.

Ранее сообщалось об изменениях, вызванных электрическими нагрузками светодиодов с длиной волны излучения около 400 нм [47]. Происходит увеличение тока утечки при низких прямых напряжениях, что коррелирует с ухудшением эффективности электролюминесценции (ЭЛ) и введением широких зон дефектов в спектрах глубоких электронных ловушек.

В ультрафиолетовых AlGaIn/GaN светодиодах, как правило, еще до нагрузок наблюдаются сильные искажения вольтамперных характеристик [44]. Высокие электрические нагрузки приводят к увеличению утечки диодов при низком прямом напряжении, что связано с шунтированием тока через локализованные в системе протяженные дефекты, которых в ультрафиолетовых AlGaIn/GaN светодиодах на несколько порядков выше, чем в синих. Все это в совокупности приводит к более частым случаям катастрофических отказов.

Несмотря на активные исследования в области деградации светодиодов, до сих пор не ясно какие физические процессы занимают ведущую роль в ухудшении характеристик УФ светодиодов при длительной работе.

1.3.3 Светодиоды синего спектра на основе GaN/InGaN

Значения внутренней квантовой эффективности синих светодиодов могут достигать около 90%. Но тем не менее остаются такие проблемы как низкая внешняя квантовая эффективность, высокий спад эффективности на высоких токах, деградация характеристик и относительно низкая надежность приборов.

Такие методы, как использование электронного блокирующего слоя (EBL), тонкого последнего барьера и ступенчатых квантовых ям, могут использоваться для эффективной минимизации спада эффективности в синих светодиодах [36].

Использование слоев распределения тока, слоев с наностолбиками и наночастицами SiO₂ [48], рост GaN барьерных слоев при более высоких температурах (920 °C по сравнению с 850 °C) [49] также позволяют значительно повысить значения EQE.

Согласно симуляциям кривых IQE для синих светодиодов с множественными квантовыми ямами, выполненным Фу и соавторами [50], значения спада эффективности, связанного с эффектами Оже-рекомбинации, недостаточной блокировкой и делокализации носителей, можно существенно снизить увеличением числа квантовых ям в активном слое и их толщины (по сравнению со стандартными структурами).

Деградация синих светодиодов не является такой острой проблемой, как в случае УФ, но дальнейшее повышение эффективности актуально в связи с применениями для общего освещения, где нужно выдерживать конкуренцию с эффективными компактными люминесцентными лампами. Актуальны также вопросы снижения стоимости, например, переносом на кремниевую подложку. В последнем случае не удаётся получить столь же высокую эффективность, как на сапфире или на собственных подложках, поэтому понимание того, какие центры отвечают за снижение эффективности, по-прежнему, актуально.

1.3.4 Светодиоды зеленого спектра на основе GaN/InGaN

Характеристики зеленых светодиодов, требующих гораздо большего состава In в квантовых ямах, по-прежнему значительно уступают характеристикам синих светодиодов GaN / InGaN: внутренняя квантовая эффективность (IQE) составляет около 30% против около 90%, величина спада около 30% по сравнению с 10%, а плотность тока, соответствующая максимуму в IQE, в несколько раз ниже по сравнению с синими светодиодами [51]. Этот эффект, называемый «зеленая щель» в эффективности светодиодов, вызван ограниченной растворимостью In в GaN, с большим несоответствием решетки между GaN и InGaN с высоким содержанием индия и соответственно высокой величиной электрического поляризованного поля, приводящего к эффекту Штарка. Эти явления приводят к необходимости выращивания квантовых ям InGaN зеленых светодиодов при значительно более низких температурах (чтобы избежать спинодального распада в обогащенных In КЯ и уменьшить испарение атомов In с растущей поверхности), чем в случае синих светодиодов, что приводит к более высокой плотности дефектов и шероховатости поверхности раздела.

Более высокая концентрация In также приводит к более высокой деформации, более высокому полю поляризации и более сильному воздействию эффекта Штарка. Рост концентрации In увеличивает величину потенциальных флуктуаций, что приводит к сильной локализации дырок и, как считается, серьезно затрудняет эффективность рекомбинации в квантовых ямах [52].

На сегодняшний день достигнут некоторый прогресс в решении этих проблем, включающей использование инженерии запрещенной зоны, то есть встраивание слоев AlGaN в квантовые ямы GaN / InGaN [53], ступенчатых квантовых ям и треугольных квантовых ям, рост на неполярных или полуполярных подложках [54], использование предварительно напряженных сверхрешёток, и осаждение на профилированных сапфировых подложках [55]. Все это сыграло важную роль в улучшении качества кристаллов, уменьшении деформации и увеличении скорости излучательной рекомбинации и

эффективности извлечения света (LEE) в зеленых светодиодах GaN / InGaN. Тем не менее, проблемы с производительностью зеленых светодиодов все еще остаются. Общий подход, используемый при проектировании мощных зеленых светодиодов в настоящее время, заключается в работе вблизи точки максимума в IQE, то есть при относительно низких плотностях протекающего тока.

С точки зрения плотности протяженных дефектов, различные подходы были использованы для существенного снижения плотности дислокаций (и других дефектов) в зеленых светодиодах GaN / InGaN [55]. Пагубное влияние эффекта Штарка было уменьшено благодаря новым буферным структурам для снятия напряжений и тщательному проектированию слоев квантовых ям. Следовательно, растет понимание того, что низкая эффективность в «зеленой щели» объясняется эффектами локализации. Однако недавние теоретические расчеты [56] показывают, что связанные с вакансиями галлия глубокие дырочные ловушки могут стать эффективными центрами безызлучательной рекомбинации в обогащенном In слое InGaN, так как положение уровня данных центров, соответствующее изменению зарядового состояния, приближается к середине запрещенной зоны и коэффициенты многофононного захвата дырок и электронов становятся более симметричными. В GaN такие центры эффективно захватывают дырки на уровне вблизи $E_v + 1$ эВ, но неэффективны при захвате электронов [57], но ожидается, что концентрации таких дефектов должны быть высокими, что может давать вклад в безызлучательную рекомбинацию, и ограничение внутренней квантовой эффективности (IQE) светодиодов. Кроме того, наличие этих (и других) дефектов, даже если они не являются полноценными центрами безызлучательной рекомбинации, но избирательно улавливают один тип носителей заряда, могут способствовать снижению эффективности инжекции и накоплению потенциальных флуктуаций и других эффектов локализации.

Внедрение слоя из наностолбиков с наночастицами SiO₂ также набирает популярность в современных светодиодах. Так как ранее уже было продемонстрировано заметное улучшение характеристик синих светодиодов с SiO₂ [48], имеет интерес исследовать вопрос и для зеленых светодиодов.

2 Методики исследований

2.1 Измерения вольт-фарадного профилирования

2.1.1 Теоретические основы и реализация

Метод вольт-фарадного профилирования имеет очень важное значение для определения пространственного положения квантовых ям в МКЯ структурах, а также для оценки уровня легирования отдельных КЯ.

Напряжение, при котором проходят измерения, состоит из двух компонент: постоянного смещения V_{dc} и осциллирующего сигнала V_{ac} .

Измерения проводятся в основном на сигнале частоты 1 МГц, с амплитудой переменной доли напряжения V_{ac} около 30 мВ. Начальное смещение подается с отрицательной величины близкой к нулю и со скоростью 0,1 В/с изменяется в сторону положительных значений и обратно.

Емкость рп-перехода традиционно анализируется с использованием приближения обеднения. Хотя это приближение может быть не очень точным для тонкопленочных полупроводников, которые могут иметь значительную плотность глубоких состояний, оно все же является важной отправной точкой. Данное приближение предполагает, что область обеднения точно определена, заканчивается внезапно, и не имеет свободных носителей заряда. Толщина области пространственного заряда (ОПЗ) изменяется в зависимости от приложенного напряжения, но плотность заряда $\rho(z)$ в обедненной области остается постоянной (где z измеряется по глубине пленки, а на границе раздела $z = 0$), в то время как остальная область остается нейтральной [58]. Если время релаксации свободных носителей соответствует частоте тока, отклик емкости происходит от края ОПЗ, и определяется выражением:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{W} \quad (16)$$

где W – ширина области обеднения,

A – площадь прибора,

ϵ – диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Для резкого одностороннего pn-перехода толщина ОПЗ определяется выражением:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(V_{bi} - V_{dc})}{eN_B}} \quad (17)$$

где N_B – концентрация носителей в слабо легированной части pn-перехода,

e – элементарный заряд,

V_{dc} – приложенное постоянное смещение,

V_{bi} – встроенный потенциал.

Барьерная емкость прибора выражается через величину приложенного напряжения следующим образом:

$$C^{-2} = \frac{2(V_{bi} - V_{dc})}{e\varepsilon\varepsilon_0 A^2 N_B} \quad (18)$$

Следовательно, на графике зависимости C^{-2} от V_{dc} пересечение определяет V_{bi} , а наклон дает плотность свободных носителей заряда, которая в идеальной ситуации равна N_B :

$$N(z) = -\frac{2}{e\varepsilon\varepsilon_0 A^2} \left[\frac{d(C^{-2})}{dV_{dc}} \right]^{-1} = -\frac{C^3}{e\varepsilon\varepsilon_0 A^2} \left[\frac{dC}{dV_{dc}} \right]^{-1} \quad (19)$$

Поскольку в приближении обеднения отклик емкости возникает исключительно от края области обеднения, этот результат также сохраняется, когда N_B изменяется с положением z по глубине полупроводника.

Пространственное разрешение ограничивается размытием границы ОПЗ и квазинейтральной области [58].

В случае умеренно легированного невырожденного полупроводника n-типа концентрация свободных носителей заряда в зоне проводимости определяется

уравнением Больцмана и связано с положениями уровня зоны проводимости E_C и квазиуровня Ферми E_F .

$$n(z) = N_C \exp\left(\frac{E_C(z) - E_F}{kT}\right) \quad (20)$$

где N_C – плотность состояний зоны проводимости,
 k – постоянная Больцмана.

Следовательно, распределение плотности заряда по глубине можно записать как:

$$p(z) = q[N_B - n(z)] \quad (21)$$

Тогда с учетом уравнения (20), плотность заряда рассчитывается как:

$$p(z) = qN_B \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{w-z}{L_D}\right)^2\right) \right] \quad (22)$$

Отсюда видно, что размытие границы ОПЗ характеризуется длиной экранирования Дебая, которая определяется формулой:

$$L_D = \sqrt{\epsilon\epsilon_0 kT e^{-2} N_B^{-1}} \quad (23)$$

2.1.2 Профилирование структур с квантовыми ямами

В случае структур с квантовыми ямами профили ВФХ сильно искажаются в результате перераспределения носителей заряда между объемной частью и квантовыми состояниями. В этом случае измеренный профиль $N(z)$ не отражает концентрацию легирующей примеси полностью и поэтому называется «эффективным профилем распределения концентрации носителей заряда» [58].

Чтобы оценить реальный профиль низкоразмерных структур, часто используют подгонку численно рассчитанных ВФХ кривых к экспериментальным [59].

В данном случае рассматриваются два типа распределения заряда: трехмерный заряд электронов в зоне проводимости и ионизованных доноров, и двумерный заряд электронов в квантовой яме. При обратном смещении движение края ОПЗ вызывает изменение заряда в объемной части структуры и в квантовой яме [60]. Поэтому емкость структуры с квантовой ямой состоит из трехмерной и двумерной составляющих:

$$C = \frac{\partial Q_{3D}}{\partial V} + \sum_i \frac{\partial Q_{2D} [(E_F - E_i) |\Psi_i|^2]}{\partial V} \quad (24)$$

В данном выражении первый член является аналогичным (16), а второй отражает изменение двумерного заряда электронов в квантовой яме, связанное с изменением относительного положения квазиуровня Ферми E_F и энергетического положения i -ой подзоны E_i в квантовой яме, а также с изменением квадрата волновой функции электронов Ψ_i^2 в квантовой яме, связанного с квантовым эффектом Штарка.

При рассмотрении квантовых ям n -типа [60], уравнение Пуассона с пренебрежением влияния ионизованных акцепторов, записывается следующим образом:

$$\frac{d}{dz} \left(\varepsilon_0 \varepsilon(z) \frac{d}{dz} \right) U(z) = q [N_d(z) - n(z)] \quad (25)$$

Распределение концентрации электронов зоны проводимости по глубине $n(z)$ состоит из двух компонент:

$$n(z) = n_{3D}(z) + n_{2D}(z) \quad (26)$$

То есть концентрация свободных носителей $n_{3D}(z)$ зоны проводимости в объемной части материала определяется:

$$n_{3D}(z) = N_C(z) F_{1/2} \exp\left(\frac{E_F - E_C(z)}{kT}\right) \quad (27)$$

Распределение плотности заряда в области квантовой ямы $n_{2D}(z)$, которое зависит от волновых функций $\Psi_i(z)$ и собственных значений энергии E_i из уравнения Шредингера [61]:

$$n_{2D}(z) = \frac{m(z)kT}{\pi h^2} \sum_i \ln\left(1 + \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right)\right) |\Psi_i(z)|^2 \quad (28)$$

Суммирование в данном выражении проводится по подзонам состояний квантовых ям.

Концентрация носителей заряда в КЯ зависит от эффективной массы m^* носителей заряда в КЯ, величины разрыва зон на гетерограницах, ширины слоя КЯ и уровня легирования барьерных слоев.

2.1.3 Влияние глубоких уровней

Относительно большая плотность глубоких состояний в тонкопленочных полупроводниках может сделать определение распределения плотности свободных носителей с помощью ВФХ профилирования неточным, так как процессы захвата и выброса через глубокие центры в структуре могут давать существенный вклад [62] в измеряемую емкость:

$$C_m = C_{3D} + C_{2D} + C_T \quad (29)$$

Если считать, что ловушки заполняются в пределах расстояния λ от границы ОПЗ [63], то величина λ рассчитывается по формуле:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(E_F - E_T)}{q^2N_D}} \quad (30)$$

где E_T – энергия активации глубокого уровня в запрещенной зоне.

В данном случае требуется поправка в измеренное распределение концентрации N_m :

$$N_m(z) = N_B(z) - \frac{\lambda}{W} N_T(z) \quad (31)$$

Значение N_T оценивается одним из методов, рассмотренных ниже.

Приведенные уравнения выполняются при условии $V_{dc} < V_{bi}$, то есть, когда $W > L_D$. Осложнение может возникнуть, если полупроводниковая пленка полностью обеднена или если $L_D = W$. В этом случае на полученную концентрацию носителей влияет сигнал от контактов или других слоев исследуемого материала.

Многие авторы пытаются обойти эту трудность путем измерений при прямых напряжениях, однако интерпретации таких измерений должны проводиться с осторожностью. Прямое смещение уменьшает W и приводит к инжекции неосновных носителей, что может вызвать преобладание диффузионной емкости или, в зависимости от динамики в структуре, даже к отрицательному вкладу в емкость.

2.2 Емкостная и оптическая спектроскопии глубоких уровней

2.2.1 Теоретические основы и реализация

РСГУ является хорошо известным методом, который чувствителен к термически стимулированным переходным процессам с глубоких уровней, таких как $\sim 1\text{эВ}$ от края зоны проводимости.

При реализации метода образец закрепляется в криостат и присоединяется к фарадметру и генератору напряжения. При измерении необходимо прикладывать заполняющий импульс напряжения V_p на определенное время t_p , управлять последующим напряжением и записывать релаксацию емкости. Во время заполняющего импульса большинство ловушек захватывают электроны. После заполняющего импульса идет постоянное напряжение меньше заполняющего V_r , расширяющее обедненную область. Таким образом заполненные ловушки становятся выше уровня Ферми и стремятся выпустить электроны как схематично показано на рисунке 8.

Зачастую бывает трудно отделить процессы эмиссии электронов от захвата дырок в обедненной области. В таком случае используется оптический вариант ОРСГУ [64]. В случае ОРСГУ инжекция проводится за счет генерации неравновесных носителей заряда посредством оптического импульса. Последующие переходные процессы захвата и выброса анализируются с использованием классической емкостной РСГУ [65]. Методом ОРСГУ получается определить положение ловушек в КЯ засветив светом длиной волны, соответствующей возбуждению носителей только в квантовых ямах.

Концентрацию глубоких уровней N_T можно оценить из амплитуды релаксации емкости структуры.

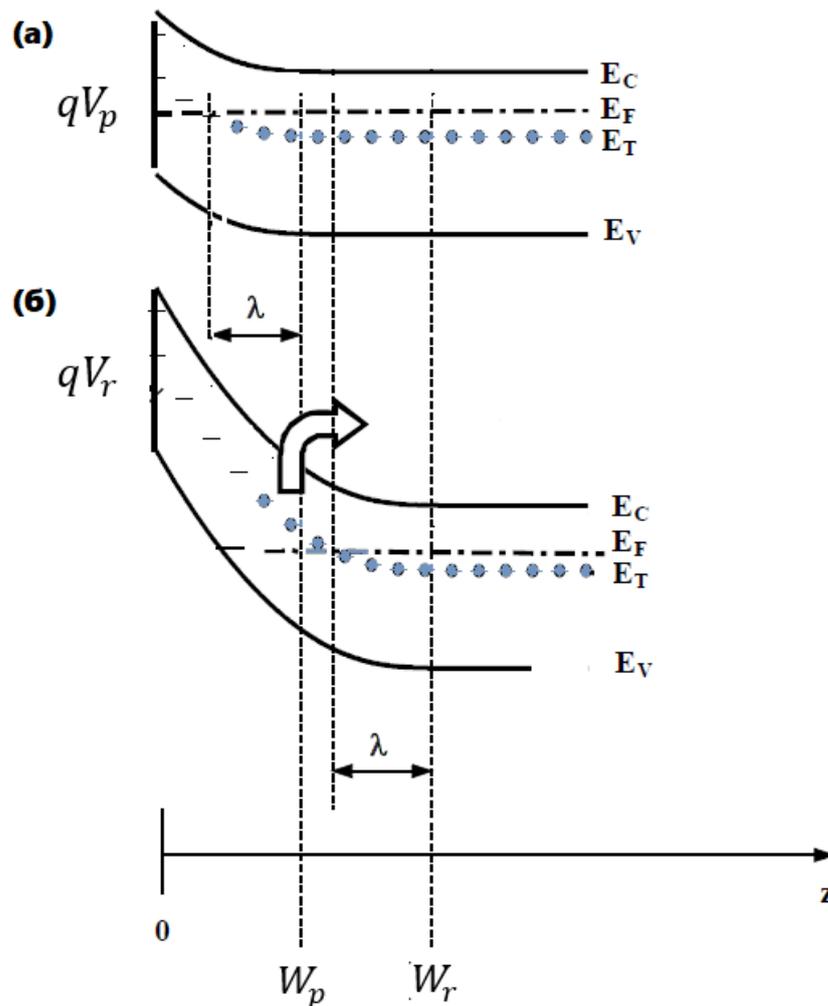


Рисунок 8 – Схематичное распределение заполненных и пустых электронных ловушек в ОПЗ при различных значениях напряжения обратного смещения

Во время эмиссии фиксированный заряд электронных ловушек увеличивается. Внешнее смещение остается постоянным и для сохранения полного заряда обедненная область должна уменьшиться на величину ΔW , а емкость увеличиться на величину ΔC [66]:

$$\frac{\Delta C}{C_r} = -\frac{\Delta W}{W_r} \quad (32)$$

где C_r – установившаяся емкость образца,

W_r – установившаяся ширина ОПЗ.

Так как напряжение в процессе релаксации емкости удерживается остается постоянным, увеличение концентрации заряженных глубоких центров

сопровождается уменьшением ширины ОПЗ за счет нейтрализации заряда мелких доноров [63]. Используя уравнение Пуассона, это условие может быть записано в следующей форме:

$$\frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0} W_r N_D \Delta W = \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0} \int_{W_p-\lambda}^{W_r-\lambda} z N_T dz \quad (33)$$

где N_D – концентрация доноров,

W_p – ширина ОПЗ во время заполняющего импульса,

Интегрируя данное выражение и считая, что концентрация N_T распределена по глубине равномерно получаем:

$$\frac{\Delta W}{W_r} = \frac{N_T}{2N_D} \frac{(W_r - \lambda)^2 - (W_p - \lambda)^2}{W_r^2} \quad (34)$$

Следовательно, изменение емкости:

$$\frac{\Delta C}{C_r} = - \frac{N_T}{2N_D} \frac{(W_r - \lambda)^2 - (W_p - \lambda)^2}{W_r^2} \quad (35)$$

Таким образом концентрацию глубоких уровней можно посчитать следующим образом:

$$N_T = 2N_D \frac{\Delta C}{C_r} \frac{W_r^2}{(W_r - \lambda)^2 - (W_p - \lambda)^2} \quad (36)$$

Данное выражение с учетом λ поправки впервые было сформулировано в работе [67]. Если $W_{r,p} \gg \lambda$, то выражение (36) значительно упрощается до:

$$N_T = \frac{2N_D \Delta C}{C} \quad (37)$$

Чтобы оценить энергетическую глубину залегания ловушек и сечение захвата, требуется найти постоянную времени эмиссии носителей заряда [65].

Выражение для скорости эмиссии от температуры представляется в виде:

$$e_n(T) = \sigma_n v_{th} N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right) \quad (38)$$

Временная зависимость емкости выражается следующим образом:

$$C(t) = C_r \left(1 - \frac{n_T}{2N_D}\right) = C_r \left[1 - \frac{N_T}{2N_D} \exp\left(\frac{-t}{\tau_n}\right)\right] \quad (39)$$

где τ_n – постоянная времени ловушек.

Процесс измерений повторяется при больших температурах, при которых скорость эмиссии увеличивается. Такие емкостные переходные процессы легко измеримы, поэтому экспериментально можно определить скорости выброса глубоких уровней в области обеднения.

Получение сигналов методами РСГУ и ОРСГУ показано на рисунке 9.

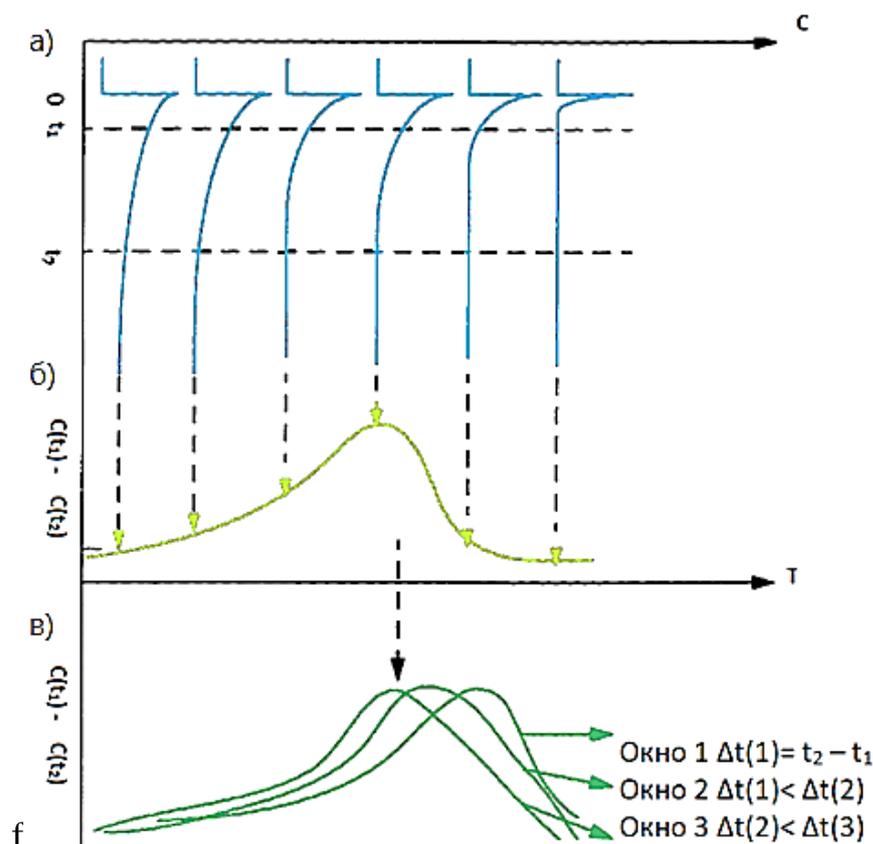


Рисунок 9 – Измерение релаксации емкости (а); сигнал от температуры T , полученный из изменения емкости в моменты времени t_1 и t_2 (б); сдвиг пика сигнала РСГУ в качестве окна скорости (в)

Сложная часть измерений заключается в нахождении постоянной времени эмиссии, так как много ловушек могут иметь одинаковые постоянные времени, которые должны извлекаться отдельно. В таком случае дополнительно используют метод двойного боксера [63]. В данном случае для определения окна скорости эмиссии выбираются два момента времени t_1 и t_2 и сигнал ΔC измеряется как разность значений емкости в моменты времени t_1 и t_2 . При высоких температурах постоянная времени намного меньше, чем времена выбранного окна, а при низких температурах постоянная времени намного больше, тогда как пик наблюдается, когда скорость эмиссии попадает в окно.

При измерении емкостей $C(t_1)$ и $C(t_2)$ для разных температур, пик сигнала ΔC для заданного окна определяется выражением:

$$\Delta C = C(t_2) - C(t_1) = \frac{C_r N_T}{2N_D} \left[\exp\left(\frac{-t_1}{\tau_n}\right) - \exp\left(\frac{-t_2}{\tau_n}\right) \right] \quad (40)$$

Дифференцируя это выражение и приравнявая производную к нулю получаем значение постоянной времени, соответствующее температуре пика:

$$\tau_n = \frac{t_2 - t_1}{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)} \quad (41)$$

Изменением t_1 и t_2 находятся другие окна скорости и соответственно ловушки с другими постоянными времени.

Постоянная времени обратна скорости эмиссии и определяется выражением:

$$\tau_n = \frac{\exp\left(\frac{E_C - E_T}{kT}\right)}{\sigma_n v_{th} N_C} \quad (42)$$

где σ_n – сечение захвата.

Тепловая скорость электронов v_{th} и эффективная плотность состояний N_C в зоне проводимости – величины, зависящие от температуры:

$$v_{th} = \left(\frac{3kT}{m_n}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (43)$$

$$N_C = \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (44)$$

Выражение для получения постоянной времени преобразуется к виду:

$$\tau_n T^2 = \frac{\exp\left(\frac{E_C - E_T}{kT}\right)}{\gamma_n \sigma_n} \quad (45)$$

где $\gamma_n = \left(\frac{v_{th}}{T^{1/2}}\right) \left(\frac{N_C}{T^{3/2}}\right)$, $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}\text{К}^{-2}$.

Далее выражение преобразовывается к виду:

$$\ln(\tau T^2) = (E_C - E_T) \frac{1}{kT} - \ln(\sigma_n \gamma_n) \quad (46)$$

Уравнение (46) является основным для РСГУ. То есть, при измерении релаксации емкости от температуры можно построить зависимость $\ln(\tau T^2)$ от $\frac{1}{kT}$. По углу наклона кривых можно определить энергию активации дефекта E_T , а по пересечению с осью абсцисс найти тепловое сечение захвата σ_n .

2.2.2 Поправка значений сечения захвата и энергии активации

Полученные значения E_T и σ_n не являются точными, так как сечение захвата тоже является зависимой от температуры величиной, что не учитывается в основном выражении Аррениуса для РСГУ. Поэтому, чтобы определить энергию активации требуется сначала независимо определить температурную зависимость сечения захвата, а затем ввести соответствующую поправку к полученной энергии активации. К тому же, небольшая ошибка в экстраполяции кривой может привести к разнице в несколько порядков в значениях сечения захвата. Следовательно, сечение захвата должно быть измерено отдельно, и в максимально возможном диапазоне температур.

При измерении сечения захвата выбирается фиксированное окно скорости эмиссии и выполняется измерение сигнала РСГУ при изменении ширины заполняющего импульса t_p . При увеличении ширины импульса значение сигнала

РСГУ увеличивается до тех пор, пока не достигнет максимума, то есть все центры полностью заполняются [63].

Величина сигнала РСГУ связана с шириной заполняющего импульса следующим образом:

$$1 - \frac{S}{S_{\max}} = \exp\left(\frac{-t_p}{\tau}\right) \quad (47)$$

где S – высота пика сигнала РСГУ для любой ширины импульса t_p ,

S_{\max} – высота пика при полном заполнении.

Таким образом наклон кривой $1 - \frac{S}{S_{\max}}$ от t_p позволяет найти τ и, зная тепловую скорость v_{th} и концентрацию n , можно определить сечение захвата:

$$\sigma_n = \frac{1}{\tau n v_{th}} \quad (48)$$

2.2.3 Ограничения РСГУ и ОРСГУ

Релаксационная спектроскопия глубоких уровней представляет мощную технологию для определения сечения захвата, уровня энергии в запрещенной зоне и концентрации ловушек. За все время существования РСГУ существенных изменений не произошло. Увеличилась скорость обработки данных и объем памяти, но отношение сигнал-шум по-прежнему остается ограниченным.

Данным методом можно измерять отдельные слои GaN, сравнивать различные методы и условия для роста структур, а также структуры, выращенные на различных подложках, но измерять готовые приборы, обычно очень затруднительно, так как современные светодиоды имеют малую площадь активной области и малые емкости, которые сложно фиксировать. Таким образом, поверхностные ловушки, эффекты горячих носителей не могут быть легко отделены от других эффектов. Дополнительное ограничение метода

заключается в том, что N_T должна быть на несколько порядков меньше N_D . Практические ограничения температуры образца, а также времени наблюдения обычно ограничивают чувствительность РСГУ к глубоким уровням в пределах 1 эВ от края полосы.

МКЯ структуры нередко демонстрируют сильную частотную и температурную зависимость емкости, зачастую делая измерения РСГУ не надежными. Спектр РСГУ можно измерять при низких частотах (10 кГц и меньше), при которых емкость относительно постоянная. Иногда приходится поддерживать постоянную выбранную емкость между измерениями кривой релаксации РСГУ путем изменения смещения, приложенного к светодиоду. В случае высокой температурной зависимости, можно поддерживать постоянную температуру для каждого измерения релаксации для более точных измерений, но это требует большого количества времени. Качество измерений спектров может быть дополнительно улучшено путем независимого измерения производной температурной зависимости емкости dC/dT от температуры при фиксированном изменении температуры. Затем можно преобразовать dC/dT в производную по времени при интересующей температуре $dC/dt(T)$, что требует внесения дополнительной поправки путем вычитания $\Delta t \times P \times dC/dt$ из экспериментальной кривой релаксации емкости (Δt - шаг по времени, используемый при снятии кривой релаксации емкости, P - количество точек на кривой релаксации). Затем можно пересчитать скорректированный сигнал РСГУ $\Delta C = C(t_1) - C(t_2)$ [65].

2.3 Спектроскопия адмиттанса

2.3.1 Теоретические основы и реализация

В спектроскопии адмиттанса измерения проводят с изменением температуры и частоты. Если частота внешнего сигнала переменного тока достаточно низкая, дефекты заряжаются и разряжаются, добавляя некоторый вклад в измеряемую емкость. Поскольку время теплового выброса зависит от глубины ловушки в запрещенной зоне и от температуры, измерение емкости в зависимости от температуры и частоты позволяет определить концентрацию, энергетическую глубину и сечение захвата дефектов [68].

Измерения обычно начинаются при низкой температуре и высокой частоте зондирующего сигнала, при котором носители не успевают отвечать на сигнал переменного напряжения. В данном случае емкость определяется:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{W} \quad (49)$$

При дальнейшем уменьшении частоты и увеличении температуры, состояния ловушек начинают отвечать.

