

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Алексанян Луиза Араратовна

Изучение спектров глубоких центров в синих и зелёных светодиодах на основе III-nitrides, их
влияния на характеристики, эффектов наноструктурирования

Шифр и наименование научной специальности
1.3.11 Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук, профессор
Поляков Александр Яковлевич

Москва - 2024

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И СПЕЦИАЛЬНЫХ ТЕРМИНОВ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 Аналитический обзор литературы	12
1.1 Дефекты в GaN-светодиодах	12
1.1.1 Свойства дефектов, связанных с GaN	12
1.1.2 Роль индия и стратегии смягчения его влияния	14
1.1.3 Квантоворазмерный эффект Штарка	17
1.2 Уменьшение размеров светодиодов. Эффективность микро- и наносветодиодов	19
1.2.1 Полноцветные дисплеи на основе микросветодиодов	19
1.2.2 Технологии для получения микро- и наносветодиодов	20
1.2.2.1 Эпитаксия планарных архитектур	20
1.2.2.2 Изготовление наноструктур методом «сверху вниз»	22
1.2.3 Влияние размера на EQE микросветодиодов	25
1.2.4 Причины низкой EQE микросветодиодов	33
1.2.5 Решение и методы для увеличения EQE микросветодиодов	35
1.2.5.1 Термический отжиг	36
1.2.5.2 Пассивация боковых сторон и химическая обработка	37
1.2.5.3 Локализованные поверхностные плазмоны	39
1.3 Области применения микро- и наносветодиодов	42
1.3.1 Микросветодиодные дисплеи высокой яркости	42
1.3.1.1 Микро-LED дисплеи для дополненной реальности (AR)	42
1.3.1.2 Нано-светодиодные матрицы для микроскопии сверхвысокого разрешения	44
1.3.2 Оптические системы связи (VLC)	46
1.3.2.1 Структура системы VLC	46
1.3.2.2 Микросветодиоды в качестве излучателя в системе VLC	48
2 Экспериментальные методы анализа дефектов	50
2.1 Релаксационная спектроскопия глубоких уровней	53
2.2 Спектроскопия адмиттанса	56
2.3 Измерения ВФХ под монохроматическим освещением	57
2.4 Фотолюминесцентная спектроскопия (стационарная и время-разрешенная)	59
2.5 Описание образцов	61
2.5.1 Сине-фиолетовые светодиоды	61

2.5.2 Зеленые светодиоды	62
2.5.3 Микросветодиоды	63
2.5.4 Наносветодиодные структуры	64
2.6 Измерительная установка	68
3 Результаты исследований	69
3.1 Результаты измерений сине-фиолетовых светодиодов	69
3.1.1 Измерение электрических характеристик	69
3.1.2 Измерения спектров глубоких уровней	72
3.2 Результаты измерений зеленых светодиодов	79
3.2.1 Исследование влияния электронного облучения на электрические характеристики зеленых СД	79
3.2.2 Исследование влияния старения на электрические характеристики зеленых СД	83
3.2.3 Измерения спектров глубоких уровней	85
3.3 Результаты измерений микросветодиодов	97
3.3.1 Измерение спектров фотолюминесценции и время-разрешённой фотолюминесценции	97
3.3.2 Измерение спектров микрокатодолюменесценции	100
3.3.3 Измерение электрических характеристик	102
3.3.4 Измерение спектров глубоких центров методом РСГУ	106
3.4 Результаты измерений наносветодиодов	108
3.4.1 Первая группа	108
3.4.1.1 Измерение спектров фотолюминесценции и время-разрешённой фотолюминесценции	108
3.4.1.2 Измерение электрических характеристик	111
3.4.1.3 Измерение спектров глубоких центров методом РСГУ	112
3.4.2 Вторая группа	117
3.4.2.1 Измерения вольтамперных характеристик	117
3.4.2.2 Измерения спектров фотолюменесценции	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	126
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	128

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И СПЕЦИАЛЬНЫХ ТЕРМИНОВ

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ВФХ – вольт-фарадная характеристика

АС – адмиттанс спектроскопия

РСГУ – релаксационная спектроскопия глубоких уровней

ОРСГУ – оптическая релаксационная спектроскопия глубоких уровней

ФЛ - фотолюминесценция

ОПЗ – область пространственного заряда

ЦБР – центры безызлучательной рекомбинации

КЯ – квантовая яма

КБ – квантовый барьер

МКЯ – множественные квантовые ямы

ШРХ – Шокли Рид Холл

EQE – внешняя квантовая эффективность

IQE – внутренняя квантовая эффективность

РИТ – реактивное ионное травление

ИСП – индуктивно-связанная плазма

КЭШ – квантово-размерный эффект Штарка

PL – фотолюминесценция

TRPL – время-разрешенная фотолюминесценция

UID – unintentionally doped – непреднамеренно легированный

МOCVD – Metal Organic Chemical Vapor Deposition / химическое осаждение из паровой фазы металлоорганического соединения

ALD – Atomic Layer Deposition / атомно-слоевое осаждение

LSP – localized surface plasmons / локализованные поверхностные плазмоны

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Нитрид галлия (GaN) представляет собой основу современных устройств оптоэлектроники, таких как светоизлучающие диоды (СД, LED) и лазерные диоды (ЛД, LD) на видимую и УФ области спектра. Широкий диапазон запрещенной зоны, достижимый за счет подбора состава сплавов GaN на основе In или Al, позволяет изготавливать эффективные оптические излучатели в диапазоне от зеленого видимого спектра до глубокого УФ. Проникновение на рынок оптоэлектроники на основе GaN изначально было обусловлено внедрением синих светодиодов (450–480 нм), что в итоге позволило создать белые светильники на основе эффективных твердотельных источников, а не на обычных лампах накаливания или галогенных лампах. В настоящее время все большее число стран постепенно отказываются от традиционных источников света в пользу решений на основе светодиодов из-за их более высокой эффективности, более высокой яркости, более длительного срока службы и меньшего воздействия на окружающую среду [1]. Светодиоды также постоянно завоевывают долю рынка автомобильного освещения и широко используются в качестве решений для задней подсветки в телевизорах или дисплеях. Что касается этого последнего сегмента рынка, исследователи и представители промышленности также стремятся к разработке и внедрению дисплеев на основе синих и зеленых микросветодиодов, которые должны стать стандартом для высококонтрастных дисплеев будущего для мобильных и домашних развлечений. Двигаясь в УФ-диапазон, вплоть до 260 нм, твердотельные излучатели на основе AlGaIn становятся все более интересными, поскольку позволяют изготавливать недорогое и эффективное оборудование для санитарной обработки предметов и поверхностей [2], для очистки сточных вод, обнаружение веществ, и для лечения [3, 4].

Светодиоды также становятся интересными для оптической связи на основе стандартных твердотельных светильников, которые могут обеспечить скорость прямой передачи данных в свободном пространстве, превышающую $1 \text{ Гбит} \cdot \text{с}^{-1}$ [5].

Одним из ключевых параметров оптических источников является срок службы. Для общего освещения более длительный срок службы означает, что светильник необходимо заменять реже. Это очень полезно для любого применения, где любое техническое обслуживание требует временного прекращения работы критически важных служб, таких как уличное освещение в туннелях, а также в автомобильной и авиационной сфере. Более двух десятилетий научных и промышленных исследований позволили современным белым светодиодам достичь срока службы, превышающего 50 000 часов, при номинальных условиях эксплуатации. Это было достигнуто за счет ряда улучшений в стратегии легирования, структуре устройства, дизайне корпуса, и кристаллическом качестве полупроводников [6-8]. Однако, если рассмотреть

стабильность светового потока при низких плотностях тока, при более длинных длинах волн излучения или для менее зрелых светодиодных технологий таких как СД на дальнюю УФ область на основе GaN или микро-светодиоды, несколько факторов, ограничивающих надежность, все еще нуждаются в исследованиях [4]. В ряде случаев фактором, ограничивающим срок службы, является возникновение/распространение центров безызлучательной рекомбинации (ЦБР) или примесей вблизи активной области устройств, происходящее в процессе эксплуатации. Более высокую дефектность обычно демонстрируют устройства с квантовыми ямами (КЯ) с более высоким содержанием индия, излучающие на более длинных волнах [9], где дефекты в КЯ могут серьезно влиять на люминесценцию в режиме малых напряжений смещения, а излучательная эффективность устройств сильно зависит от потерь на рекомбинацию Шокли-Рида-Холла (ШРХ). Этот эффект вреден для подсветки или самоизлучающих твердотельных дисплеев, где высокая контрастность изображения и широкий визуальный динамический диапазон должны сохраняться на протяжении всего срока службы продукта.

Поскольку источники УФ-излучения основаны на AlGaIn, они также могут подвергаться воздействию дополнительных типов процессов деградации, более строго связанных с нестабильностью примесей, с миграцией водорода внутри гетероструктуры, или со снижением эффективности инжекции, связанным с процессами образования дефектов и накопления заряда [10-11].

Наконец, для светодиодов механизмы постепенной деградации действуют как вторичные процессы, ограничивающие срок службы по сравнению с событиями электрического перенапряжения [4], которые могут вызвать внезапный и катастрофический выход из строя устройств.

Цель и задачи. Цель исследования была в проведении экспериментов для изучения и систематизации знаний о электрически активных дефектах, формирующих глубокие центры в светодиодных структурах разных цветовых диапазонов, а также влияния размеров устройств на характеристики спектров этих центров.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи.

1. Изучить основные глубокие центры в светодиодах на основе GaN, установить причины их формирования, расположение уровней в запрещенной зоне.
2. Изучить электрические характеристики, электролюминесцентные характеристики, спектры глубоких уровней в синих светодиодах с квантовыми ямами GaN/InGaIn, определить роль подслоя (ПС) в виде сверхрешетки InAlIn/GaN в изменении этих характеристик, а также влияние электронного облучения на свойства структур.

3. Изучить электрические характеристики, электролюминесцентные характеристики, спектры глубоких уровней в зеленых светодиодах, которые излучают на длинах волн около 530 нм, а также влияние вызванной электронным облучением деградацию свойств структур.

4. Изучить характеристики микро- и наносветодиодных структур, где размеры излучающих столбиков варьируется от несколько сотен нанометров до 100 мкм, выявить роль поверхностных дефектов, а также влияние различных методов обработок боковых стенок на свойства приборов.

Научная новизна

1. Была выявлена и доказана радиационная стойкость светодиодов с подслоем в виде сверхрешетки InAlN/GaN. Центры, наблюдаемые в спектрах релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) структур с квантовыми ямами InGaN/GaN, приводят к низкой эффективности светодиодов без подслоя InAlN и значительному снижению эффективности после обработки электронами, в то время как в образцах с таким подслоем количество подобных дефектов значительно меньше и значительно медленнее изменяется при облучении.

2. Была изучена роль глубоких уровней в снижении эффективности светодиодов, когда эти дефекты являются центрами безызлучательной рекомбинации или центрами прилипания, и связь влияния подобных центров с положением их уровней в запрещенной зоне и пространственным распределением в активной области, содержащей множественные квантовые ямы (МКЯ).

3. Было показано, что интенсивность фотолюминесценции наносветодиодов, полученных сухим травлением, может быть увеличена по сравнению со значениями в планарных образцах путем быстрого термического отжига при 700 °C в сочетании с травлением в водном растворе КОН и пассивацией в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

4. Были выявлены два типа центров, которые являются основными дефектами, образующимися в боковых стенках микросветодиодов при использовании метода сухого травления. Ток утечки микро-светодиодов увеличивается с уменьшением диаметра диода из-за усиленного туннелирования через дырочные ловушки $E_v+0,75$ эВ. Уменьшение интенсивности фотолюминесценции (PL) связано с увеличением концентрации ловушек E_c-1 эВ, которые, увеличивают скорость безызлучательной рекомбинации.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. В результате проведенных исследований были выявлены основные глубокие центры, которые вносят вклад в безызлучающую рекомбинацию в сине-зеленых светодиодах разных размеров, а также методы смягчения этого влияния.

2. Было показано, что сверхрешетка InAlN под активной областью светодиода увеличивает радиационную стойкость устройства и уменьшает концентрацию центров безызлучающей рекомбинации.

3. Исследования доказали, что в светодиодных структурах уменьшенных размеров преобладают ловушки, связанные с комплексами вакансий галлия с донорами.

4. Были исследованы методы обработок боковых поверхностей микро- и наносветодиодов для уменьшения повреждений при сухом травлении, что определило, что наилучшие результаты дала комбинация травления КОН с последующей пассивацией слоем SiO₂, полученным методом Sol-gel. Травление КОН без этой дополнительной обработки также увеличивает IQE, но в меньшей степени.

5. Результаты данной работы могут помочь в оптимизации технологий для изготовления дисплеев нового поколения на основе GaN-светодиодов.

Объекты и методы исследования

- Сине-фиолетовые светодиоды, выращенные в лаборатории перспективных полупроводников для фотоники и электроники профессора Н. Гранжана в Федеральной политехнической школе Лозанны (EPFL), Лозанна, Швейцария, которые отличались наличием подслоя InAlN, расположенного под рабочей областью. Были проведены измерения до и после облучения этих образцов электронами.

- Зеленые светодиоды, приобретенные у авторитетных коммерческих поставщиков (Epistar и SemiLEDs, Тайвань). Были проведены измерения до и после облучения этих образцов электронами или после ускоренного старения.

- Нано- и микросветодиодные структуры, выращенные в лаборатории оптоэлектронных материалов профессора И.-Х. Ли в Университете Корё, Сеул, Южная Корея.

С целью изучения электрических свойств были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ), зависимости емкости от частоты в диапазоне от 20 Гц до 2 МГц, вольт-фарадные характеристики (ВФХ) в темноте и при монохроматическом освещении (с помощью набора светодиодов с длинами волн 365-940 нм оптической мощностью 250 мВт/см²). Измерения ВАХ для микро- и наносветодиодных структур были проведены на зондовой станции SX-8 (SemiShare

Co., Ltd, Китай). Для исследования глубоких центров применялась релаксационная спектроскопия глубоких уровней (РСГУ) с электрическим и оптическим возбуждениями (в последнем случае применялся тот же набор светодиодов, что и ранее), адмиттанс спектроскопия (АС). Все эксперименты были проведены на специально изготовленной установке [12], включающей прецизионный LCR-метр E4980 (KeySight Technologies, США), источник тока B2902A (KeySight Technologies, США), внешний генератор импульсов 33500B (KeySight Technologies, США), в интервале температур 77-500 К с использованием азотных криостатов от компаний CryoTrade и Oxford Instruments. Измерялись также спектры ЭЛ и внешняя квантовая эффективность (EQE) светодиодов (измерения проводились в лаборатории Н.М. Шмидт в ФТИ им. А.Ф. Иоффе), а также спектры фотолюминесценции (PL) и время-разрешенной фотолюминесценции (TRPL) (измерения проводились в лаборатории спиновой физики двумерных материалов Физического института им. П.Н. Лебедева РАН под руководством М.Л. Скорикова).

Облучение электронами с энергией 5-6 МэВ проводили в Центре коллективного пользования КАМИКС НИЦ «Курчатовский институт» — ИТЭФ (проведены проф. П.Б. Лаговым).

Положения, выносимые на защиту

1. Предложена методология определения частоты и напряжения для корректного нахождения концентрации и положения глубоких электронных и дырочных ловушек в структурах с МКЯ, основанная на предварительном измерении спектров адмиттанса и вольт-фарадного профилирования на разных частотах в темноте и при монохроматическом освещении. Методика основана на определении напряжений, соответствующих квантовым ямам и квантовым барьерам в МКЯ структуре, поддержанием постоянной емкости за счёт изменения напряжения на структуре, позволяющем точно фиксировать область, из которой получается сигнал РСГУ при электрической или оптической инжекции, а также правильно выбирать частоту измерений, основываясь на результатах адмиттанс-спектроскопии.

2. Выявлена роль дефектов как безызлучательных центров рекомбинации или состояний захвата в снижении эффективности фото- и электролюминесценции светодиодных структур на основе их энергетического положения в запрещенной зоне и пространственном положении в области МКЯ и влияния электронного облучения на характеристики этих центров.

3. Выявлена роль подслоя InAlN в повышении радиационной стойкости в синевioletовых светодиодах и в уменьшении концентрации глубоких электронных и дырочных ловушек в эпитаксиальных слоях структур, отвечающих за низкую эффективность светодиодов.