Так как емкость образца обусловлена его реакцией на небольшое колебание напряжения, dV (в приближении слабого сигнала $dV < kT/e$), результирующее изменение в изгибе зон вызывает изменение занятости состояний ловушек, расположенных на расстоянии от рп-перехода $W - \lambda$, где E_T находится в пределах kT от E_F . Таким образом, они вносят вклад в емкость двумя способами: ловушки изменяют плотность пространственного заряда, и следовательно, толщину обедненной области W , и динамически изменяют свое состояние заряда вблизи $W - \lambda$, следуя за напряжением переменного тока и внося вклад в dQ/dV .

Измеряемое значение адмиттанса определяется как:

$$Y = G_m + j\omega C_m \quad (50)$$

Структура рп-перехода может рассматриваться как параллельное соединение составляющих емкости ОПЗ C_{3D} , емкости, связанной с глубокими C_T центрами и проводимости G_T [69,70]:

$$C_m = C_{3D} + C_T = C_{3D} \left(1 + \frac{N_T}{N_d} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (51)$$

$$G_m = G_T = C_{3D} \frac{N_T}{N_d} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (52)$$

Температурные зависимости емкости C_m структуры с глубокими уровнями при разных частотах измерительного сигнала f , ступеньки, где амплитуда ступеньки C_T определяется концентрацией глубоких уровней, как показано на рисунке 10.

Из формулы (52) видно, ступеньки в C также соответствуют пикам в G_m/ω при $\omega\tau = 1$.

Пики при разных частотах и температурах могут быть пересчитаны в кривые Аррениуса (в данном случае $\ln(\omega/T^2)$ от $1000/T$, в которых наклон дает обнаруженную энергию активации, а точка пересечения дает сечение захвата, аналогично РСГУ [69,70].

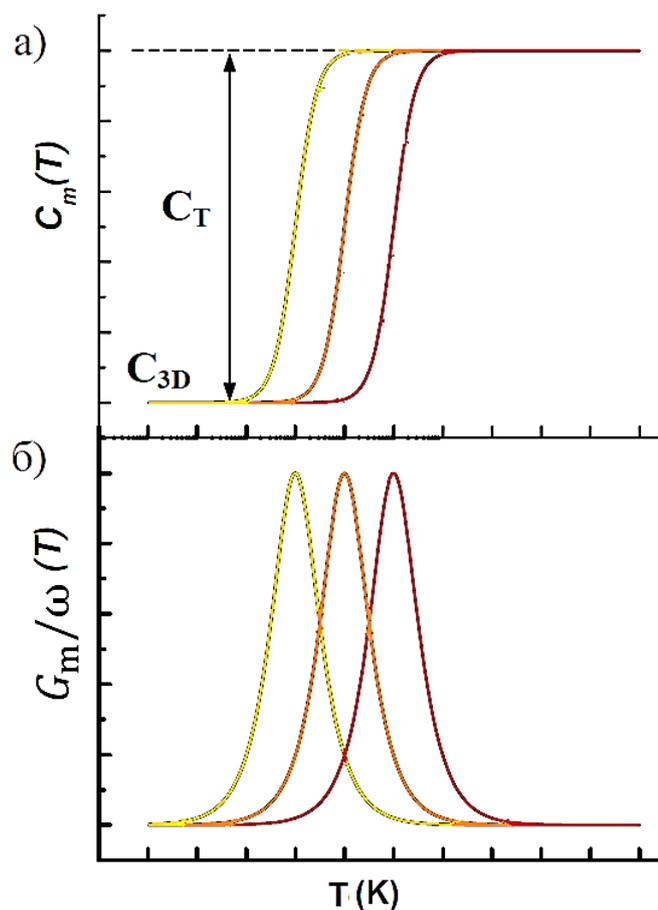


Рисунок 10 – Зависимость емкости (а) и проводимости (б) от температуры структуры с глубокими уровнями при фиксированной частоте измерительного сигнала

2.3.2 Вымораживание носителей и последовательное сопротивление

При исследовании светодиодных структур емкостными методами, требуется учитывать эффект вымораживания носителей заряда. По мере понижения температуры ионизация доноров в n-области и акцепторов в p-области уменьшается, что приводит к снижению концентрации свободных носителей [71]. Причем, эффект проявляется в барьерах быстрее, чем в квантовых ямах. Результатом пониженной концентрации носителей является повышенное последовательное сопротивление в барьерах [72]. При температурах $<150\text{K}$ барьеры могут становиться изоляторами и последовательное сопротивление R_s становится доминирующим.

Взаимосвязь между измеряемыми (C_m и G_m) и фактическими (C и G) параметрами структуры с учетом R_s представляется в следующем образом [69,70]:

$$C_m = \frac{C}{(1 + R_s C)^2 + (\omega R_s C)^2} \quad (53)$$

$$G_m = \frac{G(1 + R_s G) + R_s (\omega C)^2}{(1 + R_s G)^2 + (\omega R_s C)^2} \quad (54)$$

Можно заметить, что измеренная емкость уменьшается до нуля на высоких частотах. Следовательно, чтобы уменьшить искажения измеряемых емкости C_m и проводимости G_m , вносимые последовательным сопротивлением R_s , необходимо использовать частоту измерительного сигнала, при которой выполняется условие $(\omega R_s C)^2 \ll 1$ [73].

Кроме того, спектры емкости записываются для различных температур и, если последовательное сопротивление зависит от температуры, оно может влиять на спектр адмиттанса при низких температурах.

Вымораживание свободных носителей приводит также к увеличению ширины ОПЗ и уменьшению наблюдаемой емкости.

Если записать результирующее последовательное сопротивление через концентрацию носителей заряда, то для случая n-типа с учетом неполной ионизации доноров измеряемая емкость зависит от температуры следующим образом:

$$C_m = \frac{C}{\left(1 + Cq\mu_n N_D \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{kT}\right)\right)^2} \quad (55)$$

Следовательно, при низких температурах требуются независимые измерения температурной зависимости емкости структуры.

Особое значение имеет вымораживание магния в нитрид галлиевых структурах [71]. Это приводит к тому, что слой р-типа ведёт себя как изолятор с геометрической ёмкостью, определяемой толщиной слоя. Эта ёмкость, включённая последовательно с ёмкостью слоя КЯ, приводит к сильному уменьшению полной ёмкости с понижением температуры и не даёт возможности правильно измерять спектры РСГУ при низких температурах.

2.4 Спектроскопия низкочастотных шумов

2.4.1 Взаимосвязь низкочастотных шумов с глубокими центрами

Наиболее распространенными видами шумов на частотах ниже 1000кГц в полупроводниковых приборах являются генерационно-рекомбинационный (ГР), фликкерный и дробовой [74].

Генерационно-рекомбинационный шум обычно связывают с дефектами кристаллической структуры, присутствием атомов примеси, создающими уровни в запрещенной зоне [74]. Случайные процессы генерации и рекомбинации носителей тока приводят к флуктуациям концентрации свободных носителей в образце.

Концентрация свободных носителей, поставляемых в зону проводимости глубоким уровнем, флуктурует с постоянной времени жизни τ .

Как известно, средняя концентрация свободных электронов/дырок, поставляемых в зону проводимости/валентную зону, определяется концентрацией примесей в полупроводнике, положением уровня Ферми и температурой. Если в области протекания тока имеются ловушки для электронов или атомы доноров, а температура такова, что не все эти центры заняты или свободны, то число носителей в образце будет флуктуировать [75].

В случае присутствия одного глубокого уровня с энергией E_T случайный процесс характеризуется одной постоянной времени τ (средним временем жизни носителей).

Захваченный ловушкой электрон возвращается в зону проводимости через время τ . Число электронов, преодолевающих потенциальный барьер, флуктурует, вызывая тем самым флуктуации сопротивления и тока. Как правило, энергетический спектр генерационно-рекомбинационного шума описывается следующей формулой [74]:

$$S_{gr}(f) = \frac{4I_0^2}{N_0} \frac{A\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (56)$$

Из данного выражения видно, что уровень генерационно-рекомбинационного шума пропорционален квадрату I_0^2 тока, протекающего через образец, и обратно пропорционален равновесному числу N_0 носителей заряда. При $\omega\tau < 1$ спектр неизменен, но при $\omega\tau > 1$ он падает с частотой пропорционально $1/\omega^2$ [76].

Спектр ГР-шума, изображенный на рисунке 11, часто называют лоренцианом. Частота среза ω_1 , на которой спектр равен половине максимума, определяет среднее время жизни из $\tau = 1/\omega_1$, так как на данной частоте слагаемое в знаменателе $\omega_1^2\tau^2 = 1$.

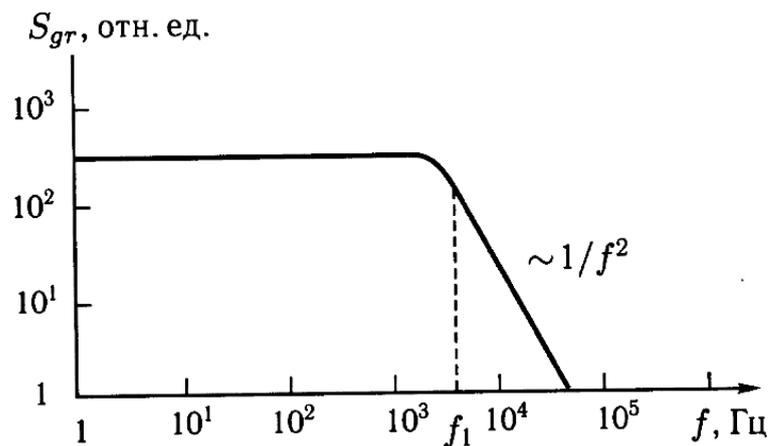


Рисунок 11 – Форма спектра генерационно-рекомбинационного шума в форме классического лоренциана

Если в запрещенной зоне имеется множество ловушечных центров, то суммарный спектр описывается суперпозицией отдельных вкладов:

$$S_{gr}(f) = \frac{I_0^2}{N_0} \sum_{i=1}^M \frac{A_i \tau_i}{1 + (2\pi f)^2 \tau_i^2} \quad (57)$$

где τ_i – время жизни носителей для i -го ловушечного уровня,

A_i – постоянная i -го процесса.

При изменении напряжения на светодиоде квазиуровень Ферми меняется, пересекая энергетические уровни ловушек, расположенные на разной глубине залегания, в результате чего в токе прибора будут проявляться центры с различными значениями характерных времен τ_i . При изменении температуры меняется энергия преодоления потенциального барьера и, следовательно, постоянные времени ловушек.

Помимо генерационно-рекомбинационного шума, во всех полупроводниковых приборах наблюдается шум вида $1/f$, часто называемый фликкерным шумом. Фликкерный шум является универсальным, встречающимся повсеместно. Его связывают в основном с флуктуациями таких параметров, как проводимости или сопротивления, вызванными изменениями концентрации и подвижности носителей заряда, присутствующими и в отсутствие тока [76].

Энергетический спектр фликкерного шума в полупроводниковых приборах в зависимости от частоты f и тока I аппроксимируется выражением:

$$S(f, I) = K_I I^\beta f^{-\gamma} \quad (58)$$

где K_I – постоянный коэффициент,

β – показатель степени,

γ – показатель формы спектра.

Показатель степени β и показатель формы спектра γ , как правило, определяются качеством материала, из которого изготовлен исследуемый прибор. При малых токах показатель степени β обычно близок к двум, а показатель формы спектра γ к единице, за что данный шум часто называют $1/f$ шумом.

Помимо зависимостей $S_I(I) \sim I$ и $S_I(I) \sim I^2$ нередко наблюдаются зависимости с показателями степени 3 и 4. Зависимостей вида $S_I(I) \sim I^3$ связывают

с генерацией вакансий в локальных областях, а $S_I(I) \sim I^4$ с возникновением областей локального перегрева [77].

Зависимости низкочастотных флуктуаций напряжения от плотности тока вида $S_V(I) \sim 1/I$, свидетельствуют об относительно однородном распределении тока по площади активной области светодиодов. По отклонению от вида этой зависимости можно судить о степени неоднородности распределения тока [78], а также об ухудшении упорядоченности наноматериала светодиодов в процессе деградации.

2.4.2 Ограничения спектроскопии низкочастотных шумов

Исследования генерационно-рекомбинационного шума, как правило, осложняются несколькими явлениями, которые делают спектр весьма далеким от рассмотренного типа.

Отклонения характеризуются следующими основными пунктами:

- Сложность расположения зон и связанных уровней энергии центров образует множество комбинаций различных одновременных генерационных и рекомбинационных процессов [79];

- Прикладываемое напряжение может влиять на источники шума (например, эффекты горячих носителей заряда, эффект Пула-Френкеля [80]), связывая их друг с другом, тем самым создавая их взаимную корреляцию. Прикладываемое напряжение также может привести к появлению новых механизмов, не присутствующих при тепловом равновесии или низком смещении [81];

- Поверхностные эффекты и качество контактов могут серьезно повлиять на измерения шумовой спектроскопии.

- Неоднородность локального электрического поля в структуре, типичная для электронных приборов, требует учета переноса носителей локальным электрическим полем [82].

3 Исследование GaN светодиодов от ближнего УФ до зеленого спектра

3.1 Дефекты, влияющие на время жизни в GaN облученном электронами

3.1.1 Образцы n-GaN, выращенные хлорид-гидридной газофазной эпитаксией

Используемые образцы были получены от Kyma Technologies, Inc. и выращены методом хлоргидридной газофазной эпитаксии (HVPE). Электрические свойства, спектры глубоких ловушек, диффузионные длины и структурные свойства этих нелегированных кристаллов n-GaN были описаны в работах [83,84]. Вкратце, чистые концентрации некомпенсированных доноров находились в диапазоне $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а концентрация глубоких электронных ловушек была ниже 10^{14} см^{-3} и намного ниже, чем концентрация дырочных ловушек (10^{15} см^{-3}). Плотность дислокаций составляла 10^7 см^{-2} , а диффузионные длины находились в диапазоне 0,4–0,6 мкм и контролировались в основном плотностью глубоких электронных ловушек с уровнями вблизи $E_c - 0,56 \text{ эВ}$ [57,85], как это было ранее в случае нелегированного n-GaN, выращенного методом МОС-гидридной эпитаксии (MOCVD).

Образцы HVPE облучали при комнатной температуре электронами с энергией 6 МэВ с флюенсами 2×10^{15} , 5×10^{15} и $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Помимо основных методик исследования глубоких центров проводились измерения диффузионной длины, усредненной по площади 4 мкм^2 (L_d) [84]. Контакты Шоттки (диаметр 0,8 мм) были изготовлены путем испарения N_i через теневую маску, а омические контакты были получены путем пайки In. Толщина образцов составляла 400 мкм.

Чистая концентрация электронов N_d до облучения составляла $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ по ВФХ комнатной температуры. Темновые ВАХ показали, что коэффициент идеальности диода очень близок к 1, а обратный ток равен $2,5 \times 10^{-7} \text{ А}$ при 1 В. Фототок при 1 В (I_{ph}), индуцированный освещением с высокой мощностью (100 мВт) светодиода с пиковой энергией фотонов 365 нм составил $1,02 \times 10^{-6} \text{ А}$. Диффузионная длина L_d была рассчитана из зависимости наведённого тока, индуцированного электронным пучком (НТ/ЕВИС) (I_c), от энергии зондирующего пучка (E_b). Значение I_c может быть нормировано

произведением тока I_b зондирующего пучка и энергии E_b , чтобы определить эффективность сбора EBIC как функцию энергии пучка, то есть глубину проникновения [86]. Такая зависимость позволяет рассчитать локальную чистую концентрацию нескомпенсированных доноров и длину локальной диффузии, используя их в качестве подгоночных параметров. Эти измерения и расчёты были проведены проф. Е.Б. Якимовым из ИПТМ РАН (Черноголовка).

3.1.2 Результаты измерений спектров глубоких уровней в HVPE n-GaN

Изображения, полученные в режиме наведённого тока (НТ/EBIC) растрового электронного микроскопа (РЭМ), позволяют получить данные об однородности времени жизни неравновесных электронов по сканируемой области образца, в котором собирание наведённого тока происходит в барьере Шоттки. Для исследованных образцов до облучения в изображениях, полученных в режиме НТ, хорошо видны тёмные точки, связанные с присутствием дислокаций, которые являются эффективными центрами локальной безызлучательной рекомбинации вследствие захвата дислокациями дефектов-убийц времени жизни. Соответствующая картина распределения интенсивности в режиме НТ/EBIC показана на рис. 12а, на котором хорошо видны тёмные точки-дислокации с плотностью около 10^7 см⁻² и размером области с повышенной эффективностью безызлучательной рекомбинации вокруг дислокаций около 80 нм. После облучения электронами высоких энергий вводится большое количество дефектов и видно, как контраст на дислокациях полностью пропадает (рис. 12б). Одновременное измерение до и после облучения картин распределения НТ, спектров РСГУ/ОРСГУ и диффузионных длин неравновесных носителей тока позволяет сопоставить увеличение концентрации центров безызлучательной рекомбинации в спектрах РСГУ, диффузионных длин носителей и изменения контраста в НТ на дислокациях и установить тип дефектов, декорирование которыми дислокаций отвечает за наблюдаемый на них контраст в НТ, как это обсуждается ниже.

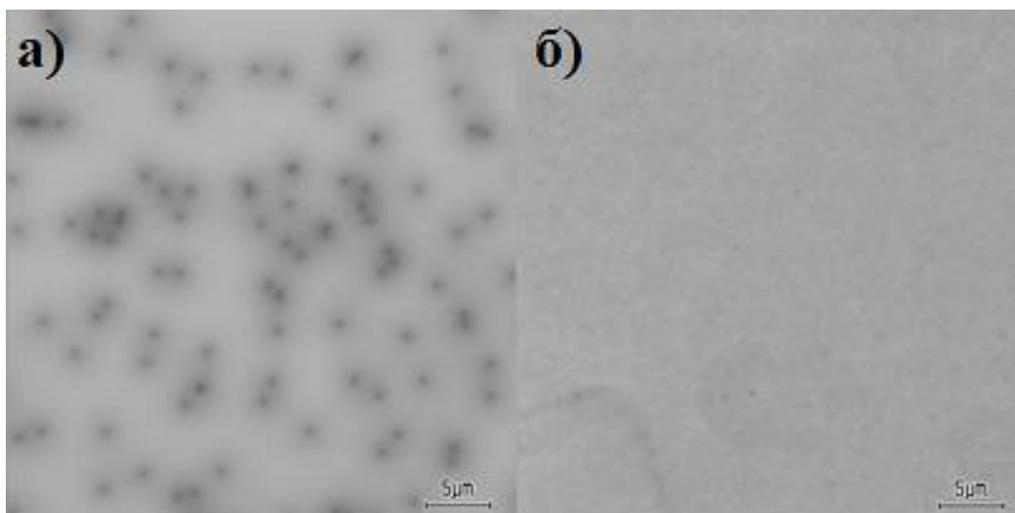


Рисунок 12 – Изображения в режиме ЕВІС а) до облучения и б) после облучения электронами с энергией 6 МэВ и с флюенсом $1,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Концентрацию глубоких электронных ловушек определяли из измерений РСГУ при -1 В с импульсом прямого смещения 1 В (длительность 2 с). На рисунке 13 показан спектр первичного образца.

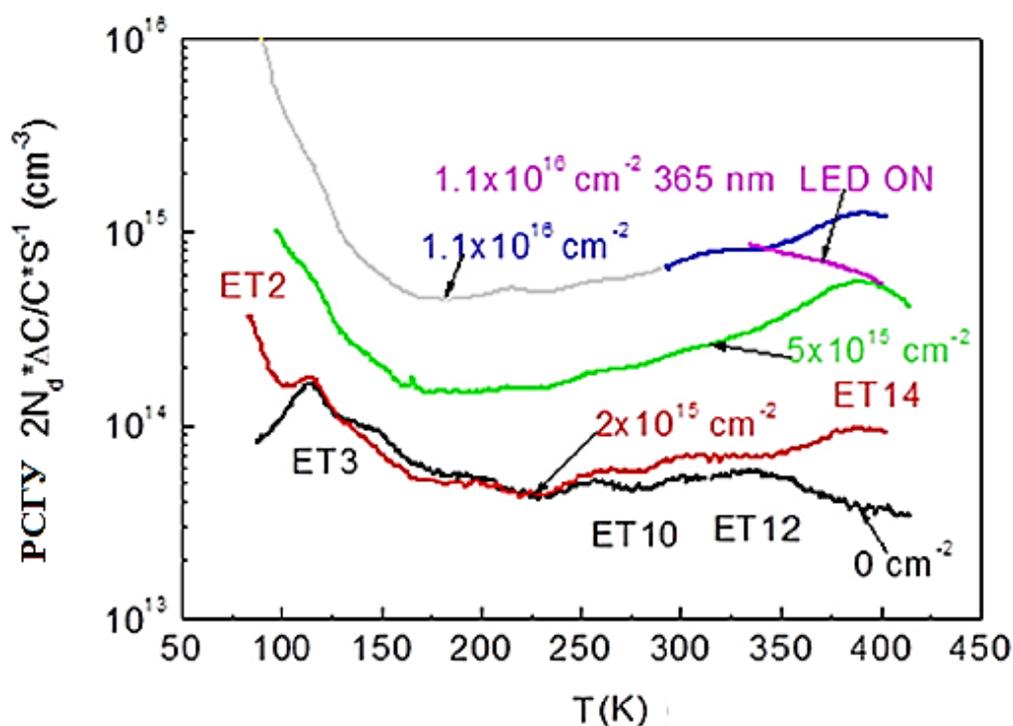


Рисунок 13 – Спектры РСГУ при -1 В, с импульсом 1 В (длительностью 2 с) и временным окном 750 мс / 7500 мс. Черная линия показывает до облучения, красная - после облучения флюенсом $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, зеленая - после $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, синяя - после $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и фиолетовая - после $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Ось Y представляет сигнал ОРСУ $\Delta C = C(t_1) - C(t_2)$, деленный на стационарную емкость C и умноженный на $2N_d$ и корреляционную функцию S^{-1} (равную 1,41 для выбранных окон): $2N_d S^{-1} \Delta C / C$ [87]. Для температур, соответствующих пикам в спектрах, на оси показаны соответствующие концентрации ловушек.

Три основные ловушки с энергией активации 0,2 эВ (ET3), 0,56 эВ (ловушки ET10) и 0,8 эВ (ET12) были обнаружены в низких концентрациях. Ловушки ET10 отвечают за измеренные значения L_d в первичном HVPE и MOCVD n-GaN.

На рис. 14 показаны спектры дырочных ловушек, определенные по измерениям ОРСУ. Значения оси Y, соответствующие пикам в спектрах, дают концентрации дырочных ловушек.

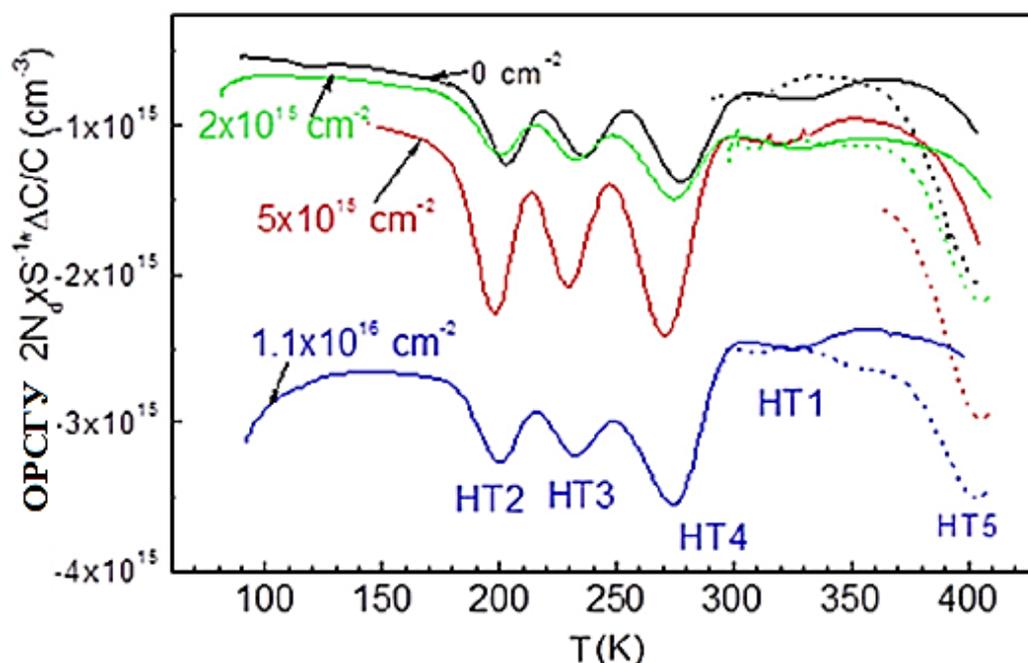


Рисунок 14 – Спектры ОРСУ, снятые при -1 В, с импульсом светодиода 365 нм (длительностью 5 с) и временными окнами $t_1/t_2 = 100$ мс / 1000 мс (сплошные линии) и 5с/50с (пунктирные линии). Черная линия показывает до облучения, зеленая линия после флюенса электронов $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, красная линия после $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ и синяя линия после $1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Чтобы быть уверенным, что насыщение было достигнуто, была измерена зависимость амплитуды пика от протекающего тока светодиодов [87]. Обнаружено пять дискретных дырочных ловушек: НТ1 (энергия активации 0,9 эВ и сечение захвата, $2 \times 10^{-13} \text{ см}^2$), НТ2 (0,55 эВ и $2,7 \times 10^{-12} \text{ см}^2$), НТ3 (0,65 эВ и $2,3 \times 10^{-14} \text{ см}^2$), НТ4 (0,8 эВ и $2 \times 10^{-13} \text{ см}^2$) и НТ5 (1,2 эВ и 10^{-13} см^2). Последний пик был виден только с очень длинными временными окнами, как показано пунктирными кривыми в спектрах. Все с концентрациями около 10^{15} см^{-3} .

Наличие более глубоких ловушек в запрещенной зоне проверялось путем измерения спектров оптических вольт-фарадных характеристик при 85 К [88,89]. Спектры были получены с использованием набора мощных светодиодов с различными пиковыми энергиями фотонов [90]. В необлученном GaN и после облучения различными флюенсами были найдены основные глубокие центры при $E_c - 1,3 \text{ эВ}$, которые вероятно связаны с междуузельным углеродом. Концентрация этих центров в исходном образце была определена по плато в спектре около 1,9 эВ и составила $3,7 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Облучение с флюенсом электронов $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ не влияло на чистую концентрацию электронов (на рис. 15 показаны изменения концентрации, нормированные к исходному значению N_d), но было незначительное влияние на спектры фототока и глубоких дырочных ловушек. Тем не менее вводились новые электронные ловушки с энергиями активации 0,15 эВ (ЕТ2 весь пик не очень хорошо виден для длинных временных окон на рисунке 14, необходимых для отображения более важных пиков высоких энергий, но может быть точно выявленным для более коротких временных окон) и 1 эВ (ЕТ14 в необлученном спектре, этот пик виден как некое плечо, а концентрация составляет $3,7 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Плотность ловушек 1,3 эВ, рассчитанная по характеристикам оптических вольт-фарадных характеристик, увеличилась с $3,7 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ до $5,7 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Наблюдались лишь небольшие изменения в зависимости эффективности сбора ЕВІС от E_b ($L_d = 0,55 \text{ мкм}$ вместо 0,6 мкм). Изменения в L_d были аналогичны наблюдаемому снижению фототока.

Более высокие значения флюенса электронов снизили концентрацию доноров до $4,3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, резко увеличили концентрации электронных ловушек ET2, ET3, ET14 и 1,3 эВ и немного увеличили концентрации всех дырочных ловушек. Это сопровождалось сильным уменьшением (до 0,2 мкм) диффузионной длины и фототока (относительные изменения показаны на рис. 15). Эта тенденция сохранялась и при наибольшем значении флюенса электронов, $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что имеет ключевое значение для корреляции изменений в плотности глубоких электронных и дырочных ловушек с диффузионными длинами.

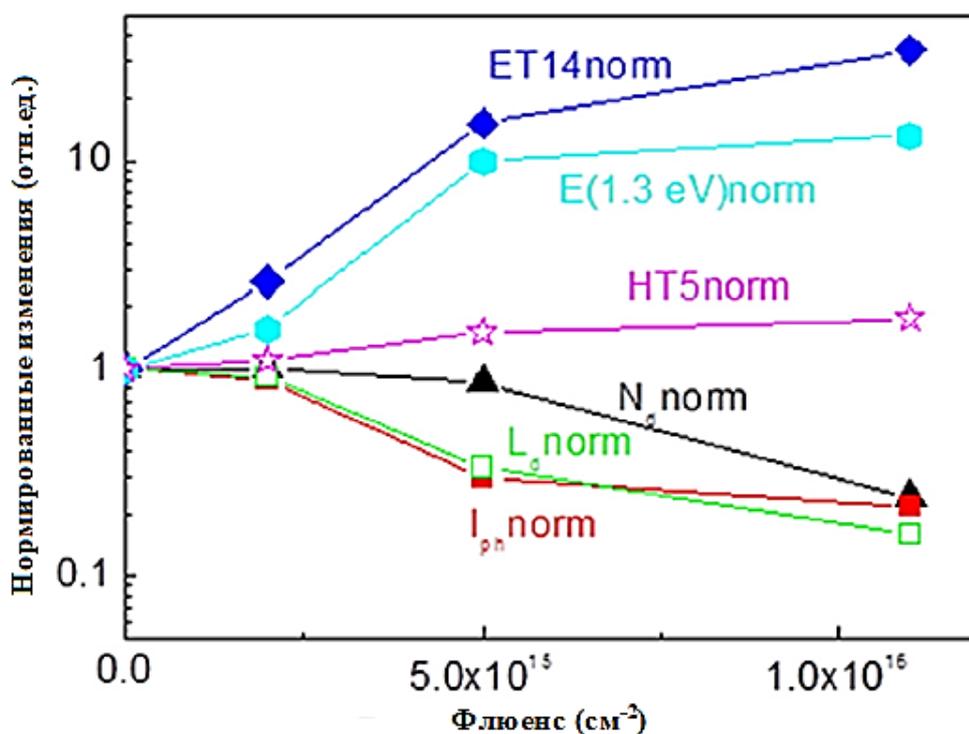


Рисунок 15 – Изменения параметров образца при облучении, нормированные к параметрам до облучения. Черные сплошные треугольники представляют нормированную чистую концентрацию доноров N_{d_norm} , красные сплошные квадраты - нормированный фототок I_{ph_norm} , пустые зеленые квадраты - нормированную диффузионную длину L_{d_norm} , синие сплошные ромбы - нормированную концентрацию ET14, голубые сплошные кружки - нормированную концентрацию E (1,3 эВ), а фиолетовые звезды - нормированную концентрацию HT5

Концентрация ловушек ET10 (E_c - 0,56 эВ), которая определяет значения L_d в нелегированном и слаболегированном n-GaN, выращенном с помощью MOCVD и HVPE [57,85,91], не изменяется при облучении и не объясняет резких

изменений диффузионной длины и фототока на рис. 15. Концентрации дырочных ловушек были высокими и увеличивались при облучении. С учетом больших поперечных сечений захвата дырок эти ловушки могут быть кандидатами в качестве убийц времени жизни. Однако диффузионные длины в n-GaN не связаны с изменениями плотности дырочных ловушек [88-91]. Сечения захвата были малы для всех ловушек, кроме ловушек NT5.

3.1.3 Обсуждение результатов

Относительные изменения плотности дырочных ловушек, вызванные облучением электронами, были намного меньше, чтобы повлиять на уменьшения диффузионной длины и фототока. Единственными ловушками, которые удовлетворяют этим требованиям, являются ET2, ET3, ET14 и $E_c - 1,3$ эВ (таблица 1). Тем не менее ловушки ET2 и ET3 слишком мелкие, чтобы быть эффективными центрами безызлучательной рекомбинации.

Таблица 1 – Основные найденные ловушки электронов и дырок

Уровень ловушки	Условное название	Возможное происхождение
$E_c - 0,15$ эВ	ET2	Распространённый радиационный дефект, азотная вакансия V_N [92]
$E_c - 0,2$ эВ	ET3	Распространённый радиационный дефект, двойной центр азотной вакансии V_N , [92]
$E_c - 0,56$ эВ	ET10	Дефект, ограничивающий время жизни в n-GaN, доминирующий в неполярных пленках GaN [87,91]
$E_c - 0,8$ эВ	ET12	Ga_i донор, распространённый радиационный дефект [92]
$E_c - 1$ эВ	ET14	N_i акцептор, распространённый радиационный дефект [92]
$E_c - 1,3$ эВ	ET15	Распространенный в n-GaN, приписываемый междуузельному углероду C_i [16]
$E_v + 0,9$ эВ	HT1	Акцепторные комплексы $V_{Ga}-D$ либо акцепторы углерода замещения C_N [19]
$E_v + 1,2$ эВ	HT5	Акцепторные комплексы вакансий Ga и кислорода $V_{Ga}-O$ [84,87]

Ловушки ET14 и $1,3$ эВ являются возможными кандидатами с точки зрения скорости изменения их концентрации. Их концентрации достаточно высоки, чтобы внести существенный вклад в скорость захвата носителей, если они являются акцепторами. Есть также предположение, что ловушки $E_c - 1,3$ эВ являются основными участниками захвата носителей в облученном n-GaN. Данные ловушки относятся к междуузельным центрам углерода и, считается, что являются дважды заряженными донорами в n-GaN [16]. Сильные изменения их концентрации оказывают лишь незначительное влияние на измеренные значения

диффузионной длины. Ловушки ET14 являются глубокими акцепторами, возможно, связанными с междуузельным азотом N_i .

Как видно на рис. 13, при постоянном фоновом освещении (светодиод 365 нм) во время получения спектров РСГУ пик ET14 сильно подавлялся. Это происходит потому, что дырки, генерируемые светом, легко захватываются центрами ET14 и рекомбинируют с электронами, захваченными во время импульса инжекции электронов, что значительно снижает неравновесную концентрацию перезаряжаемых ловушек ET14 и сигнал пика РСГУ. Это довольно типично для эффективных центров рекомбинации. В образцах MOCVD, где ловушки ET10 доминировали в спектрах и контролировали время жизни, ранее наблюдалось аналогичное явление [57]. Действительно, существует хорошая корреляция между плотностью ET14 и квадратом величины диффузионной длины, с наклоном, очень близким к 1 (рис. 16), что позволяет предположить, что центры ET14 берут на себя роль главных убийц времени жизни, поскольку плотность ловушек ET14 становится выше плотности ловушек ET10 после облучения.

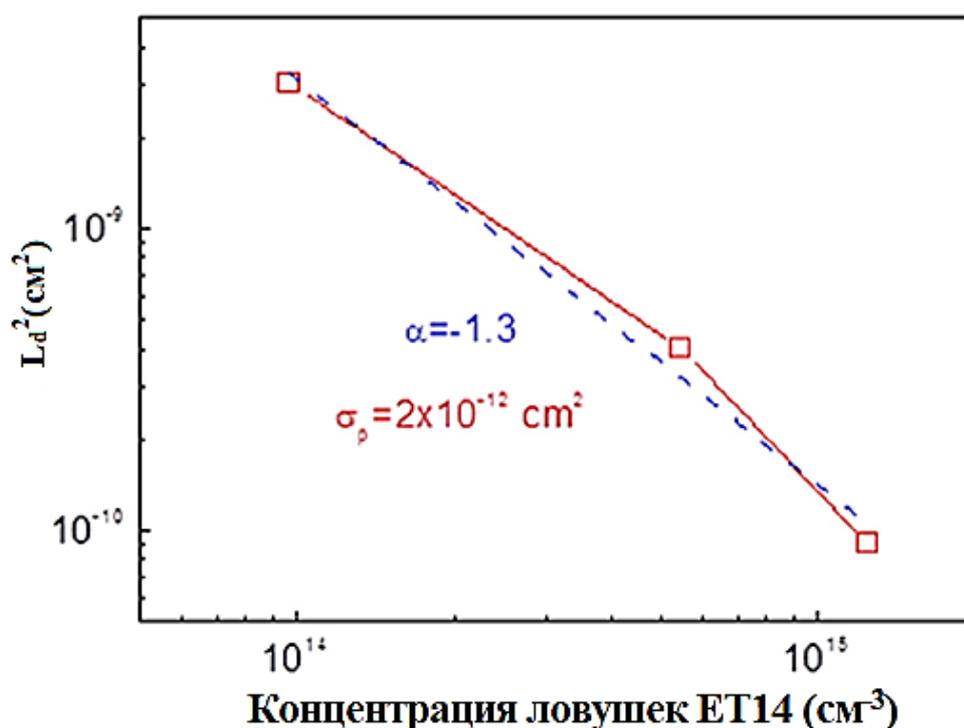


Рисунок 16 – Корреляция между квадратом диффузионной длины и концентрацией электронных ловушек ET14

Сопоставление данных по изменению при облучении концентрации ловушек ET14 с уменьшением диффузионной длины неравновесных носителей указывает на то, что эти центры, которые могут быть приписаны межузельным атомам азота на основании сопоставления с результатами теоретических расчётов положений уровней дефектов в нитриде галлия, являются эффективными центрами безызлучательной рекомбинации в облучённом HVPE n-GaN. Тогда кажется разумным связать исчезновение контраста на дислокациях в картине НТ на рис. 12б с выравниванием концентраций этих дефектов в облучённой матрице с концентрацией таких дефектов, декорирующих дислокации. Т.е. можно предположить, что именно декорирование дислокаций акцепторами N_i приводит к их превращению в локальные центры безызлучательной рекомбинации.

Также было обнаружено, что ловушки ET14 являются важными радиационно-индуцированными дефектами с высокой скоростью внедрения в структуры с множественными квантовыми ямами GaN / InGaN и, таким образом, могут играть важную роль в деградации светодиодов на основе GaN.

3.2 Сравнение ловушек в светодиодах зелёного, синего и ближнего УФ

3.2.1 Исследуемые образцы светодиодов

Все светодиодные структуры были выращены методом метал-органической газофазной эпитаксией (MOCVD) на сапфире. УФ-светодиоды состояли из 4 мкм нелегированного n-GaN, 2 мкм легированного Si n⁺-GaN, деформационной сверхрешётки InGaN / AlGaIn толщиной 100 нм, 6 квантовых ям GaN / InGaIn толщиной 2,5 нм (5% In в КЯ), слой блокировки электронов p-AlGaIn (EBL, 25 нм, 15% Al) и 100 нм p-GaN. Верхний омический контакт был сделан оксидом индия и олова (ITO) и Ag, а n-контакт был сделан осаждением и отжигом Ti / Al. Размер чипа этих светодиодов составлял 1,1 × 1,1 мм. Данные светодиоды были выращены и изготовлены в Soft-Epi, Inc. Длина волны излучения составляла 385–390 нм.

Синие светодиоды состояли из 4 мкм n-GaN, 5 мкм легированного Si n⁺-GaN ($4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$), 5 КЯ GaN / InGaIn (8 нм / 2 нм, 13,5% In) и верхнего слоя 120 нм p-GaN. Омические контакты с p-GaN были сделаны ITO и Ag, а контакты с n⁺-GaN - осаждением и отжигом Ti / Al. Размер чипа составил 0,6 × 0,6 мм. Длина волны излучения составляла 440 нм.

Зеленые светодиоды состояли из 3 мкм ненамеренно легированного слоя n-GaN, 5,5 мкм n⁺-GaN (концентрация доноров, $4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$), 20-периодной сверхрешетки GaN / InGaIn общей толщиной 40 нм и градиентного состава InGaIn от 0 внизу до 10% сверху, 10 КЯ GaN / InGaIn общей толщиной 160 нм и p-GaN слой толщиной 160 нм. Омические контакты с p-GaN осуществлялись с помощью ITO путем осаждения Cr / Au, а контакт с n-GaN осуществлялся путем осаждения и отжига Cr / Au. Размер чипа составлял 1,1 × 1,1 мм. Светодиоды излучали при 515 нм. Синий и зеленый светодиоды были выращены и изготовлены в Корейском институте фотоники.

Профили концентрации заряда при комнатной температуре, рассчитанные для трех различных светодиодных структур по ВФХ, показали, что у зеленых и синих светодиодов область пространственного заряда (ОПЗ) была ниже самой

нижней квантовой ямы при 0 В, и нам пришлось подавать прямое напряжение, чтобы протянуть границу ОПЗ через область КЯ. Граница ОПЗ УФ светодиодов находилась в 5-й КЯ при 0 В, а сами КЯ были намного меньше, чем в синем и зеленом светодиодах из-за меньшей разницы зон проводимости. Зависимости концентрации носителей заряда от приложенного напряжения сравниваются для синего и УФ-светодиодов на рис. 17 (Концентрации носителей были рассчитаны по ВФХ с использованием приближения обеднения, а глубина, соответствующая данной концентрации, была рассчитана из измеренной емкости при напряжении V , и, таким образом, пик в профиле отмечает приблизительное положение соответствующей квантовой ямы, и если использовать напряжение в качестве оси z вместо глубины, значение напряжения пика в профиле означает, что при этом напряжении, край области пространственного заряда (ОПЗ) проходит через КЯ.

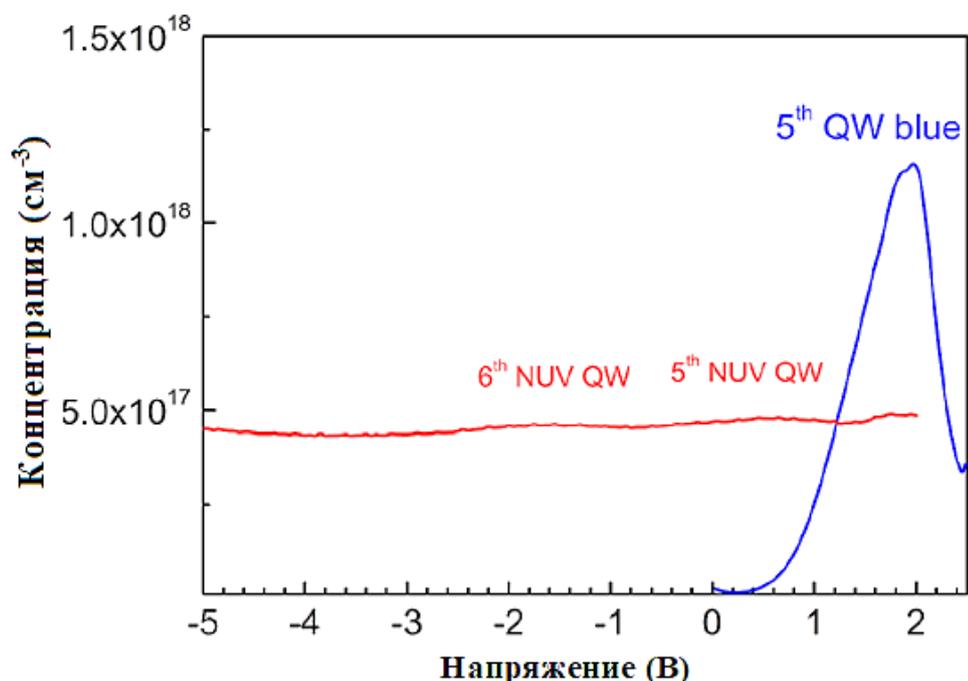


Рисунок 17 – Концентрация носителей заряда в зависимости от приложенного напряжения для синего светодиода (синяя линия) и УФ светодиода (красная линия)

Мы не показываем данные зеленых светодиодов, потому что плотность заряда в области КЯ и сверхрешетки выше, чем в синих светодиодах и концентрации в КЯ становится трудно отследить.

Основываясь на этих измерениях, стационарное смещение в последующих измерениях РСГУ в зеленом и синем светодиодах было принято равным 0,5 В, а в УФ светодиодах равным -0,5 В (между 5-м и 6-м КЯ из соображений низкого тока утечки). Импульс прямого смещения в РСГУ с электрической инжекцией был для всех светодиодов около 3 В, для того, чтобы одновременно проходить через область МКЯ и инжектировать как электроны, так и дырки в квантовые ямы. Таким образом, спектры РСГУ относятся к области МКЯ структур. При оптической инжекции в ОРСГУ можно было обнаруживать ловушки электронов и дырок как в барьере GaN, так и в квантовой яме InGaN с помощью засветки мощными светодиодами с длиной волны 365 нм (собственное возбуждение в GaN) или только в квантовых ямах InGaN (светодиод 530 нм использовался для возбуждения зеленых квантовых ям, светодиод 455 нм для синих квантовых ям и светодиод 385 нм для квантовых ям ближнего УФ).

3.2.2 Результаты измерений и сопоставления с основными ловушками GaN

Адмиттанс спектры, полученные для всех трех типов светодиодов, показали заметный пик / ступеньку около 150 К, что соответствует энергии ионизации в диапазоне 0,11–0,13 эВ, связанной с вымораживанием Mg акцепторов на верхнем слое p-GaN. В зеленых светодиодах при высоких температурах было видно очень заметный пик / ступеньку электронных ловушек с энергией 0,27 эВ, расположенных в области МКЯ. Эти центры также доминировали в спектрах РСГУ (на рис. 18 спектры снимались при низкой частоте зондирующего сигнала 50 кГц, чтобы облегчить проблемы с вымораживанием емкости и увидеть основной пик). В этих светодиодах с электрической инжекцией не было обнаружено сигнала от дырочных ловушек.

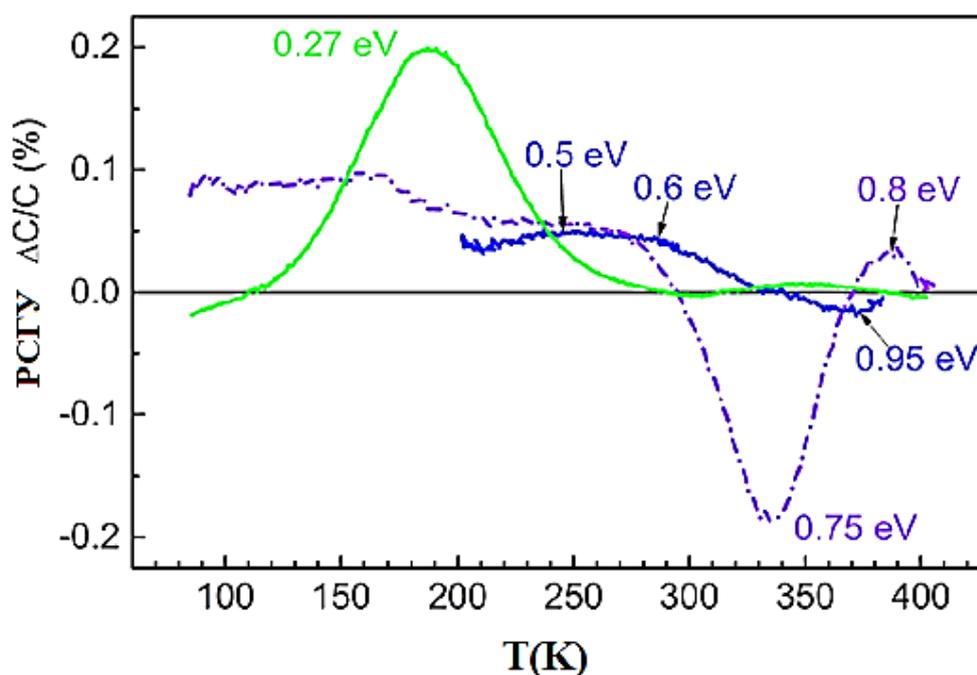


Рисунок 18 – Спектры РСГУ, измеренные с временными окнами 150 мс / 1500 мс для зеленого светодиода (пунктирная линия, зеленый), синего светодиода (сплошная линия, синий) и светодиода УФ (штрихпунктирная линия, фиолетовый); импульс подачи напряжения во всех случаях +3 В, длительностью 2 с, обратное смещение 0,5 В для зеленого и синего светодиодов и -0,5 В для УФ светодиода

Однако при оптической инжекции можно было наблюдать заметные дырочные ловушки на уровне $E_v + 0,45$ эВ (рис. 19) с носителями, генерирующими оптическое возбуждение в квантовых ямах (светодиод 530 нм).

Положительные пики на рисунках 18 и 19 соответствуют электронным ловушкам, а отрицательные пики - дырочным ловушкам.) В спектрах РСГУ синих светодиодов доминировала широкая зона электронных ловушек вблизи 200–300 К, которая может быть разделена на две подзоны, принадлежащие электронным ловушкам с уровнями вблизи $E_c - 0,5$ эВ и $E_c - 0,6$ эВ. Также наблюдался слабый сигнал от дырочных ловушек с уровнем вблизи $E_v + 0,95$ эВ.

Спектры ОРСГУ дырочных ловушек в этих светодиодах были очень разными. Спектр, показанный на рис. 19 и взятый с возбуждением с длиной волны 455 нм, был полон дырочными ловушками с уровнями вблизи $E_v + 0,65$ эВ, которые также были доминирующими для собственного

возбуждения GaN (светодиод 365 нм, реальный спектр не показан) и отличались от дырочных ловушек, наблюдаемых в РСГУ с электрической инжекцией.

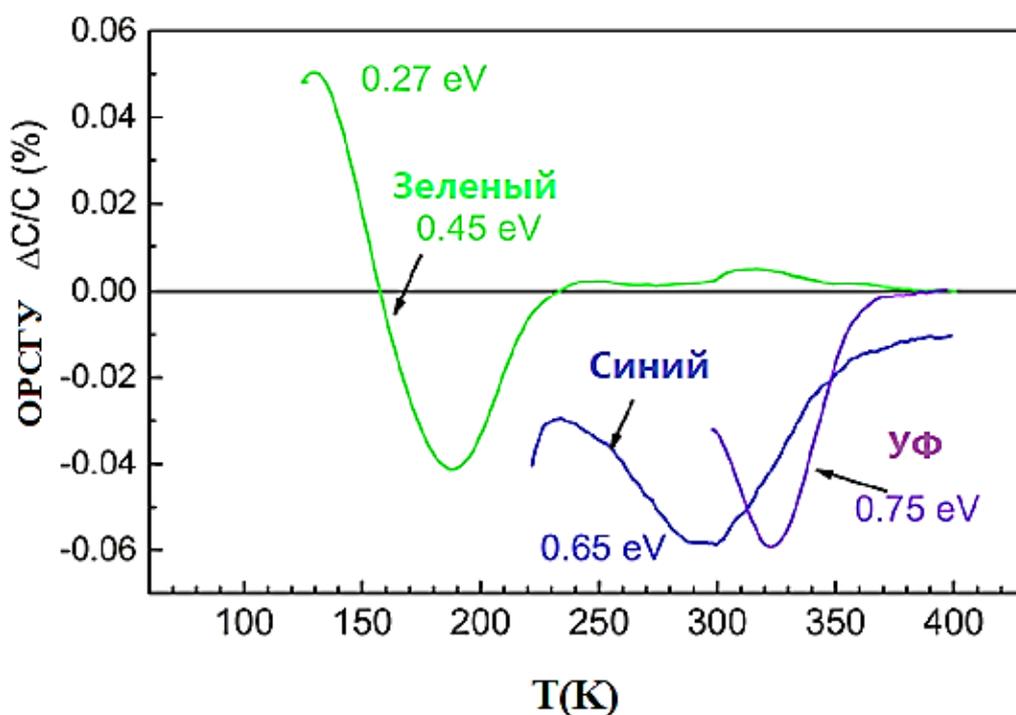


Рисунок 19 – Глубокие ловушки в ОРСГУ с освещением в квантовых ямах для зеленого (зеленая линия, светодиод 530 нм), синего (синяя линия, светодиод 455 нм) и УФ (фиолетовая линия, светодиод 385 нм)

В УФ-светодиодах спектры РСГУ показали наличие двух электронных ловушек с уровнями вблизи $E_c - 0,6$ эВ и $E_c - 0,8$ эВ и заметной дырочной ловушки с уровнем вблизи $E_v + 0,75$ эВ (рис. 18). Величина пика электронных ловушек была низкой, и проводить надежные измерения РСГУ на частотах ниже 100 кГц и, следовательно, спектральные измерения ниже 150 К, где вымораживание Mg было преобладающим, было невозможно. В спектрах ОРСГУ, снятых как со светодиодами 385 нм (возбуждение в квантовых ямах InGaN), так и со светодиодами 365 нм (возбуждение как в квантовых ямах, так и в барьерах GaN), наблюдались дырочные ловушки с уровнями $E_v + 0,75$ эВ, такие же, как в РСГУ с электрической инжекцией (спектр ОРСГУ, полученный при освещении светодиодом 385 нм, показан на рис. 19). Спектр, полученный со светодиодами 365 нм не показан, так как он был аналогичен. Спектр дырочной ловушки $E_v + 0,75$ эВ, наблюдаемый при электрической инжекции, сильно

зависел от высоты приложенного импульса прямого смещения и увеличивался в 20 раз, когда прямое смещение увеличивалось с ± 2 В до ± 3 В (прямой ток в импульсе увеличивался с $1,5 \times 10^{-8}$ А до $9,4 \times 10^{-3}$ А). При более высоком прямом напряжении сигнал насыщается.

В таблице 2 приведены характеристики ловушек электронов и дырок, обнаруженных в трех светодиодных структурах. Пространственное расположение ловушек также имеет очень важное значение.

Таблица 2 – Основные ловушки, обнаруженные в светодиодных структурах

Тип светодиода	Уровень ловушки	Сечение захвата (см ²)	Расположение
Зеленый	$E_c - 0,27$ эВ	3.7×10^{-15}	КЯ
	$E_v + 0,45$ эВ	1.7×10^{-15}	КЯ
Синий	$E_c - 0,5$ эВ	1.9×10^{-17}	КЯ
	$E_c - 0,6$ эВ	2×10^{-15}	GaN барьер
	$E_v + 0,65$ эВ	1.3×10^{-15}	КЯ
	$E_v + 0,95$ эВ	6.7×10^{-13}	GaN барьер
Ультрафиолетовый	$E_c - 0,6$ эВ	2×10^{-15}	GaN барьер
	$E_c - 0,8$ эВ	1.2×10^{-16}	КЯ
	$E_v + 0,75$ эВ	7×10^{-15}	КЯ

Дырочные ловушки с энергиями 0,45 эВ, 0,65 эВ и 0,75 эВ, наблюдаемые в спектрах ОРСГУ зеленого, синего и УФ-светодиодов, соответственно, были получены при возбуждении внутри квантовых ям. Их уровни очень хорошо выравниваются в светодиодах с различными составами In с привязкой к уровню вакуума. На рис. 20 представлено относительное положение этих дырочных ловушек для трех составов In. Эти положения уровней накладываются на соответствующие зонные структуры, предполагая, что зоны выровнены в соответствии с уровнем вакуума и что разница зон проводимости для каждой пары равна $0,7\Delta E_g$ (где E_g - разность запрещенной зоны) [16]. Вероятным аналогом этих дырочных ловушек в n-GaN являются центры НТ1 с энергией

активации 0,9- 0,95 эВ [87], приписываемые акцепторам углерода замещения C_N или вакансионным комплексам галлия с мелкими донорами $(V_{Ga}-D)^{2-}$ [16,87] (рис. 20). Эти дырочные ловушки, которые были четко видны в ОРСГУ, могли быть обнаружены в УФ светодиодах только с помощью РСГУ с электрической инжекцией.

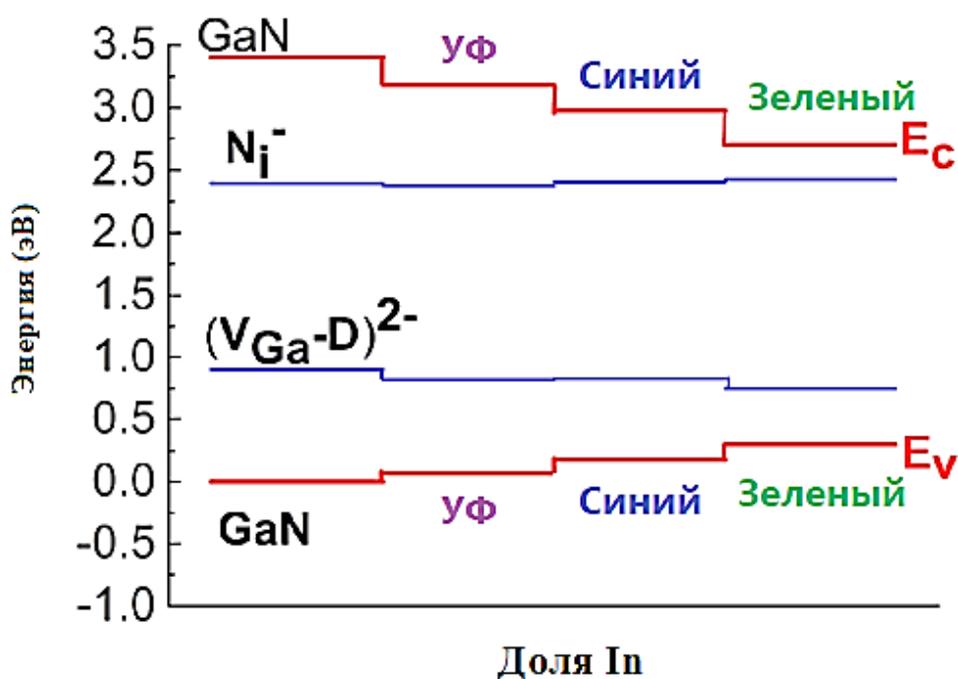


Рисунок 20 – Выравнивание глубоких уровней электронов и дырок в запрещенных зонах соответствующих светодиодов

3.2.3 Обсуждение результатов

В спектрах РСГУ синих светодиодов был виден слабый сигнал от дырочных ловушек, аналогичный дырочным ловушкам НТ1 в n-GaN [16] и, скорее всего, находящихся в барьерах GaN. В зеленых светодиодах сигнал дырочных ловушек не может быть вызван электрической инжекцией из-за очень низкой эффективности инжекции. Качественно мы предполагаем, что сечение захвата дырочных ловушек НТ1 в барьерах GaN было намного выше, чем сечение захвата дырочных ловушек в квантовых ямах InGaN (таблица 2). Учитывая, что толщина барьеров GaN намного больше, чем толщина квантовых ям InGaN, ожидается, что дырочные ловушки GaN будут доминировать в

спектрах с электрической инжекцией, если только концентрация дырочных ловушек в квантовых ямах не превышает значительно концентрацию дырочных ловушек в барьерах, как в случае УФ светодиодов.

С зелеными светодиодами неспособность эффективно перезарядить дырочные ловушки электрической инжекцией как в барьерах GaN, так и в квантовых ямах InGaN, скорее всего, объясняется более низкой эффективностью инжекции и более сильным воздействием безызлучательной рекомбинации через ловушки в барьерах и в квантовых ямах. О наличии таких ловушек также свидетельствуют наши спектры РСГУ.

Электронные ловушки при $E_c - 0,27$ эВ в зеленых светодиодах и $E_c - 0,8$ эВ в УФ- светодиодах, очевидно, находятся в квантовых ямах InGaN. Их уровни тоже хорошо выравниваются относительно уровня вакуума (рис. 20). Наиболее вероятным аналогом таких уровней в n-GaN является центр $E_c - 1$ эВ, часто приписываемый акцепторам междоузельного азота N_i^- , которые, как было показано ранее, являются эффективными убийцами времени жизни, когда их концентрация высока (как например в образце n-GaN, выращенном хлоргидридной газофазной эпитаксией, облученном электронами более 10^{16} см⁻² с энергией 6 МэВ). Электронные ловушки $E_c - 0,6$ эВ, обнаруженные в РСГУ-спектрах УФ и синих светодиодов, аналогичны основным дефектам, определяющим время жизни, в пленках n-GaN, выращенных МОС-гидридной эпитаксией [57,91] и, скорее всего, расположены в GaN-барьерах МКЯ-структур (составы КЯ у УФ и синих светодиодов очень разные). Измерения спектров глубоких ловушек в светодиодах, облученных электронами, также полезны для подтверждения этого предположения, так как концентрация ловушек $E_c - 0,6$ эВ не изменяется при облучении в n-GaN [86,93]. Уровни электронных ловушек $E_c - 0,5$ эВ, обнаруженных в синих светодиодах, соответствуют схеме выравнивания, наблюдаемой для ловушек $E_c - 0,27$ эВ в зеленых светодиодах и ловушек $E_c - 0,8$ эВ в светодиодах УФ (рис. 20) и, вероятнее всего, расположены в КЯ.

4 Факторы, влияющие на рекомбинационные процессы в МКЯ структурах: применение структур с наностолбиками, деградация, облучение

4.1 Эффект введения SiO₂ наночастиц в процессе роста зеленых светодиодов

4.1.1 Исследуемые образцы с SiO₂ наночастицами и без

Зеленые светодиодные структуры МКЯ GaN / InGaN в этой работе были выращены методом MOCVD на узорчатых сапфировых подложках. Структура без наночастиц SiO₂ состояла из 3 мкм зародышевого слоя GaN, 5,5 мкм нелегированного n⁺-GaN (концентрация доноров $4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$), 20-периодной сверхрешетки GaN / InGaN с общей толщиной 40 нм и градиентным составом InGaN от 0 в нижней части до 10% In в верхней части / 10 КЯ GaN / InGaN общей толщиной 160 нм и излучательного слоя p-GaN. Эта структура называется для краткости «эталон».

Структуры с наночастицами SiO₂, отличались тем, что для них рост был прерван после выращивания 2,5 мкм n-GaN. Пленка была извлечена из реактора, затем был нанесен тонкий слой SiO₂ и покрыт тонким слоем Ni. Образец отжигали при 850 °С, так что пленка Ni распадалась на маленькие островки, образуя плотную наномаску для сухого травления. Затем образец подвергался сухому травлению на 1 мкм, и Ni вместе с SiO₂ удалялись влажным травлением из вершук наностолбиков GaN. Наночастицы SiO₂ были нанесены методом центрифугирования и сушки с заполнением пространства между наночастицами. Затем пленка была помещена обратно в реактор MOCVD, далее был нанесен слой 3 мкм n-GaN и остальной части структуры СИД, как показано на рис. 20 (а). (Для краткости они называются «светодиодами SiO₂»).

Выращенные эпиструктуры обоих типов изучались симметричным трех-осевым отражением (0002) и асимметричным отражением рентгеновских лучей и сканированием с помощью электронного микроскопа. Были получены спектры фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре [94], а для измерений спектров глубоких уровней и ЭЛ, структуры светодиодов были обработаны в виде микросхем 1,1 × 1,1 мм. Омический контакт с p-слоем был

сделан с помощью ИТО, с последующим осаждением Cr / Au и омический контакт с n^+ -GaN был сделан комбинацией Cr / Au. Расположение электрических контактов показано на рис. 21 (б).