4. Выявлено увеличение концентрации глубоких ловушек с уменьшением диаметра диода при помощи измерений спектров фотолюминесценции, спектров РСГУ и ОРСГУ на микро- и наносветодиодах, полученных из планарных эпитаксиальных структур методом сухого травления.

5. Среди различных методов обработок боковых стенок в микро- и наносветодиодах, используемых для уменьшения повреждений при сухом травлении наилучшие результаты продемонстрировала комбинация травления КОН с последующей пассивацией слоем SiO₂, полученным методом Sol-gel. Также показано, что отжиг при температуре ≥ 700 °C после ионного травления сильно подавляет чрезмерную утечку.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов диссертации подтверждается применением современного оборудования и проверенных исследовательских техник, большим объемом экспериментальных данных и использованием статистических методов анализа результатов, сравнением полученных результатов с данными других авторов.

Апробации результатов. Результаты исследований были представлены на российских международных конференциях.

1. Устный доклад. Polyakov A., Lee I.-H., Kim T.-H., Chernykh A, Skorikov M., Yakimov E., **Alexanyan L.**, Shchemerov I., Vasilev A., Pearton S. Deep Traps Induced By Dry Etching In The Sidewalls Of Blue МКЯ GaN/InGaN MicroLEDs And NanoLEDs And Their Effects On Excessive Leakage Current And Electroluminescence Spectra And Efficiency. Global Conference on Innovation Materials, June 6-9, 2023, Jeju ICC, South Korea.

2. Устный доклад. Поляков А.Я., Ли И.-Х., Ким Т.-Х., Черных А.В., Скориков М.Л., Якимов Е.Б., **Алексанян Л.А.**, Щемеров И.В., Васильев А.А., Пиртон С.Дж. Влияние методов сухого травления на электрические характеристики и спектры глубоких центров в наносветодиодах. Конференция «Электронная компонентная база и радиоэлектронные системы» форума «Микроэлектроника», 27-28 сентября 2023, Зеленоград.

Публикации по теме НКР. По теме работы опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях базы данных Scopus и Web of Science.

1. Polyakov A.Y., Haller C., Butté R., Smirnov N.B., **Alexanyan L.A.**, Shikoh A.S., Shchemerov I.V., Chernykh S.V., Lagov P.B., Pavlov Yu.S. Effects of 5 MeV electron irradiation on deep traps and electroluminescence from near-UV InGaN/GaN single quantum well light-emitting diodes with and

without InAlN superlattice underlayer // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2020. – T. 53. – № 44. – C. 445111.

2. Polyakov A.Y. , Haller C., Butté R., Smirnov N.B., **Alexanyan L.A.**, Kochkova A.I., Shikoh A.S., Shchemerov I.V., Chernykh A.V., Lagov P.B., Pavlov Yu.S., Carlin J.-F., Mosca M., Grandjean N., Pearton S.J. Deep traps in InGaN/GaN single quantum well structures grown with and without InGaN underlayers // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – T. 845. – C. 156269.

3. Polyakov A.Y., **Alexanyan L.A.**, Skorikov M.L., Chernykh A.V., Shchemerov I.V., Murashev V.N., Kim T.-H., Lee I.-H., Pearton S.J. Post dry etching treatment of nanopillar GaN/InGaN multi-quantum-wells // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 868. – № 159211.

4. Lee I.-H. Kim T.-H., Polyakov A.Y., Chernykh A.V., Skorikov M.L., Yakimov E.B., **Alexanyan L.A.**, Shchemerov I.V., Vasilev A.A., Pearton S.J. Degradation by sidewall recombination centers in GaN blue micro-LEDs at diameters<30 μm // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – T. 921. – C. 166072.

5. Lee I.-H., Cho Y.-H. **Alexanyan L.A.**, Skorikov M.L., Vasilev A.A., Romanov A.A., Matros N.R., Kochkova A.I., Polyakov A.Y., Pearton S.J. Role of surface treatments and localized surface plasmon nanoparticles on internal quantum efficiency of 800 Nm diameter blue GaN/InGaN nano light emitting diodes // Journal of Alloys and Compounds. 2024. № 174921.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Дефекты в GaN-светодиодах

1.1.1 Свойства дефектов, связанных с GaN

Свойства электрически и/или оптически активных дефектов решетки, выявленных с помощью методов определения характеристик, представленных в следующем разделе, могут быть использованы для идентификации видов дефектов в области пространственного заряда полупроводниковых устройств. Эта цель может быть достигнута либо посредством теоретического моделирования, либо путем сравнения с литературными данными. Следуя этому последнему подходу, в таблице 1 представлена информация о ловушках, наиболее часто встречающихся в светодиодных структурах на основе GaN с МКЯ [13].

Таблица 1. Ловушки электронов и дырок, обнаруженных в светодиодах с МКЯ GaN/InGaN, выращенных методом MOCVD [13]

Уровень ловушки (эВ)	Положение в структуре
$E_c-0.33$	Вблизи КЯ
$E_c-0.69$	-
$E_v+1.04$	Барьер GaN
$E_c-0.04$	p-GaN
$E_c-0.12$	p-GaN
$E_c-0.54$	Барьер GaN
$E_c-(0.35-0.45)$	КЯ
$E_c-0.19$	Гетеропереход
$E_c-0.6$	Барьер GaN
$E_c-1.1$	Барьер GaN
$E_v+0.9$	Барьер GaN
$E_c-0.41$	КЯ
E_c-1	Барьер GaN

Энергетические уровни внутри запрещенной зоны могут действовать как эффективные центры рекомбинации, если они близки к середине зоны. Структурные дефекты устройств на

основе GaN могут существенно повлиять на их производительность по нескольким причинам [13].

Во-первых, собственные дефекты, такие как вакансии Ga в материалах n-типа и вакансии N в материалах p-типа, могут встречаться в значительных концентрациях в только что выращенных пленках и кристаллах. Эти дефекты могут привести к появлению мелких или глубоких состояний, которые могут повлиять на электрические и оптические свойства устройства.

Во-вторых, дислокации могут создавать целый спектр дефектных состояний между зоной проводимости и валентной зоной, которые могут выступать в роли глубоких ловушек. Эти дефектные состояния могут влиять на подвижность электронов, появление вокруг них области пространственного заряда и избыточный ток утечки. Они также могут служить эффективными центрами безызлучательной рекомбинации в GaN [13-14].

В-третьих, такие примеси, как Si, O, Mg, C и Fe, могут образовывать глубокие состояния, связанные с собственными дефектами, примесями и их комплексами в III-нитридах. Эти примеси могут влиять на поведение основных технологически важных примесей в III-нитридах, таких как мелкие донорные примеси, основные донорные примеси, метастабильные DX-подобные центры [13, 15].

В-четвертых, глубокие ловушки в структурах с высокой подвижностью электронов (ТВПЭ, НЕМТ) могут играть роль в деградации и после облучения. Они могут влиять на роль ловушек при деградации и после облучения, что имеет решающее значение для надежности и срока службы устройства [13].

Целью данного анализа является оценка того, какие экспериментально определенные уровни ловушки наиболее вредны для внутренней квантовой эффективности устройств при равных температуре и плотности дефектов. N-вакансии (V_N) могут образовывать потенциальные ЦБР [8], когда они образуют комплексы с атомами индия или с вакансиями галлия, приводя в последнем случае к дивакансиям $V_N - V_{Ga}$ [16].

Дефекты, связанные с железом, часто встречаются в GaN-транзисторах с высокой подвижностью электронов, поскольку Fe может быть введено в качестве компенсирующего компонента во время объемного роста для уменьшения проводимости n-типа непреднамеренно легированных слоев GaN, но они обычно не наблюдаются в светодиодах [17]. Si используется в качестве n-легирующей примеси в буферном слое GaN, а несколько ловушек, физическое происхождение которых, как полагают, связано с кремнием, являются мелкими ($90 \text{ мэВ} < E_a < 120 \text{ мэВ}$), с малым сечением захвата ($10^{-18} \text{ см}^2 < \sigma < 10^{-17} \text{ см}^2$). Кроме того, межузельный углерод может вводить глубокие уровни, близкие к середине запрещенной зоны, с $1,2 \text{ эВ} < E_c - E_t < 1,35 \text{ эВ}$ [13, 18]; поэтому чрезмерное внедрение углерода в активную

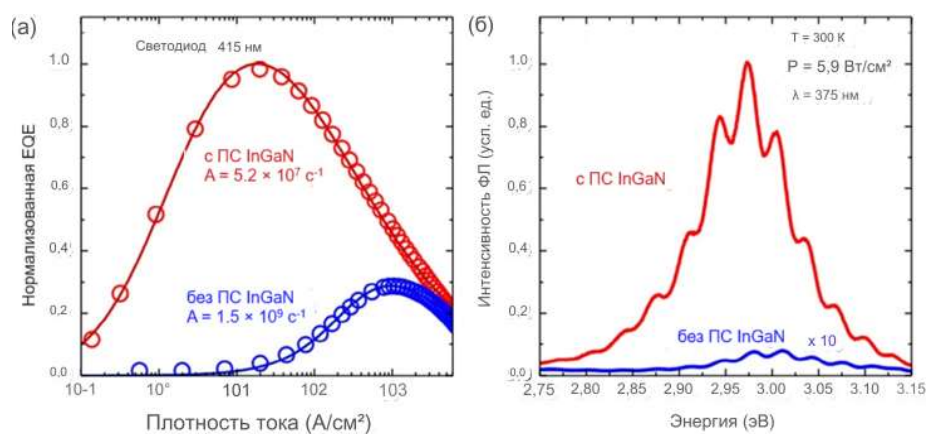
область может способствовать снижению излучательной эффективности устройств [19]. Наконец, наличие магния и водорода в устройствах на основе GaN строго коррелирует, поскольку часть введенного в процессе роста Mg может связываться с остаточным H, поступающим из камеры реактора. Установлено, что их комплексы могут образовывать эффективные ЦБР [20-21].

1.1.2 Роль индия и стратегии смягчения его влияния

КЯ светодиодов видимого диапазона на основе GaN состоят из тройных сплавов InGaN. Путем настройки содержания индия эти полупроводниковые материалы теоретически позволяют производить светодиоды, излучающие в широком диапазоне длин волн, от UV-A до инфракрасного спектра [22]. Чистота кристалла InGaN и оптимизация технологии выращивания имеют решающее значение для достижения высокого уровня эффективности и длительного срока службы устройства [23]. По этой причине чрезвычайно важно исследовать, как индий взаимодействует с эпитаксиальной подложкой и влияет на качество решетки. Присутствие индия в КЯ оказывает сильное влияние на излучательную эффективность устройства. Во-первых, увеличение концентрации индия, требующее снижения температуры роста $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при высоких значениях x [19], приводит к увеличению дефектности активной области, и следовательно, к усилению рекомбинационных процессов, связанных с ШРХ. Кроме того, излучательная эффективность также снижается из-за уменьшения перекрытия приведенной волновой функции e/h , вызванного квантово-размерным эффектом Штарка (КЭШ, QCSE) [24], возникающим в результате присутствия полей внутренней поляризации. Это снижение эффективности излучения при увеличении мольной доли индия и, следовательно, уменьшении запрещенной зоны и энергии излучаемых фотонов, называется «зеленой щелью» [25]. Его зависимость от качества материала вызвана взаимодействием множества факторов: во-первых, более высокая концентрация индия уменьшает согласование решетки с окружающими барьерами GaN, тем самым увеличивая деформацию решетки. Это приводит к полной или частичной релаксации слоя InGaN, что существенно ухудшает свойства КЯ [26]. Кроме того, недавно было показано, что In-содержащие слои могут способствовать сегрегации дефектов, расположенных на поверхности GaN [8, 27]. Было высказано предположение, что эти поверхностные дефекты имеют внутреннее происхождение, скорее всего, связанное с вакансиями азота или галлия, и что они образуются в GaN, выращенном при высокой температуре. В частности, учитывая, что низкая стабильность GaN при высокой температуре заставляет атомы азота диссоциировать с поверхности и образовывать молекулы N_2 , что приводит к образованию азотных вакансий (V_N) на поверхности, есть основания полагать, что такие дефекты взаимодействуют с атомами индия

и образуют центры безызлучательной рекомбинации. Это не единственная обоснованная теория, поскольку физическое происхождение таких дефектов все еще исследуется. Вторая гипотеза рассматривает наличие дивакансий ($V_N - V_{III}$), как обсуждалось в предыдущих исследованиях [8, 16], которые могут быть связаны с глубокими дефектами, расположенными вблизи середины зоны. Действуя как эффективные ЦБР, эти дефекты отрицательно влияют на излучательную эффективность устройства. Анализируя светодиоды InGaN с помощью ОРСТУ и ВФХ, были идентифицированы два оптически активных дефекта при $E_C - 1,62$ эВ и $E_C - 2,76$ эВ в слоях $In_{0,13}Ga_{0,87}N$, а также уровень при $E_C - 2,11$ эВ в слоях GaN [28, 29]. Было обнаружено, что концентрация дефектов значительно выше в слоях с высоким содержанием In по сравнению со слоями GaN и пропорциональна плотности винтовых дислокаций (ВД), которая не влияет на тип обнаруживаемых глубоких уровней в КЯ, а только на их концентрацию. Эти результаты позволяют предположить, что выявленные дефекты возникают в результате взаимодействия между дислокациями или другими точечными дефектами и ВД, генерирующими ЦБР. Аналогичные результаты были получены и в предыдущих исследованиях [19], где был измерен тот же уровень вблизи середины зоны. Стоит отметить, что наличие дефектов, связанных с In, не влияет отрицательно на эмиссию только за счет увеличения рекомбинации ШРХ, эффекты которой более очевидны не только при малых уровнях инжекции тока, но и за счет других процессов, более актуально в режиме сильных токов, например, в процессе Оже-рекомбинации с участием дефектов [30]. Поскольку предполагается, что коэффициент Оже зависит от концентрации ловушек, в квантовых ямах с высоким содержанием индия этот процесс рекомбинации может доминировать над другими рекомбинационными процессами, чему способствуют как высокая концентрация носителей заряда, так и дефектность кристалла [30]. Как кратко сказано в предыдущем абзаце, еще одним эффектом увеличения рассогласования решеток при увеличении содержания In является большее накопление пьезоэлектрического заряда на границах между ямой и барьерами. Индуцированное пьезоэлектрическое поле увеличивает изгиб зон, тем самым уменьшая перекрытие волновых функций электронов и дырок. В конечном итоге это снижает вероятность излучательных переходов внутри квантовой ямы, что приводит к снижению внутренней квантовой эффективности для более длинноволновых светодиодов из-за КЭШ [31]. Кроме того, из-за более низкой вероятности бимолекулярной рекомбинации инжектированные носители будут иметь тенденцию рекомбинировать не излучательно, что благоприятствует процессам деградации, усиленным рекомбинацией. Наконец, важное наблюдение касается сложности выращивания слоев InGaN с однородной концентрацией индия: это может привести к флуктуациям молярного содержания индия в квантовой яме, что приведет к изменению идеального распределения заряда и пиковой длины волны излучения [32, 33].

Используя вышеупомянутую способность слоев, богатых In, включать дефекты, были реализованы различные методы для повышения эффективности светодиодов InGaN/GaN. Первый подход предполагает введение InGaN ПС до роста активной области. Содержание In в ПС ниже по сравнению с КЯ, чтобы избежать реабсорбции фотонов [28]. Введение ПС InGaN обеспечивает значительное увеличение оптической эффективности (рисунок 1) и значительное снижение концентрации ловушек в активной области. Также было обнаружено, что обнаруживаемые глубокие уровни остаются неизменными, независимо от наличия ПС, демонстрируя, что ПС изменяет только концентрацию, но не тип дефектов внутри активной области (т. е. новые дефекты не генерируются с наличием ПС). Кроме того, также было показано, что подавление дефектов пропорционально мольному содержанию индия. Фактически не удалось добиться тех же результатов, заменив InGaN на GaN, выращенный при более низкой температуре и, следовательно, с низкой концентрацией дефектов, что указывает на определяющее влияние присутствия атомов индия на генерацию дефектов [8, 34]. Использование ПС может быть полезно для синих светодиодов; с другой стороны, ситуация иная для светодиодов ближнего УФ диапазона, где значительное поглощение света, происходящее в ПС InGaN, может повлиять на внешнюю эффективность устройств. Снижение содержания индия в ПС не является хорошим решением, поскольку появление «дефектов поверхности» напрямую зависит от общего количества атомов In. Это потребует увеличения толщины ПС InGaN, что может способствовать ухудшению морфологии поверхности. Хорошей альтернативой является использование ПС InAlN, поскольку при ширине запрещенной зоны $\approx 4,6$ эВ он обеспечит прозрачность в ближнем УФ диапазоне, а также возможность реализации более тонких слоев за счет большего содержания In (молярная доля 17 % требуется для получения хорошего согласования решетки со слоями GaN) [35]. Использование ПС InAlN может значительно повысить эффективность светодиодов ближнего УФ, но все же имеет некоторые недостатки. Прежде всего, качество материала InAlN быстро ухудшается с увеличением толщины слоя. Чтобы решить эту проблему, была предложена особая структура, состоящая из ПС сверхрешетки InAlN/GaN с очень тонкими слоями (например, 2,1/1,75 нм) [34, 35]. Эта структура обеспечивает большее повышение эффективности, но все еще остается критическая проблема, поскольку генерируется значительное спонтанное рассогласование поляризации на границах раздела InAlN/GaN. Это приводит к отрицательной фиксированной плотности заряда, которая создает барьер для электронов. Негативное влияние этого электростатического барьера можно смягчить, введя слой с высоким содержанием n-легированных добавок поверх сверхрешетки ПС. Это создает положительный фиксированный заряд, который компенсирует пьезоэлектрический заряд, что способствует инжекции электронов в активную область.



а) EQE; б) интенсивность ФЛ

Рисунок 1 – Сравнение EQE и интенсивности ФЛ при 300 К $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$ светодиода с ОКЯ, выращенного на GaN/сапфир с 55 нм ПС $\text{In}_{0,03}\text{Ga}_{0,97}\text{N}$ и без него [27]

Эффективность этого подхода демонстрируется на рисунке 2, на котором показано, что введение ПС сверхрешетки InAlN/GaN эффективно снижает концентрацию дефектов в активной области фиолетового светодиода InGaN .

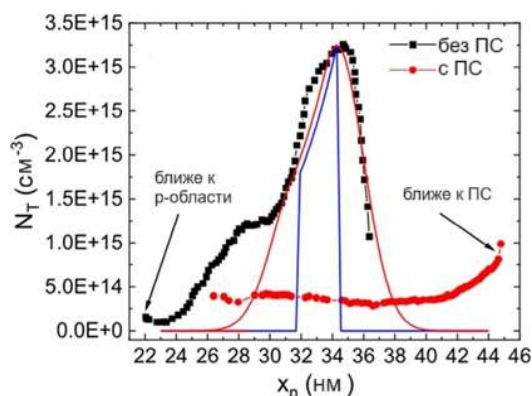


Рисунок 2 – Сравнение профиля плотности дефектов светодиода с ОКЯ $\text{In}_{0,10}\text{Ga}_{0,90}\text{N}$ со светодиодом с ПС сверхрешетки $\text{GaN}/\text{In}_{0,17}\text{Al}_{0,83}\text{N}$ (1,75/2,1 нм) и без него. Синяя линия представляет собой модель включения ЦБР в квантовую яму, а красная линия представляет собой свертку модели с гауссовским профилем шириной 5 нм. Можно заметить, что наличие ПС приводит к значительному снижению плотности дефектов внутри активной области [34]

1.1.3 Квантоворазмерный эффект Штарка

Квантоворазмерный эффект Штарка наблюдается в светодиодах на основе InGaN из-за электрического поля, индуцированного поляризацией материала. Этот эффект приводит к сдвигу энергии пика излучения и снижению внутренней квантовой эффективности (IQE) светодиодов.

КЭШ особенно важен для зеленых и красных микросветодиодов на основе InGaN, которые имеют высокое содержание индия и подвержены серьезному квантовому ограничению [36].

КЭШ в светодиодах на основе InGaN вызывается пьезоэлектрическим полем, что приводит к наклону зон и уменьшению перекрытия волновых функций электронов и дырок (рисунок 3). Это приводит к уменьшению скорости излучательной рекомбинации и уменьшению IQE светодиодов. КЭШ также приводит к синему сдвигу пиковой энергии излучения с увеличением плотности тока, что влияет на стабильность светодиода как с точки зрения светоотдачи, так и с точки зрения длины волны излучения (рисунок 4) [37].

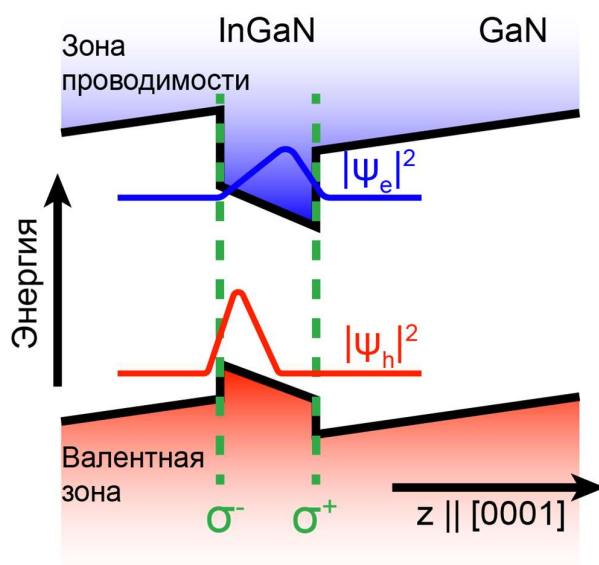


Рисунок 3 – Иллюстрация КЭШ в квантовой яме GaN/InGaN [36]

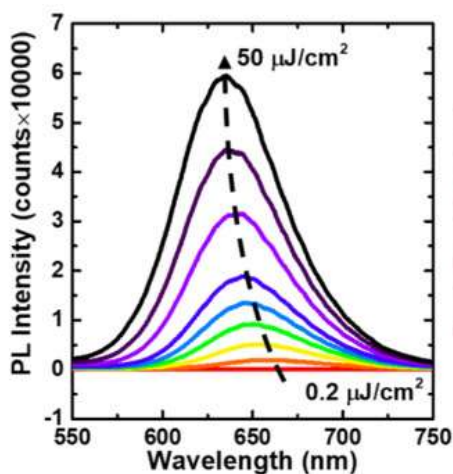


Рисунок 4 – Спектры ФЛ светодиода при различных флюенсах возбуждения при комнатной температуре, иллюстрирующие синий сдвиг с ростом флюенса [37]

Исследовательские группы занимались разработкой светодиодов InGaN с высоким содержанием индия и повышением их светоотдачи [37]. Одним из способов подавления безызлучательной рекомбинации и повышения эффективности излучения света является формирование V-образных ямок в квантовых ямах [37]. Эти ямки могут эффективно подавлять безызлучательную рекомбинацию и повышать эффективность излучения света, что приводит к созданию высокоэффективных зеленых и красных светодиодов на основе InGaN с высоким содержанием индия.

1.2 Уменьшение размеров светодиодов. Эффективность микро- и наносветодиодов

1.2.1 Полноцветные дисплеи на основе микросветодиодов

Для создания дисплеев с высоким разрешением преобразования цвета, предлагались два подхода. Хорошо известно, что, правильно управляя соотношением трех основных цветов: красного, зеленого и синего (система RGB), можно получить достойную полноцветную гамму, и, таким образом, интеграция красных светодиодов на основе GaAs/InP с синими и зелеными светодиодами на основе GaN позволяет, в принципе, достичь требуемого результата [38]. Яркость для каждого кристалла светодиода можно контролировать, настраивая приложенное смещение и уровень тока инжекции. Преимущества такой системы отображения на основе RGB включают полноцветную гамму, быструю частотную характеристику и соответствующую широкую полосу пропускания. Однако технология отображения на основе RGB требует переноса миллионов микросветодиодов на прозрачную подложку без единой ошибки [39]. Между тем схема возбуждения для управления каждым адресуемым пикселем также становится сложной. В качестве альтернативы, другим техническим путем, позволяющим избежать сложных процессов изготовления и управления для дисплеев на основе RGB, является использование люминофоров или квантовых точек для достижения полного цвета [40], так что сигнал высокой энергии от синих светодиодов на основе GaN может быть преобразован для получения зеленого и красного излучения [41, 42]. В последние несколько лет материалы с квантовыми точками на основе CdSe или InP продемонстрировали отличные преимущества при создании полноцветных дисплеев [43]. Длину волны излучения можно настраивать, контролируя размер квантовых точек, и, следовательно, можно получить большую цветовую гамму, узкую ширину линии для спектров и даже лучший индекс цветопередачи [43].

1.2.2 Технологии для получения микро- и наносветодиодов

1.2.2.1 Эпитаксия планарных архитектур

Как обсуждалось в предыдущих главах, нитрид галлия является одним из многообещающих материалов для многих применений, таких как светоизлучающие диоды [44], фотоэлектрические детекторы и ТВПЭ, учитывая, что его ширина запрещенной зоны составляет 3,4 эВ [45]. Он обладает превосходной термической стабильностью, теплопроводностью ($2,1 \text{ Вт см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) при 300 К и высокой подвижностью электронов ($\sim 400 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$) при 300 К [46]. GaN может кристаллизоваться в двух формах: структура сфалерита или вюрцита [23]. Однако GaN в основном встречается в структуре вюрцита. Обычно проводимость нелегированного GaN имеет n-тип. Чтобы GaN имел проводимость p-типа, его необходимо легировать другими материалами, такими как атомы магния, тогда как атомы кремния приведут к проводимости n-типа [46, 47]. Свойства GaN суммированы в таблице 2 [46].

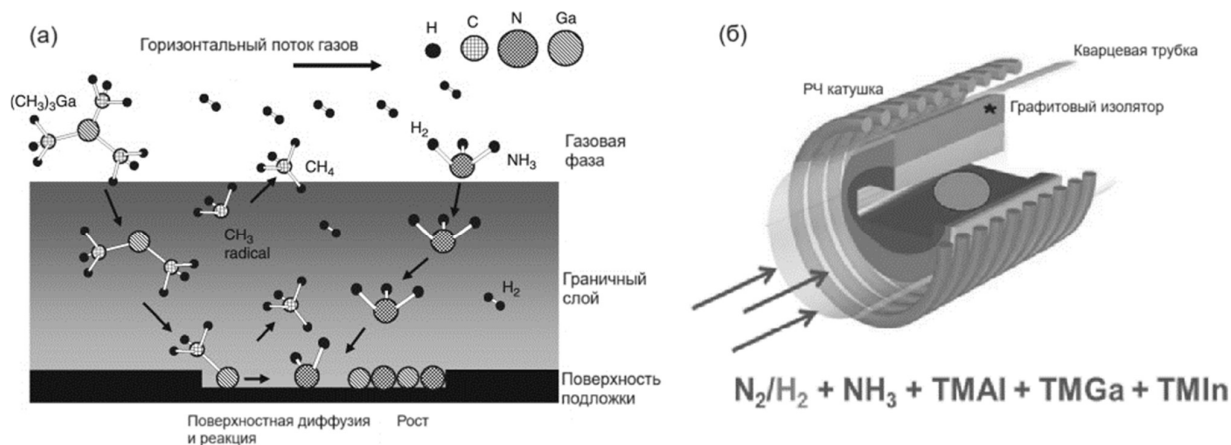
Таблица 2. Некоторые основные свойства GaN [46]

Характеристики	Значения
Плотность вещества	$6,15 \text{ г/см}^3$
Коэффициент теплового расширения при комнатной температуре	$\Delta\alpha/\alpha: 5,59 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$
	$\Delta c/c: 3,17 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$
Постоянная решетки	$a = 3,189 \times 10^{-8} \text{ см}$
	$c = 5,185 \times 10^{-8} \text{ см}$

Независимо от области применения, GaN требует роста пленок хорошего кристаллического качества. Для получения лучшего качества кристаллов GaN было предложено несколько эпитаксиальных методов, таких как хлорид-гидридная газофазная эпитаксия (HVPE), химическое осаждение из паровой фазы металлоорганического соединения (MOCVD), молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE) и импульсное лазерное осаждение (PLD) [46].

MOCVD — это давно зарекомендовавший себя метод, используемый для выращивания гетероструктур для производства электронных устройств [48]. MOCVD также называют металлоорганической газофазной эпитаксией (MOVPE). Этот метод требует постоянного потока газов, которые вступают в химическую реакцию в высокотемпературной камере с образованием слоя GaN. На рынке легко доступны два типа реакторов MOCVD, а именно горизонтальные и вертикальные реакторы. На рисунке 5 показано схематическое изображение системы MOCVD [49]. Триметилгаллий (TMGa) реагирует с NH_3 в высокотемпературном реакторе для выращивания GaN. Для доставки металлоорганических прекурсоров необходим газ-носитель, такой как водород (H_2), хотя в случае GaN это плохой выбор из-за эффективного образования

водородом нейтральных комплексов с магниевыми акцепторами. Поэтому в эпитаксии нитрида галлия в качестве газа носителя используется обычно спектрально-чистый азот или аргон. Также используются альтернативные прекурсоры, такие как триэтилсоединения галлия, а для получения твёрдых растворов с индием и алюминием нужно использовать соответствующие металлоорганические соединения, например триметилалюминий, триэтилалюминий, триметилиндий или триэтилиндий. Для получения проводимости электронного типа обычно используется силан или метилсилан (SiH_3CH_3) [46], проводимость же р-типа достигается легированием металлоорганическими соединениями магния. Было разработано несколько концепций реакторов для улучшения потока газов на большой площади поверхности и в рамках концепций с несколькими пластинами.



а) упрощенный механизм роста в системе GaN MOCVD; б) схематический вид установки MOCVD с горячими стенками, показывающий подложку в горячей зоне

Рисунок 5 –Принципиальная схема метода MOCVD [49]

Поскольку сапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) имеет высокую температуру плавления, следовательно, он пригоден для нанесения пленок при очень высоких температурах. Кроме того, сапфир обладает еще и сравнительно высокой теплопроводностью ($40 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$) [50]. Принципиальная схема на рисунке 6 показывает принцип роста GaN на сапфировой подложке. Разница в несоответствии решеток сапфира и GaN составляет 13,6 % [46].