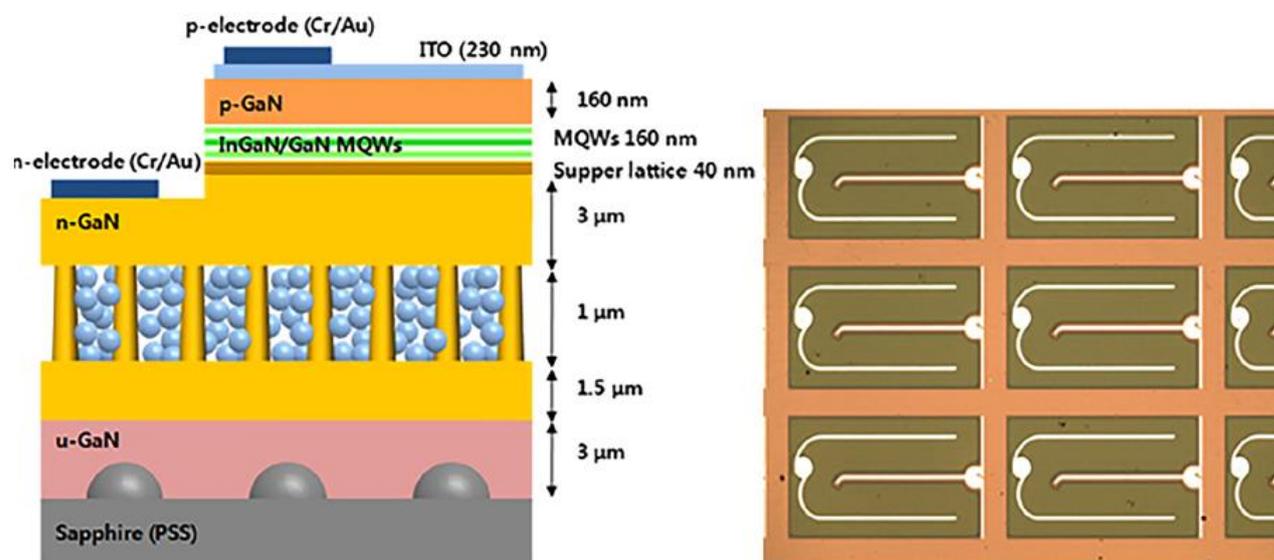


Рисунок 21 – (а) Схематическое изображение структуры зеленого светодиода SiO_2 и (б) расположение омических контактов

4.1.2 Сравнение спектров ловушек и основных характеристик

На рисунке 22 (а) представлен спектр ФЛ при комнатной температуре эталонной эпитруктуры, а на рисунке 22 (б) показан спектр ЭЛ, измеренный при токе возбуждения 100 мА. Связанный с квантовой ямой пик в ФЛ находится при 507,5 нм, а спектр ЭЛ достигает пика при 511,8 нм. На рисунке 23 (а) показана характеристика ВАХ комнатной температуры одного из диодов. Вольт-амперные характеристики показали, что обратный ток имел очень слабую температурную зависимость, аналогичную температурной зависимости прямого тока при низком напряжении, как показано на рисунке 24 (в).

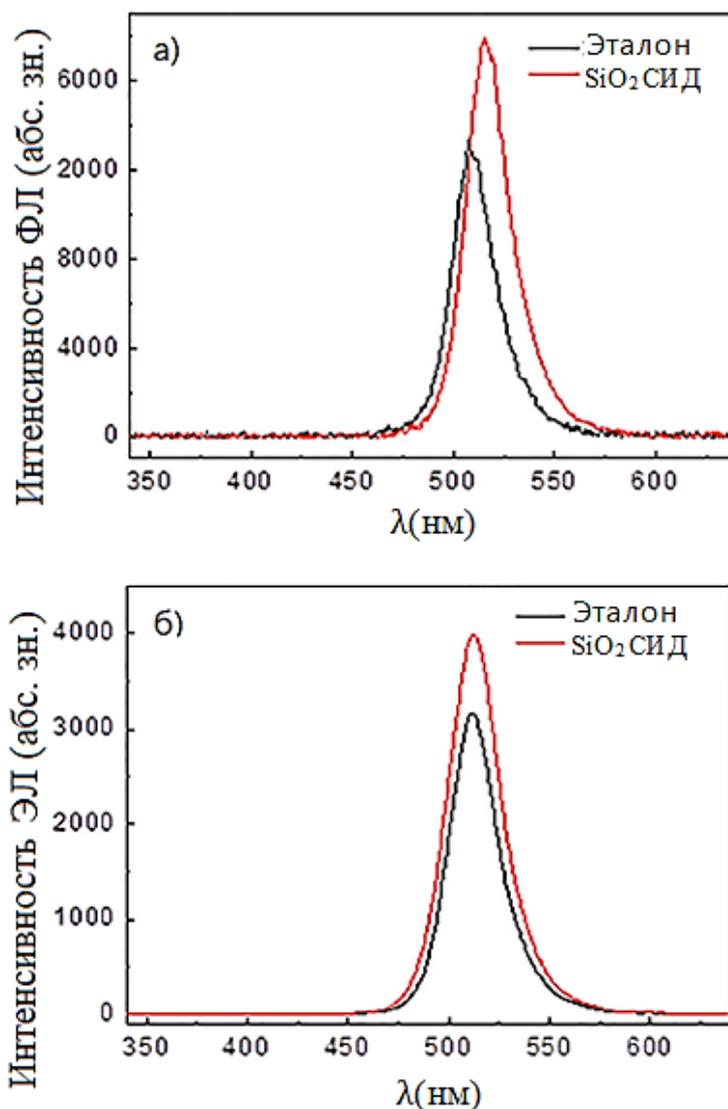


Рисунок 22 – (а) Спектры ФЛ комнатной температуры эталонного и SiO₂ светодиодов; (б) спектры электролюминесценции этих светодиодов, измеренные при токе 100 мА

При более высоких прямых напряжениях ток возрастал экспоненциально выше комнатной температуры с коэффициентом идеальности, близким к 3, и энергией активации тока насыщения I_s , близкой к 0,4 эВ. Таким образом, при низких температурах преобладает туннельный ток, в то время как при температурах выше комнатной в протекании тока участвует преодоление барьера с высотой 0,4 эВ.

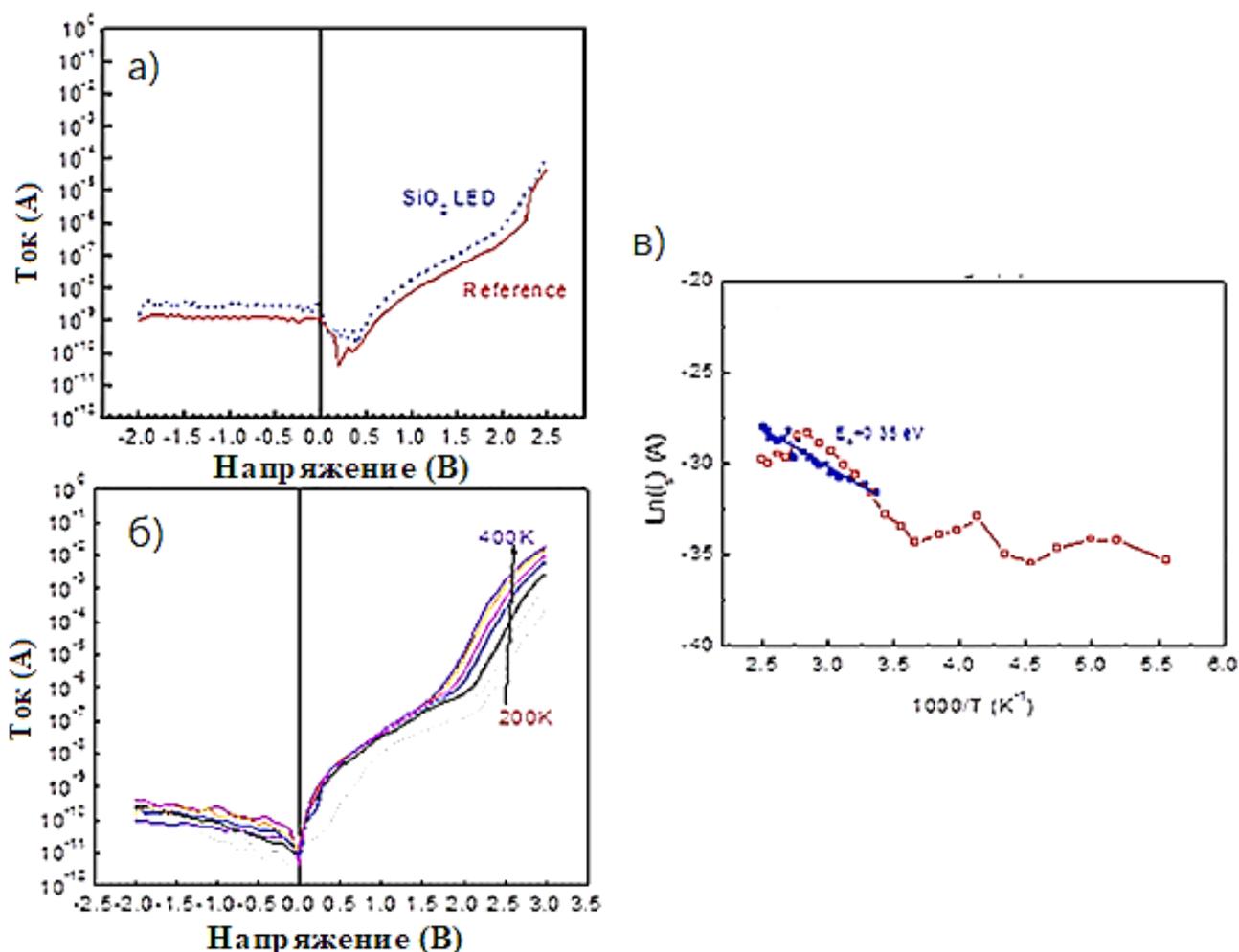


Рисунок 23 – (а) ВАХ комнатной температуры эталонных (красная сплошная линия,) и SiO_2 (синяя пунктирная линия) светодиодов; (б) ВАХ, измеренные для эталонного светодиода при температурах 200 К, 250 К, 292 К, 331 К, 351 К, 382 К и 400 К; и (в) температурная зависимость тока насыщения, рассчитанная по ВАХ для эталонного светодиода (незакрашенные красные квадраты) и светодиода SiO_2 (синие сплошные квадраты)

Зависимость концентрации заряженных центров от напряжения и расстояния от рп-перехода, определяемая по ВФХ, показана соответственно на рисунках 24 (а) и 24 (б). Граница области пространственного заряда (ОПЗ) при смещении 0 В расположена ниже самой нижней квантовой ямы, и область квантовых ям может быть обнаружена только в профилях путем приложения положительных напряжений (вторая особенность на рисунках обусловлена сверхрешёткой GaN / InGaN, лежащей за областью МКЯ (см. рис. 21 (а)).

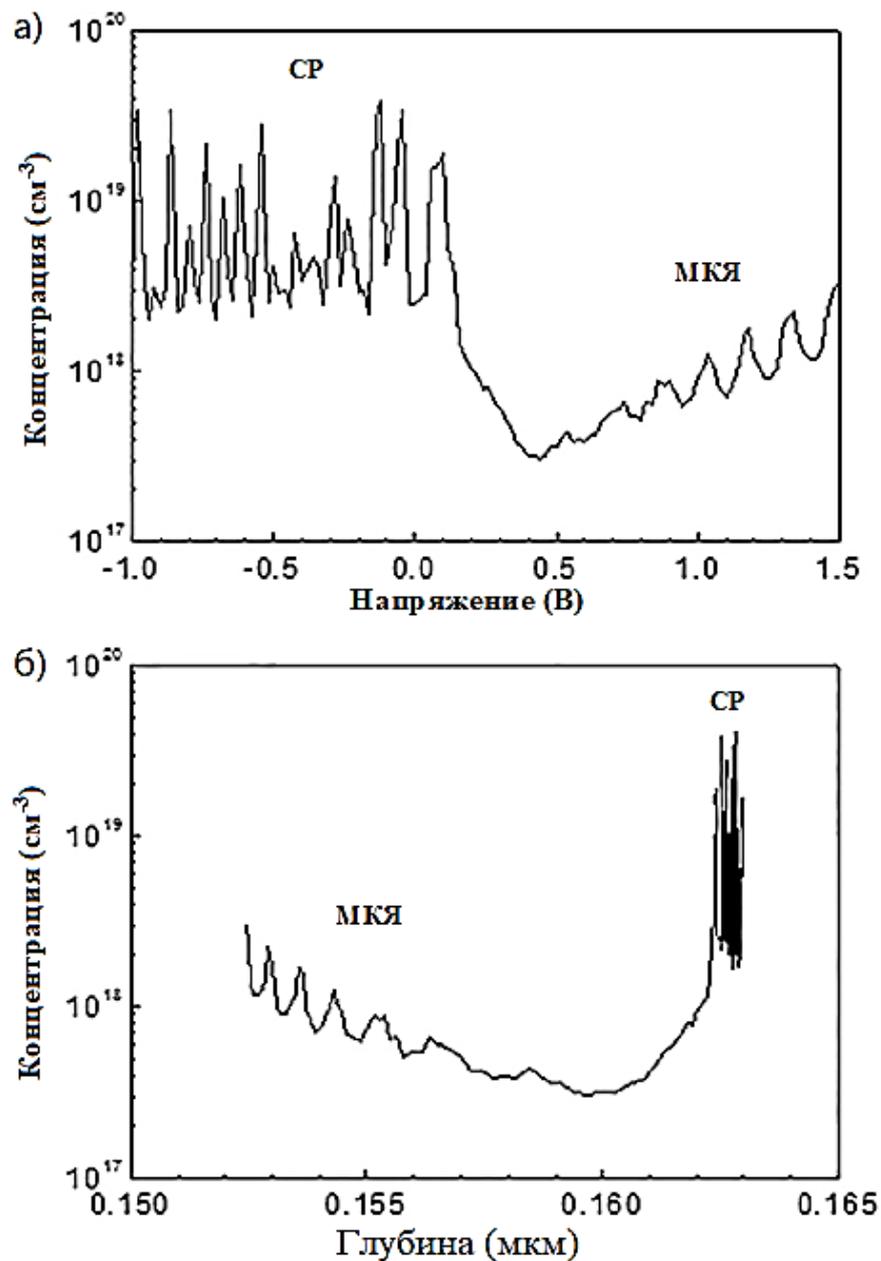


Рисунок 24 – (а) Зависимость концентрации от приложенного напряжения для эталонного светодиода и (б) Зависимость концентрации от расстояния от рп-перехода

Профили были измерены при 85 К для улучшения пространственного разрешения, но на низкой частоте 1 кГц, чтобы смягчить эффекты вымораживания Mg в слое p-GaN.

На рисунках 25 (а) и 25 (б) показана температурная зависимость емкости С и проводимости G переменного тока, деленная на круговую частоту ω ($\omega=2\pi f$, f - частота зондирующего сигнала). Эти спектры адмиттанса были измерены при низком прямом напряжении 0,5 В, которое приближает границу ОПЗ к самой

нижней КЯ. Достаточно четко были видны три ступеньки в емкости и три пика в проводимости. Стандартный анализ спектроскопии адмиттанса, основанный на сдвиге пиковой температуры с частотой, дает энергии активации E_a и сечения захвата σ соответствующих ловушек как $E_a = 0,27$ эВ, $\sigma = (2,8-3,4) \times 10^{-16}$ см², $E_a = 0,13$ эВ, $\sigma = (2,1-3,1) \times 10^{-18}$ см², $E_a = 0,075$ эВ и $\sigma = 1,7 \times 10^{-17}$ см².

Пик 0,13 эВ обусловлен вымораживанием акцепторов Mg в p-GaN [87]. Это приводит к сильному уменьшению емкости в зависимости от температуры при попытке исследовать спектры глубоких ловушек с помощью РСГУ [48]. Ловушки 0,075 эВ ранее наблюдались в двойных гетероструктурах AlGaN / InGaN с очень различным составом активной области [95] InGaN и, предположительно расположены в барьерах GaN. Центры 0,27 эВ специфичны для наших зеленых светодиодов МКЯ GaN / InGaN и, по-видимому, являются состояниями квантовой ямы (таких центров в синих светодиодах GaN / InGaN [48] или в светодиодах ближнего УФ AlGaN / InGaN не было). Сумма энергии активации ловушек 0,27 эВ и энергии активации, выведенной из температурной зависимости тока насыщения (рис. 23 (в)), близка к разрыву зоны проводимости в квантовых ямах GaN / InGaN.

Измерения спектров РСГУ при низких температурах сильно ограничены вымораживанием емкости из-за Mg [48,87]. Проблема устраняется путем снижения частоты зондирующего сигнала в РСГУ по сравнению со стандартной частотой РСГУ в 1 МГц (см. рис. 25 (а)).

Спектры измерялись при частоте около 100 кГц, с импульсом из 0,5 В к 2,5 В, таким образом охватывая область МКЯ. Спектры показаны на рис. 26. В них значительно преобладают электронные ловушки с энергией активации 0,27 эВ, напоминающие наблюдаемые в спектрах адмиттанса (рис. 25), и слабый пик электронных ловушек с энергией активации 0,75 эВ.

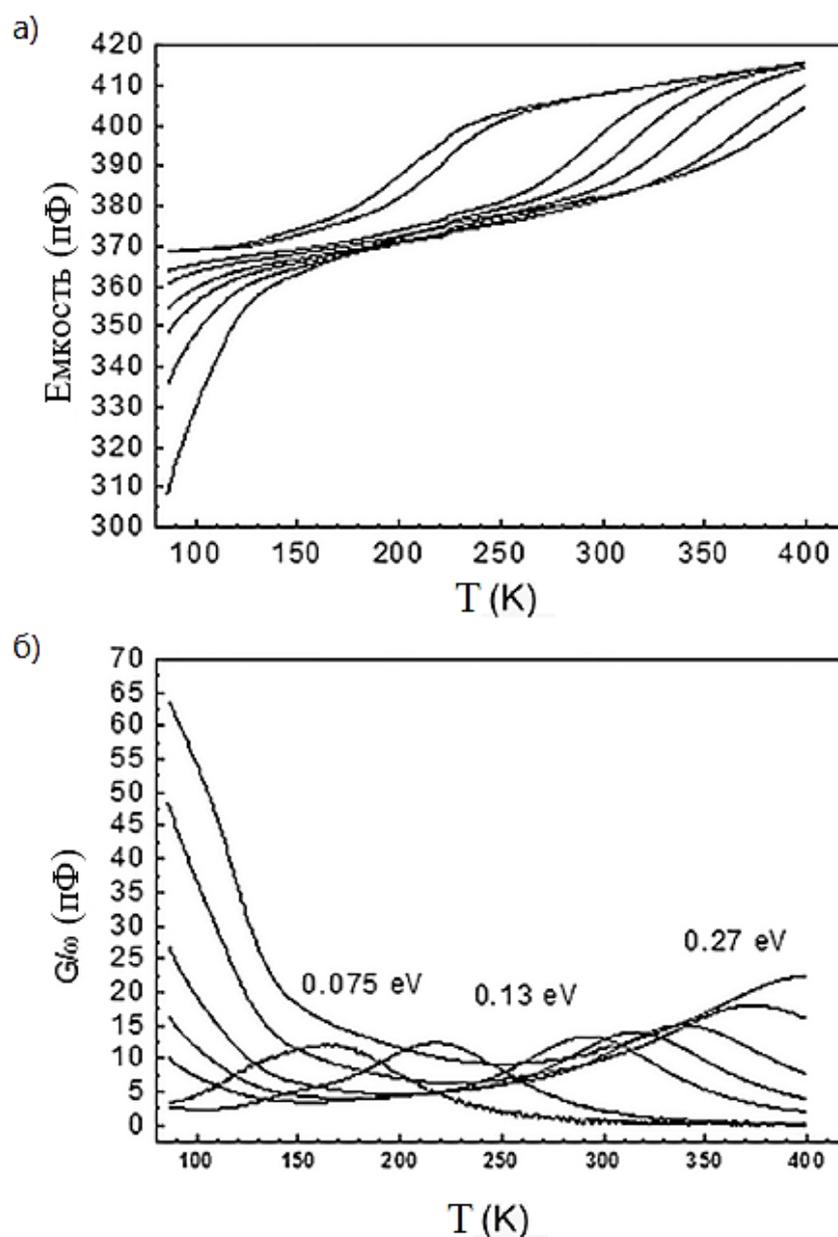


Рисунок 25 – (а) Температурные зависимости емкости на частотах 5 кГц (самая верхняя кривая), 50, 100, 200, 500 и 1000 кГц (самая нижняя кривая) и (б) температурные зависимости G/ω для соответствующих частот (5 кГц - самая левая кривая, 1000 кГц - самая правая кривая)

Оптические спектры ОРСУ были получены с использованием в качестве источников возбуждения мощного (100 мВт) светодиода с длиной волны 365 нм, создающего электронно-дырочные пары во всей области GaN / InGaN МКЯ, и мощного светодиода с длиной волны 530 нм, для генерации только в квантовых ямах InGaN.

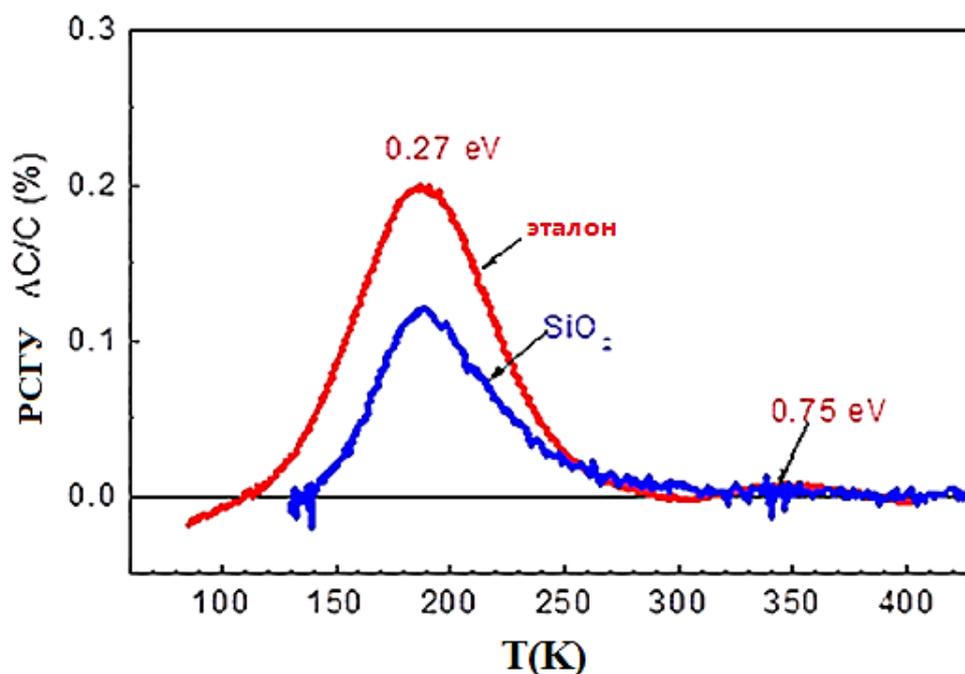


Рисунок 26 – Спектры РСГУ эталонного светодиода (красная кривая) и светодиода SiO₂ (синяя кривая), смещение 0,5 В, импульс прямого смещения ~ 3 В (длительность 2 с) и временные окна 150 мс / 1500 мс

Соответствующие пики, взятые со смещением 0,5 В, показаны на рисунке 27. При обоих видах засветки в спектрах ОРСГУ заметно преобладали дырочные ловушки с энергией активации 0,45 эВ и сечением захвата дырок $(2 - 7) \times 10^{-14} \text{ см}^2$. Также были замечены пики электронных ловушек с энергией активации 0,27 эВ, аналогичные наблюдаемым в спектрах РСГУ и адмиттанса (условное обозначение на рисунках 26 и 27 состоит в том, что положительные пики соответствуют электронным ловушкам, для которых емкость увеличивается со временем после импульса инжекции, а отрицательные пики из-за дырочных ловушек). Спектры дырочных ловушек одинаковы при возбуждении во всей области МКЯ (светодиод 365 нм) и только в КЯ (светодиод 530 нм), что позволяет предположить, что эти ловушки расположены в области КЯ. Эти дырочные ловушки не наблюдаются в спектрах РСГУ с электрической инжекцией, даже когда они были измерены с высокими импульсами прямого смещения. Это не относится к синим светодиодам [48] или к УФ-светодиодам (385 нм), где дырочные ловушки отчетливо видны в спектрах РСГУ. Причина в том, что дырочные ловушки на 0,45 эВ в наших зеленых светодиодах являются

активными центрами рекомбинации, которые трудно перезарядить электрическим током.

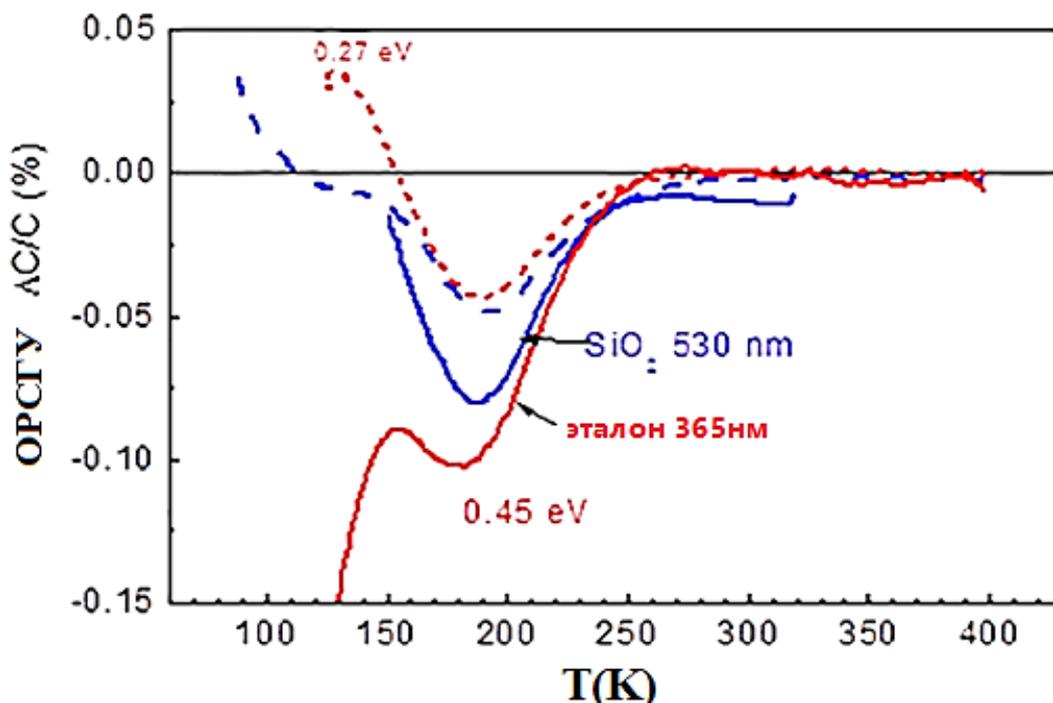


Рисунок 27 – Спектры ОРСГУ, измеренные на эталонном светодиоде (сплошные кривые) и SiO_2 (пунктирная кривая) с освещением светодиодами 365 нм (красные кривые) и 530 нм (синие кривые); измерения при 0,5 В, длительности импульса 5 с и временных окнах 150 мс / 1500 мс

4.1.3 Обсуждение результатов

Электрические свойства светодиодов SiO_2 не сильно отличались от эталонных светодиодов: ВАХ почти одинаковы (рис. 23 (а)), как и их изменения с температурой (энергия активации тока насыщения была также близка к 0,4 эВ, рис. 23 (в)). Профили концентрации были также аналогичны тем, которые были измерены для эталонных светодиодов. Однако интенсивность ФЛ светодиодов SiO_2 была выше на 35% (рис. 22 (а)), интенсивность ЭЛ при 100 мА увеличилась на 16% (рис. 22 (б)), и в обоих случаях пик для светодиодов SiO_2 был смещен к красному свету по сравнению с эталонными светодиодами, особенно спектры ФЛ (смещение ФЛ составляет 7,5 нм, а в ЭЛ около 1 нм). Повышенная интенсивность в обоих случаях обусловлена меньшей плотностью центров

безызлучательной рекомбинации. Это показано на рисунках 26 и 27, где концентрации электронных ловушек на 0,27 эВ, а дырочных ловушек на 0,45 эВ в светодиодах SiO₂ значительно ниже. Фактически, эти изменения коррелируют с наблюдаемыми изменениями интенсивностей ФЛ и ЭЛ. Ловушки 0,27 эВ слишком мелкие, чтобы служить эффективными центрами безызлучательной рекомбинации. Поэтому мы связываем наблюдаемый эффект с влиянием дырочных ловушек 0,45 эВ. Улучшенные рабочие характеристики светодиодов SiO₂ можно приписать лучшему качеству кристаллов (плотность дислокаций в картинах НТ снизилась с $4 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ до 10^8 см^{-2}) и более низкой деформации аналогично тому, как это наблюдалось ранее в синих светодиодах с внедренным зарощенным подслоем наночастиц SiO₂ [48,94]. Сравнение значений полной ширины пика на половине максимума (FWHM) рентгеновских кривых подтверждает вышеприведенное предположение: для симметричного (0002) отражения структуры SiO₂ светодиода значение FWHM уменьшилось с 284,4 до 276,5 угловых секунд по сравнению с эталоном, а для антисимметричного отражения (10–12) он уменьшился с 416,6 до 407,5 угловых секунд (данные измерения были проведены к.ф.-м.н. К.Д. Щербачёвым с кафедры “материаловедение полупроводников” НИТУ МИСиС).

Уменьшение плотности дислокаций, указанное в измерениях рентгеновских кривых, происходит из-за латерального заращивания на участках, заполненных SiO₂ [94]. Наблюдаемое красное смещение спектров ФЛ и ЭЛ на рис. 22 (а) и 22 (б) должно вызывать удивление, поскольку активная область светодиодов SiO₂ расположена на подслое наностолбиков, что должно уменьшить деформацию и, следовательно, величину эффекта Штарка и привести к смещению в коротковолновую сторону [96]. Объяснение заключается в том факте, что более низкая деформация способствует более эффективному вхождению индия, которое противодействует изменению, вызванному уменьшением эффекта Штарка [97]. Аналогичные результаты наблюдались ранее в синих светодиодах с внедренным и зарощенным подслоем наночастиц SiO₂ [48,94]. Влияние дополнительного рассеяния света в структуре

наночастиц в зеленых светодиодах на повышение эффективности извлечения света невелико. Пустоты, образованные под заросшими в поперечном направлении областями над наночастицами [94] SiO_2 , должны способствовать дополнительному рассеянию света и увеличивать эффективность вывода излучения (LEE) структур. Однако этот процесс не так значителен для роста на наноструктурированных сапфировых подложках, которые сами по себе значительно улучшают LEE [55]. В синих светодиодах SiO_2 ранее действительно наблюдалось, что величина увеличения интенсивности ЭЛ по сравнению с эталонными светодиодами была значительно ниже для светодиодов, выращенных на наноструктурированных сапфировых подложках, чем в случае роста на плоском сапфире.

Доминирующие дырочные ловушки с энергией активации около 0,45 эВ вероятнее всего расположены в КЯ. В синих светодиодах доминирующие дырочные ловушки имеют энергию активации 0,75 эВ и также расположены в области квантовой ямы. Характеристики ловушек в квантовых ямах InGaN с составами, близкими к GaN, аналогичны доминирующим объемным дырочным ловушкам в GaN, обусловленным либо углеродными акцепторами, либо вакансионными акцепторными комплексами галлия с мелкими донорами [16].