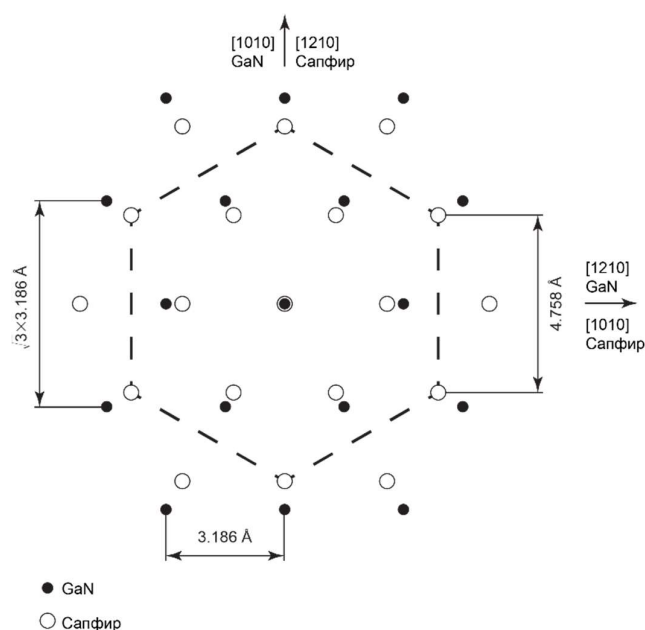


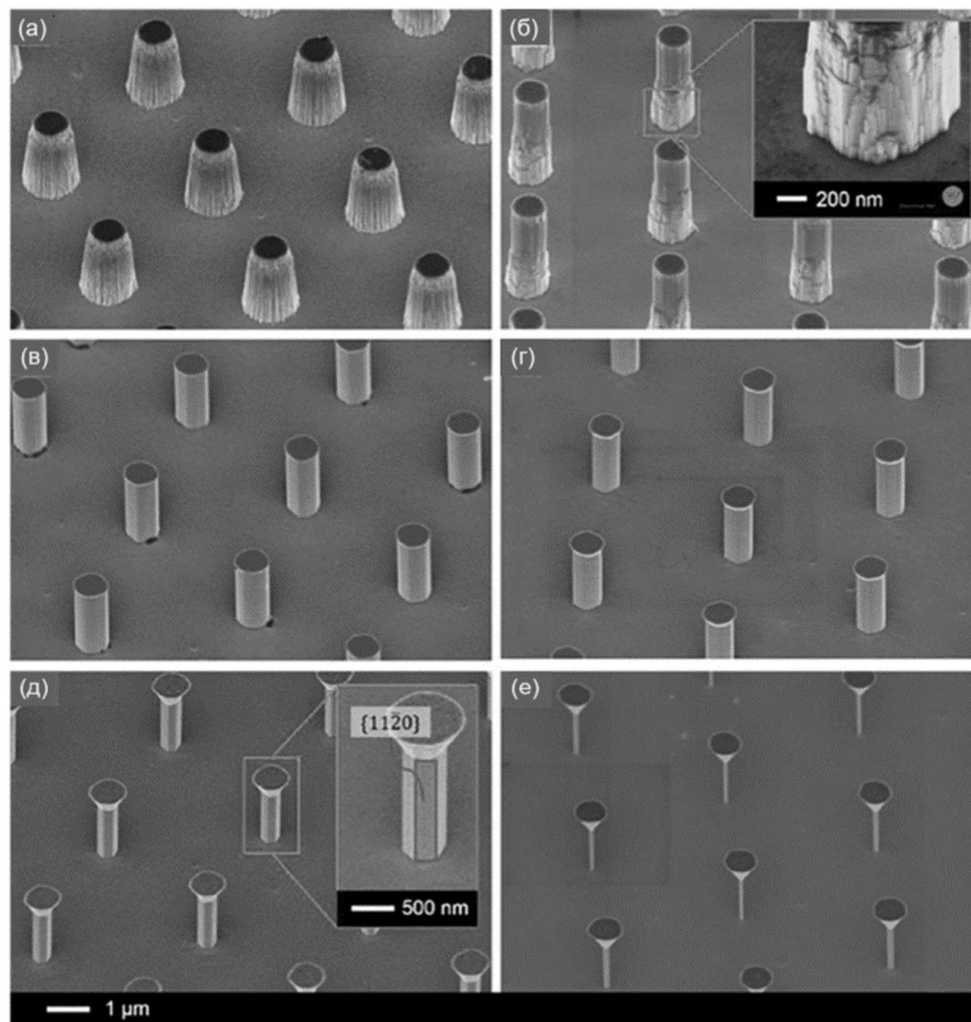
Рисунок 6 – Схематическая иллюстрация соотношения кристаллографической ориентации между (0001) пленкой GaN и (0001) сапфировой подложкой [46]

Наличие большой плотности краевых, винтовых и смешанных дислокаций как следствие больших различий в параметрах кристаллической решетки и КТР как пленок GaN, так и подложки, общеизвестно. Присутствие дислокаций приводят к ухудшению работы GaN-устройств, поэтому в технологии нитридов используются различные приёмы снижения их плотности, такие как рост с использованием низкотемпературных зародышевых слоёв GaN или AlN, использование промежуточных слоёв переменного состава, использование техники эпитаксиального латерального зарастивания (ELOG), использование структурированной сапфировой подложки [51].

1.2.2.2 Изготовление наноструктур методом «сверху вниз»

Методы формирования рисунка сверху вниз, как правило, с помощью методов травления, представлены как недорогой, но высокоэффективный способ изготовления трехмерных микро-/наноструктур GaN, которые в основном используются исследователями для реализации как оптоэлектронных и электронных устройств [52]. В последние несколько лет этот метод все больше и больше привлекает внимание, поскольку он обеспечивает высокую степень контроля горизонтальных и вертикальных формы и размера и требуемой плотности компонентов, позволяя в то же время использовать в качестве исходных высококачественные планарные структуры, полученные по хорошо отработанной технологии [53]. По сравнению с прямым выращиванием микроструктур, подход сверху вниз гораздо более гибок, поскольку процессы травления

выполняются непосредственно на эпитаксиальных или объемных пластинах GaN. Перед травлением архитектура тонких пленок (т. е. набор слоев) определяет вертикальную структуру конечных микроструктур на первом и полностью независимом этапе, на котором размеры микро- и наноструктур позже определяются с помощью литографии и последующих процессов травления. На рисунке 7 показаны морфологические изменения 3D-микро- и наноструктур GaN в процессе изготовления сверху вниз с использованием концепции гибридного сухого/мокрого травления [54].



а) после ИСП-РИТ; б) травление в течение 20 мин; в) 1 ч; г) 2 ч; д) 4 ч; е) 6 ч

Рисунок 7 – СЭМ-изображения массивов нанопроволок GaN с наклоном в 45 градусов после ИСП-РИТ с последующим мокрым химическим травлением [54]

Высокая степень контроля как на микро-, так и на наноуровне основана на точном вертикальном и боковом травлении в сочетании с подходящим материалом маски. Подобно подходу 3D-кремния сверху вниз [55], сухое плазменное травление (например, реактивное ионное

травление с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-РИТ)) может быть напрямую использовано для создания микро-/наноструктур GaN с использованием твердых материалов (например, оксидов или металлов) в качестве травильных масок. Маскам можно придать произвольную геометрию с помощью стандартной литографии (например, фотолитографии, литографии наноимпринтов, литографии коллоидных наночастиц или электронно-лучевой литографии (EBL)) [54-55]. В отличие от ИСП-травления кремниевых наноструктур, наноструктуры GaN обычно имеют поврежденные поверхности после ИСП-травления из-за физических эффектов ионной бомбардировки (рисунок 7а), которые, следовательно, не подходят для непосредственного использования при создании поверхностно-чувствительных устройств (например, полевых транзисторов, светодиодов и лазерных диодов) [56].

Сообщается, что в качестве альтернативы сухому травлению анизотропное травление с использованием влажных растворов химического травления приводит к образованию наноструктур GaN, что обычно приводит к гораздо более гладким поверхностям. В 2011 году были изготовлены вертикальные массивы нанопроволок GaN на сапфировой подложке с хорошо выровненной ориентацией с-оси с использованием обычного безэлектродного фотоэлектрохимического метода [57]. Травитель представлял собой смешанный базовый раствор с концентрацией 1 М КОН и 0,1 М $K_2S_2O_8$. В этом процессе используется ксеноновая лампа мощностью 150 Вт в качестве источника ультрафиолетового света, который создает свободные отверстия на поверхности материала и тем самым способствует процессу окисления. Однако этот процесс травления сильно зависит от дислокаций, а это означает, что травильный раствор может «закапывать» вдоль винтовых дислокаций. Таким образом, в конце процесса травления высокое качество материала может быть достигнуто независимо от ограничения точного контроля количества, расположения и размера нанопроволок (рисунок 7) [54].

Основным преимуществом этого нисходящего подхода по сравнению с методом «снизу вверх» является гибкость в составе и легировании вдоль оси с микро- и наностержней. И состав, и легирование контролируются исходным материалом и его исходной последовательностью тонкой пленки.

1.2.2.3 Перенос микро- и nano-светодиодов на гибкие подложки

Помимо планарных и 3D-микро-/nano-светодиодов, выращенных на исходных подложках или размещенных на твердых подложках, в настоящее время проводятся интенсивные и обширные исследования по созданию гибких неорганических светодиодов с использованием различных подходов (например, заливка полимера, печать) [54]. Это связано с тем, что гибкие светодиоды предлагают несколько новых функциональных возможностей и обладают

нетрадиционными возможностями, открывающими новый путь к другим приложениям, которые не могут быть охвачены обычными жесткими светодиодами (например, складными и деформируемыми) – источники света, переносной свет на тканях, бумажные светодиодные дисплеи, крупномасштабные гибкие дисплеи, или интеллектуальные тактильные сенсорные устройства для робототехники и человеко-машинных интерфейсов. Благодаря разнообразию доступных подложек, многообещающей производительности и возможному крупномасштабному производству гибкие светодиодные дисплеи наверняка найдут большие рынки в будущем [54].

1.2.3 Влияние размера на EQE микросветодиодов

Влияние размера на производительность микроСД впервые было исследовано в 2000 году [58]. После этого такой зависящий от размера эффект всесторонне исследовался различными группами в течение последних нескольких десятилетий. Было обнаружено, что при уменьшении размера чипа микроСД есть некоторые преимущества. Несмотря на вышеупомянутую поверхностную рекомбинацию, уменьшение размера кристалла также влияет на оптические и тепловые свойства.

Зависимость эффективности микроСД от размера может быть описана ABC-моделью путем определения эффективного коэффициента ШРХ (A') следующим образом [59]:

$$A' = A_0 + v_s \frac{P}{A}, \quad (1)$$

где A_0 – объемный коэффициент ШРХ,

v_s – скорость поверхностной рекомбинации,

P – периметр активной области,

A – площадь активной области.

В таком случае IQE будет рассчитана как [59]:

$$IQE = \frac{\eta_{inj} B N^2}{A' N + B N^2 + C N^3}, \quad (2)$$

где η_{inj} – эффективность инжекции,

B – коэффициент излучательной рекомбинации,

C – коэффициент Оже-рекомбинации,

N – концентрация носителей в активной области.

Таким образом, EQE, который определяется как произведение IQE и эффективности вывода света (LEE), равен [59]:

$$EQE=IQE \times LEE = \frac{P_{opt} \times \langle \lambda \rangle}{J/q \times A \times c \times h}, \quad (3)$$

где P_{opt} – оптическая мощность,

$\langle \lambda \rangle$ – средняя длина волны спектра электролюминесценции (EL),

J – плотность тока,

c – скорость света,

q – заряд электрона,

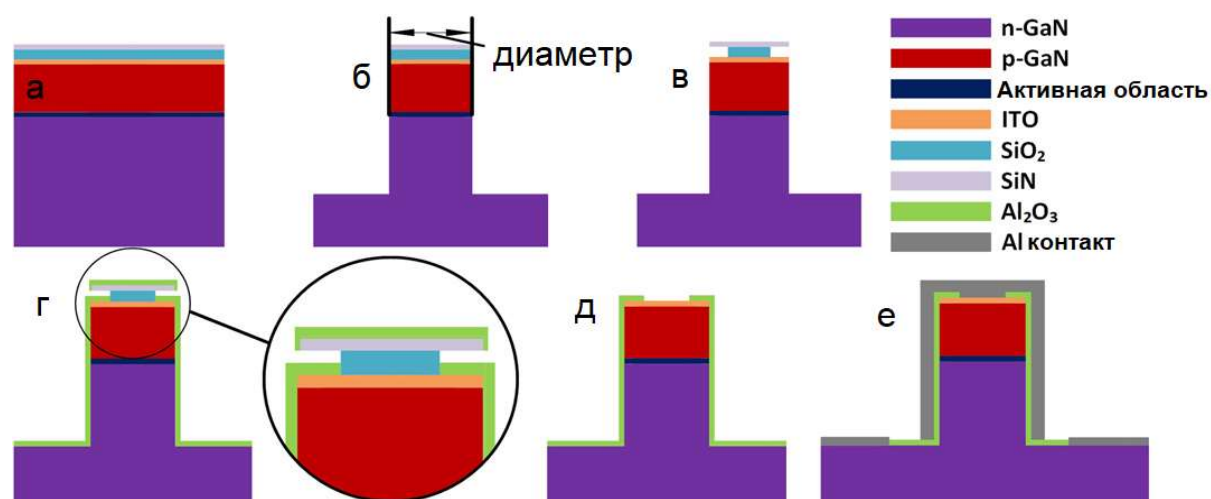
h – постоянная Планка.

Подставляя уравнения (1) и (2) в уравнение (3), получается, что EQE уменьшается по мере уменьшения поперечных размеров в соответствии с экспериментально наблюдаемыми тенденциями [59]:

$$J_{peak} \propto N_{peak} = \sqrt{\frac{A'}{C}}. \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает плотность тока J_{peak} , при которой IQE достигает максимума, увеличивается по мере уменьшения диаметра столбика, что также согласуется с экспериментально наблюдаемыми тенденциями. Авторы показали, что зависящие от размера потери эффективности в микро-светодиодах могут быть восстановлены с помощью обработки боковых стенок и методами пассивации, снижающие скорость поверхностной рекомбинации [60, 61].

Была разработана структура (рисунок 8) для исследования электрических характеристик микроСД. На рисунке 9 показан снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), мезы микроСД диаметром 1 мкм после этапа отрыва, соответствующего рисунку 1д [59].



а) сплошное осаждение 30 нм ITO, 300 нм SiO₂ и 200 нм SiN поверх эпитаксиальной структуры светодиода; б) сухое травление через различные слои для определения мезоструктуры; в) выборочная резка слоя SiO₂ с использованием раствора HF; г) пассивирующий материал Al₂O₃, нанесенный методом напыления; д) отрыв путем удаления слоя SiO₂ с использованием паров HF; е) сухое травление Al₂O₃ для открытия n-GaN и осаждение контактов / площадок Al / Ni / Au 600/100/600 нм с помощью испарения и отрыва электронного луча

Рисунок 8 – Этапы создания микросветодиодной структуры [59]

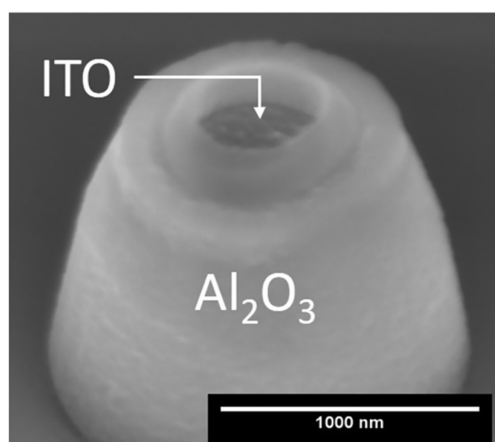


Рисунок 9 – СЭМ-микрофотография мезы InGaN микроСД диаметром 1 мкм с диэлектрической пассивацией Al₂O₃ и апертурой, открытым слоем ITO, соответствующий рисунку 1д [59]

На рисунке 10 сравниваются вольтамперные характеристики в непрерывном режиме работы синих и зеленых устройств размером 1 мкм и 10 мкм [59]. При сравнении размеров устройств (как для синего, так и для зеленого цвета) при напряжениях ниже порогового значения, устройства с размером 1 мкм демонстрируют более высокие плотности тока в результате увеличения поверхностного тока утечки [61]. При более высоких плотностях тока, где

преобладают высокие эффекты инжекции и последовательное сопротивление, кривые 1 мкм и 10 мкм приближаются к аналогичным значениям, что указывает на сравнимый перенос носителей в устройствах разных размеров. Это говорит о том, что тенденции, наблюдаемые в EQE для устройств разных размеров, связаны с эффектами боковой рекомбинации и не связаны с другими эффектами, связанными с обработкой, такими как контактное сопротивление [59, 60].

На рисунке 11 показаны измеренные кривые EQE в зависимости от плотности тока для устройств диаметром от 1 до 30 мкм для синей (рисунок 11а) и зеленой длин волн (рисунок 11б). Устройства в синей области спектра показывают снижение эффективности по мере уменьшения размера до 1 мкм, а также сдвиг J_{peak} в сторону более высоких плотностей тока. Этот результат согласуется с ранее наблюдаемыми трендами EQE для синих микро-светодиодов размером до 5 мкм и подтверждает отсутствие отклонений в тренде между 1 и 5 мкм [59, 60]. Однако зеленые устройства не следуют той же тенденции. Фактически, зеленые устройства демонстрируют более высокие EQE, чем синие устройства, при диаметре менее 10 мкм. Хорошо известно, что IQE объемного зеленого светодиода на основе InGaN ниже, чем у синего. Многие факторы способствуют более низкому IQE в зеленом цвете, включая повышенную плотность дефектов (из-за повышенной деформации и более низких температур роста), усиление квантово-размерного эффекта Штарка и усиление оже-рекомбинации из-за локализации носителей [62].