4.2 Светодиоды ближнего УФ при повышенных нагрузках и облучении

4.2.1 Образцы УФ светодиодов, выращенные МОС-гидридной эпитаксией

Структуры УФ светодиодов были получены методом МОС-гидридной эпитаксией (MOCVD) на сапфире. Рост начинали с низкотемпературного зародышевого слоя GaN, а затем выращивали 4 мкм ненамеренно легированного n-GaN, затем 2 мкм n⁺-GaN, слой сверхрешетки InGaN / AlGaN (100 нм), снимающий упругие напряжения. Активная область состояла из 6 квантовых ям GaN / InGaN с мольной долей In $x = 0,05$. Толщина квантовой ямы составляла 2,5 нм, а ширина барьера GaN составляла 10 нм. В качестве слоя, блокирующего электроны (EBL), использовали слой p-AlGaN с мольной долей Al 15% и толщиной 25 нм. Слой p-GaN 100 нм с концентрацией дырок при 300 К равной $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ служил верхним слоем p-типа. Образцы были обработаны в меза-структуры размером $1,1 \times 1,1$ мм сухим травлением. Омический контакт с n⁺-GaN осуществлялся осаждением и отжигом Ti / Al, а омический контакт с p-GaN образовывался путем осаждения тонкого слоя оксида индия и олова (ITO) с электродами Ag сверху. Структуры выращены в компании Soft-Epi.

4.2.2 Влияние электрического стресса на ГУ и деградацию УФ светодиодов

Образцы подвергались длительной работе при прямом токе 650 мА и температуре 110 °С. Данные условия более агрессивны, чем стандартные условия испытаний при прямом токе 600 мА и 60 °С. Испытания на надежность показали, что последние условия не приводили к измеримым изменениям интенсивности ЭЛ при времени испытаний менее 1000 часов. Условия ускоренного тестирования использовались, чтобы попытаться обнаружить изменения в производительности светодиодов и отследить изменения в спектрах глубоких ловушек, профилях концентрации носителей, вольт-амперных характеристиках и уровне шума. Спектры электролюминесценции (ЭЛ), интенсивность ЭЛ и внешнюю квантовую эффективность (EQE)

измерялись как функции тока до и после приложения сильных электрических нагрузок.

Эти эксперименты были дополнены измерениями спектральной плотности тока шума (S_I) как функции частоты (частоты 1 Гц – 1 кГц) и тока I_f (фиксированная частота 1,2 Гц). Во время испытания на электрическое нагрузки образец выдерживался в термостате при температуре и токах, указанных выше, и каждые 8–50 ч снимались измерения тока при прямом и обратном напряжении +/- 1,5 В. При значительных изменениях измерялись интенсивность ЭЛ и ВАХ при 300 К. При обнаружении сильных изменений в ВАХ были измерены спектры шума, профили ВФХ и спектры глубоких уровней. Все эти измерения выполнены в группе д. ф.-м. н. Н.М. Шмидт в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

Большинство светодиодов показали ВАХ комнатной температуры, аналогичные показанным на рис. 28 (а). Обратный ток был ниже 0,1 мкА при 5 В. Прямой ток увеличивается экспоненциально с напряжением с коэффициентом идеальности равным 2 при прямом напряжении выше 2 В. Последовательное сопротивление в прямом направлении при высоком прямом напряжении составляло 0,5–0,6 Ом. Температурная зависимость прямого тока при низких напряжениях имела энергию активации 0,3 эВ. Данные светодиоды помечены как «нормальные». Однако один из 20 исследованных светодиодов показал совершенно другое поведение, как показано на рис. 28 (б). При низких прямых напряжениях наблюдался высокий избыточный ток, образующий колено. В этой области наблюдалась незначительная температурная зависимость тока. Этот образец был помечен как «аномальный».

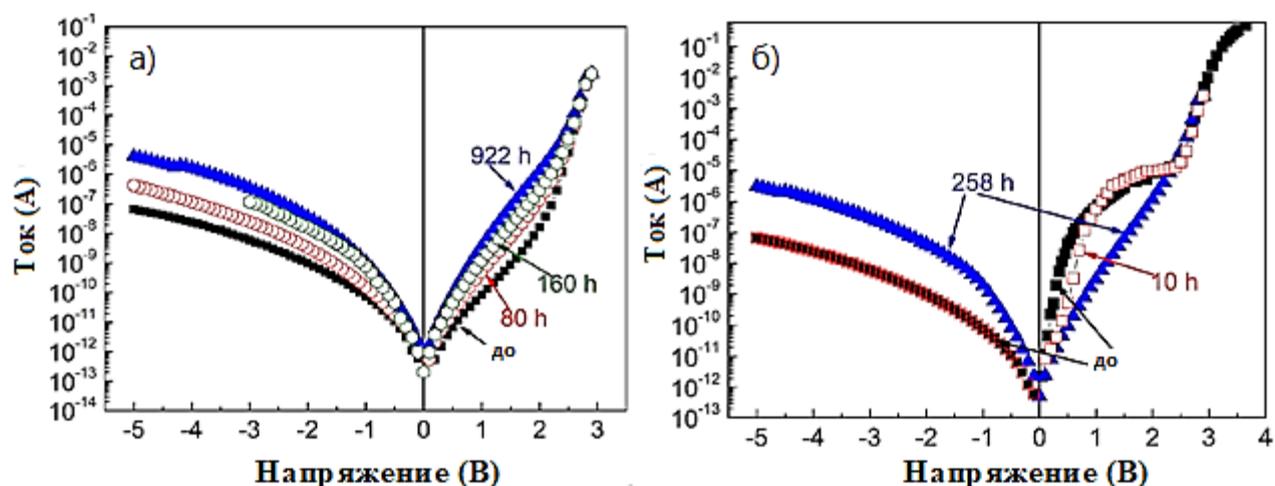


Рисунок 28 – (а) Вольт-амперные характеристики при 300 К «нормальных» УФ-светодиодов до нагрузок (сплошные черные квадраты), после 80 ч (пустые красные кружки), 160 ч (пустые зеленые шестиугольники) и 922 ч (сплошные синие треугольники); (б) ВАХ «аномального» УФ-светодиода до нагрузок (сплошные черные кружки), через 10 ч (пустые красные квадраты, обратный ток не изменился по сравнению с исходным состоянием) и 258 ч (синие треугольники)

Емкостное профилирование показало, что в обоих типах светодиодов край области пространственного заряда (ОПЗ) был немного ниже самой нижней квантовой ямы, поэтому, чтобы провести ОПЗ через квантовую яму, напряжение должно было быть приложено от 0,5 В к 2 В. КЯ была довольно мелкой, а профили концентраций «аномальных» и «нормальных» светодиодов были похожи. Форма зависимости EQE от прямого тока была одинаковой для обоих типов светодиодов, с пиком EQE около 25% (рис. 29). «Нормальные» светодиоды показали низкий спад EQE с увеличением прямого тока (для «аномального» светодиода измерения ЭЛ при очень высоких прямых токах не проводились, чтобы избежать его необратимого выхода из строя).

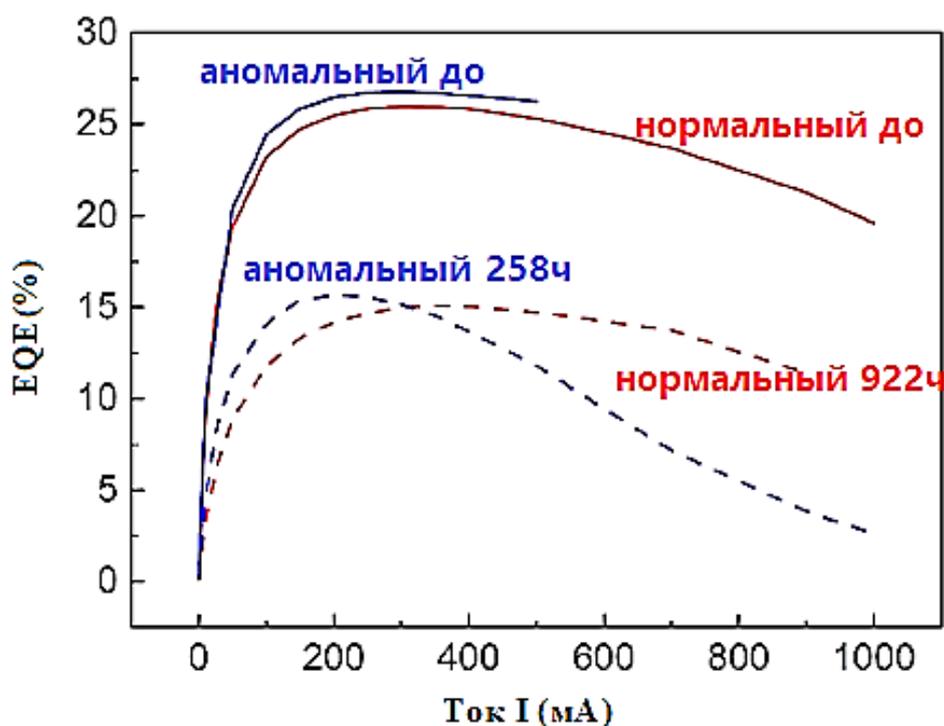


Рисунок 29 – Зависимость EQE от действующего тока для «нормального» УФ светодиода до (сплошная красная линия) и после 922-часовой наработки (пунктирная красная линия). Синие сплошные и пунктирные линии представляют EQE для «аномального» светодиода до и после 258 часов

Зависимость спектральной плотности токового шума S_I при 1,2 Гц при прямом токе изображена на рис. 30. Для «нормальных» светодиодов она имела вид $S_I \sim I_f$ при более низких прямых токах. При более высоких токах кривая описывалась зависимостью $S_I \sim I_f^2$. В первой области шум показал явный характер $1/f$ (f - частота измерения). Такие области часто наблюдаются в синих светодиодах, и поведение объясняется наличием локальных каналов утечки, скорее всего, из-за дислокаций. В области $S_I \sim I_f^2$ спектральная плотность шума показала явное плато в зависимости от частоты, характерное для генерационно-рекомбинационного шума из-за глубоких ловушек в ОПЗ. В «аномальном» образце спектральная плотность шума была значительно выше, а зависимость от прямого тока имела заметную область вида $S_I \sim I_f^4$ (рис. 30). Такие области часто наблюдаются в шумовых спектрах синих светодиодов [98,99] и объясняются флуктуациями состава, в результате чего ток протекает через области с более высоким составом In (более низкая запрещенная зона), что приводит к локальному перегреву светодиода [98,99]. Эти неоднородные синие

светодиоды с локально перегретыми областями деградируют гораздо быстрее, чем однородные.

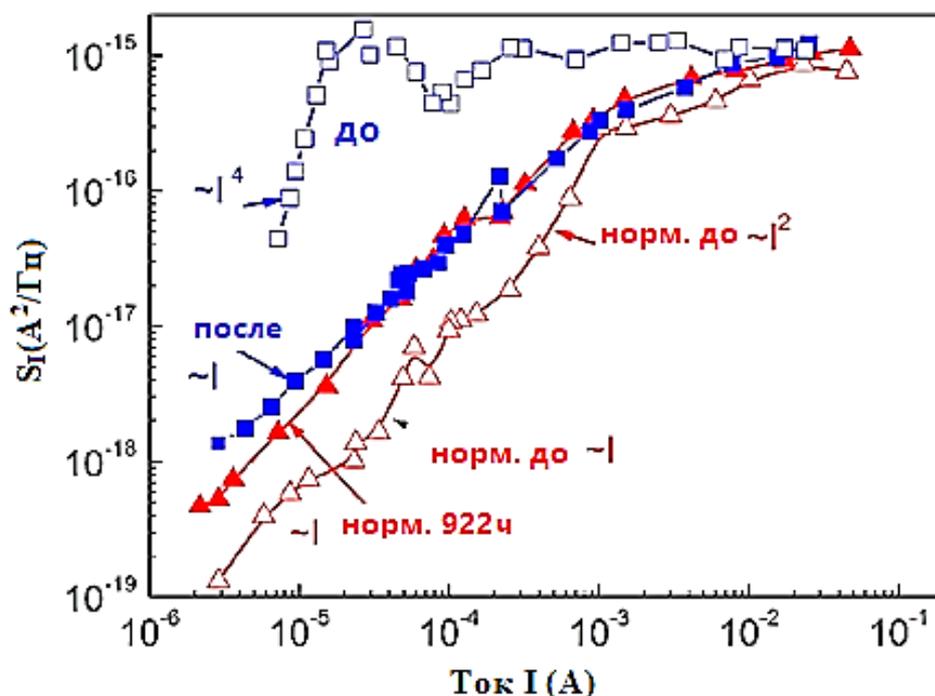


Рисунок 30 – Зависимость спектральной плотности шума от действующего тока для «нормального» светодиода до (красные пустые треугольники) и после (красные сплошные треугольники) работы в течение 922 ч при 650 мА и 110 °С. Синие незакрашенные квадраты представляют шум в «аномальном» светодиоде до и сплошные синие квадраты - после 258 ч

В спектрах РСГУ и ОРСГУ доминировали дырочные ловушки $E_v + 0,75$ эВ и электронные ловушки $E_c - 0,8$ эВ, расположенные в квантовых ямах InGaN. Пики этих ловушек значительно перекрывались и влияли на спектры РСГУ. Сигнал дырочных ловушек сильно увеличился при увеличивающемся прямом импульсе напряжения из-за большей инжекции дырок. Спектры снимались с постоянным смещением +0,5 В, чтобы расположить край ОПЗ вблизи границы области МКЯ для повышения чувствительности. Относительные амплитуды электронных и дырочных ловушек сильно варьировались в зависимости от импульса прямого смещения. Наименьшие помехи от пика дырочных ловушек при получении наилучшей детектируемости были получены при импульсе прямого смещения 2 В. Данные условия использовались для измерения

электронных ловушек. Рисунок 31 (а) показывает спектр РСГУ нормального светодиода. Для обнаружения дырочных ловушек в спектрах ОРСГУ, наиболее надежные измерения были при амплитуде пика, соответствующей насыщению в зависимости от интенсивности света (рис. 31 (б)) [101]. Концентрация электронных ловушек в «аномальном» образце была близка к концентрации в «нормальных» образцах. Величина пика дырочных ловушек была выше в «аномальном» образце по сравнению с «нормальными». Спектры на рис. 31 приведены для температур выше 200 К, поскольку при более низких температурах вымораживание Mg-акцепторов делает измерения РСГУ ненадежными.

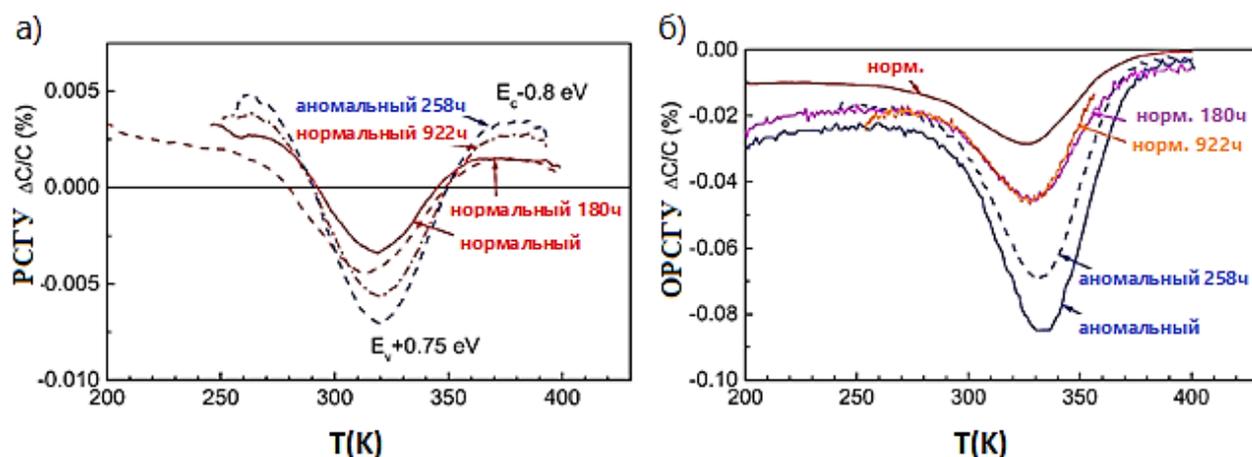


Рисунок 31 – (а) Спектры РСГУ при смещении $\sim 0,5 \text{ В}$ и импульсе прямого смещения $\sim 2 \text{ В}$ и временных окнах 150 мс / 1500 мс для «нормального» УФ светодиода до нагрузок (сплошная красная линия), после 180 ч (пунктирная красная линия) и 922 ч (пунктирная красная линия) и для «аномального» светодиода после 258 ч (исходный спектр был аналогичен исходному спектру «нормального» светодиода); (б) ОРСГУ-спектры при смещении $\pm 0,5 \text{ В}$, с освещением мощным светодиодом 3,4 эВ, временные окна 100 мс / 1000 мс; сплошная красная линия представляет собой «нормальный» светодиод до нагрузок, фиолетовая сплошная линия представляет «нормальный» светодиод после 180 ч, сплошная оранжевая линия показывает 922 ч «нормального» светодиода; синие линии обозначают «аномальный» светодиод до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) 258 ч

Тестирование «нормальных» светодиодов в условиях, указанных ранее не приводило к изменению интенсивности ЭЛ и EQE до времени испытания 922 ч.

Но после 922 ч значение EQE уменьшилось примерно на 40%, а ток, соответствующий пиковому значению EQE, увеличился в 1,5 раза (рис. 29). Это снижение EQE сопровождалось сильным увеличением тока утечки в прямом и обратном направлениях (рис. 29). Шум, увеличился, и область $S_I \sim I_f$ стала абсолютно доминирующей (рис. 30). В спектрах РСГУ концентрация электронных ловушек $E_c - 0,8$ эВ коррелировала с уменьшением EQE (рис. 31 (а)). Другие особенности наблюдались до начала сильных изменений в EQE. Ток утечки сначала значительно увеличивался в течение первых 80 часов деградации, а затем постепенно нарастал между 80 часами и 922 часами (рис. 29 (а)). В течение данного периода плотность электронных ловушек не увеличивалась (рис. 31 (а)). Однако плотность дырочных ловушек $E_v + 0,75$ эВ сильно возросла и следовала тенденции тока утечки. Величина этого пика дырочных ловушек существенно увеличилась в течение начального периода деградации, а затем стала насыщаться (рис. 31 (б)).

Изменения в EQE «аномального» образца произошли после гораздо более короткого времени испытания - 258 часов. Спектры глубоких ловушек после такого воздействия были качественно похожи на «нормальный» образец в том, что увеличение плотности $E_c - 0,8$ эВ коррелировало с уменьшением EQE. Однако были различия в поведении. Область $S_I \sim I_f^4$ в «аномальном» образце после деградации полностью исчезла, в спектре преобладала область $S_I \sim I_f$, и уровень шума в целом стал аналогичным уровню шума «нормального» образца после 922 ч. деградации. Ток утечки больше не был похож на «колено» в прямом направлении. Обратный ток значительно увеличился, и утечка в прямом направлении стала сопоставимой с утечкой в «нормальном» образце после 922-часовой выдержки. Плотность дырочных ловушек $E_v + 0,75$ эВ была выше, чем в «нормальном» образце до испытания. После деградации сигнал дырочных ловушек в ОРСГУ немного уменьшился (рис. 31 (б)).

4.2.3 Обсуждение результатов

Увеличение тока утечки и интенсивности шума $S_I \sim I_f$ ранее наблюдалось в синих светодиодах, работающих при высоком прямом токе и связанных с перемещением атомов Ga и In из узлов решетки с последующим декорированием дислокационных ядер [87]. Известно, что такие дислокации, декорированные In и Ga, являются эффективными каналами утечки в GaN [99]. Аналогичные процессы предположительно происходят в УФ-светодиодах. Было высказано также предположение, что ловушки $E_v + 0,75$ эВ связаны с хорошо известными дырочными ловушками $E_v + 0,9$ эВ в n-GaN, связанными с акцепторами междоузельного углерода C_i [16] или вакансионными комплексами галлия с мелкими донорами V_{Ga-D} [87]. Если дырочные ловушки $E_v + 0,75$ эВ связаны с вакансиями в подрешетке III группы, это послужит объяснением увеличения тока утечки, шума $S_I \sim I_f$ в УФ-светодиодах при электрических нагрузках и увеличения ловушек $E_v + 0,75$ эВ в «нормальных» светодиодах. Дырочные ловушки не являются прямой причиной повышенной утечки, а скорее служат некими индикаторами образования и разделения пар Френкеля, вызванных рекомбинацией носителей заряда. Также дырочные ловушки $E_v + 0,75$ эВ сами по себе не ответственны за ухудшение EQE, наблюдаемое после длительных периодов электрических нагрузок. Было показано ранее, что аналогичные ловушки в n-GaN являются центрами с чрезвычайно низкими сечениями захвата электронов, так что они выступают скорее как дырочные ловушки, чем области рекомбинации [91]. Ухудшение EQE после длительной выдержки происходит частично из-за снижения эффективности инжекции, вызванного повышенным током утечки, и частично из-за увеличения последовательного сопротивления (которое было в два раза выше после 922-часовой работы). Однако основной эффект, по-видимому, связан с вкладом электронных ловушек $E_c - 0,8$ эВ, плотность которых увеличилась в связи с уменьшением EQE. Они были связаны с междоузельным азотом (N_i^-) в КЯ InGaN. Было показано также, что

аналогичные дефекты уменьшают диффузионные длины носителей заряда в объемном n-GaN, облученном электронами.

Поведение «аномального» образца УФ-светодиодов снова аналогично поведению синих светодиодов с зависимостью $S_I \sim I_f^4$ в спектрах шума и чрезмерной утечкой в прямых ВАХ. Эта шумовая зависимость от тока в синих светодиодах была связана с наличием областей с высоким содержанием In в квантовых ямах InGaN. Это приводит к скоплению тока и локальному перегреву в так называемых In-обогащенных областях, [99] ускоряя деградацию синих светодиодов [100]. Аналогичное поведение наблюдается в наших УФ-светодиодах, причем светодиоды показывают зависимость плотности шума $S_I \sim I_f^4$, и следует ожидать, что отмеченное «колени» в прямых ВАХ будет деградировать гораздо быстрее, чем в «нормальных» светодиодах, а изменение состава In приведет к неравномерному течению тока и локальному перегреву. Переход от шумовой зависимости вида $S_I \sim I_f^4$ к «стандартной» зависимости $S_I \sim I_f$ после деградации может быть обусловлен преимущественным перемещением атомов In в перегретых областях.

4.2.4 Результаты облучения электронами светодиодов ближнего УФ

Облучение электронами проводилось в линейном ускорителе электронов с энергией электронов 6 МэВ, потоками электронов $10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и флюенсами 10^{15} , 3×10^{15} , 6×10^{15} и $1,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [82,91]. Данные светодиоды имели самые современные электрические и оптические характеристики. Обратный ток составлял 10^{-8} А при -3 В, коэффициент идеальности в прямом направлении составлял 2,3, последовательное сопротивление при прямом напряжении больше 3 В составляло 0,7 Ом, а прямой ток в экспоненциальной области увеличивался с энергией активации 0,45 эВ.

На рисунке 32 показана типичная ВАХ при 300 К до облучения. После облучения ни обратный ток утечки, ни коэффициент идеальности существенно не изменились, даже при самом высоком флюенсе электронов равном

$1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 32 (а)). Однако наблюдалось постепенное увеличение последовательного сопротивления диодов при высоком прямом смещении с увеличением флюенса, как показано на рис. 32 (б).

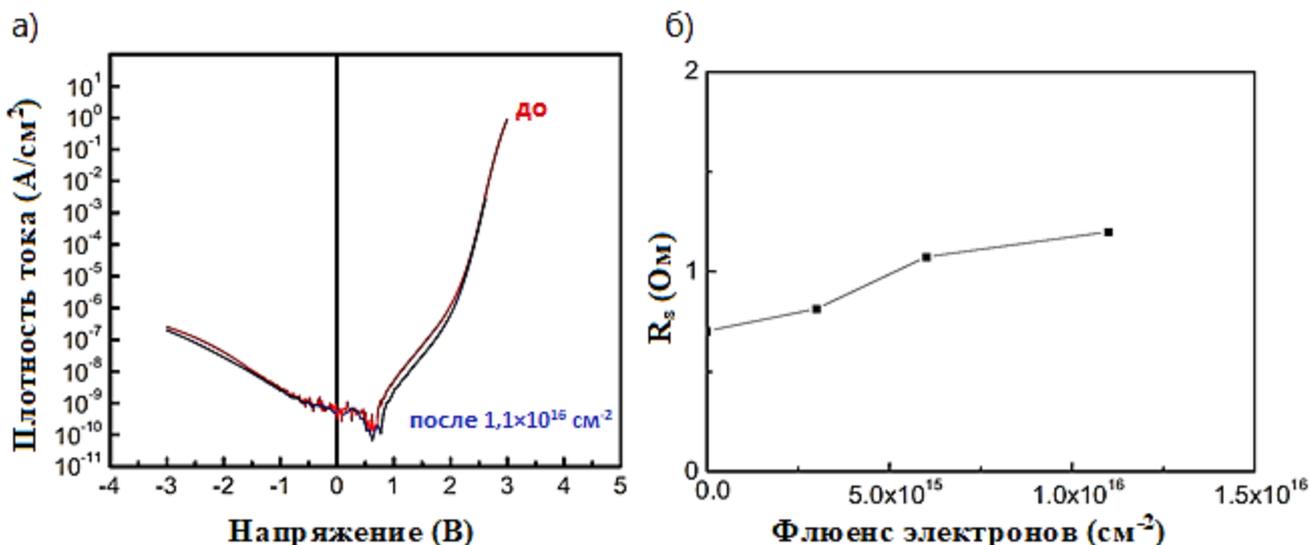


Рисунок 32 (а) ВАХ светодиода при 300К до (красная линия) и после (синяя линия) облучения электронами с энергией $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ 6 МэВ;
 (б) последовательное сопротивление при высоком прямом напряжении в результате облучения электронами

Профиль концентрации светодиодов до облучения показал, что край области объемного заряда (ОПЗ) при 0 В был расположен ниже самой крайней квантовой ямы InGaN (рис. 33 (а)). Поэтому чтобы провести ОПЗ через самую низкую квантовую яму, напряжение должно быть увеличено до 2 В. Соответствующая ширина области МКЯ, оцененная по профилю концентрации на рис. 33, составила 80 нм, что хорошо согласуется с расчетным значением. Профили, измеренные при освещении мощными светодиодами с пиковой энергией фотонов от 1,3 до 3,4 эВ, не отличались значительно от темнового профиля, что указывает на низкую плотность глубоких уровней в запрещенной зоне. После облучения с наибольшим флюенсом электронов 6 МэВ, равным $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, профиль темновой концентрации не изменился, но появилась значительная фотоемкость. Профиль, полученный при освещении фотонами с энергией 2 эВ, показан для облученного образца на рис. 33. Спектр показал

четкий оптический порог вблизи энергии фотонов 1,3 эВ и плато между 1,5 и 2 эВ. Концентрация центров, ответственных за эту фотоемкость, была рассчитана как разница между концентрацией из ВФХ при освещении 2 эВ и в темноте [48,91] и составляла 10^{16} см^{-3} . Из профиля концентрации при освещении видно, что центры расположены в GaN-барьере квантовых ям. Они часто наблюдаются в профилях фотоемкости n-GaN и связаны с междоузельным углеродом [59].

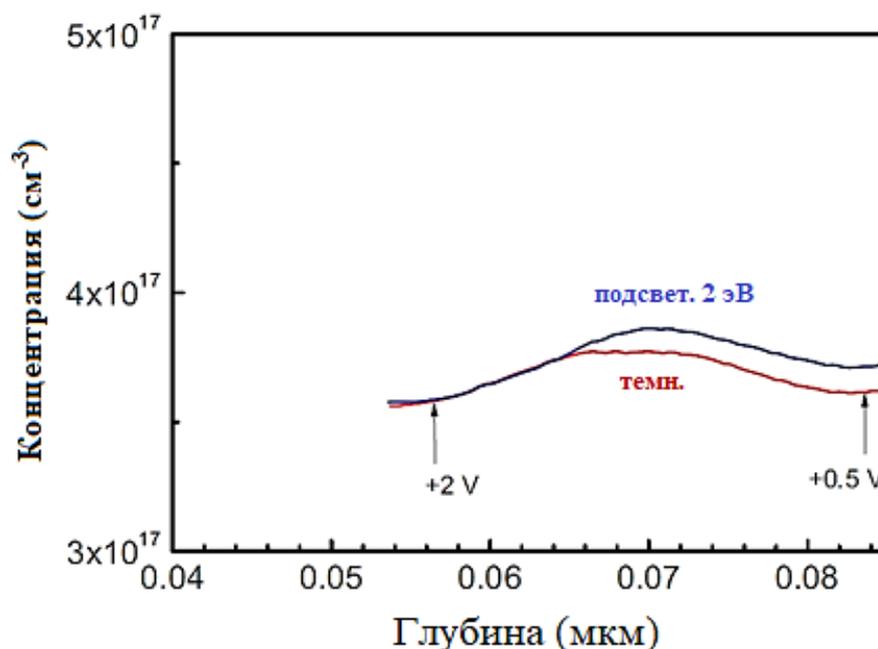


Рисунок 33 – Профили концентрации, рассчитанные по характеристикам ВФХ 300К в темноте до облучения и после облучения электронами с энергией 6 МэВ и флюенсом $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (красная линия) и профиль после облучения (синяя линия), измеренный при освещении с помощью 2 эВ светодиода

Спектр ЭЛ светодиодов состоял из одной основной линии, в максимуме при энергии фотонов 3,2 эВ. На рис. 34 (а) показана выходная мощность светодиодов (левая ось ординат) от прямого тока и вычисленная зависимость внешней квантовой эффективности (EQE) светодиодов от тока. Выходная мощность составляла 180 мВт при 500 мА. EQE был близок к 25% и показал очень небольшой спад с увеличением тока. Электронное облучение с флюенсом 10^{15} см^{-2} не изменило ЭЛ характеристики. При более высоких флюенсах выходная мощность постепенно уменьшалась, особенно на маленьких токах (на

рис. 34 (б) показаны изменения интенсивности ЭЛ, нормированные к начальному значению при токах 20 мА и 300 мА).