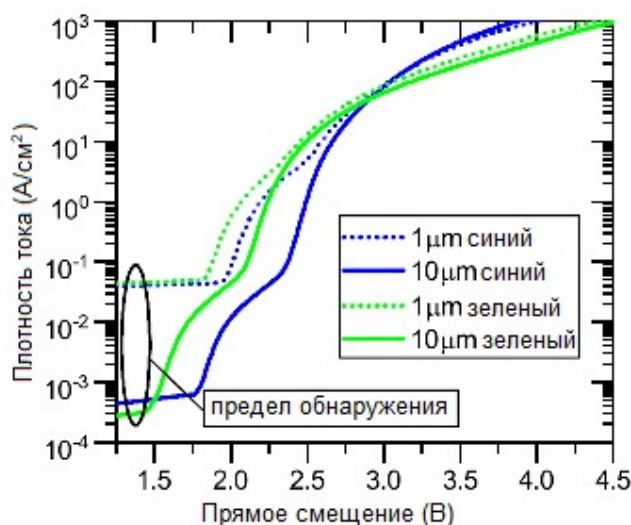
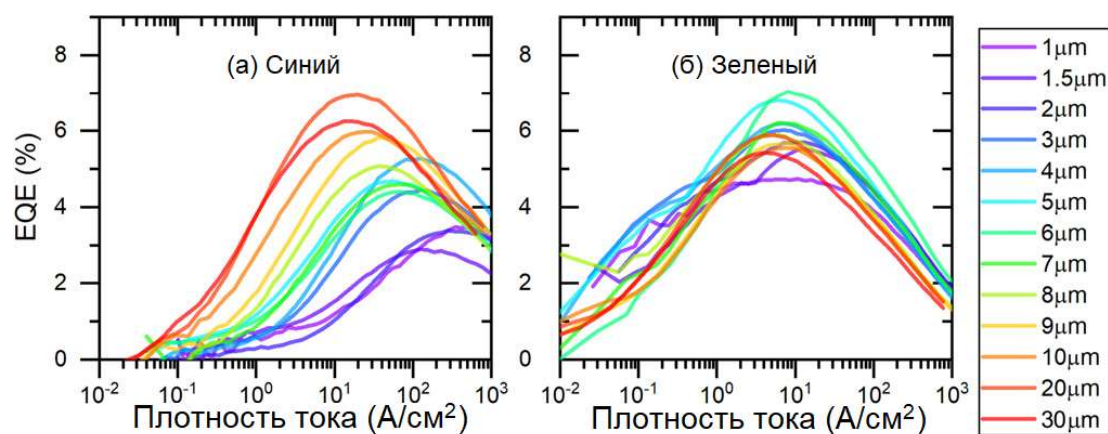


Рисунок 10 – Сравнение вольтамперных характеристик микроСД диаметром 1 и 10 мкм для синих и зеленых длин волн [59]



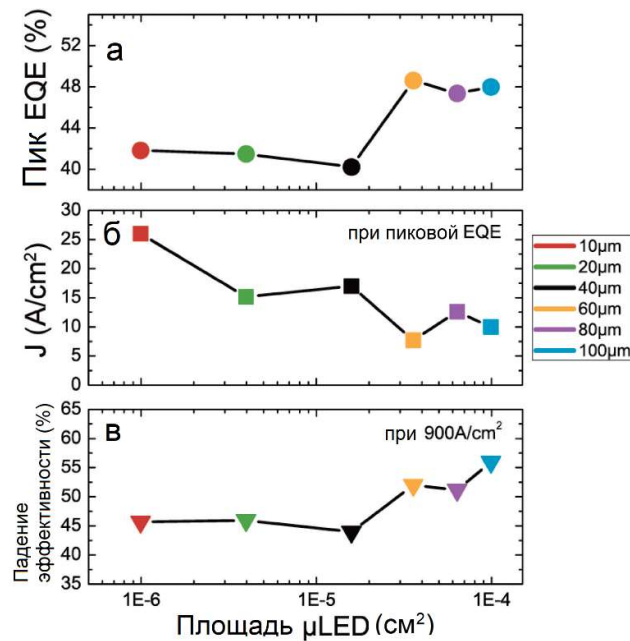
а) синий микроСД; б) зеленый микроСД

Рисунок 11 – EQE в зависимости от плотности тока для устройств размером 1–30 мкм.

Показаны результаты для устройств с наивысшим измеренным пиком EQE [59]

Уменьшение зависимости эффективности зеленых микро-светодиодов от размера объясняется меньшим значением скорости поверхностной рекомбинации, что экспериментально наблюдалось в других системах InGaN [62]. Этот эффект ранее приписывался увеличению локализации носителей заряда из-за естественного разупорядочения сплава по мере увеличения содержания индия [62]. Уравнение (1) показывает, что меньшее v_s уменьшает вклад члена P/A , что приводит к меньшему эффективному коэффициенту ШРХ A' . Это приводит к определенному диаметру, при котором устройство с более высоким IQE и EQE будет зеленым [59].

На рисунке 12 показано влияние размера на IQE. Пиковые EQE, показанные на рисунке 11а, аналогичны, и составляют от 40,2 до 48,6 %. EQE с более низкими пиками для меньших микроСД являются результатом пониженного IQE, что может быть связано с повреждением боковых стенок в результате сухого травления [63].



а) пиковая EQE; б) плотность тока в пиковой EQE; в) падение эффективности при 900 А/см²

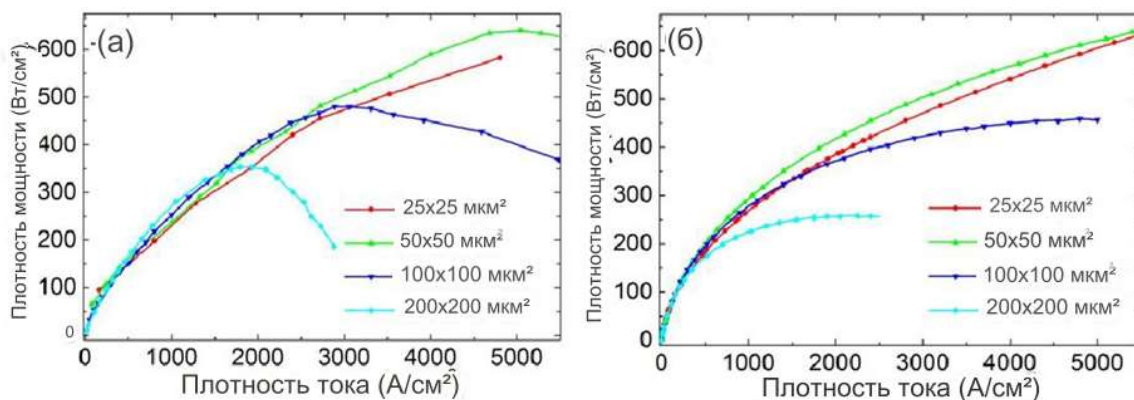
Рисунок 12 – Зависимость EQE и тока от размеров микроСД [63]

Отношение периметра к площади намного больше для устройств меньшего размера. Более открытый периметр приводит к большему влиянию повреждений боковой стенки, что вызывает большую безызлучательную рекомбинацию. При увеличении безызлучательной рекомбинации пик EQE смещается в сторону более высоких плотностей тока, и рисунок 12б демонстрирует этот эффект. Плотность тока для самого маленького и самого большого микроСД в пиковом EQE составляет 26 и 10 А/см², соответственно. Часть этой безызлучательной рекомбинации может происходить из-за поверхностной рекомбинации. Скорость поверхностной рекомбинации InGaP составляет порядка 10^4 см/с, по сравнению с 10^5 см/с для AlInGaP [62]. Кроме того, длина диффузии неосновных носителей заряда для InGaP составляет порядка 100 нм, тогда как у AlInGaP порядок в мкм. Из-за этих свойств материала в сверхмалых микрокристаллических светодиодах AlInGaP может наблюдаться значительное снижение EQE по мере уменьшения размера, в то время как у InGaP микроСД этого не происходит [4].

Рисунок 12в показывает, что меньшие микроСД имеют меньший спад эффективности. Спад при 900 А/см² от пикового EQE для самого маленького и самого большого микроСД составляет 45,7 и 56,0 %, соответственно. Это явление можно объяснить более равномерным распределением тока в устройствах меньшего размера, поскольку площадь, по которой ток может распространяться, меньше. Более равномерное распространение тока обеспечивает более равномерное световое излучение по всей площади мезы. Однако, некоторые области мезы будут казаться тусклыми, и свет излучается не с одинаковой интенсивностью. Следовательно,

плотность тока выше в одних областях и ниже в других, что приводит к неоднородному световому излучению. Эта проблема усугубляется увеличением тока, поэтому эффективность падает еще больше при высоких плотностях тока [63].

Эффективность извлечения света (LEE) может быть повышена за счет уменьшения бокового распространения света для микроСД [39]. Однако боковое распространение света может легко вызвать перекрестные помехи и размытие изображения при использовании микроСД в дисплеях [43]. Следовательно, необходимо приложить огромные усилия для настройки распространения света таким образом, чтобы все световые лучи выводились из подложки, а не из боковых стенок, и эту проблему, вероятно, можно решить с помощью структур RCLED (Resonant-cavity LED). Как известно, при нахождении светодиодов в рабочем состоянии может выделяться значительное количество джоулевого тепла, что может привести к уменьшению EQE [43]. Ухудшение EQE может привести к несбалансированному соотношению цветов для системы отображения. Однако углубленные исследования показывают, что эффект саморазогрева связан с размером чипа, так что скорость роста температуры перехода для пикселей меньшего размера медленнее [64]. Кроме того, экспериментально показано, что тепловое сопротивление линейно уменьшается с размером микроСД [64]. На рисунках 13а и 13б представлена плотность оптической мощности в зависимости от плотности тока инжекции для светодиодов InGaN/GaN с различными размерами кристаллов как экспериментально, так и численно.



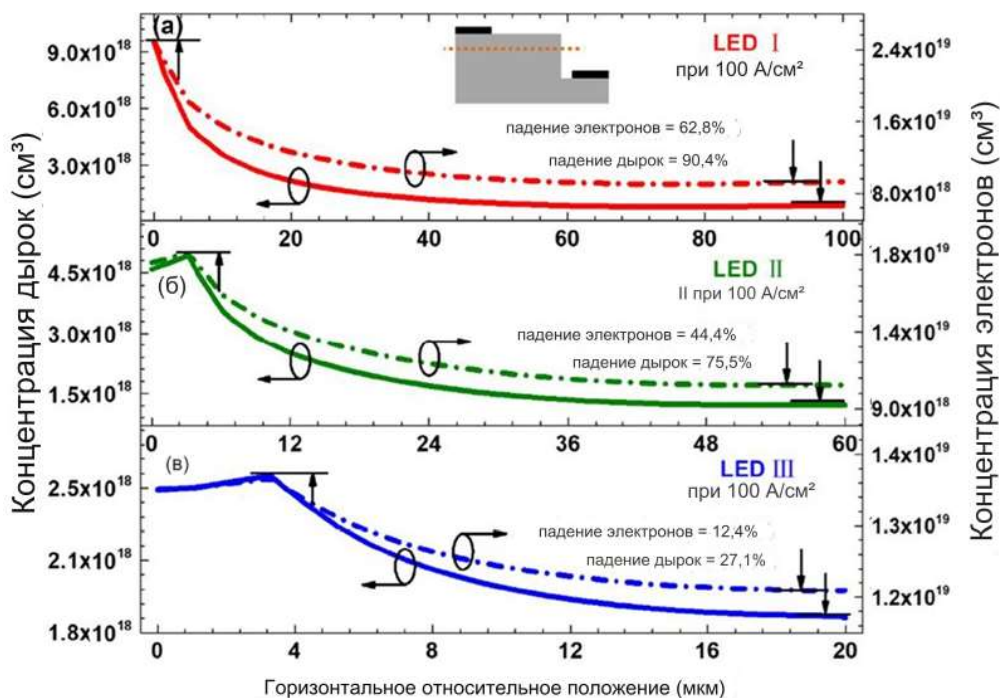
а) экспериментально измеренные результаты; б) численно смоделированные результаты

Рисунок 13 – Зависимость мощности от плотности тока для светодиодов на основе GaN разных размеров [64]

Согласно рисунку 13а, плотность тока, при которой плотность оптической мощности показывает спад, составляет $5000 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$ при размере светодиода $25 \times 25 \text{ мкм}^2$, и $2000 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$ при

размере кристалла светодиода 200×200 мкм². Аналогичная тенденция наблюдается для результатов моделирования на рисунке 13б.

Согласно проведенным исследованиям, на светодиоды сильно влияет эффект шнурования тока, так что ток имеет тенденцию накапливаться локально, когда плотность тока инжекции увеличивается. Эффект сжатия тока возникает из-за несбалансированной электропроводности слоев GaN p-типа и GaN n-типа. Тем не менее, электропроводность можно регулировать, изменяя размер чипа. Сопротивление может быть значительно уменьшено, когда размер чипа становится малым, что демонстрирует лучшее распространение тока для микроСД [65]. Носители не могут эффективно распространяться в места, отличные от p-электрода, как показано на рисунке 14 [66], распределение дырок и электронов в первой квантовой яме становится более однородным для небольшого устройства. Между тем, уровни падения плотности носителей на краю мезы составляют 62,8 %, 44,4 % и 12,4 % для электронов и 90,4 %, 75,5 % и 27,1 % для дырок светодиодов I, II и III соответственно. Это также указывает на уменьшение сопротивления по мере уменьшения размера устройства.



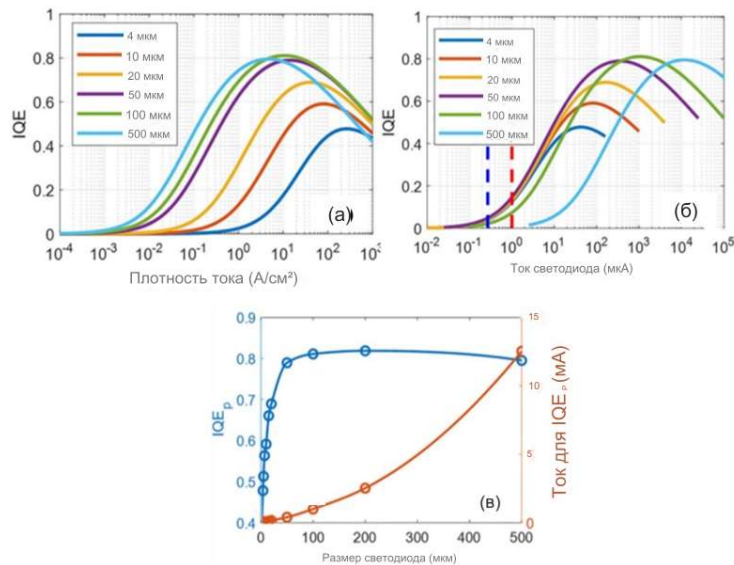
а) светодиод 100 мкм; б) светодиод 60 мкм; в) светодиод 20 мкм

Рисунок 14 - Рассчитанное распределение концентрации носителей в первой квантовой яме вблизи p-области для светодиодов разных размеров. Все данные рассчитаны при одинаковой плотности тока $100 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. На вставке показано положение, вдоль которого снимаются профили концентрации носителей [66]

1.2.4 Причины низкой EQE микросветодиодов

В настоящее время сообщаемый пик EQE для InGaN/GaN микроСД обычно меньше 15 % [66]. Одновременно с этим, было обнаружено, что пиковые значения EQE могут достигать 40,2 % и 48,6 % для чипов размером $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ и $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ соответственно [40]. Значительно увеличенный пиковый EQE на 40,2 % для микроСД размером $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ хорошо объясняется наличием отражателя (ODR) и пассивацией боковых стенок. Тем не менее, интересно отметить, что падение эффективности для микроСД менее очевидно, чем для светодиодов с большими размерами кристалла, что, вероятно, вызвано еще более высокой скоростью безызлучательной рекомбинации, индуцированной дефектами, и низкой эффективностью инжекции носителей, когда размер кристалла уменьшается [66].