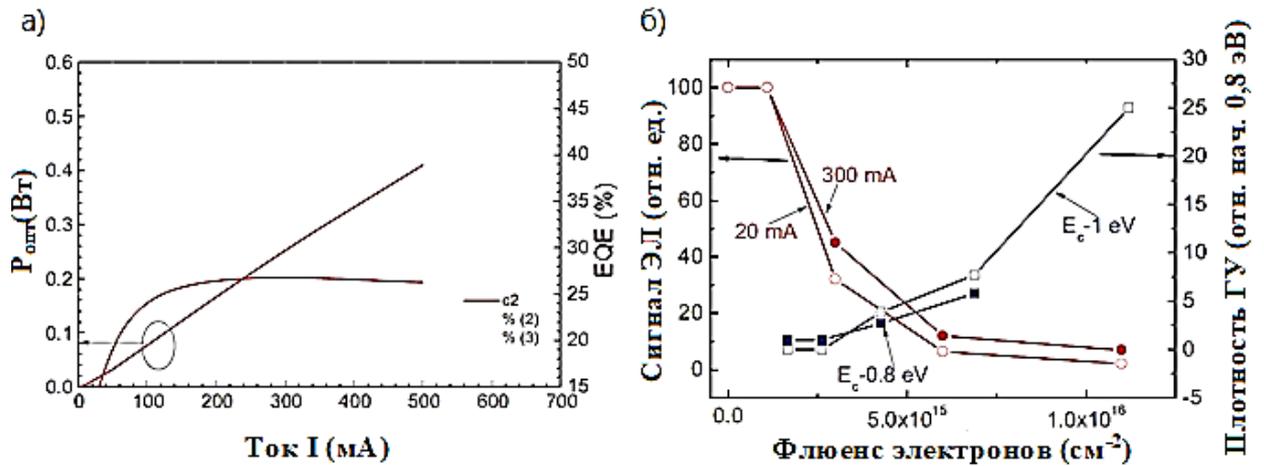


Рисунок 34 – (а) Оптическая мощность выхода ЭЛ (левая ось) и EQE (правая ось) светодиодов до облучения; (б) изменения интенсивности ЭЛ с флюенсом электронов (красные кривые, левая ось) при токах 20 мА (незакрашенные кружки) и 300 мА (сплошные кружки), данные нормированы до значений перед облучением; синие линии (правая ось) показывают зависимость сигнала РСГУ электронных ловушек $E_c - 0,8$ эВ (сплошные квадраты) и $E_c - 1$ эВ (пустые квадраты) от флюенса электронов; данные нормированы к исходному сигналу ловушек $E_c - 0,8$ эВ

Спектры РСГУ светодиодов (рис. 35 (а)) перед облучением показали наличие электронных ловушек вблизи $E_c - 0,8$ эВ и дырочных ловушек вблизи $E_v + 0,75$ эВ, которые связаны с дефектами в квантовых ямах InGaN. Электронные ловушки подобны центрам $E_c - 1$ эВ, обычно встречающимся в n-GaN, и, вероятно, связаны с междоузельными акцепторами азота N_i . Дырочные ловушки $E_v + 0,75$ эВ были приписаны тем же дефектам, которые приводят к основным уровням в n-GaN вблизи $E_v + 0,9$ эВ, ответственным за желтую полосу люминесценции [102]. Сигнал РСГУ, обусловленный дырочными ловушками $E_v + 0,75$ эВ, сильно зависел от плотности инжектированных дырок, то есть от приложенного прямого напряжения. Величина пика РСГУ особенно быстро увеличивалась по мере того, как амплитуда импульса прямого смещения увеличивалась с +2 до +2,5 В. При более высоких импульсах пик РСГУ насыщался. Дырочные ловушки $E_v + 0,75$ эВ также доминировали в спектрах

ОРСГУ, полученных при длинах волн возбуждения, генерирующих электронно-дырочные пары только в квантовых ямах InGaN (энергия фотонов 3,2 эВ) или как в барьерах GaN, так и в квантовых ямах InGaN (фотоны с энергией 3,4 эВ). Выходная мощность светодиода в ОРСГУ была отрегулирована для обеспечения насыщения пиковой амплитуды сигнала.

На рисунке 35 (б) показан спектр ОРСГУ, снятый до облучения при освещении светом 3,4 эВ. Спектры приведены для температур выше 200 К. При более низких температурах емкость сильно снижалась из-за вымораживания Mg-акцепторов в p-GaN, и надежные измерения РСГУ были невозможны [95]. Напряжение покоя, использованное в измерениях РСГУ и ОРСГУ на рис. 35, составляло $\sim 0,5$ В для размещения края ОПЗ вблизи области МКЯ. Поскольку пики ловушек электронов и дырок в РСГУ перекрываются, спектры после облучения снимались с импульсами прямого смещения ~ 2 В, чтобы минимизировать влияние пика дырочной ловушки на амплитуду пика электронной ловушки. Изменения концентрации дырочных ловушек измеряли по амплитудам пиков дырочных ловушек в ОРСГУ. Концентрация дырочных ловушек $E_v + 0,75$ эВ существенно не изменилась даже после облучения с наибольшим флюенсом. Концентрация электронных ловушек в спектрах РСГУ не изменялась после облучения электронами 10^{15} см⁻² с энергией 6 МэВ. При более высоких значениях флюенса наблюдался широкий пик, который можно было разложить на несколько пиков, соответствующих электронным ловушкам $E_c - 0,8$ эВ и $E_c - 1$ эВ.

После облучения наибольшим флюенсом $1,1 \times 10^{16}$ см⁻², пик $E_c - 1$ эВ стал доминирующим, как показано на рис. 35 (а). На рис. 34 (б) показана зависимость амплитуд соответствующих пиков, нормированных к начальной амплитуде пика $E_c - 0,8$, от флюенса электронов. Концентрации обоих видов быстро увеличивались после облучения.

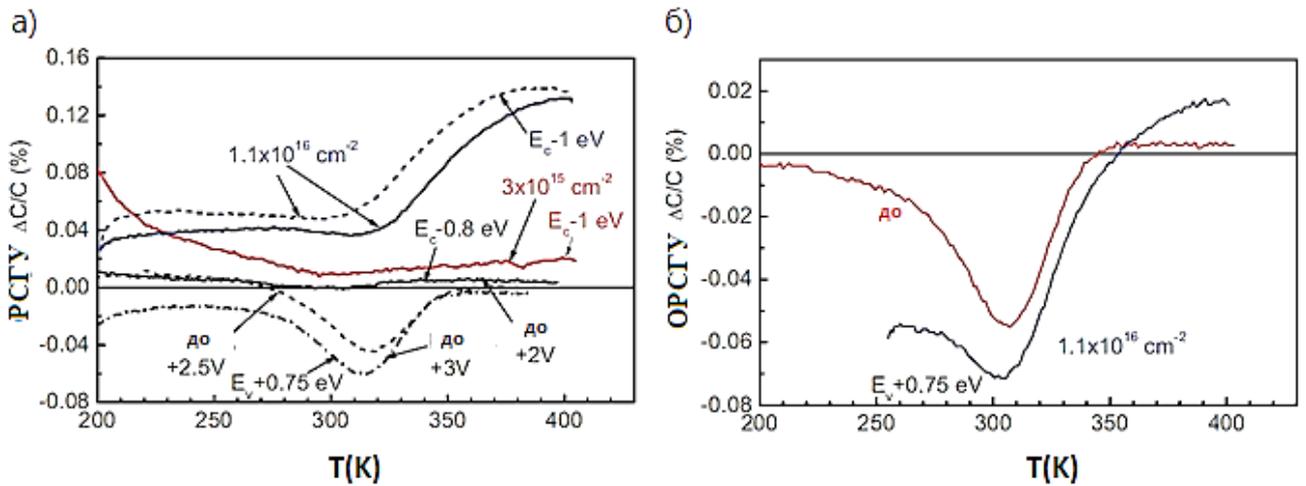


Рисунок 35 – (а) РСГУ-спектры светодиодов до облучения (черные линии), полученные при смещении +0,5 В, импульсы прямого смещения +2 В (сплошная линия), + 2,5 В (пунктирная линия), +3 В (пунктирная линия), временные окна 700 мс / 7000 мс; красная линия - спектр, измеренный после облучения $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, прямое смещение +2 В, временные окна 700 мс / 7000 мс; синие линии - спектры, измеренные после облучения при $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, временные окна 700 мс / 7000 мс (сплошная линия) и 1750 мс / 17500 мс (пунктирная линия); (б) ОРСУ-спектры светодиода до (красная линия) и после облучения электронами (синяя линия). Смещение +0,5 В, освещение энергией фотонов 3,4 эВ, временные окна 1250 мс / 12500 мс

4.2.5 Обсуждение результатов

Наиболее вероятным объяснением снижения эффективности ЭЛ после облучения электронами наших УФ-светодиодов является увеличение концентрации электронных ловушек $E_c - 0,8 \text{ эВ}$ и $E_c - 1 \text{ эВ}$. Изменение плотности этих ловушек коррелирует с уменьшением мощности ЭЛ. Ловушки $E_c - 1 \text{ эВ}$, которые доминируют после облучения большими дозами электронов, имеют особенности, подобные ловушкам $E_c - 1 \text{ эВ}$ в облученном электронами $n\text{-GaN}$, которые, как показано ранее, являются основными убийцами времени жизни. Поскольку ловушки $E_c - 0,8 \text{ эВ}$ схожи с аналогичными дефектами (N_i^-), расположенными в КЯ InGaN , логично также считать их эффективными убийцами времени жизни.

Другие глубокие ловушки, обнаруженные в наших УФ-светодиодах, по-видимому, не влияют на спад ЭЛ. Плотность дырочных ловушек $E_v + 0,75 \text{ эВ}$

после облучения существенно не меняется. Более того, если эти ловушки аналогичны основным дырочным ловушкам $E_v + 0,9$ эВ в n-GaN, не следует ожидать, что они будут влиять на рекомбинационное время жизни, что уже было продемонстрировано экспериментально. Ловушки с оптическим порогом около 1,3 эВ, концентрация которых увеличилась после облучения, аналогичны часто наблюдаемым центрам в n-GaN, приписываемым междоузельному углероду. Эти центры, скорее всего, не являются основными убийцами жизни [61]. Тем не менее, ухудшения мощности и интенсивности ЭЛ после облучения может частично происходить из-за увеличения последовательного сопротивления диодов.

4.3 Глубокие центры в синих светодиодах, облученных электронами

4.3.1 Образцы синих светодиодов с наночастицами SiO₂

Светодиоды GaN / InGaN с множественными квантовыми ямами выращивались методом метал-органической газовой эпитаксией (MOCVD) на формованных сапфировых подложках с базальной структурой. Сначала были выращены первые 4 мкм нелегированного GaN. Затем рост был прерван, образец был извлечен из реактора, подвергнут сухому травлению с помощью наномаски N_i до 1 мкм для образования наночастиц GaN и заполнен наночастицами SiO₂ (диаметр 100 нм) методом центрифугирования. Наностолбики GaN имели диаметр 100–150 нм и среднюю плотность $1,5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Рост возобновился с образованием n-GaN толщиной 5 мкм, легированного Si до $4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Активный слой МКЯ состоял из 5 нелегированных квантовых ям InGaN (2 нм) / GaN (10 нм), за которыми следовал верхний контактный слой p-GaN толщиной 120 нм, легированный Mg. Структуры были обработаны в чипы $600 \times 600 \text{ мкм}^2$ сухим травлением с последующей пассивацией поверхности. Контакт p-типа осуществлялся путем осаждения слоя оксида индия и олова с последующим осаждением верхнего контактного электрода Ag. В нижнем омическом контакте n-типа использовалась стандартная литография Al / Au, с отжигом при 450 °C. Схема контакта была сформирована с помощью стандартной фотолитографии. Чипы были скреплены проводком с держателями образцов. Качество кристаллов было исследовано путем измерения полуширины симметричных (0002) и асимметричных (10–12) трёхосевых кривых дифракции рентгеновских лучей высокого разрешения (HRXRD) для оценки винтовых и краевых дислокаций соответственно [103], Они были выполнены с использованием дифрактометра D8 Discover (Bruker-AXS, Germany) с облучением Cu K_α при $\alpha = 41,5418 \text{ \AA}$. Плотность дислокаций также оценивали путем подсчета дефектов темных пятен на изображениях микрокатодолюминесценции при комнатной температуре [104]. При измерениях в ОРСГУ использовались коммерческие светодиоды

высокой мощности с длинами волн от 940 до 365 нм. Светодиоды были измерены до и после облучения электронами с энергией 6 МэВ, полученными линейным ускорителем. Облучение проводилось при комнатной температуре, и потоке электронов $10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, при котором не ожидалось нагрева образца падающим электронным пучком. Флюенсы электронов составляли 10^{15} , 2×10^{15} , 5×10^{15} , $1,5 \times 10^{16}$, 3×10^{16} и $3,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

4.3.2 Результаты облучения электронами синих светодиодов

Эпитаксиальные структуры имели плотность дислокаций $<10^8 \text{ см}^{-2}$ и FWHM симметричной (0002) и асимметричной (10–12) кривых HRXRD, составляющих 271 и 358 угловых секунд соответственно. Низкая плотность дислокаций обусловлена преимущественно методом латерального зарощивания над наночастицами SiO_2 в подслое из наностолбиков GaN [61]. Пик спектров микрокатодоллюминесценции и ЭЛ, связанных с МКЯ при комнатной температуре, составлял 436 нм. Характеристики ВАХ комнатной температуры (см. рис. 36 (а) и 36 (б)) показали коэффициент идеальности 1,4 с последовательным сопротивлением в прямом направлении 4,3 Ом (рис. 36 (б)). Обратный ток при комнатной температуре составлял 10^{-11} А (рис. 36 (а)). Внутренняя квантовая эффективность определялась как отношение максимума интенсивности квантовой ямы при 77К к интенсивности при комнатной температуре [94]. Эти измерения обеспечивают нижнюю границу IQE 64%.

Перед измерениями спектров глубоких уровней было проведено измерение ВФХ для поиска необходимых режимов РСГУ. Емкостное профилирование показало, что край области пространственного заряда (ОПЗ) был ниже самой нижней квантовой ямы InGaN при 0 В.

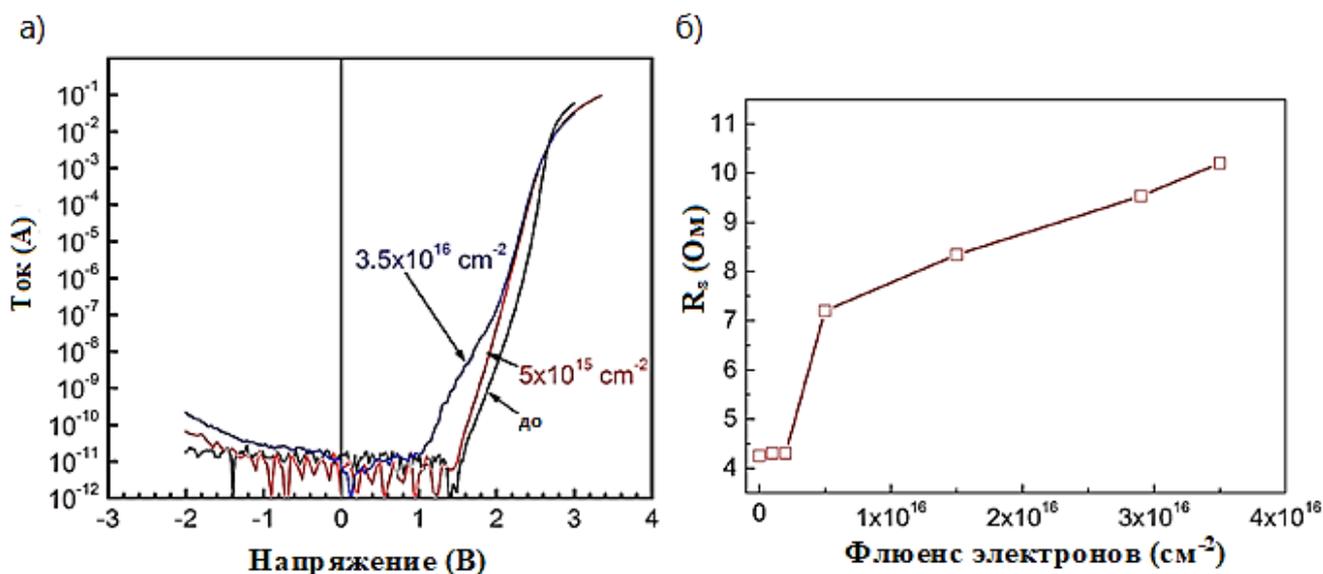


Рисунок 36 – (а) Характеристика ВАХ синих светодиодов при комнатной температуре до облучения электронами (черная линия), после облучения флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (красная линия) и после облучения флюенсом $3,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (синяя линия); (б) зависимость от флюенса электронов последовательного сопротивления в прямом направлении

Чтобы провести край ОПЗ через самую низкую квантовую яму, прямое напряжение было увеличено с 0,5 В до 2,5 В (На рис. 37 показан профиль фактической концентрации). Чтобы исследовать глубокие ловушки с высокой чувствительностью сигнала в области МКЯ, спектры РСГУ и ОРСГУ были записаны с постоянным смещением 0,5 В и импульсами в прямом направлении до ± 2 В. Для обнаружения дырочных ловушек внутри КЯ, энергия фотонов возбуждающего света в ОРСГУ была близка к запрещенной зоне КЯ (фактическая длина волны светодиода, используемого для возбуждения ловушек, составляла 455 нм). Затем полученные спектры сравнивались со спектрами, полученными с помощью светодиодов, создающих электронно-дырочные пары как в квантовых ямах InGaN, так и в барьерах GaN. При температурах ниже 150 К сильное вымораживание дырок на Mg-акцепторах в контактном слое p-GaN, привело к сильному уменьшению емкости с понижением температуры на частоте сигнала 1 МГц.

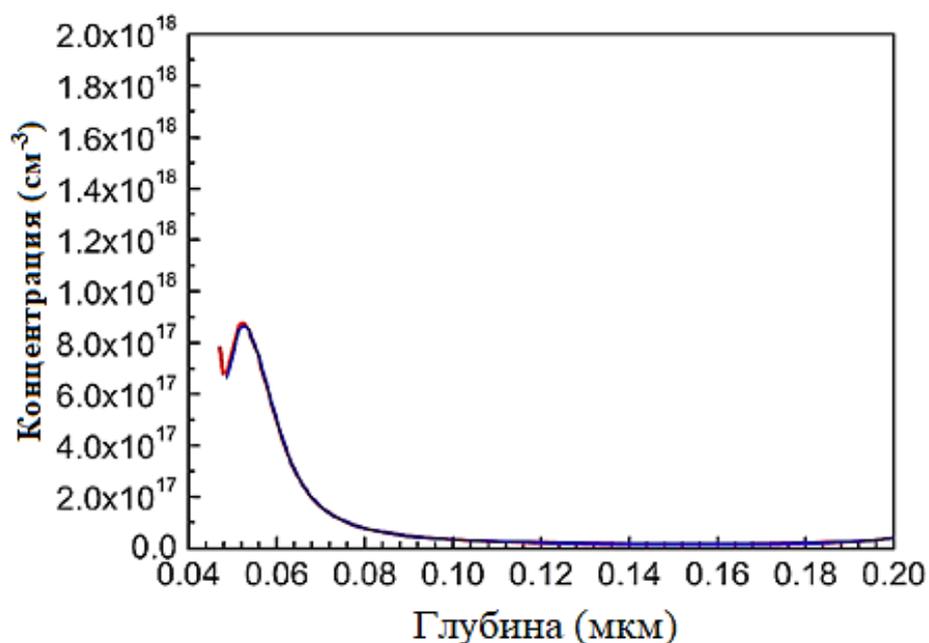


Рисунок 37 – Профили концентрации для светодиодов до облучения (красная линия) и после облучения электронами 6 МэВ с флюенсом $3,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Это сильно мешало точным измерениям РСГУ в области низких температур и потребовало использования пониженной частоты 30–50 кГц [48]. В необлученных образцах никакие электронные ловушки не могли быть надежно обнаружены в диапазоне температур ниже 200 К, даже если спектры РСГУ были получены на низкой частоте. Только в образцах, облученных большими флюенсами, электронные ловушки были видны при низких температурах.

Спектры РСГУ с постоянным смещением 0,5 В и импульсом прямого смещения ~ 2 В показали низкую плотность электронных ловушек с уровнями $E_c - 0,5$ эВ с сечением захвата электронов $6 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ и $E_c - 0,7$ эВ с сечением захвата электронов $5 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ (рис. 38 (а)). В спектрах ОРСГУ, измеренных при смещении 0,5 В, основные дырочные ловушки имели уровни вблизи $E_v + (0,65 - 0,68)$ эВ и сечение захвата дырок $5 \times 10^{-15} \text{ см}^2$. Центры были одинаковыми при засветке мощными 455 нм (электроны и дырки создавались в основном в квантовых ямах InGaN) и 365 нм (возбуждение уровней как в квантовых ямах InGaN, так и в барьерах GaN) (рис. 39 (а)).

Облучение электронами до флюенсов 10^{15} и $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ не привело к заметным изменениям характеристик ВАХ, ВФХ, ЭЛ и спектров глубоких уровней. После флюенса $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в прямых ВАХ увеличился ток, коэффициент идеальности с 1,4 до 2,1 и прямое последовательное сопротивление. Обратный ток не изменился (см. рис. 36 (а, б)). Профиль концентрации в ВФХ был слегка смещен и расширен (рис. 37).

В спектрах РСГУ доминировали электронные ловушки при $E_c - 0,7 \text{ эВ}$ и появлялся дополнительный пик вблизи $E_c - 0,2 \text{ эВ}$, связанный с радиационными дефектами в n-GaN (рис. 38 (а)). Величина сигнала дырочных ловушек при $E_v + 0,65 \text{ эВ}$ не сильно изменилась (рис. 39 (б)). Мы сравнили величины сигнала при освещении светодиодом 365 нм, поскольку обнаруженные ловушки были одинаковыми для 455 нм и 365 нм, но при 365 нм было легче достичь насыщения сигнала при увеличении выходной мощности светодиода). Интенсивность ЭЛ сильно уменьшилась (на рис. 40 (а) показан сигнал ЭЛ при токе 20 мА, нормированном на начальное значение).

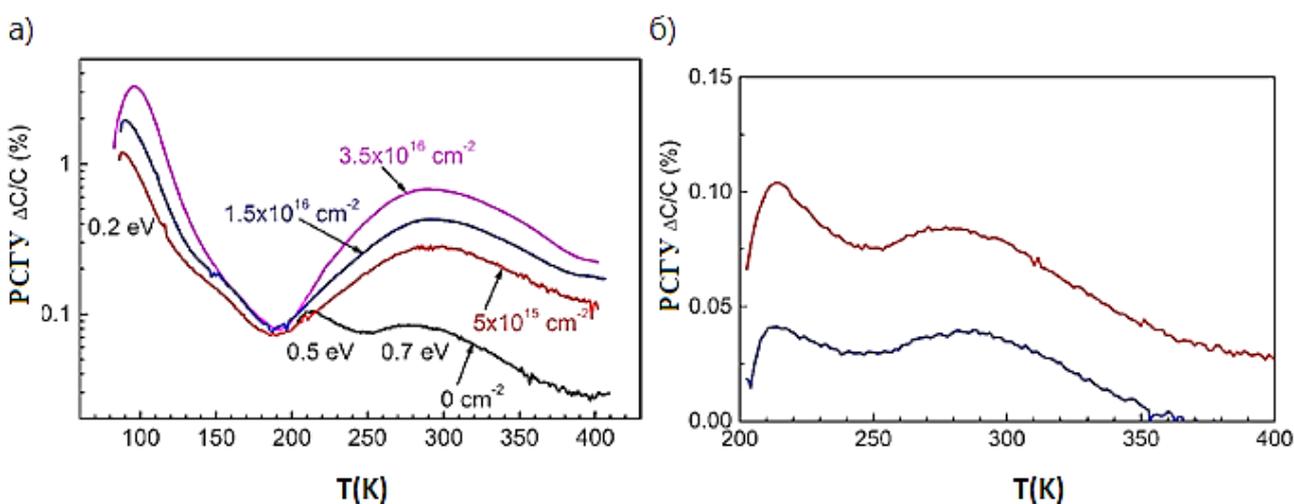


Рисунок 38 – (а) РСГУ-спектры, измеренные для синих светодиодов до облучения (черная линия), после облучения электронами $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ 6 МэВ (красная линия), $1,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (синяя линия) и $3,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (фиолетовая линия). Измерения выполнены при 0,5 В, импульсе +2 В (3 с), частоте 50 кГц с временными окнами 1,75 с / 17,5 с; (б) влияние постоянного освещения мощного светодиода 365 нм на сигнал РСГУ

Дальнейшее облучение не влияло на ВФХ (на рис. 37 показан профиль после наибольшего флюенса электронов $3,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Прямой и обратный ток и последовательное сопротивление увеличивались с флюенсом облучения (рис. 36 (а) и (б)). Сигнал захвата $E_c - 0,7 \text{ эВ}$ вырос с флюенсом электронов (на рис. 38 (а) показаны спектры после флюенсов $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $1,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и $3,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Сигнал ЭЛ непрерывно уменьшался с увеличением флюенса электронов и приблизительно следовал тенденции изменения относительной концентрации электронных ловушек $E_c - 0,7 \text{ эВ}$ (что видно из сравнения относительных изменений сигнала ЭЛ, нормированных к начальному значению на рис. 40 (а) и изменения амплитуды пика РСГУ, нормированные к значению перед облучением для электронных ловушек $E_c - 0,7 \text{ эВ}$ на рис. 40 (б)). В ОРСГУ изменение сигнала ловушек основных дырок было незначительным, хотя спектры были искажены растущим вкладом сигнала электронных ловушек $E_c - 0,7 \text{ эВ}$ (рис. 39 (б)).

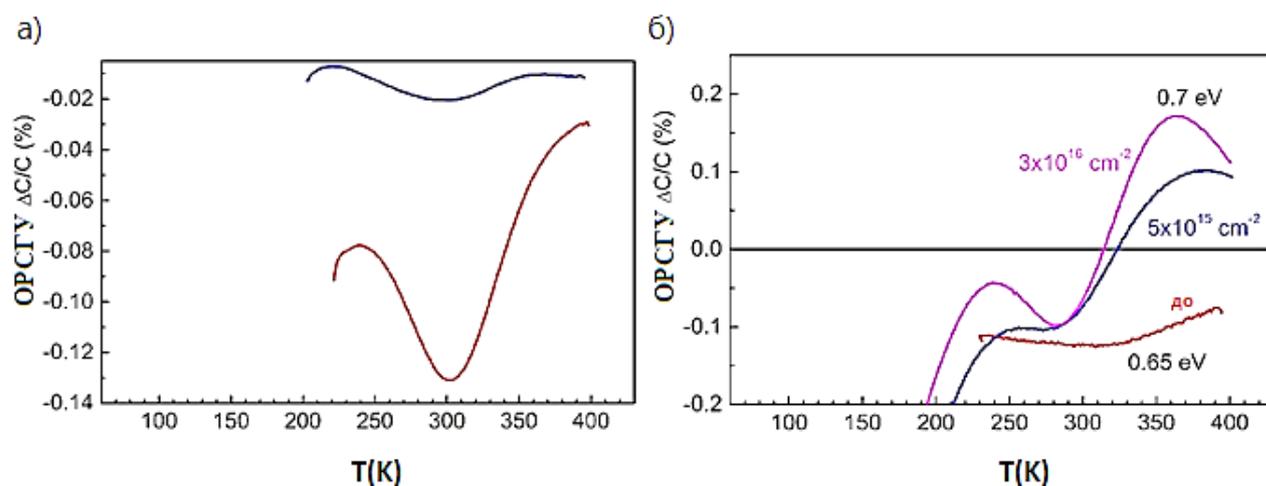


Рисунок 39 – (а) ОРСГУ-спектры, снятые до облучения при 0,5 В, с освещением светодиодами 455 нм (синяя линия) и освещением светодиодами 365 нм (красная линия), временные окна 100 мс / 1000 мс; (б) ОРСГУ-спектры, снятые при освещении светодиодами 365 нм до облучения (красная линия), после облучения электронами энергией 6 МэВ и флюенсами $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (синяя линия) и $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (фиолетовая линия)

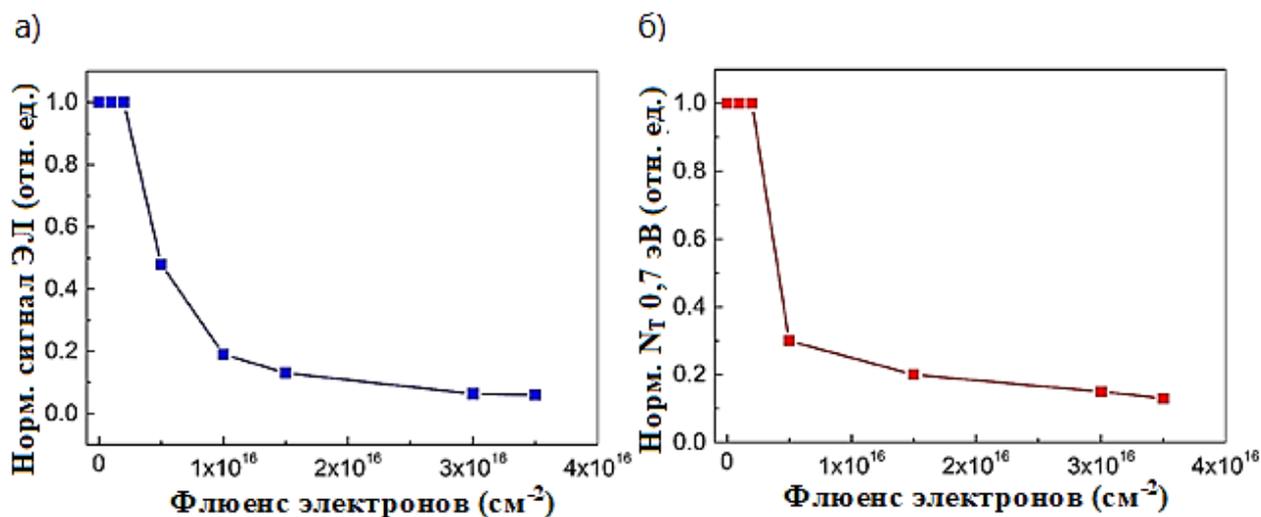


Рисунок 40 – (а) Интенсивность ЭЛ с током 20 мА, нормированном к значению перед облучением, показанному как функция флюенса; (б) нормированная концентрация ловушек электронов $E_c - 0,7$ эВ как функция флюенса

4.3.3 Обсуждение результатов

Наиболее важным моментом является корреляция между уменьшением относительной мощности ЭЛ светодиодов и относительной величины сигнала РСГУ из-за ловушек электронов $E_c - 0,7$ эВ. Сигнал ЭЛ уменьшается быстрее, чем увеличивается концентрация ловушек $E_c - 0,7$ эВ, скорее всего, из-за увеличения последовательного сопротивления и прямого тока при низких напряжениях. Этот ток показал лишь небольшую температурную зависимость, что указывает на сильное туннелирование или утечку, составляющую процесс. Такой избыточный ток не способствует эффективной инжекции и вызывает дополнительное уменьшение IQE, особенно на более низком токе. Наблюдаемая корреляция между плотностью ловушек $E_c - 0,7$ эВ и сигналом ЭЛ после облучения позволяет предположить, что эти ловушки являются эффективными центрами рекомбинации. Это подтверждается тем фактом, что сигнал $E_c - 0,7$ эВ можно погасить постоянным освещением, создающим дырки во время измерений РСГУ. Качественно это можно понять, если это эффективные центры безызлучательной рекомбинации, которые труднее перезарядить электронами при наличии дырок, создаваемых освещением (аналогичное явление было

зарегистрировано для ловушек электронов $E_c - 0,56$ эВ и $E_c - 1$ эВ в n-GaN). Этот центр находится относительно близко к краю зоны проводимости, и поэтому многофононный безызлучательный захват дырок к центру должен быть затруднен. Возможно также участие возбужденных состояний из других зарядовых состояний дефекта, как в случае акцепторов Fe в GaN [105,106]. Теоретически было бы очень полезно в будущем продемонстрировать, что многофононный захват дырок может объяснить наблюдаемое резкое увеличение захвата дырок.

Другой вариант заключается в том, что центры $E_c - 0,7$ эВ медленно захватывают дырки, постоянно уменьшая эффективность инжекции электронов в квантовые ямы (времена теплового выброса из ловушек медленны даже выше комнатной температуры и препятствуют действию сигнала переменного тока). Кроме того, пространственные изменения плотности ловушек могут вызывать флуктуации потенциала, подобные тем, которые связаны с локальными изменениями концентрации In, которые влияют на эффективность [107]. В чистом n-GaN и УФ GaN / InGaN светодиодах уже наблюдалась аналогичная корреляция между временем жизни, эффективностью ЭЛ и плотностью ловушек, далеких от валентной зоны. Средняя объемная концентрация $E_c - 0,7$ эВ составляет 10^{16} см⁻³, что на порядок выше, чем до облучения. Ловушки $E_c - 0,2$ эВ при рекомбинации исключены, поскольку трудно согласовать их эффективный захват как электронов, так и дырок в рамках механизма многофононной рекомбинации. Могут быть задействованы более глубокие центры, но изменения фото-емкости в наших образцах незначительны, за исключением активного вклада центров, не обнаруженных в РСГУ. Роль доминирующих дырочных ловушек в синих светодиодах в изменениях ЭЛ при облучении, вероятно, можно отбросить, поскольку их концентрация слишком мала. Это согласуется с расчетами, предполагающими, что захват электронов такими ловушками более вероятен для составов In, находящихся далеко в зелено-красной области спектра.

4.4 Глубокие центры в зелёных светодиодах, облученных электронами

4.4.1 Образцы зелёных светодиодов, выращенные МОС-гидридной эпитаксией

Структуры были выращены методом метал-органической газофазной эпитаксией (МОСVD) на подложках из сапфира с базальной структурой и структурированной сапфировой подложке. Они состояли из зародышевого слоя GaN, за которым следовали 3 мкм нелегированного GaN, 5,5 мкм n⁺-GaN (концентрация доноров $4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$), 20-периодная сверхрешетка GaN / InGaN с общей толщиной 40 нм (По составу в слоях InGaN (от 0% In в нижней части до 10% In в верхней части), 10 КЯ GaN / InGaN с общей толщиной 160 нм и излучательный слой p-GaN с толщиной 160 нм. Структуры были обработаны в светодиодные чипы размером $1,1 \times 1,1 \text{ мм}$. Омический контакт с p-слоем осуществляли путем осаждения оксида индия и олова (ИТО) с последующими контактными площадками из Cr/Au. Омический контакт с n⁺-GaN был образован испаренным электронным пучком Cr/Au.

Образцы исследовались дифракцией рентгеновских лучей высокого разрешения (HRXRD), главным образом, путем измерения полной ширины на полувысоте (FWHM) симметричной (0002) и асимметричной кривых. Плотность винтовых дислокаций была оценена с помощью микрокатодолюминесцентного краевого изображения поверхности. Измерения спектров глубоких уровней были выполнены при частоте зондирующего сигнала 10–50 кГц, чтобы учесть сильное уменьшение емкости при низких температурах, вызванное вымораживанием дырок на акцепторах Mg в контактном слое p-GaN. Измерения ЭЛ были выполнены при 300 К как функция действующего тока для оценки влияния утечки, наличия ловушек Шокли-Рида-Холла, вызывающих безызлучательную рекомбинацию при низких токах, и снижения эффективности ЭЛ при высоких токах.

Облучение проводилось с использованием линейного ускорителя электронов с энергией электронов 6 МэВ. Использованные флюенсы электронов

составляли $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $1,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Поток электронов не превышал $10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, чтобы избежать нагрева образца.

4.4.2 Результаты облучения электронами зелёных светодиодов

Образцы показали хорошее структурное качество, со значением FWHM симметричных (0002) кривых рентгеновских лучей равным 284,4 угловых секунды и FWHM асимметричных кривых равным 416,6 угловых секунд. Плотность дислокаций, оцененная по плотности дефектов темных пятен на изображениях микрокатодолюминесценции на краю полосы, составляла около $5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Плотность протяженных дефектов в этих структурах была аналогичной синим светодиодам высокого качества. Структурные свойства не были затронуты облучением вплоть до самого высокого используемого флюенса.

Обратный ток был низким, в то время как при низком напряжении был избыточный прямой ток. Ток в этой области показал слабую температурную зависимость. При более высоких прямых напряжениях коэффициент идеальности составлял ~ 3 , а энергия активации на температурной зависимости тока составляла 0,4 эВ.

Облучение с флюенсом электронов $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ или выше привело к значительному увеличению тока обратной утечки, уменьшению чрезмерного тока прямой утечки при низких напряжениях, не влияющему на фактор идеальности в экспоненциальной области прямого тока, но немного увеличило последовательное сопротивление в прямом направлении (рис. 41 а, б).

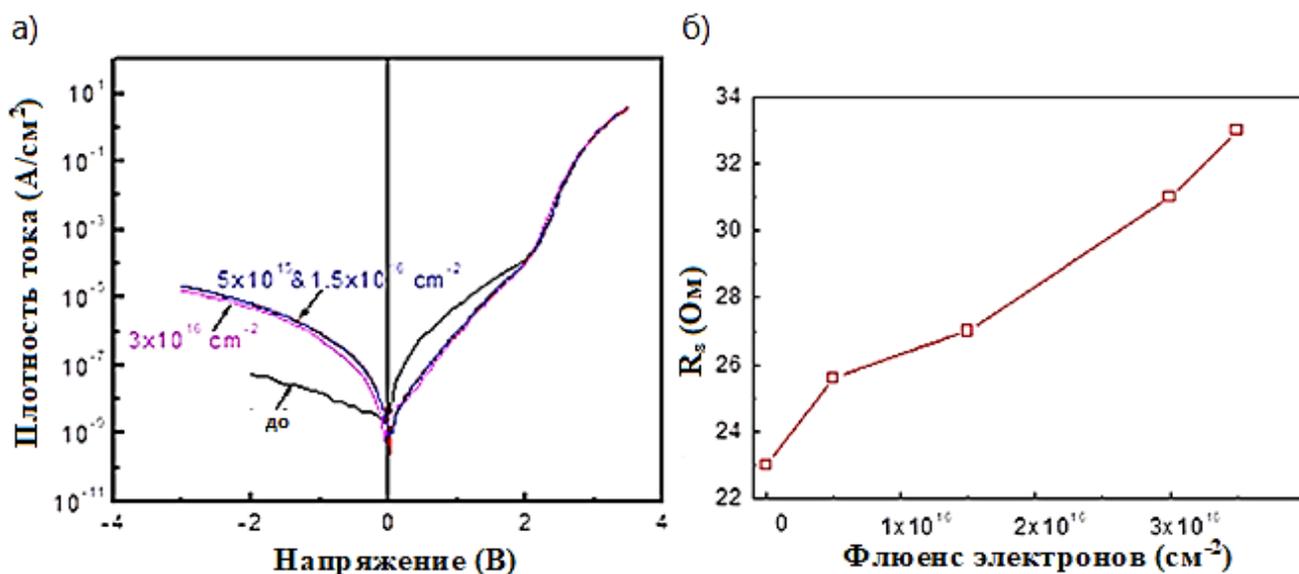


Рисунок 41 – (а) ВАХ при 300 К для зеленых светодиодов до (черная линия) и после облучения электронами с энергией 6 МэВ и флюенсами 5×10^{15} и $1,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (синяя линия, результаты практически не различимы) и после $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (фиолетовая линия); (б) зависимость последовательного сопротивления от флюенса электронов

Облучение электронами не оказывало влияния на профили концентрации заряда и положение края области пространственного заряда (ОПЗ) в зависимости от напряжения на диоде. После всех флюенсах электронов край ОПЗ был ниже самой нижней квантовой ямы InGaN при 0 В. Таким образом, чтобы протянуть край ОПЗ через самую нижнюю квантовую яму, требовалось увеличивать напряжение с 0,5 В до 2 В. На профиль концентрации заряда в этой квантовой яме это не повлияло. На рис. 42 показаны зависимости концентрации от приложенного напряжения до облучения и после облучения с флюенсом $1,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

В спектрах РСГУ до облучения заметно доминировали электронные ловушки с уровнями, близкими к E_c - 0,26 эВ, с некоторыми незначительными вкладами электронных ловушек при E_c - 0,5 эВ и E_c - 0,75. Облучение с флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ привело к сильному увеличению ловушек E_c - 0,5 эВ и появлению новых ловушек E_c - 1 эВ. Сигнал электронных ловушек E_c - 0,26 эВ, которые были доминирующими до облучения, сначала уменьшался после

флюенса $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, затем оставался почти постоянным и превышал начальное значение только после облучения флюенсом $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

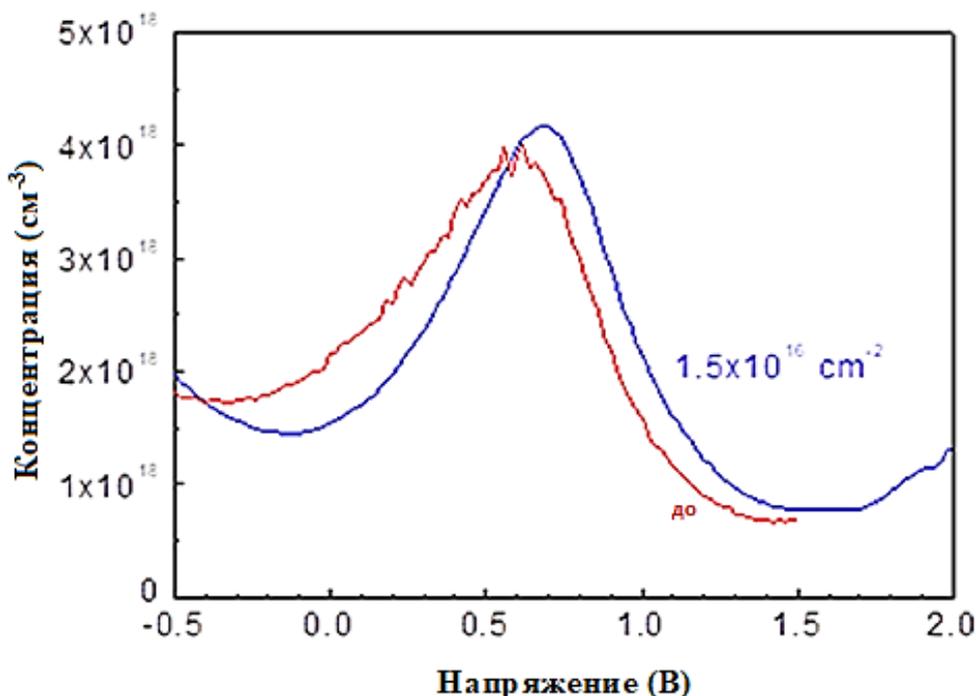


Рисунок 42 – Концентрация носителей заряда в зависимости от напряжения для нижней InGaN квантовой ямы

Ловушки $E_c - 0,5 \text{ эВ}$ также показали после начального сильного увеличения концентрации аналогичное плато в зависимости от флюенса от 5×10^{15} до $1,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Концентрация резко возросла после облучения с более высокими флюенсами. В то же время центры $E_c - 1 \text{ эВ}$ устойчиво увеличивались с флюенсом электронов. Эти тренды проиллюстрированы на рис. 43 (а), где показаны сами спектры, а на рис. 43 (б) показаны изменения относительных величин пиков различных электронных ловушек ($\Delta C / C$, где C - амплитуда пика РСГУ, а C - стационарная емкость). Поскольку облучение не влияло на профили концентрации заряда, пиковая амплитуда $\Delta C / C$ является разумной мерой относительных изменений концентрации ловушки, вызванных облучением (трудно преобразовать $\Delta C / C$ в абсолютную концентрацию ловушек, поскольку плотность заряда в КЯ сильно изменяется по толщине).

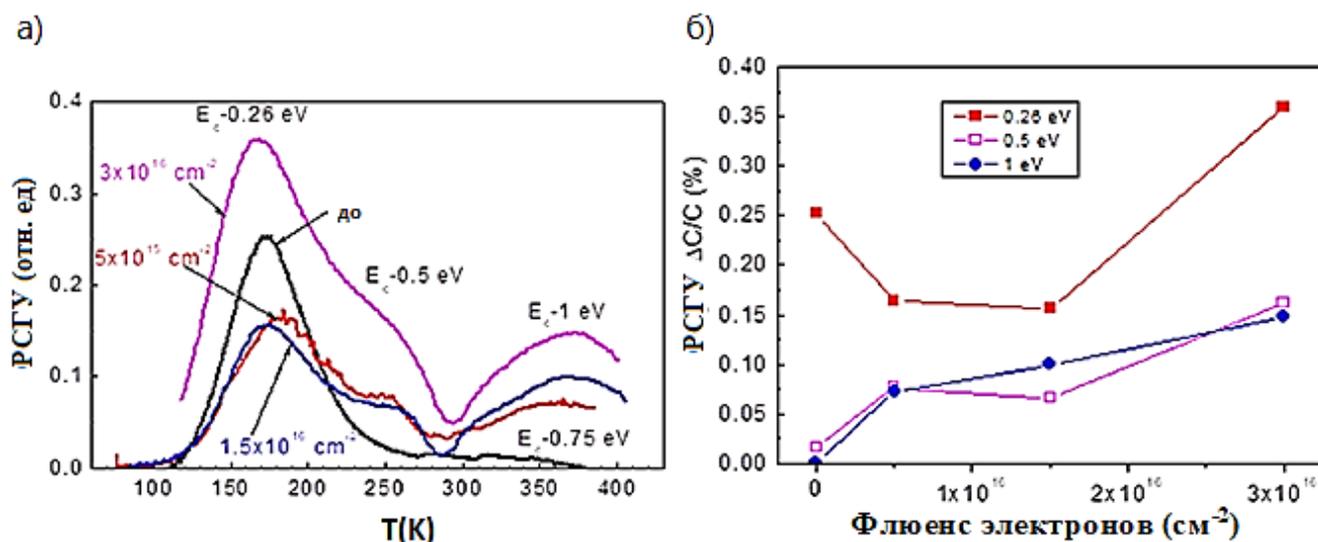


Рисунок 43 – (а) РСГУ-спектры зеленых светодиодов до облучения (черная линия), после флюенса электронов $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (красная линия), $1,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (синяя), $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (фиолетовая линия). Измерения при 0,5 В, прямой импульс до 2,5 В, длительность 3 с, временные окна 1,5 с / 15 с; (б) амплитуды пиков РСГУ основных ловушек в зависимости от флюенса электронов. Сплошные красные квадраты - ловушки $E_c - 0,26 \text{ эВ}$, пустые фиолетовые квадраты - ловушки $E_c - 0,5 \text{ эВ}$, сплошные синие круги – ловушки $E_c - 1 \text{ эВ}$

Поведение спектров ОРСГУ с изменением условий засветки, смещения и облучения было достаточно сложным. Когда спектры снимались со смещением 0,5 В (т.е. с краем ОПЗ прямо под самой нижней квантовой ямой), в спектрах преобладали дырочные ловушки с уровнем $E_v + 0,45 \text{ эВ}$ и сечением захвата дырок $3 \times 10^{-12} \text{ см}^2$ (ловушки Н1 на рис. 44 а). Форма спектров была аналогичной при освещении светодиодом 365 нм (генерация электронов и дырок как в GaN-барьерах, так и в квантовых ямах InGaN) и при освещении светодиодом 530 нм (генерация предпочтительно в квантовых ямах). При обратном смещении -0,5 В (край ОПЗ в сверхрешетке GaN / InGaN, способствующей снятию упругих напряжений), положение пика по-прежнему составляло $E_v + 0,45 \text{ эВ}$, но с меньшим поперечным сечением захвата $2 \times 10^{-14} \text{ см}^2$ (ловушки Н2 на рис. 44 а). Опять же, характер ловушек был аналогичный при освещениях 365 нм и 530 нм, но сигнал $\Delta C / C$ ОРСГУ был намного ниже, чем при смещении 0,5 В, и сильнее при освещении 365 нм (рис. 44 а). Дальнейшие сравнения проводились с

освещением 365 нм и смещением светодиода 0,5 В, т.е. предпочтительно собирали сигнал из области квантовых ям InGaN.

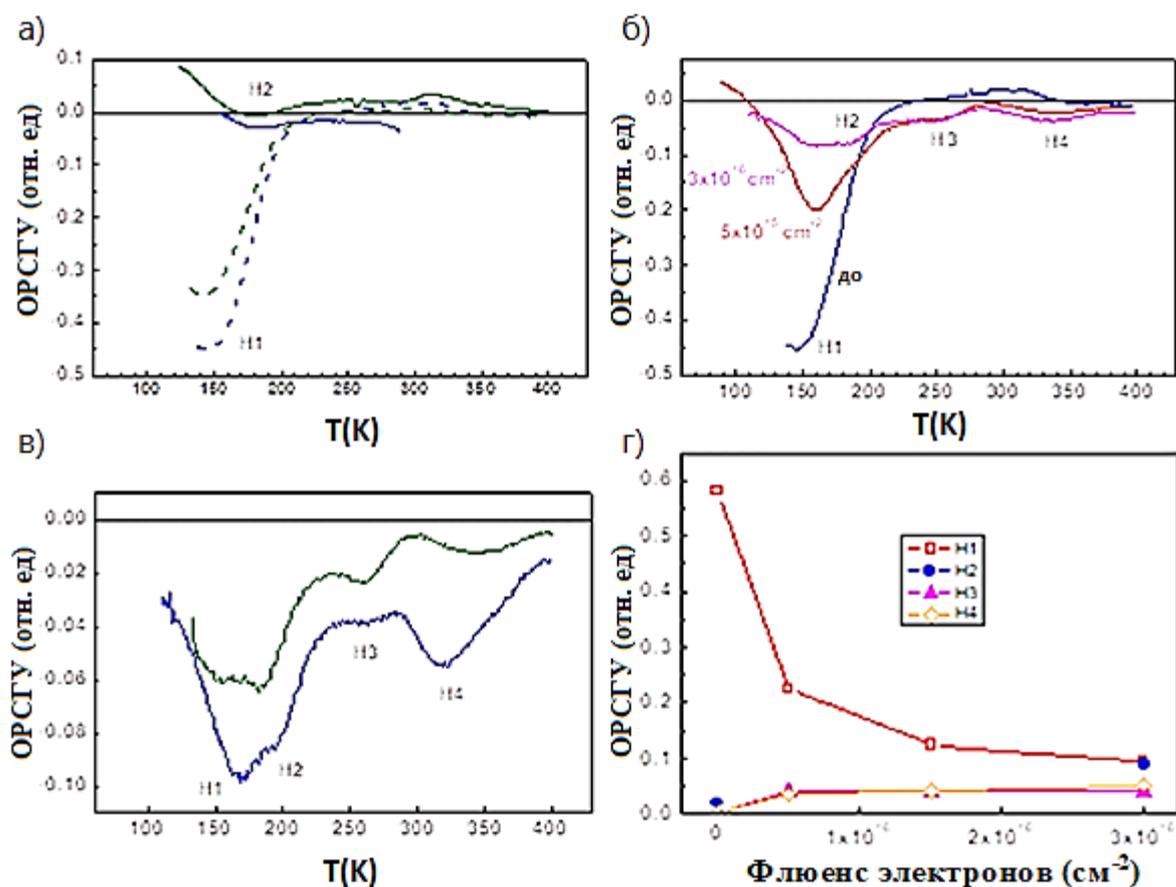


Рисунок 44 – (а) Спектры ОРСУ, измеренные перед облучением с диодным смещением -0,5 В (сплошные линии) и 0,5 В (пунктирные линии) с освещением 365 нм (синие линии) и освещением 530 нм (зеленые линии), временное окно 1,25 с / 12,5 с; (б) спектры ОРСУ, измеренные до облучения (синяя линия), после облучения флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (красная линия) и $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при светодиодном освещении 365 нм; (в) спектры ОРСУ, измеренные после облучения флюенсом $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с освещением светодиодами 365 нм (синяя линия) и освещением светодиодами 530 нм (зеленая линия); (г) сигналы различных дырочных ловушек как функция флюенса электронов: пустые квадраты - для Н1, сплошные круги - для Н2, сплошные треугольники - для Н3, пустые ромбы - для Н4

Неожиданно сигнал ОРСУ уменьшился после облучения (рис. 44 б), появились дополнительные небольшие дырочные ловушки с уровнями вблизи $E_v + 0,45 \text{ эВ}$ с низким сечением захвата дырок $6 \times 10^{-18} \text{ см}^2$ (ловушки Н3), и дырочные ловушки с более высокой энергией с уровнем 0,9–0,95 эВ и сечением

захвата дырок 10^{-13} – 10^{-12} см² (ловушки Н4). Уменьшенный пик основных дырочных ловушек разделяется на два пика, один похожий на начальный пик, а другой - с уровнем около $E_v + 0,45$ эВ и поперечным сечением захвата 2×10^{-14} см², аналогичным наблюдаемому пику Н2 в нетронутым образце. Спектры были схожи при освещении 365 нм и 530 нм (рис. 44 в). Рис. 44 (г) показывает относительные изменения различных видов ловушек с облучением, измеренные по амплитудам пиков $\Delta C / C$ в ОРСГУ. Значение пика ловушек Н2 до облучения является неопределенным, поскольку его нельзя было различить на фоне высокой плотности ловушек Н1 и, вероятнее всего, аналогично значению, измеренному при высоком обратном напряжении -0,5 В на рис. 44 (а). Только после высокой дозы облучения, когда сигнал от ловушек Н1 был сильно подавлен, пик Н2 можно было четко различить. Пики дырочных ловушек Н3 и Н4, возникающих после облучения, перекрываются с пиками электронных ловушек $E_c - 0,5$ эВ и $E_c - 1$ эВ.

Спектр электролюминесценции (ЭЛ) достиг максимума при 520 нм при действующем токе 350 мА. Выходная мощность при этом токе составляла 210 мВт, эффективность составляла 19%, а внешняя квантовая эффективность (EQE) составляла 25%. Величина спада эффективности составила 39% (экспериментальный EQE показан на рис. 45 а). Облучение с флюенсом 5×10^{15} см⁻² или выше привело к сильному уменьшению интенсивности ЭЛ (на рис. 45 (б) показана относительная интенсивность ЭЛ при токе 20 мА, нормированная к начальному значению ЭЛ при этом токе). Наступление измеримой интенсивности ЭЛ перешло к более высоким управляющим токам, и после облучения электронами 3×10^{16} см⁻² этот порог изменился с 0,1 мА до 40 мА.

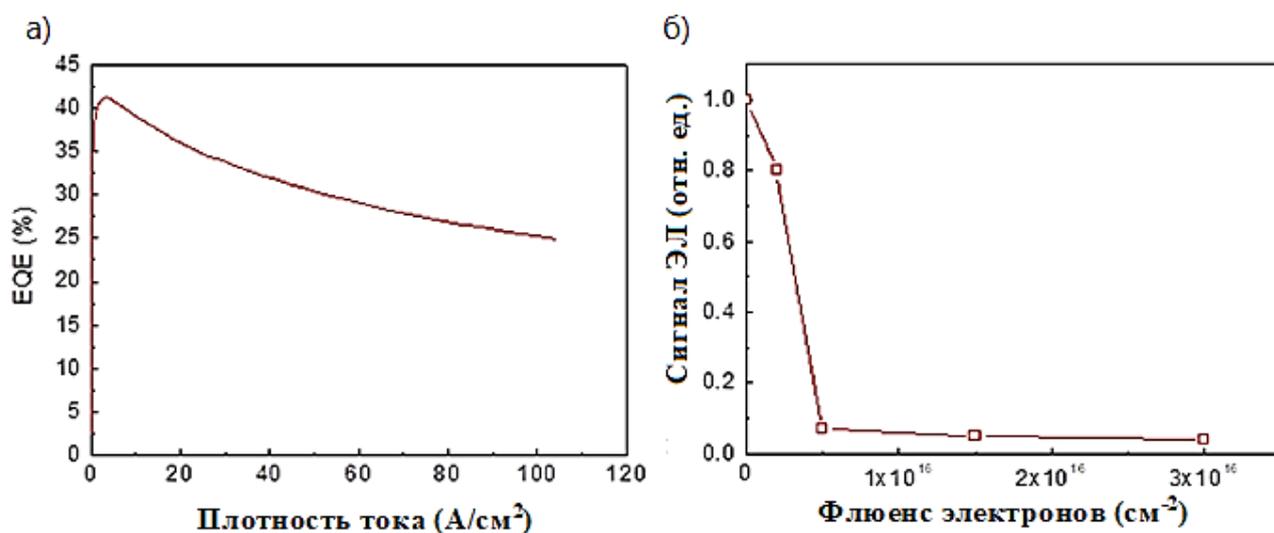


Рисунок 45 – (а) EQE зеленых светодиодов до облучения; (б) ЭЛ-сигнал при токе 20 мА в зависимости от флюенса электронов; значения нормированные к сигналу ЭЛ перед облучением

4.4.3 Обсуждение результатов

Наиболее важным моментом является то, могут ли какие-либо конкретные электронные или дырочные ловушки быть ответственными за изменения электролюминесценции. Электронные ловушки $E_c - 0,5$ эВ и $E_c - 1$ эВ демонстрируют аналогичную динамику деградации интенсивности ЭЛ, то есть концентрация резко возрастает после облучения флюенсом электронов $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что совпадает с резким уменьшением интенсивности ЭЛ. Концентрация доминирующих электронных ловушек $E_c - 0,26$ эВ уменьшилась после облучения электронами $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, в то время как сигнал ЭЛ сильно уменьшился при этой дозе. Концентрация основных дырочных ловушек H1 при $E_v + 0,45$ эВ в КЯ InGaN также уменьшается с облучением. Ловушки $E_c - 1$ эВ в n-GaN являются заметными радиационными дефектами. Они часто ассоциируются с акцепторами междоузельного азота N_i , и как было показано ранее, уменьшают время жизни в облученном объеме n-GaN. Дырочные ловушки $E_v + 0,9$ эВ приписываются комплексам акцепторов вакансий галлия с мелкими донорами, $(V_{\text{Ga}}-D)^{2-}$, хотя недавние теоретические расчеты также указывают на то, что состояние может быть донорным переходным уровнем

комплексов V_{Ga} с кислородом и водородом ($V_{Ga}-O-2H$) [56]. Такие комплексы в n-GaN должны быть эффективными дырочными ловушками, но медленными в захвате электронов. Если ловушки $E_v + 0,45$ эВ аналогичны основным дырочным ловушкам в n-GaN, эти дырочные ловушки H1 находятся далеко от края зоны проводимости InGaN и не должны серьезно влиять на скорость безызлучательной рекомбинации. Только при более высоком содержании In дырочные ловушки могут становиться эффективными центрами безызлучательной рекомбинации.

Характер ловушек $E_c - 1$ эВ аналогичен основным радиационным дефектам в n-GaN, ловушкам ET12. Рекомбинация инжектированных электронов и дырок на этих ловушках в GaN-барьерах в области МКЯ способствует потере эффективности инжекции и уменьшению сигнала ЭЛ после облучения. Электронные ловушки $E_c - 0,5$ эВ напоминают $E_c - 0,56$ эВ в n-GaN (электронные ловушки ET10 [87] или связанные с Fe ловушки $E_c - 0,5$ эВ), которые активно участвуют в рекомбинации [107]. Однако, плотность акцепторов Fe не будет увеличиваться при облучении, и, аналогично, плотность ловушек ET10 не изменяется при облучении [93]. Увеличение концентрации $E_c - 0,5$ эВ совпадает с уменьшением концентрации ловушек $E_c - 0,26$ эВ и, следовательно, ловушки $E_c - 0,5$ эВ могут появляться в результате взаимодействия исходных дефектов $E_c - 0,26$ эВ с первичными радиационными дефектами. Самой простой реакцией такого рода было бы взаимодействие междоузельного азота (состояние $E_c - 0,26$ эВ) с радиационно-индуцированными вакансиями галлия с образованием азотных дефектов в подрешетке галлия, N_{Ga} . Второй компонент облучения, создаваемый парой Френкеля в подрешетке Ga, междоузельный галлий, который возможно рекомбинирует с комплексами вакансий галлия, создавая дырочные ловушки H1. Это объясняет наблюдаемое уменьшение плотности H1 при облучении электронами.

Ловушки H2 образуются на границе области МКЯ и области сверхрешетки, что подтверждается зависимостью сигнала от смещения. Ловушка $E_v + 0,9$ эВ H4 аналогична основным дырочным ловушкам HT1 в

МОСVD и HVPE n-GaN. Хотя они не являются эффективными центрами рекомбинации, захват дырок на этих центрах может снизить эффективность инжекции и повлиять на ЭЛ, поскольку время выброса дырок данных ловушек при 300 К составляет сотни миллисекунд.

Выводы

Все изученные светодиоды были выращены наиболее совершенными технологиями и имели плотности дислокаций ниже 10^8 см^{-2} , при которых именно точечные дефекты влияют на внутреннюю квантовую эффективность.

В высококачественных нелегированных кристаллах n-GaN, выращенных методом HVPE, основными центрами безызлучательной рекомбинации, создаваемыми облучением, уменьшающими диффузионную длину, являются электронные ловушки с уровнем энергии около $E_c - 1 \text{ эВ}$, часто приписываемые междуузельному азоту. Сильная корреляция между изменениями плотности этих ГУ и диффузионной длиной облученного n-GaN указывает на то, что они контролируют время жизни облученного n-GaN.

Уровни $E_c - 0,15 \text{ эВ}$ и $E_v - 0,2 \text{ эВ}$, обнаруженные в образцах HVPE n-GaN, которые часто приписывают V_N дефектам, являются слишком мелкими для изменения времени жизни.

В необлученном образце n-GaN HVPE, а также и в образцах, выращенных другими методами, время жизни контролируется другими глубокими ловушками электронов с уровнем $E_c - 0,56 \text{ эВ}$, концентрация которых не сильно зависит от облучения электронами высокой энергии.

При изучении необлученных светодиодов с длиной волны излучения от 390 нм (ближний УФ) до 430 нм (синий) и 515 нм (зеленый) показано, что в спектрах дырочных ловушек в квантовых ямах преобладают акцепторные состояния с уровнями $E_v + 0,75 \text{ эВ}$, $E_v + 0,65 \text{ эВ}$ и $E_v + 0,45 \text{ эВ}$, выровненные в InGaN относительно уровня вакуума и аналогичные основным дырочным ловушкам вблизи $E_v + (0,9-0,95 \text{ эВ})$ чистого образца n-GaN. Данные дырочные ловушки скорее всего являются многоуровневыми акцепторными комплексами вакансий галлия с мелкими донорами $V_{Ga}-D$. Они могут быть обнаружены в спектрах РСГУ при электрической инжекции только в светодиодах УФ. В других светодиодах они могут быть перезаряжены только посредством оптической инжекции в ОРСГУ. Это различие в поведении, может быть отражением наличия

центров безызлучательной рекомбинации, служащих убийцами времени жизни в квантовых ямах и в барьерах.

Электронные ловушки, обнаруженные в спектрах РСГУ исследованных светодиодов, напоминают аналогичные убийцы времени жизни в n-GaN образцах. Имеющиеся электронные ловушки представляют собой состояния $E_c - 0,27$ эВ, $E_c - 0,5$ эВ и $E_c - 0,8$ эВ расположенные в активной области МКЯ соответственно, зеленого, синего и УФ-светодиодов и, вероятнее всего, связаны с акцепторами N_i^- .

Также были обнаружены электронные ловушки вблизи $E_c - 0,6$ эВ в GaN-барьерах УФ и синих светодиодов аналогичные по поведению ловушкам MOCVD n-GaN.

В зеленых GaN / InGaN МКЯ-светодиодах обнаружены электронные ловушки с энергией активации 0,27 эВ и 0,075 эВ в КЯ InGaN. Спектры РСГУ с оптической инжекцией показывают дырочные ловушки с энергией активации 0,45 эВ. С помощью изменения энергии фотонов, используемых для оптического возбуждения, показано, что ловушки находятся в квантовых ямах InGaN. Введение подслоя из наностолбиков GaN с наночастицами SiO_2 в контактный слой n^+ -GaN увеличивает интенсивность фотолюминесценции и электролюминесценции на 15–35% по сравнению с зелеными светодиодами без такого подслоя. Это коррелирует с уменьшением концентрации электронных ловушек на 0,27 эВ и дырочных ловушек на 0,45 эВ в светодиодах SiO_2 по сравнению с эталонными зелеными светодиодами.

Из испытаний ускоренного старения обнаружено, что механизмом деградации в УФ-светодиодах, работающих при высоком токе и повышенной температуре, является, скорее всего, смещение атомов Ga и In, с последующим перемещением к дислокациям и формированием локальных каналов утечки. Вакансии проявляют себя в повышенной плотности дырочных ловушек $E_v + 0,75$ эВ. С другой стороны, деградация EQE, по-видимому, происходит в основном из-за образования электронных ловушек с уровнями около $E_c - 0,8$ эВ, которые связаны с междоузельными атомами азота.