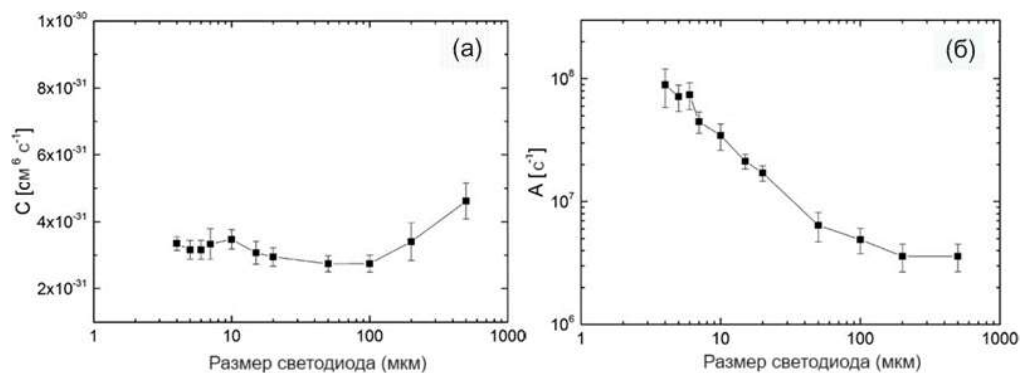
На рисунке 15а показана внутренняя квантовая эффективность в зависимости от плотности тока инжекции для светодиодов с разными размерами кристаллов [67]. На нем ясно видно, что плотность тока, при которой достигается пиковое значение EQE, увеличивается по мере уменьшения размера кристалла светодиода. Увеличенная плотность тока также является признаком усиленной поверхностной безызлучательной рекомбинации при уменьшении размера светодиодного чипа. Несмотря на большую плотность тока инжекции, ток инжекции должен быть низким для микроСД, и, следовательно, рисунок 15а можно преобразовать в рисунок 15б. микроСД обычно управляются при очень низком уровне тока, как показано синей пунктирной линией, отмеченной на рисунке 15б [67].



а) IQE как функция плотности тока; б) IQE как функция тока; в) пиковые IQE и соответствующие уровни тока

Рисунок 15 – IQE для светодиодов разных размеров [67]

Однако для достижения еще более высокой яркости требуется более высокий уровень тока 1 мкА для обеспечения адекватной яркости дисплея, как показано красной пунктирной линией на рисунке 15б. Следует отметить, что утечки электронов при таком уровне тока инжекции еще не было [39]. Между тем концентрация носителей в квантовых ямах все еще достаточно мала, чтобы вызвать значительную Оже-рекомбинацию. Следовательно, EQE при таком низком уровне тока инжекции должна в значительной степени определяться скоростью, индуцированной дефектами безызлучательной рекомбинации, например поверхностной рекомбинации. На рисунке 15в суммированы пиковая EQE и протекающий ток в зависимости от размера светодиодного чипа. Это указывает на то, что пик EQE значительно уменьшается, когда размер светодиодного чипа уменьшается до менее чем 50×50 мкм². Кроме того, чтобы избежать снижения эффективности при высоких уровнях плотности тока инжекции (например, порядка $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$), ток инжекции (например, в мА) должен быть небольшим для светодиодов с небольшим размером кристалла. Сообщалось, что коэффициент оже-рекомбинации остается постоянным и практически не зависит от размера устройства (см. рисунок 16а), но рекомбинация ШРХ увеличивается по мере уменьшения размера светодиода, как показано на рисунке 15б [66]. Следовательно, есть очень веские основания полагать, что на EQE для микроСД будет сильно влиять безызлучательная рекомбинация ШРХ, в которой могут преобладать дефекты поверхности при дальнейшем уменьшении размера кристалла. В результате должны быть приложены огромные усилия для подавления скорости поверхностной рекомбинации.



а) коэффициент Оже-рекомбинации; б) коэффициент рекомбинации ШРХ

Рисунок 16 – Коэффициенты рекомбинации для микроСД [66]

Стало понятно, что микроСД обладают лучшим эффектом распределения тока, что означает, что носители могут легко достигать краев мезы, что приводит к значительной поверхностной безызлучательной рекомбинации. Для обычных светодиодов с большим размером мезы, несмотря на то что поверхностная безызлучательная рекомбинация все еще существует, она не приведет к существенному ухудшению характеристик устройства. Причина в

том, что соотношение между периметром и площадью мезы (P/A) намного меньше, чем у микроСД. Отношение P/A увеличивается по мере уменьшения размера чипа, и в результате EQE продолжает уменьшаться по мере уменьшения размера микросхемы [66, 67]. Между тем, также стоит упомянуть, что процесс массового переноса может привести к дополнительным дефектам чипов, которые могут снизить EQE до еще большего уровня.

Другой причиной низкой EQE является сильный КЭШ из-за высокого содержания индия в светодиодах на основе GaN. Хорошо известно, что в отношении полноцветного дисплея на основе технологии RGB синий и зеленый свет можно получить, используя микроСД на основе III-нитрида, а красное излучение можно получить, используя микроСД на основе InAlGaP. Однако толщина кристалла и управляющее напряжение для микроСД на основе InAlGaP сильно отличаются от таковых для микроСД на основе нитрида III группы. Более того, светодиоды на основе InAlGaP очень чувствительны к дислокациям, что приводит к еще большему ухудшению EQE ради красного излучения [68]. Таким образом, комбинация микросветодиодов на основе различных систем материалов вызывает больше технические проблемы. Прямым решением этой проблемы является использование красных микроСД на основе InGaN с высоким содержанием In [68]. На данном этапе светодиоды InGaN/GaN в основном выращиваются вдоль ориентации [0001], что создает очень сильное электрическое поле, индуцированное поляризацией в множественных квантовых ямах (МКЯ) с несогласованной решеткой. Электрическое поле, индуцированное поляризацией, вызывает пространственное разделение волновых функций электронов и дырок, известное как КЭШ. КЭШ может снизить скорость излучательной рекомбинации, особенно для МКЯ InGaN/GaN с высоким содержанием индия [69]. Следовательно, должны быть предприняты некоторые контрмеры для уменьшения КЭШ, особенно для зеленых и красных микроСД.

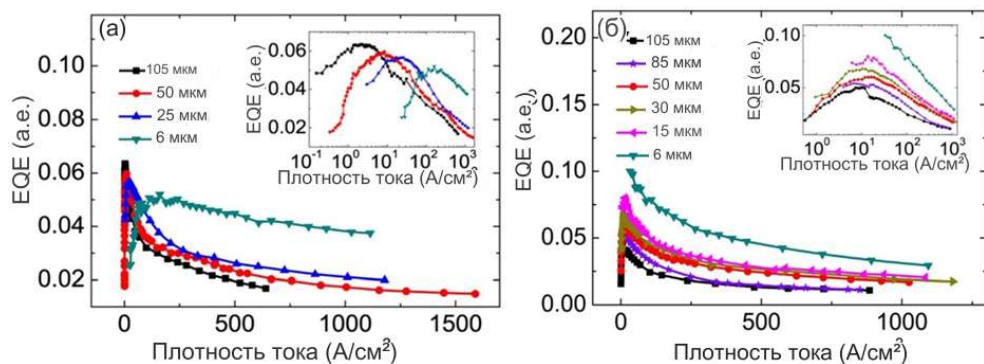
Хотя уменьшение размера устройства может привести к усилению LEE [39], большая часть фотонов может покинуть боковые стенки, что вызовет перекрестные помехи. Следовательно, должны быть также предприняты усилия для лучшего управления распространением фотонов.

1.2.5 Решение и методы для увеличения EQE микросветодиодов

Чтобы подавить безызлучательную рекомбинацию на дефектах поверхности, были предприняты огромные усилия, которые резюмируются следующим образом: (а) термический отжиг для уничтожения дефектов боковой стенки, (б) химическая обработка для удаления дефектов поверхности.

1.2.5.1 Термический отжиг

Был проведен ряд работ для оптимизации времени термического отжига, чтобы уменьшить плотность дефектов боковых стенок, вызванных травлением мезы [69]. Для 6 мкм микроСД пик EQE на низком уровне плотности тока может быть частично восстановлен с 0,05 до 0,10 после увеличения времени отжига с 2 до 3 мин, как показано на рисунке 17, плотность тока уменьшается до $40 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$ (см. рисунок 17б) со $100 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$ (см. рисунок 17а) после увеличения времени отжига. Уменьшенная плотность тока представляет собой уменьшенную скорость рекомбинации ШРХ. Кроме того, повышенное падение эффективности для 6 мкм микроСД на рисунке 17б указывает на то, что концентрация носителей в МКЯ увеличивается, что может вызвать оже-рекомбинацию и, в конечном итоге, происходит падение эффективности. Дефекты боковых стенок могут захватывать большое количество носителей, и, следовательно, эффективность инжекции носителей в МКЯ становится низкой [66]. Столь низкая концентрация носителей в МКЯ не способна вызвать усиленную оже-рекомбинацию и даже возможную утечку электронов. В результате падение эффективности не очевидно для микроСД с большой плотностью поверхностных дефектов. Дальнейший анализ рисунков 17а и 17б показывает, что время термического отжига оказывает меньшее влияние на EQE для светодиодов с большими размерами кристаллов, например, для светодиодов размером 105 мкм. Таким образом, оптимизация процесса термического отжига может снизить плотность дефектов боковой стенки, что может значительно уменьшить безызлучательную рекомбинацию ШРХ, особенно для микроСД [66].



а) зависимость EQE от плотности тока инжекции при времени термического отжига
2 мин;

б) зависимость EQE от плотности тока инжекции при времени термического отжига
3 мин (на вставке указаны EQE в полулогарифмическом масштабе)

Рисунок 17 – Влияние термического отжига на EQE микросветодиодов [69]

1.2.5.2 Пассивация боковых сторон и химическая обработка

Хотя процесс термического отжига может быть очень полезен для уничтожения поверхностных дефектов на боковых стенках мезы, повреждения, вызванные плазмой, не могут быть полностью подавлены. Следовательно, должны быть предприняты дополнительные методы для дальнейшего уменьшения дефектов боковой стенки. Предлагаемый метод заключается в химической обработке боковых стенок гидроксидом калия (KOH) или сульфидом аммония, например, для традиционных светодиодов и мини-светодиодов [70]. Измерения показывают, что жидкостное травление позволяет получить граненые и чрезвычайно гладкие боковые стенки [70]. Тем не менее, процесс химической обработки мало способствует улучшению EQE для обычных светодиодов с большим размером кристалла из-за меньшего отношения площади поверхности к объему. Вполне возможно, что химическая обработка помогает стимулировать EQE для микроСД [70]. На рисунке 18 представлены изображения электролюминесценции (ЭЛ) для микроСД при плотности тока $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [70]. Тестируемые устройства имеют мезы, обработанные влажными химикатами, и пассивирующий слой SiO_2 , выращенный системой ALD на боковых стенках мезы. Были исследованы светодиоды шести различных размеров. Особый интерес представляет тусклое свечение небольших светодиодов, когда не проводится химическая обработка KOH, а световое излучение не наблюдается для необработанного микросветодиода $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. Кроме того, было обнаружено, что по мере увеличения размера устройства химическая обработка мезы, по-видимому, меньше влияет на интенсивность светового излучения. Таким образом, наблюдения еще раз подчеркивают тот факт, что применение химической обработки может эффективно уничтожать поверхностные дефекты, что очень важно для микросветодиодов. Однако результаты исследований, иллюстрируемые рисунком 18, также могут указать на то, что поверхностные дефекты могут создавать каналы для утечки тока, о чем свидетельствует снижение интенсивности свечения в центре необработанного светодиода размером $100 \times 100 \text{ мкм}^2$. Световое излучение через мезу становится более гомогенизированным, когда проводится химическая обработка KOH.

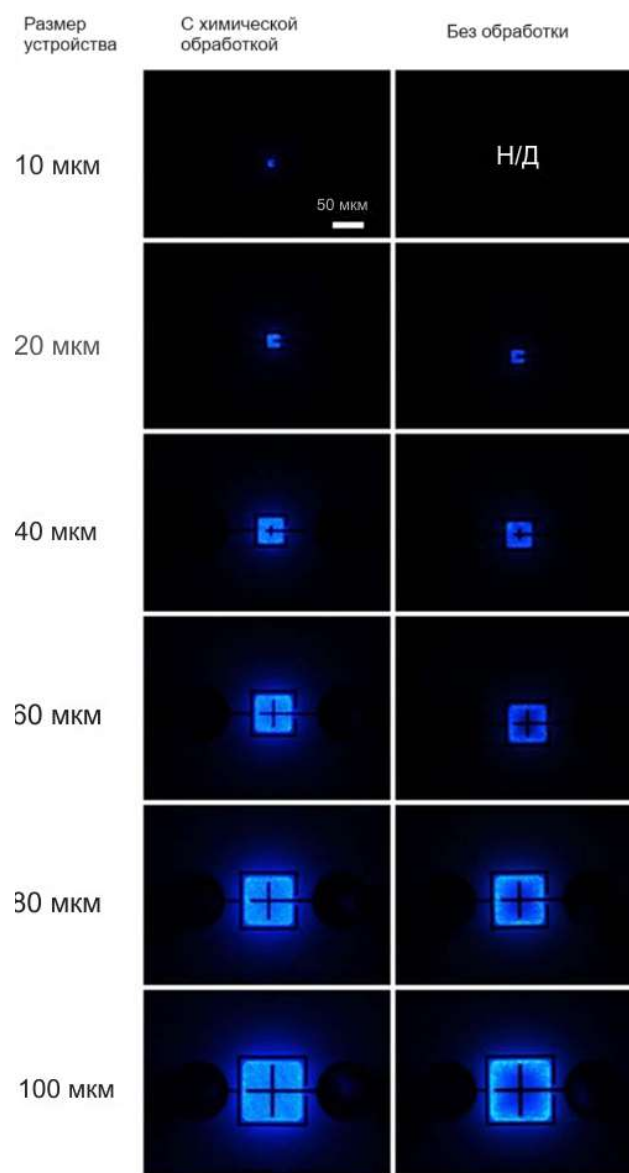
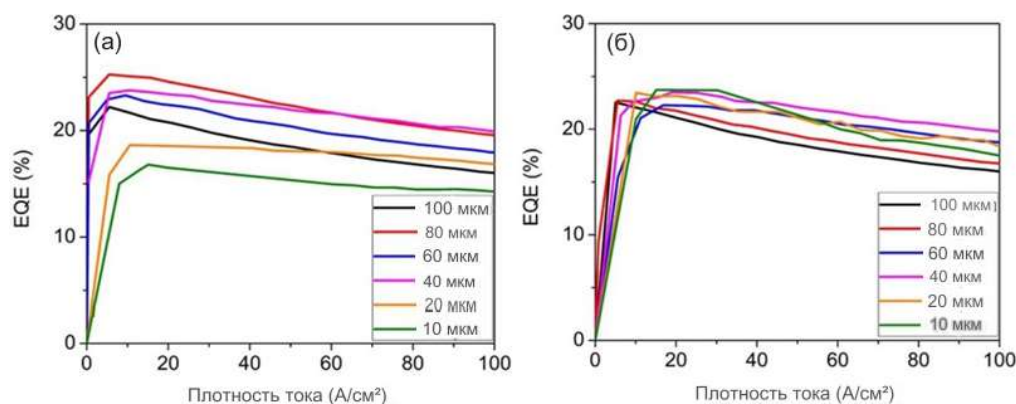


Рисунок 18 – Изображения электролюминесценции (ЭЛ) для микроСД с химической обработкой КОН (слева) и без нее (справа) при плотности тока 1 А см^{-2} для светодиодов разных размеров. Интенсивность света слишком мала для $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ микросветодиодов без химической обработки [70]

EQE в зависимости от плотности тока инжекции для светодиодов на рисунке 6 показаны на рисунках 19а и 19б соответственно [70]. В соответствии с рисунком 19б, EQE для небольших кристаллов светодиодов с размерами $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ и $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ увеличиваются после их химической обработки в растворе КОН, в то время как EQE для других светодиодов с кристаллами больших размеров практически не изменяются обработкой поверхности в растворе КОН. Более того, на рисунках 19а и 19б показано, что плотность тока на пике EQE смещается от $5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ до $15 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ по мере уменьшения размера устройства, и это показатель увеличения

коэффициент безызлучательной поверхностной рекомбинации. Можно также сделать вывод, что химическая обработка и пассивация поверхности все же не могут полностью подавить безызлучательную рекомбинацию поверхности. Уровни падения EQE при плотности тока $100 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ составляют 17,65 %, 10,81 %, 13,04 %, 21,93 %, 22 % и 31,82 % для светодиодов с размерами кристалла $10 \times 10 \text{ мкм}^2$, $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, $40 \times 40 \text{ мкм}^2$, $60 \times 60 \text{ мкм}^2$, $80 \times 80 \text{ мкм}^2$ и $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ соответственно согласно рисунку 19а, и эти числа составляют 29,17 %, 23,4 %, 14,89 %, 17,78 %, 30,43 %, и 32,61 % соответственно для аналогичных устройств на рисунке 19б.