Наиболее вероятным объяснением снижения интенсивности электролюминесценции после облучения данных ультрафиолетовых светодиодов является увеличение концентрации электронных ловушек $E_c - 0,8$ эВ и $E_c - 1$ эВ. Изменение плотности этих ловушек коррелирует с уменьшением электролюминесценции. Поскольку ловушки $E_c - 0,8$ эВ схожи с аналогичными дефектами (N_i^-), расположенными в КЯ InGaN, логично также считать их эффективными убийцами времени жизни.

Ловушки с оптическим порогом около 1,3 эВ, концентрация которых увеличилась после облучения, аналогичны центрам, часто наблюдаемым в n-GaN и приписываемым междуузельному углероду C_i . Эти центры, скорее всего, не являются основными убийцами жизни. Ухудшения электролюминесценции после облучения может также частично происходить из-за увеличения последовательного сопротивления диодов.

В случае высококачественных синих GaN / InGaN МКЯ-светодиодов при облучении электронами с энергией 6 МэВ, снижение эффективности сильно коррелирует с увеличением концентрации глубоких электронных ловушек вблизи $E_c - 0,7$ эВ, которые являются эффективными центрами безызлучательной рекомбинацией Шокли-Рида-Холла.

В спектрах зеленых светодиодов доминируют электронные ловушки при $E_c - 0,26$ эВ и $E_c - 0,5$ эВ и дырочные ловушки при $E_v + 0,45$ эВ. Облучение электронами с энергией 6 МэВ и флюенсами выше 5×10^{15} см⁻² увеличило плотность ловушек $E_c - 0,5$ эВ и вызвало появление уровней электронов $E_c - 1$ эВ. Изменение сигнала ЭЛ после флюенса электронов выше 5×10^{15} см⁻² коррелирует с увеличением плотности электронных ловушек $E_c - 0,5$ эВ и $E_c - 1$ эВ. Ловушки $E_c - 0,5$ эВ расположены в КЯ InGaN, и их образование при низких дозах обратно зависит от концентрации ловушек $E_c - 0,26$ эВ, доминирующих до облучения. Поскольку дефекты $E_c - 0,26$ эВ приписываются междуузельным атомам азота, встраиваемых во время роста InGaN, данные можно объяснить взаимодействием этих дефектов с вакансиями Ga, создаваемыми облучением. Дырочные ловушки $E_v + 0,45$ эВ не ответственны за

деградацию ЭЛ после бомбардировки электронами, поскольку их плотность уменьшается с флюенсом.

Глубокие уровни $E_c - 1$ эВ, появляющиеся во всех исследованных светодиодах после облучения, являются хорошо известными радиационными дефектами в n-GaN, образованными в барьерах GaN квантовых ям GaN / InGaN. Это эффективные центры безызлучательной рекомбинации в объемных кристаллах n-GaN, облученных электронами. Их введение приводит к увеличению безызлучательной рекомбинации инжектированных электронов и дырок в барьерах GaN и, таким образом, снижает эффективность инжекции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. E. Fred Schubert Light-Emitting Diodes (3rd Edition) // Rensselaer Polytechnic Institute – 2018.- Vol. 672
2. Cockbill, Louisa. Shockley-Read-Hall recombination affects electroluminescence efficiency in gallium nitride LEDs // Scilight. – 2017.- P.1063.
3. Rubel, Oleg. Bimolecular theory of non-radiative recombination in semiconductors with disorder // Eprint – 2019.- Vol. 21
4. Schubert, Martin & Chhajed, Sameer & Kim, Jong Kyu & Schubert, E. & Koleske, Daniel & Crawford, Mary & Lee, Stephen & Fischer, Arthur & Thaler, Gerald & Banas, Michael. Effect of dislocation density on efficiency droop in GaInN/GaN light-emitting diodes // Applied Physics Letters – 2007.- P.91
5. Jeon, Kwang Sil & Kim, S.-W & Ko, D.-H & Ryu, H.Y. Relationship between threading dislocations and the optical properties in GaN-based LEDs on Si Substrates // Journal of the Korean Physical Society – 2015.- No 67. P.1085-1088.
6. Xu, M. & Wei, Y. & Qu, S. & Wang, C. & Hu, X. & Xu, X. Study of the dislocation and luminescence intensity distributions of gallium nitride LED on the carbon-nanotubes patterned sapphire substrate // International Journal of Electrochemical Science – 2014.- Vol 9. P. 3536-3542.
7. Kaganer, Vladimir & Lähnemann, Jonas & Pfüller, Carsten & Sabelfeld, Karl & Kireeva, Anastasya & Brandt, Oliver. Determination of the Carrier Diffusion Length in GaN from Cathodoluminescence Maps Around Threading Dislocations: Fallacies and Opportunities // Physical Review Applied – 2019.- Vol. 12.
8. Zhao, D. & Jiang, De-Sheng & Yang, Hui & Zhu, J. & Liu, Z. & Zhang, Shuming & Liang, J. & Li, Xiangyang & Gong, H. Role of edge dislocations in enhancing the yellow luminescence of n-type GaN // Applied Physics Letters. – 2006.- Vol. 88, P. 241917-241917.
9. Wang, Zhongchang & Saito, Mitsuhiro & McKenna, Keith & Ikuhara, Yuichi. Polymorphism of dislocation core structures at the atomic scale // Nature communications – 2014.- Vol. 5. P. 3239.

10. Soh, Chew Beng & Chua, Soo & Lim, H & Chi, D.Z. & Liu, Will & Tripathy, Sudhiranjan. Identification of deep levels in GaN associated with dislocations // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 2014.- Vol. 16. P. 6305.
11. McCluskey, Matthew & Haller, Eugene. Dopants and Defects in Semiconductors. (2nd Edition) // CRC Press – 2018.- Vol. 350.
12. Dadgar, Armin & Weyers, Markus. Nitride Semiconductors. – 2019. P. 109-147.
13. Diallo I. C. and Demchenko D. O. Native Point Defects in GaN: A Hybrid-Functional Study // *Phys. Rev. Applied*- 2016.- Vol. 6. P. 064002.
14. Lyons J. and Van de Walle C. Computationally predicted energies and properties of defects in GaN // *NPJ Computational Materials* – 2017.- Vol. 3, No 12. P. 1-10.
15. Chi, Gou-Chung & Pong, Bao-Jen & Pan, C. & Teng, Y. & Lee, C. Characterizations of Mg Implanted GaN // *MRS Proceedings*. – 2011.- Vol. 482. P. 1027.
16. Lyons J. & Janotti Anderson, Walle C. Effects of carbon on the electrical and optical properties of InN, GaN, and AlN // *Physical Review* – 2014.- Vol. 89. No 3. P. 035204.
17. Reshchikov Michael A. and Morkoç Hadis. Luminescence properties of defects in GaN // *Journal of Applied Physics*. – 2005.- Vol. 97, No 6. P. 061301.
18. Xie Zijuan, Sui Yu, Buckeridge John, Sokol, Alexey, Keal Thomas, Walsh Aron. Assignment of multiband luminescence due to the gallium vacancy-oxygen defect complex in GaN // *Applied Physics Letters*. – 2018.- Vol. 112. P. 1-16.
19. Liang F, Zhao D, Jiang D, et al. Carbon-Related Defects as a Source for the Enhancement of Yellow Luminescence of Unintentionally Doped GaN // *Nanomaterials (Basel)*. – 2018.- Vol. 8 (9):744. P. 1-8.
20. Meel, K & Singh, S. Design and Fabrication of Multi Quantum well based GaN/InGaN Blue LED // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018.- Vol. 331. P. 012008.
21. Lee, Sung-Nam & Paek, H. & Son, J. & Sakong, Tan & Yoon, En & Nam, Okhyun. Growth of InGaN multiple quantum wells and GaN epilayer on GaN substrate // *Physica B-condensed Matter* – 2006.- Vol. 376. P. 532-535.
22. Benamara, Mourad & Liliental-Weber, Z. & Swider, W. & Washburn, Jesseca & Dupuis, R. & Grudowski, P. & Eiting, C. & Yang, Jinwei & Khan, M. Atomic

- Scale Analysis of InGaN Multi-Quantum Wells // MRS Proceedings. – 2011.- Vol. 572. P. 572-357.
23. O'Donovan, Michael & Luisier, Mathieu & O'Reilly, E. & Schulz, Stefan. Atomistic analysis of transport properties of InGaN/GaN multi-quantum well // International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD). – 2019. P. 17-18.
24. Han, Sang-Heon and Lee, Dong-Yul and Lee, Sang-Jun and Cho, Chu-Young and Kwon, Min-Ki and Lee, S. P. and Noh, D. Y. and Kim, Dong-Joon and Kim, Yong Chun and Park, Seong-Ju Effect of electron blocking layer on efficiency droop in InGaN/GaN multiple quantum well light-emitting diodes // Applied Physics Letters. – 2009.- Vol. 94, No. 23, P. 231123.
25. Oh, Nan-Cho & Lee, Jin-Gyu & Dong, Yanqun & Kim, Tae-Soo & Yu, Hye-Jung & Song, Jung-Hoon. Effect of p-AlGaIn electron blocking layers on the injection and radiative efficiencies in InGaIn/GaN light emitting diodes // Current Applied Physics. – 2015.- Vol. 15, No. 23, P. 7-10.
26. Renard, Julien & Songmuang, Rudeesun & Tourbot, Gabriel & Bougerol, Catherine & Daudin, Bruno & Gayral, Bruno. Evidence for quantum-confined Stark effect in GaN/AlN quantum dots in nanowires // Physical Review B. – 2009.- Vol. 80, P. 121305.
27. Fu, Houqiang & Zhao, Yuji. Efficiency droop in GaInN/GaN LEDs // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. – 2018. P. 299-325.
28. Schubert, Martin & Schubert, E. Effect of heterointerface polarization charges and well width upon capture and dwell time for electrons and holes above GaInN/GaN quantum wells // Appl. Phys. Lett. – 2010.- Vol. 96. No. 13. P. 131102.
29. Schlichting, S., Hönig, G.M.O., Müßener, J. et al. Suppression of the quantum-confined Stark effect in polar nitride heterostructures. Commun Phys. – 2018. -Vol. 48 P. 2399-3650.
30. M.H. Kane, N. Arefin, Gallium nitride (GaN) on silicon substrates for LEDs // Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs), Woodhead Publishing. – 2014. P. 99-143.

31. Cho, Jaehee & Schubert, E. & Kim, Jong Kyu. Efficiency droop in light-emitting diodes: Challenges and countermeasures // *Laser & Photonics Reviews* – 2013.- Vol. 7. No 3. P. 408-421.
32. Meyaard D.S., Lin G.-B., Cho J., Schubert E.F. Efficiency droop in gallium indium nitride (GaInN)/gallium nitride (GaN) LEDs // *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs): Materials, Technologies and Applications* – 2014.- P. 279-300.
33. Ding, Jixiang. Suggestions on Efficiency Droop of GaN-based LEDs // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*.– 2020.- Vol. 729, P. 012003.
34. Jiu, L., Gong, Y. & Wang, T. Overgrowth and strain investigation of (11–20) non-polar GaN on patterned templates on sapphire // *Sci Rep* – 2018.- Vol. 8, P. 9898.
35. H. Okumura, M. Malinverni, D. Martin and N. Grandjean. High p-type GaN for advanced optoelectronic devices // *IEEE Photonics Conference (IPC)*.– 2016 P. 661-662.
36. Zhang, Yiping & Zhang, Zi-Hui & Tan, Swee Tiam & Hernandez Martinez, Pedro & Zhu, Binbin & Lu, Shunpeng & Kang, Xuejun & Sun, X. & Demir, Hilmi. Investigation of p-type depletion doping for InGaN/GaN-based light-emitting diodes // *Applied Physics Letters*.– 2017.- Vol. 110, P. 033506.
37. Fragkos, Ioannis & Dierolf, Volkmar & Fujiwara, Yasufumi & Tansu, Nelson. Physics of Efficiency Droop in GaN:Eu Light-Emitting Diodes // *Scientific Reports*.– 2017.- Vol. 7, P. 16773.
38. R. A. Oliver Critical Assessment 23: Gallium nitride-based visible light-emitting diodes // *Materials Science and Technology* – 2018.- Vol. 32:8. P. 737-745
39. J. Verma, S.M. Islam, A. Verma, V. Protasenko, D. Jena. Nitride LEDs based on quantum wells and quantum dots // *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs) (Second Edition): Materials, Technologies, and Applications, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* – 2018. P. 377-413.
40. Lee M., Lee H., Kim J. Investigation of Forward Tunneling Characteristics of InGaN/GaN Blue Light-Emitting Diodes on Freestanding GaN Detached from a Si Substrate // *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* – 2018.- Vol. 8 P. 1-7.

41. Montenegro D., Rothenberger J., Prelas M., Ghosh T., Tompson R., Loyalka S. Software-based charge deep level transient spectrometer for the characterization of semiconductor materials // *Journal of Electrical Engineering* – 2015.- 15 Ed. 1. 353.
42. Fu, Jiajia & Zhao, Lixia & Cao, Haicheng & Sun, Xuejiao & Sun, Baojuan & Wang, Junxi & Li, Jinmin. Degradation and corresponding failure mechanism for GaN-based LEDs // *AIP Advances*. - 2016. -Vol. 6 P. 055219.
43. Moon, Seong-Min & Kwak, Joonseop. High-current Electro-optical Degradation of InGaN/GaN Light-emitting Diodes Fabricated with Ag-based Reflectors // *Journal of The Korean Physical Society*. - 2009. -Vol. 55 P. 1128.
44. Muramoto Y., Kimura M., and Nouda S. Development and future of ultraviolet light-emitting diodes: UV-LED will replace the UV lamp // *Semicond. Sci. Technol.* – 2014.- Vol. 29., article id. 084004. P. 1-8.
45. Mu Qi, Xu Mingsheng, Wang Xuesong, Wang Qiang, Lv Yuanjie, Feng Zhihong, Xu Xiangang, Ji Ziwu. Influence of the InGaN/GaN quasi-superlattice underlying layer on photoluminescence in InGaN/GaN multiple quantum wells // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* – 2016.- Vol. 76. P. 1-5.
46. Zhu Binbin, Zhang Zi-Hui, Tan Swee Tiam, Lu Shunpeng, Zhang Yiping, Kang Xuejun, Wang Ning, Hasanov Namig, Demir Hilmi Volkan. Effect of Mg doping in the barriers on the electrical performance of InGaN/GaN-based light-emitting diodes // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* – 2018.- Vol. 98. P. 29-32.
47. Shmidt N. M., Usikov A.S., Shabunina E. I., Chernyakov A. E., Kurin S. Y., Makarov Y., Helava H., Papchenko B.P. Study of mechanisms responsible for the efficiency degradation of the III-nitrides light emitting diodes // *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics* – 2015.- Vol. 15, No. 1. P. 46-53.
48. Polyakov A. Y., Smirnov N. B., Yakimov E. B., Cho H. S., Baek J. H., Turutin A. V., Shemerov I. V., Kondratyev E. S., Lee I.-H. Deep Electron Traps Responsible for Higher Quantum Efficiency in Improved GaN/InGaN Light Emitting Diodes Embedded with SiO₂ Nanoparticles // *ECS Solid State Sci. Technol.* – 2016.- Vol. 5, No. 10. Q 274– Q277.

49. Polyakov A. Y., Smirnov N. B., Shchemerov I. V., Yakimov E. B., Yakimov E. E., Kim Kyu Cheol, and Lee In-Hwan. Quantum Barrier Growth Temperature Affects Deep Traps Spectra of InGaN Blue Light Emitting Diodes // ECS Journal of Solid State Science and Technology – 2018.- Vol. 7, No. 5. Q 80.
50. Fu J., Zhao L., Zhang N., Wang J., Li J. Influence of electron distribution on efficiency droop for GaN-based light emitting diodes // Journal of Solid State Lighting – 2015.- Vol. 2, No. 5. P. 1-11.
51. Jiang Y., Li Y., Li Y., Deng Z., Lu T., Ma Z., Zuo P., Dai L., Wang L., Jia H., Wang W., Zhou J., Liu W., and Chen H. Realization of high-luminous-efficiency InGaN light-emitting diodes in the “green gap” range // Sci. Rep. – 2015.- Vol. 5, article id. 10883. P. 1-7.
52. Nippert F., Karpov S. Yu., Callsen G., Galler B., Kure T., Nenstiel C., Wagner M. R., Straßburg M., Lugauer H.-J., and Hoffmann A. Temperature-dependent recombination coefficients in InGaN light-emitting diodes: Hole localization, Auger processes, and the green gap // Appl. Phys. Lett. – 2016.- Vol. 109, article id. 161103.
53. Saito S., Hashimoto R., Hwang J. I., and Nunoue S. InGaN Light-Emitting Diodes on c-Face Sapphire Substrates in Green Gap Spectral Range // Appl. Phys. Express – 2013.- Vol. 6, No. 11. article id. 111004.
54. Yamamoto S., Zhao Y., Pan C.-C., Chung R. B., Fujito K., Sonoda J., DenBaars S. P., and Nakamura S. High-Efficiency Single-Quantum-Well Green and Yellow-Green Light-Emitting Diodes on Semipolar (2021) GaN Substrates // Appl. Phys. Express – 2010.- Vol. 3, No. 12. article id. 122102.
55. Wang H.-L., Lin Z.-T., Han J.-L., Zhong L.-Y., and Li G.-Q. Design of patterned sapphire substrates for GaN-based light-emitting diodes // Chin. Phys. B – 2015.- Vol. 24, No. 6. article id. 067103.
56. Dreyer C. E., Alkauskas A., Lyons J. L., Speck J. S., and Van de Walle C. G. Gallium vacancy complexes as a cause of Shockley-Read-Hall recombination in III-nitride light emitters // Appl. Phys. Lett. – 2016.- Vol. 108. article id. 141101.

57. Polyakov A. Y., Smirnov N. B., Yakimov E. B., Tarelkin S A., Turutin A. V., Shemerov I. V., Pearton S. J., and Lee In-Hwan. Deep traps determining the non-radiative lifetime and defect band yellow luminescence in n-GaN // *J Alloys Comp.* -2016.- Vol. 686. P. 1044-1052.
58. Bhardwaj A., Eber R., Eichhorn T., Dalai R., Messineo A., Peltola T., Ranjan K., Printz M. Simulation of Silicon Devices for the CMS Phase II Tracker Upgrade. Internal CMS Detector Note – 2014, P. 1-49.
59. Anwar S. R. M., Vandenberghe W. G., Bersuker G., Veksler D., Verzellesi G., Morassi L., Galatage R., Jha S., Buie C., Barton A. T., Vogel E. M., Hinkle C. L. Comprehensive Capacitance-Voltage Simulation and Extraction Tool Including Quantum Effects for High-k on $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Part I-Model Description and Validation // *IEEE Transactions on Electron Devices* – 2017. P. 1-8.
60. Biswas Dipankar and Panda Siddhartha. An effective approach for the minimization of errors in capacitance-voltage carrier profiling of quantum structures // *Journal of Applied Physics* – 2014.- Vol.115. article id. 134308.
61. Zubkov V. I., Melnik, M. A., Solomonov A. V., Tsvelev E. O., Bugge F., Weyers M. and Tränkle G. Determination of band offsets in strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum wells by capacitance- voltage profiling and Schrödinger-Poisson self-consistent simulation // *Physical Review B* – 2004.- Vol. 70. article id. 075312.
62. Deen D. A. & Champlain J. G. High frequency capacitance-voltage technique for the extraction of interface trap density of the heterojunction capacitor: Terman's method revised // *Applied Physics Letters* – 2011.- Vol. 99. article id. 053501.
63. Khan A. and Masafumi Y. Deep Level Transient Spectroscopy: A Powerful Experimental Technique for Understanding the Physics and Engineering of Photo-Carrier Generation, Escape, Loss and Collection Processes in Photovoltaic Materials // *Solar Cells - New Approaches and Reviews*, Chapter 7. 2015. P. 199- 222.
64. Schmidt, Florian & von Wenckstern, Holger & Breitenstein, Otwin & Pickenhain, Rainer & Grundmann, Marius. Low rate deep level transient spectroscopy - A powerful tool for defect characterization in wide bandgap semiconductors // *Solid-State Electronics*. – 2014.- Vol. 92. P. 40–46.

65. Polyakov A. Y., Shmidt N. M., Smirnov N. B., Schemerov I. V., Shabunina E. I., Talnishnikh N. A., Lee In-Hwan, Aleksanyan L. A., Tarelkin S. A., Pearton S. J. Deep trap analysis in green light emitting diodes: Problems and solutions // Journal of Applied Physics. – 2019.- Vol. 125. article id. 215701
66. Tin, Chin-Che. Deep Level Transient Spectroscopy // American Cancer Society – 2012.- P. 1-14.
67. Y. Zohta. On the determination of the spatial distribution of deep centers in semiconducting thin films from capacitance transient spectroscopy // J. Appl. Phys. – 1982.- vol. 53, no. 3, P. 1809.
68. Li, Jian. Capacitance Spectroscopy of Semiconductors. // Jenny Stanford Publishing. – 2018.- P. 444.
69. Losee D.L. Admittance spectroscopy of impurity levels in Schottky barriers // J.Appl.Phys. – 1975.- Vol. 46 P. 2204.
70. Vincent G., Bois D., Pinard P., Conductance and capacitance studies in GaP Schottky barriers // J.Appl.Phys – 1975.- Vol. 46 P. 5173.
71. Polyakov, A. & Shmidt, Natalia & Smirnov, N. & Schemerov, Ivan & Shabunina, Evgeniya & Talnishnikh, N. & Lee, In-Hwan & Aleksanyan, Luiza & Tarelkin, Sergey & Pearton, S. Deep trap analysis in green light emitting diodes: Problems and solutions // Journal of Applied Physics. – 2019.- Vol. 125. P. 215701.
72. Luo D. S., Lin L. H., Su Y. C., Wang Y. T., Peng Z. F., Lo S. T., Chen K. Y., Chang Y. H., Wu J. Y., Lin Y., Lin S. D., Chen J. C., Huang C. F., Liang C. T. A delta-doped quantum well system with additional modulation doping // Nanoscale Res Lett. – 2011.- Vol. 6, No. 139. P. 1-5.
73. Weiss T. P., Redinger A., Luckas J. & Mousel M. & Siebentritt S. Admittance spectroscopy in kesterite solar cells: Defect signal or circuit response // Applied Physics Letters – 2013.- Vol. 102. article id. 202105
74. Bychikhin, Sergey & Vandamme, L.K.J. & Kuzmik, Jan & Meneghesso, Gaudenzio & Pogany, Dionyz. Low frequency noise characterization of the GaN LEDs // The Fifth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems – 2004.– Vol 10. P. 85-86.

75. Leung, K.K. & Fong, W.K. & Surya, Charles. Low-frequency noise in GaN diodes // Proceedings of the IEEE 21st International Conference on Noise and Fluctuations, ICNF – 2011.– Vol 10. P. 291-296.
76. Rumyantsev S., Nezhypala S., Levinshtein M., Grigorysimin A. Generation-recombination noise in GaN-based devices // International Journal of High Speed Electronics and Systems – 2011.– Vol 11, No. 14. P. 1142.
77. Жигальский Г.П. Флуктуации и шумы в электронных приборах. –М.: Физматлит, 2012. – 512 с.
78. Im Ki Sik, Choi Jinseok, Hwang Youngmin, An Sung, Roh Jea-Seung, Kang Seung-Hyeon, Lee Jun Hyeok, Jung Lee. 1/f noise characteristics of AlGaIn/GaN HEMTs with periodically carbon-doped GaN buffer layer // Microelectronic Engineering – 2019.- Vol. 215. 110985.
79. Rudan, Massimo. Generation-Recombination and Mobility. In: Physics of Semiconductor Devices // Springer. – 2018.- Vol. 215. P. 507-542.
80. Закгейм А.Л., Левинштейн М.Е., Петров В.П., Черняков А.Е., Шабунина Е.И., Шмидт Н.М. Низкочастотный шум в исходных и деградировавших синих InGaAs/GaN-светодиодах // Физика и техника полупроводников. – 2010.-Т. 46.- С. 219-223.
81. Santi, Carlo & Monti, Desiree & Dalapati, Pradip & Meneghini, Matteo & Meneghesso, Gaudenzio & Zanoni, Enrico. Reliability of Ultraviolet Light-Emitting Diodes: Materials, Processes, Devices and Applications // Springer – 2019.- Vol. 4. P. 397-424.
82. Gallium Nitride (GaN): Physics, Devices, and Technology / edited by F. Medjdoub and K. Iniewski.- CRC Press, Boca Raton, 2013.- 388 p.
83. Polyakov A. Y., Lee I.-H., Smirnov N. B., Govorkov A. V., Kozhukhova E. A., Pearson S. J. Comparison of hole traps in n-GaN grown by hydride vapor phase epitaxy, metal organic chemical vapor deposition, and epitaxial lateral overgrowth // Journal of Applied Physics – 2011.- Vol. 109. 123701.

84. Lee I.-H., Polyakov A. Y., Smirnov N. B., Govorkov A.V., Usikov A.S., Helava H., Makarov Yu. N., Pearton S.J. Deep hole traps in undoped n-GaN films grown by hydride vapor phase epitaxy // *Journal of Applied Physics* – 2014.- Vol. 115. 223702.
85. Arehart A. R., Sasikumar A., Via G.D., Poling B., Heller E.R., Ringel S.A. Evidence for causality between GaN RF HEMT degradation and the EC-0.57eV trap in GaN // *Microelectronics Reliability* – 2015.- Vol. 56. P. 45-48.
86. Pearton S. J., Ren F., Patrick E., Law M. E., Polyakov A. Y. Review—Ionizing Radiation Damage Effects on GaN Devices // *ECS Journal of Solid State Science and Technology* – 2016.- Vol. 5. No.2. P. 35-60.
87. Polyakov A. Y. and Lee I.-H. Deep traps in GaN-based structures as affecting the performance of GaN devices // *Materials Science and Engineering: R: Reports* – 2015.- Vol. 94. P. 1-56.
88. Polyakov A. Y., Smirnov N. B., Lee I.-H., Pearton S. J. Deep level transient spectroscopy in III-Nitrides: Decreasing the effects of series resistance // *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics* – 2015.- Vol. 33. article id. 061203.
89. Yakimov E. B. What is the real value of diffusion length in GaN? // *Journal of Alloys and Compounds* – 2015.- Vol. 627. P. 344-351.
90. Lee I.-H., Polyakov A. Y., Smirnov N. B., Yakimov E. B., Tarelkin S. A., Turutin A. V., Shemerov I. V., Pearton S. J. Electron traps as major recombination centers in n-GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition // *Applied Physics Express* – 2016.- Vol. 9, No. 6. article id. 061002.
91. Lee I.-H., Polyakov A. Y., Smirnov N. B., Yakimov E. B., Tarelkin S. A., Turutin A. V., Shemerov I. V., Pearton S. J. Studies of deep level centers determining the diffusion length in epitaxial layers and crystals of undoped n-GaN // *Journal of Applied Physics* – 2016.-Vol. 119. article id. 205109.
92. Polyakov A. Y. Radiation effects in GaN // *GaN and ZnO-Based Materials and Devices*, Springer Series in Materials Science / edited by S. J. Pearton.- Springer, Heidelberg, 2012.- P. 477

93. Lee I.-H., Polyakov A. Y., Yakimov E. B., Smirnov N. B., Shchemerov I. V., Tarelkin S. A., Didenko S. I., Tapero K. I., Zinovyev R. A., Pearton S. J. Defects responsible for lifetime degradation in electron irradiated n-GaN grown by hydride vapor phase epitaxy // *Applied Physics Letters* – 2017.- Vol. P. 110.
94. Jeon Dae-Woo, Jang Lee-Woon, Cho Han-Su, Kwon Kyeong-Seob, Dong Myeong-Ji, Polyakov A. Y., Ju Jin-Woo, Chung Tae-Hoon, Baek Jong Hyeob, and Lee In-Hwan. Enhanced optical output performance in InGaN/GaN light-emitting diode embedded with SiO₂ nanoparticles // *Opt. Express* – 2014.- Vol. 22. P. 21454-21459.
95. Polyakov A. Y., Yun Jin-Hyeon, Ahn Haeng-Keun, Usikov A. S., Yakimov E. B., Tarelkin S. A., Smirnov N. B., Shcherbachev K. D., Heikki Helava, Makarov Y. N., Kurin S. Yu., Didenko S. I., Papchenko B. P., Lee In-Hwan. Photoluminescence enhancement by localized surface plasmons in AlGaN/GaN/AlGaN double heterostructures // *Phys. Status Solidi RRL*- 2015.- Vol. 9. P. 575-579.
96. Kioupakis E., Yan Q., Van de Walle C. G. Interplay of polarization fields and Auger recombination in the efficiency droop of nitride light-emitting diodes // *Applied Physics Letters* – 2012.- Vol. 101. article id. 231107.
97. Jun-Lin Liu, Jian-Li Zhang, Wang Guang-xu, et al. Status of GaN-based green light-emitting diodes // *Chinese Physics B* - 2015.- Vol. 24, No. 6. article id. 067804.
98. Chernyakov A. E., Levinshtein M. E., Petrov P. V., Shmidt N. M., Shabunina E. I., Zakgeim A. L. Failure mechanisms in blue InGaN/GaN LEDs for high power operation // *Microelectronics Reliability* – 2012.- Vol. 52, Iss. 9-10. P. 2180-2183.
99. Chernyakov A., Levinshtein M., Talnishnikh N., Shabunina E., Shmidt N. Low-frequency noise in diagnostics of power blue InGaN/GaN LEDs // *Journal of Crystal Growth* – 2014.-Vol. 401. P. 302-304.
100. Meneghini M., Lago M. Dal, Trivellin N., Meneghesso G. and Zanoni E. Degradation Mechanisms of High-Power LEDs for Lighting Applications: An Overview // *IEEE Transactions on Industry Applications*- 2014.- Vol. 50, No. 1. P. 78-85.
101. Zhang Z., Arehart A. R., Cinkilic E., Chen J., Zhang E. X., Fleetwood D. M., Schrimpf R. D., McSkimming B., Speck J. S., Ringel S. A. Impact of proton

- irradiation on deep level states in n-GaN // Applied Physics Letters – 2013.- Vol. 103. article id. 042102.
102. Polyakov A. Y., Smirnov N. B., Yakimov E. B., Lee I.-H., Pearton S. J. Electrical, luminescent, and deep trap properties of Si doped n-GaN grown by pendeo epitaxy // Journal of Applied Physics – 2016.- Vol. 119. article id. 015103.
103. Moram M. A. and Vickers M. E. X-ray diffraction of III-nitrides // Reports on Progress in Physics -2009.- Vol. 72, No.3. article id. 036502.
104. Rosner S., Carr E., Ludowise M., Girolami G., Ishii Hope. Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition // Applied Physics Letters- 1997.- Vol. 70. P. 420-422.
105. Wickramaratne Darshana, Shen Jimmy-Xuan, Dreyer Cyrus, et al. Iron as a source of efficient Shockley-Read-Hall recombination in GaN // Applied Physics Letters – 2016.- Vol. 109. article id. 162107.
106. Alkauskas A., Dreyer C. E., Lyons J. L., Van de Walle C. G. Role of excited states in Shockley-Read-Hall recombination in wide-band-gap semiconductors // Physical Review B – 2016.- Vol. 93. article id. 201304(R).
107. Uždavinys T. K., Marcinkevičius S., Leach, J. H., Evans K. R., Look D. C. Photoexcited carrier trapping and recombination at Fe centers in GaN // Journal of Applied Physics – 2016.- Vol. 119. article id. 215706.