а) без обработки боковых стенок; б) с обработкой боковых стенок

Рисунок 19 – EQE в зависимости от плотности тока для микроСД [70]

1.2.5.3 Локализованные поверхностные плазмоны

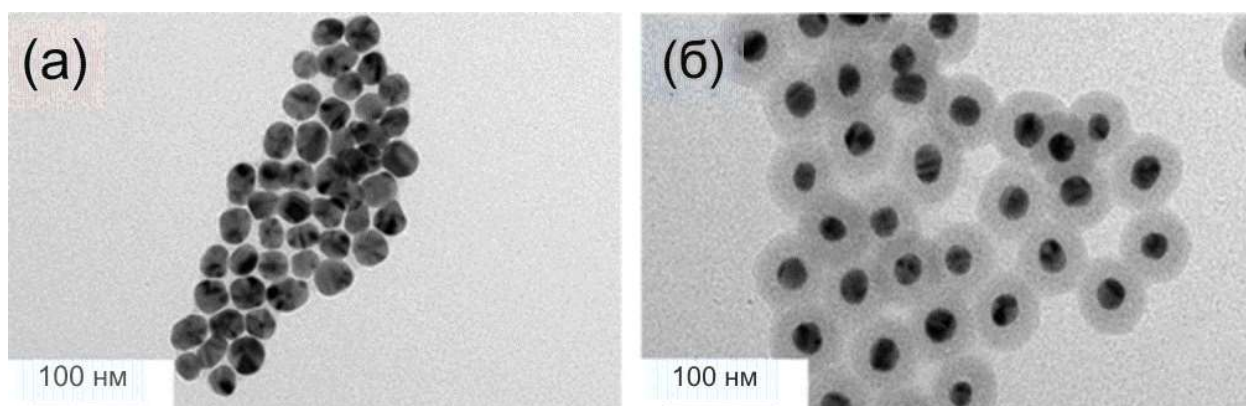
Локализованные поверхностные плазмоны (LSP) представляют собой тип поверхностных плазмонов, которые локализованы в небольшой области на поверхности металла. Они могут возбуждаться падающим светом и имеют высокую плотность фотонных состояний, что делает их полезными для усиления спонтанного излучения в близлежащих квантовых ямах в светоизлучающих диодах. LSP могут создать альтернативный маршрут передачи энергии для носителей заряда, рекомбинирующих в квантовой яме, что может увеличить внутреннюю квантовую эффективность за счет подавления каналов безызлучательной рекомбинации. Кроме того, рассеяние на НЧ LSP может повысить эффективность светоотдачи (LEE) светодиода [71].

В синих светодиодах LSP-взаимодействия могут способствовать повышению как IQE, так и LEE структур, особенно в высокоэффективных белых светодиодах на их основе. В УФ-светодиодах ближнего и дальнего диапазона на основе светодиодов с квантовой ямой AlGaIn с высокой мольной долей Al взаимодействие LSP может помочь увеличить IQE и LEE структур, а также улучшить эффективность инжекции дырок и уменьшить эффекты последовательного

сопротивления. В зеленых и желтых светодиодах связь LSP-КЯ может помочь смягчить квантово-ограниченный эффект Штарка и повысить эффективность люминесценции.

Выбор металла для LSP зависит от интересующего спектрального диапазона. Хорошими материалами для необходимого спектрального диапазона являются те, которые имеют сильно отрицательную действительную часть комплексной диэлектрической функции и небольшую положительную мнимую часть. Сечение экстинкции металлических НЧ пропорционально произведению куба радиуса НЧ металла, куба обратной длины волны падающего света и отношения мнимой части диэлектрической функции к квадрату суммы действительная часть диэлектрической функции и квадрат диэлектрической проницаемости окружающей среды [71].

Чтобы использовать LSP в светодиодах, металлические НЧ должны быть включены в структуру светодиода таким образом, чтобы обеспечить эффективное соединение с квантовыми ямами. Это можно сделать с помощью различных методов изготовления, таких как выращивание с использованием MBE или MOCVD, сухое травление или структуры с наностолбиками. Было показано, что НЧ ядро-оболочка Ag/SiO₂ имеют большие преимущества перед НЧ Ag с точки зрения стабильности [72] (рисунок 20).



а) НЧ Ag; б) НЧ с оболочкой SiO₂

Рисунок 20 - ПЭМ-изображения НЧ [72]

Локализованные поверхностные плазмоны (LSP) могут существенно влиять на работу светодиодов (LED) различными способами. Во-первых, LSP с резонансной энергией, близкой к энергии фотонов близлежащих квантовых ям, могут усиливать спонтанное излучение в КЯ, создавая альтернативный путь передачи энергии для носителей заряда, рекомбинирующих в КЯ. Эта передача энергии в излучение фотонов увеличивает внутреннюю квантовую эффективность (IQE) за счет подавления каналов безызлучательной рекомбинации. Во-вторых, дополнительное рассеяние на наночастицах LSP может повысить эффективность светоотдачи (LEE) светодиода.

В синих светодиодах взаимодействие LSP может помочь увеличить внешнюю квантовую эффективность (EQE) еще на 20-30 %, что сделает их более конкурентоспособными по сравнению с существующими высокоэффективными компактными люминесцентными лампами [73, 74]. Связь LSP потенциально может подавить канал безызлучательной оже-рекомбинации, который является основной причиной падения эффективности при высоких токах возбуждения в синих светодиодах. Кроме того, для структур, выращенных на кремнии (Si), где IQE не так высок, как у структур, выращенных на сапфире или GaN, из-за глубоких ловушек, улучшение IQE с помощью светодиодов может приблизить эффективность более дешевых светодиодов на Si к лучшим структурам, способствуя повышению эффективности затрат [75].

В УФ-светодиодах с высокой мольной долей Al взаимодействие LSP может помочь улучшить IQE и LEE структур, в частности, за счет снижения LEE, вызванного увеличением вклада поперечно-магнитного поляризованного света по сравнению с поперечно-электрическим. В светодиодах глубокого УФ (DUV), где IQE снижается из-за глубоких ловушек и увеличения глубины уровней акцепторов, взаимодействия LSP могут играть решающую роль в увеличении как IQE, так и LEE структур.

В УФ-светодиодах с высокой мольной долей Al взаимодействие LSP может помочь улучшить IQE и LEE структур, в частности, за счет снижения LEE, вызванного увеличением вклада поперечно-магнитного (TM)-поляризованного света по сравнению с поперечно-электрическим (TE). поляризованный свет с мольными долями Al. В светодиодах глубокого УФ (DUV), где IQE снижается из-за глубоких ловушек и увеличения глубины уровней акцепторов, взаимодействия LSP играют решающую роль в увеличении как IQE, так и LEE структур [71].

Потенциальные недостатки использования локализованных поверхностных плазмонов включают необходимость точного контроля размера, формы и состава металлических НЧ, а также их расположения относительно КЯ. Использование LSP также может привести к дополнительным потерям энергии на рассеяние в металлических НЧ, что может снизить общую эффективность светодиода. Кроме того, выбор металла для LSP ограничен металлами с сильно отрицательной действительной частью диэлектрической функции и небольшой положительной мнимой частью, что может ограничить диапазон доступных материалов. Наконец, стабильность LSP может быть проблемой, поскольку со временем они могут агломерироваться, окисляться или взаимодействовать с полупроводником, что может повлиять на характеристики светодиода. Поэтому при использовании LSP в светодиодах необходим тщательный учет и оптимизация этих факторов [71].

1.3 Области применения микро- и наносветодиодов

1.3.1 Микросветодиодные дисплеи высокой яркости

1.3.1.1 Микро-LED дисплеи для дополненной реальности (AR)

До сих пор технология GaN не считалась жизнеспособной технологией для дисплеев. Рынок дисплеев регулируется технологиями жидкокристаллических дисплеев (ЖК) и OLED, главным образом из соображений стоимости. Поскольку в последние годы технология GaN придерживается строгой и успешной стратегии снижения затрат, это восприятие полностью изменилось. Модульные дисплеи большой площади, изготовленные из GaN-микро-светодиодов, тем временем коммерциализируются, благодаря их основным преимуществам по сравнению с ЖК-дисплеями и OLED [57]: высочайшей яркостью, контрастностью, эффективностью и частотой модуляции. Однако в этих «микроСД» дисплеях используются светодиоды в диапазоне 50–100 мкм. Поскольку еще есть возможности для совершенствования в направлении светодиодов еще меньшего размера, микросветодиодные дисплеи, вероятно, выйдут на огромный рынок [76]. Помимо систем виртуальной реальности (virtual reality – VR), все больший интерес вызывают системы дополненной реальности (augmented reality – AR), поскольку они комбинируют реальные изображения с искусственными в реальном времени, используя, например, очки с дисплеями. Для таких умных очков преимущества технологии GaN еще более поразительны, что делает микро-светодиоды GaN безусловно желательной технологией. В этих приложениях AR дисплеи с полным разрешением должны иметь микро-светодиоды размером в диапазоне 10–50 мкм, поскольку для отображения информации в очках AR необходим очень компактный проекционный дисплей. Основные требования к микродисплею являются: наименьший возможный размер (для лучшей интеграции в очки), максимально возможная яркость (даже в диапазоне микрометров для работы при дневном свете с маленькими дисплеями), максимальная эффективность (для длительного срока службы батареи) и самый высокий срок службы (поскольку будет работать постоянно). По каждому отдельному требованию дисплеи на основе GaN значительно превосходят дисплеи OLED или ЖК. Именно по этой причине инновационные компании, работающие в области дополненной реальности во всем мире, тем временем активно участвуют в разработке микросветодиодов (например, Apple, Google и Plessey Semiconductors, сотрудничающие с Vuzix) [57].

Основываясь на характеристиках светодиодов большой площади, микроСД теоретически может обеспечить более высокую яркость, более высокий коэффициент контрастности, лучшее разрешение, более быстрый отклик, более длительный срок службы, лучшую устойчивость к

окружающей среде и более широкие углы обзора, чем ЖК и OLED. В таблице 3 приведено сравнение ЖК, OLED и микроСД [77].

Таблица 3. Сравнение микроСД, OLED и ЖК дисплеев [77]

Вид дисплея	Микросветодиод	OLED	ЖК
Механизм	Самоизлучающий	Самоизлучающий	Подсветка и цветовой фильтр
Яркость	Макс. $>10^5$ нит	Макс. $<5 \times 10^3$ нит	Макс. 7×10^3 нит
Контрастность	$>1000000:1$	$>10000:1$	$5000:1$
PPI	Макс. 30 000 PPI	Макс. 1433 PPI	Макс. 806 PPI
Размер пикселя	Мин. субмикронный	Мин. 18 мкм	Мин. 32 мкм
Компактность	Высокая	Средняя	Низкая
Срок службы (LT 90%)	>100000 ч	10000 ч	30000–60000 ч
Диапазон рабочих температур	$-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $120\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $70\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $80\text{ }^{\circ}\text{C}$
Угол наклона	Макс. 180°	Макс. 89°	Макс. 89°
Стабильность	Высокая	Низкая	Средняя
Время ответа	нс	мкс	мс
Потребление энергии	Низкое (в теории)	Среднее	Среднее
EQE	10–30 % (~ 80 % в теории)	10%–40%	5%–12%
Стоимость	Высокая	Низкая	Низкая

Что касается яркости, микроСД на два порядка ярче ЖК и OLED. ЖК-дисплей теряет яркость из-за необходимой оптической системы, включающей поляризаторы, цветные фильтры и т. д. Низкая яркость также является серьезным препятствием для использования OLED в наружных приложениях, таких как AR, VR, умные часы и мобильные телефоны.

Коэффициент контрастности окружающей среды является важной характеристикой для наружного применения. Например, иногда сложно читать на экране смартфона или планшета с OLED-панелью при ярком внешнем освещении. Теоретически и микроСД, и OLED могут достичь бесконечного или очень высокого коэффициента контрастности, поскольку черные пиксели отключены, как показано в таблице 4. Однако коэффициент контрастности окружающей среды микроСД намного выше, чем у OLED, поскольку яркость микроСД намного выше [77].

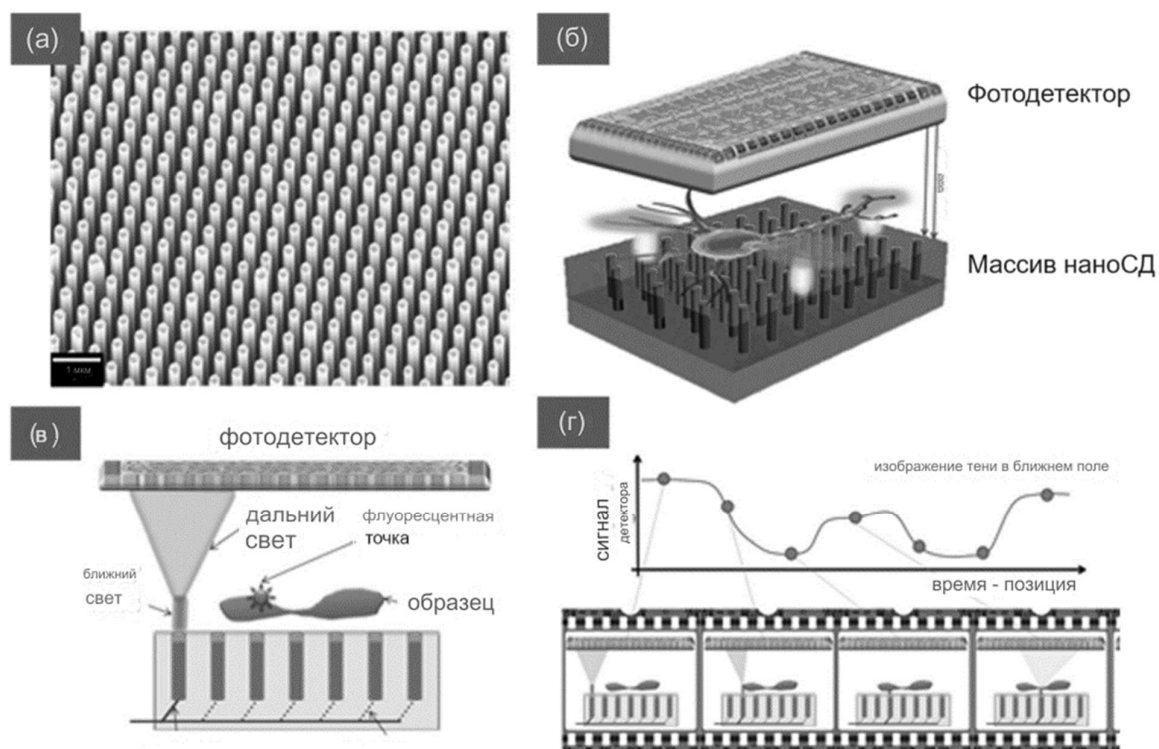
Таблица 4. Сравнение требований к приложениям микроСД [77]

Приложение	Высокий PPI	Низкий PPI			
	AR/MR/VR/Проектор	Транспорт	Носимые устройства/смартфоны	Ноутбук	ТВ
PPI	>2000	>150	>350	>250	>100
Размер чипа (мкм)	<5	<100	<30	<30	20–80
Яркость (ниты)	>5000	>5000	>1000	>500	>500
Контрастность	$>100000:1$	$>100000:1$	$>100000:1$	$>100000:1$	$>10000:1$

1.3.1.2 Нано-светодиодные матрицы для микроскопии сверхвысокого разрешения

Что касается дисплеев, нет никаких причин уменьшать размер пикселей массивов микроСД, возможно, даже ниже предела оптического разрешения. С одной стороны, все предусмотренные приложения так или иначе затрагивают человеческое зрение, имеющее некоторые очевидные ограничения в отношении мельчайших объектов, видимых невооруженным глазом (около нескольких десятков микрометров в наиболее благоприятных условиях) [78]. Таким образом, разрешение пикселей в диапазоне микрометра и менее осталось совершенно неисследованным. С другой стороны, интенсивность света будет уменьшаться с увеличением размера пикселя, что является еще одним аргументом против дальнейшей миниатюризации. Высокая яркость неорганических GaN-светодиодов по сравнению с их аналогами OLED делает их хорошим технологическим выбором, если предпринимается попытка уменьшить размер. Нет никаких технологических препятствий для создания сегодня GaN-светодиодных излучателей нанометровых размеров и размещения их в конфигурации двумерного массива с расстояниями от пикселя к пикселю в наномасштабе (см. рисунок 21а). В широкой перспективе эти массивы нано-светодиодов предоставят экспериментаторам новый инструмент: набор почти идеальных точечных источников света, которые можно будет расположить в пространстве с нанометрической точностью без необходимости использования какой-либо оптической или механической системы. Таким образом, источник светового излучения может перемещаться от одного наносветодиода к другому полностью повторяемым и точным образом, переключая только один светодиод за другим. С фундаментальной точки зрения это даст доступ к анализу перемещения источника света значительно ниже дифракционных пределов (около 200 нм для света видимого диапазона) (рисунок 21б–21г). Помимо других приложений, теперь могут быть реализованы новые стратегии улучшения оптического разрешения, основанные на идеях, которые оставались бездействующими в течение многих лет (рисунок 21г). Массив можно сканировать, включая и выключая по одному нано-светодиоду по отдельности и с высокой скоростью [79]. В сочетании со светодетектором сигнал, связанный с взаимодействиями световой материи, происходящими вблизи каждого из Позиции наносветодиодов можно было записать. Таким образом, сигнал фотодетектора во времени может быть преобразован в реальное изображение, показывающее «просвечивающее» изображение исследуемого объекта, расположенное прямо над матрицей нано-светодиодов. В отличие от традиционной микроскопии пространственное разрешение будет обеспечиваться источником освещения, а не системой оптического обнаружения. Следовательно, система оптического обнаружения не потребует особых юстировок, систем оптической фокусировки или детекторов с пространственным разрешением, поскольку пространственное разрешение будет ограничено исключительно

расстоянием между двумя соседними нано-светодиодами. Текущие оценки показывают, что расстояния между пикселями в диапазоне 50 нм могут быть достигнуты с помощью существующих технологий.



а) массив 3D-нано-светодиодов InGaN; б) прямая оптическая микроскопия без линз в сочетании со светоприемником широкой площади; в) сканирование образца; г) считывание полученной информации

Рисунок 21 – Применение наносветодиодов в микроскопии [79].

Все это открывает новый путь к так называемой микроскопии сверхразрешения, набору методов микроскопии, таких как микроскопия с обеднением стимулированного излучения (STED), микроскопия стохастической оптической реконструкции (STORM), фотоактивированная локализационная микроскопия (PALM), сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля (NSOM) и микроскопия структурированного освещения (SIM) [79], в которой все эти методы основаны на громоздких оптических системах и сложной подготовке образцов, которые позволяют получать оптические изображения с пространственным разрешением, выходящим за пределы, налагаемые дифракцией света.

1.3.2 Оптические системы связи (VLC)

Уже довольно продолжительное время ведется дискуссия о том, можно ли использовать белые светодиоды для оптической связи. VLC описывает систему оптической и беспроводной связи, которая передает информацию путем модуляции света в видимом спектре (380–780 нм). Преимущество VLC заключается в том, что информацию можно безопасно хранить внутри комнаты по физическим причинам — просто заблокировав окна или закрыв двери. Стены непрозрачны для видимого света, в отличие от излучения Wi-Fi. При переходе в УФ-диапазон, где используется сильное рассеяние УФ-излучения, связь вне прямой видимости представляет собой еще один вариант использования модулированных светодиодов или лазерных диодов для связи. Эти высокочастотные схемы модуляции не видны человеческому глазу, но могут быть обнаружены, например, смартфонами и другими устройствами на базе Интернета вещей (Internet of Things – IoT), оснащенными детектором, находящимся в прямой видимости излучающих светодиодов [80]. Преимуществами VLC являются высокая пространственная привязка к одной комнате и, следовательно, обеспечение безопасности физического уровня, и возможность дополнить спектр радиочастотных данных, а также возможна даже интеграция систем VLC в существующие решения освещения [81]. В частности, технология микро-светодиодов предлагает некоторые преимущества по сравнению с традиционными твердотельными осветительными решениями с точки зрения производительности VLC, в частности, относительно скорости работы.

1.3.2.1 Структура системы VLC

Система VLC состоит из трех частей: передатчика, канала и приемника [81]. Сторона передатчика включает в себя электронику для управления запуском оптического излучателя в соответствии с входными данными. Освещение может формироваться с помощью оптики перед источником света. Канал может быть как свободным (например, воздушным), так и основанным на волноводах. Приемник преобразует полученную оптическую интенсивность в выходные электрические данные. Следовательно, необходимы оптические приемники с высокой пропускной способностью и адекватной оптикой и схемой усилителя. Схема описываемой системы представлена на рисунке 22. Таким образом, один источник света может быть обнаружен одним детектором (один вход, один выход) или несколько источников света (например, матрицы микросветодиодов) могут быть обнаружены несколькими детекторами (множество входов, множество выходов). Источник света можно модулировать с помощью различных схем модуляции, как подробно описано в ссылках [81]. Основным требованием к высокоскоростной

системе передачи данных VLC является высокая пропускная способность во всех частях системы. На стороне приемника могут использоваться детекторы на основе датчиков изображения с зарядовой связью (ПЗС) или КМОП. Однако эти датчики рассчитаны на небольшое количество кадров в секунду и обеспечивают скорость передачи данных в диапазоне кбит/с. Фотодиоды, такие как кремниевые PIN-фотодиоды или лавинные фотодиоды (ЛФД), достигают скорости передачи данных до 1 Гбит/с и поэтому больше подходят для высокоскоростной передачи данных [82].

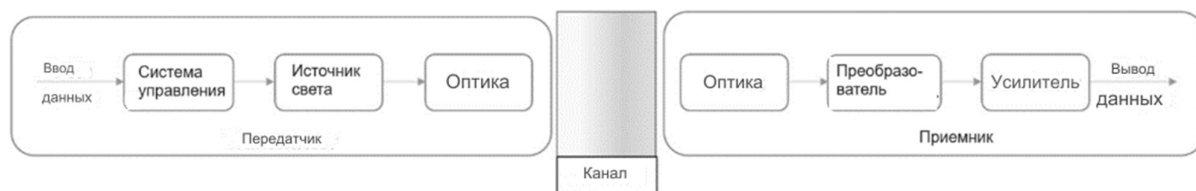
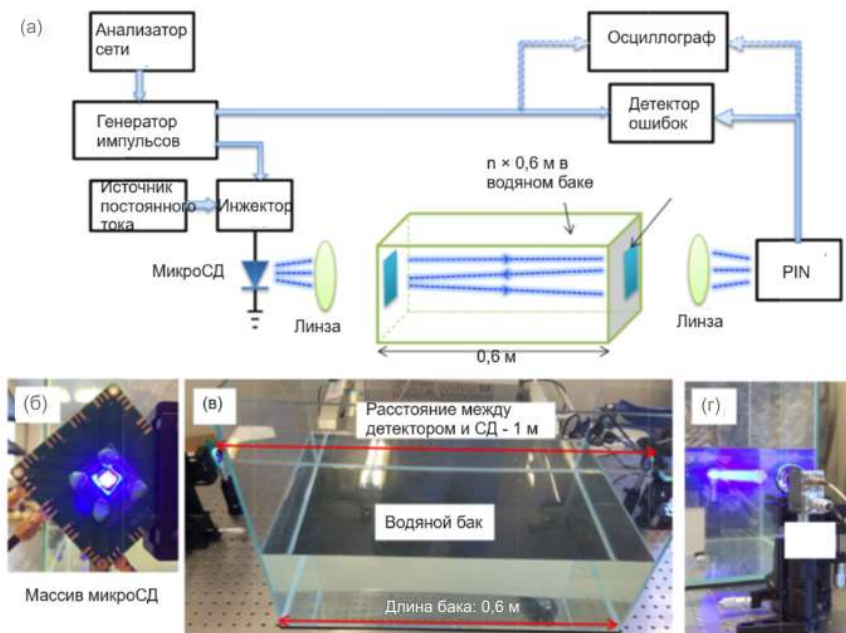


Рисунок 22 – Система видимой световой связи (VLC), состоящая из передатчика, канала и приемника [57]

Подводная оптическая беспроводная связь (Underwater Optical Wireless Communication – UOWC) с использованием микросветодиодов привлекла значительное внимание из-за ее потенциала для высокоскоростной передачи данных в подводной среде. Микросветодиоды имеют ряд преимуществ перед традиционными светодиодами для UOWC, включая широкую полосу модуляции, небольшой размер и низкое энергопотребление.

Высокоскоростная UOWC была достигнута с использованием микросветодиода на основе GaN, излучающего синий свет, диаметром 80 мкм с пиковой длиной волны излучения ~ 440 нм и ослаблением мощности под водой 1 дБ/м в водопроводной воде [83] (рисунок 23). Микросветодиод имел ширину полосы электро-оптической модуляции -3 дБ до 160 МГц, а на подводном расстоянии 0,6 м достигалась скорость передачи данных 800 Мбит/с при частоте ошибок по битам (BER) $1,3 \times 10^{-3}$, что ниже критериев прямого исправления ошибок (FEC). Исследование также продемонстрировало скорость передачи данных 200 Мбит/с с BER $3,0 \times 10^{-6}$ на подводном расстоянии 5,4 м за счет отражения луча светового излучения зеркалами внутри резервуара с водой [83].



- а) Схема установки UOWC (n представляет количество отражений светового луча);
 б) изображения упакованного микро-светодиода; в) линии связи; г) приемник PIN-кода

Рисунок 23 - Система подводной оптической беспроводной связи [83]

1.3.2.2 Микросветодиоды в качестве излучателя в системе VLC

Коммерчески доступные светодиоды на основе GaN, предназначенные в основном для полупроводникового освещения, обычно имеют размеры чипов 200 мкм и выше и покрыты люминофором для преобразования синего излучения запрещенной зоны светодиода в общее излучение белого света. Эти стандартные светодиоды имеют скромную полосу модуляции 10–20 МГц [24], в то время как их производительность VLC ограничена вышеупомянутыми свойствами [80]. Микросветодиоды обладают несколькими характеристиками, которые делают их более подходящими для приложений VLC. Во-первых, меньший размер светодиода обычно приводит к меньшим RC-константам, что способствует более высокой способности модуляции передатчика. Меньшая площадь светодиода также обеспечивает более высокие плотности тока во время работы, что обеспечивает более высокую частоту модуляции [81]. Таким образом, ширина полосы модуляции сильно зависит от плотности подаваемого тока. Кроме того, время жизни носителей может быть дополнительно уменьшен за счет использования микросветодиодов на неполярной ориентации вместо обычных микросветодиодов с-плоскости. Это связано с большим перекрытием волновых функций электронов и дырок у неполярных светодиодов по сравнению со светодиодами с-плоскости, и этот эффект особенно выражен при низких плотностях тока [57].

Несколько скоростей передачи данных VLC со скоростью несколько Гбит/с на основе микро-светодиодов были реализованы путем применения различных схем модуляции [80]. Однако следует отметить, что интеграцию систем освещения и систем VLC также можно рассматривать как критически важную. Системы освещения часто отключаются, тогда как системы VLC должны быть доступны постоянно. Тем не менее, VLC рассматривается как интересный подход для будущей индустрии и среды умного дома, но более вероятно, что для этого будут разработаны отдельные специализированные блоки. Микросветодиоды имеют преимущество в скорости модуляции. С другой стороны, интенсивность становится критической проблемой, когда необходимо использовать большие расстояния и источники света с широким пространственным излучением. Ввиду довольно широкого излучения светодиодов по сравнению с лазерными диодами, многоволновая передача, безусловно, останется проблемой в ближайшие годы [80].

2 Экспериментальные методы анализа дефектов

GaN имеет периодическую кристаллическую структуру, которая влияет на его свойства как оптического излучателя. Наличие дефектов полупроводников может привести к нарушению периодичности и изменению электрооптических характеристик устройств. Следствием этого локального возмущения является появление разрешенных энергетических состояний внутри запрещенной зоны материала. Собственные дефекты решетки (такие как вакансии, антиструктурные дефекты или межузельные атомы) могут возникать из-за неидеального расположения атомов основного материала во время роста, что может усугубляться в присутствии гетероэпитаксиального роста на чужеродных подложках [28]. С другой стороны, внедрение посторонних атомов (таких как углерод, кислород, магний, кремний) внутрь кристалла может вызвать появление других типов «примесных» (или внешних) дефектов. Электронные состояния, вносимые дефектами, могут действовать либо как ловушки носителей, либо как центры безызлучательной рекомбинации. Наличие дефектов может ограничить надежность и производительность GaN-светодиодов, снижая пиковую эффективность, способствуя усилению эффекта снижения эффективности в т.н. «зеленой щели» [84]. Поэтому крайне важно охарактеризовать свойства дефектов внутри устройства путем определения их энергетического положения, поведения захвата, сечения захвата и пространственного положения с помощью соответствующих методов измерения. Кроме того, полная характеристика ловушки или глубокого уровня позволяет лучше сделать вывод о ее физическом происхождении.

Можно рассмотреть простой случай электрона, запертого на глубоком уровне. Энергетические переходы, которые этот носитель может претерпевать по отношению к зоне проводимости, можно легко описать с помощью его одномерной диаграммы конфигурационных координат (КК) [85], как показано на рисунке 24 [4]. Этот тип графика отображает общую (электронные и колебательные) энергию системы в зависимости от обобщенной координаты Q , которая, как можно предположить, представляет собой среднюю длину связи между атомами, окружающими дефект (или, что то же самое, группу их пространственных координат). Здесь зона проводимости представляет собой возбужденное состояние захваченного электрона, тогда как уровень ловушки считается основным состоянием перехода. Захват носителя заряда вызывает изменение локальной плотности заряда, что, в свою очередь, влияет на взаимное расположение атомных ядер поблизости. Интенсивность этого изменения сильно зависит от уровня локализации волновой функции захваченного электрона. В случае электрона, захваченного на мелком уровне, волновая функция делокализована (примерно порядка нескольких межатомных расстояний) и поэтому вызывает минимальные изменения локального потенциала и положения окружающих атомов, т. е. Q . И наоборот, глубокие уровни демонстрируют сильно

локализованную волновую функцию, простирающуюся только вблизи дефекта, а это означает, что окружающие атомы находятся под сильным влиянием добавленного электронного заряда. Как следствие, как только носитель оказывается в ловушке, эти соседние атомы должны перестроить свои относительные положения, чтобы приспособиться к обновленному распределению заряда, достигая таким образом нового положения равновесия (названного Q_1 на диаграмме КК на рисунке 1). Захваченный носитель затем может быть переведен в зону проводимости посредством двух основных процессов: 1) поглощения фотона (оптическая ионизация) или 2) термической эмиссии с уровня (термическая ионизация). В первом случае электрон переводится в возбужденное состояние посредством вертикального перехода: поскольку оптические переходы происходят быстро по сравнению со средним временем релаксации основных атомов (приближение Франка–Кондона [86]), изменение их взаимного положения не требует места. Характеристическая энергия фотонов, определяющая начало оптической ионизации, обозначена E_o на рисунке 24. Как только глубокий уровень теряет своего носителя, соседние атомы изменяют свое положение и достигнут нового состояния равновесия Q_2 . Поскольку минимумы основного и возбужденного состояний различаются по конфигурационным координатам, т. е. $Q_1 \neq Q_2$, активированный носитель должен будет потерять свою избыточную энергию, чтобы достичь минимума энергии внутри новой решеточной (и электронной) конфигурации. Количество энергии, теряемое за счет тепловыделения во время этого процесса, называется сдвигом Франка–Кондона и эквивалентно члену d_{FC}^{abs} . Показано на рисунке 24. Разница энергий $E_o - d_{FC}^{abs}$ между поглощенной энергией фотона и сдвигом Франка-Кондона эквивалентно E_a , которое представляет собой энергию тепловой ионизации (или энергию связи) захваченного электрона [4]. Эта энергия эквивалентна разнице энергий между минимумами основного и возбужденного состояний и представляет собой количество тепловой энергии, которое необходимо сообщить захваченному носителю, чтобы вызвать его высвобождение посредством термической ионизации, и обычно называется (тепловой) энергией активации ловушки.

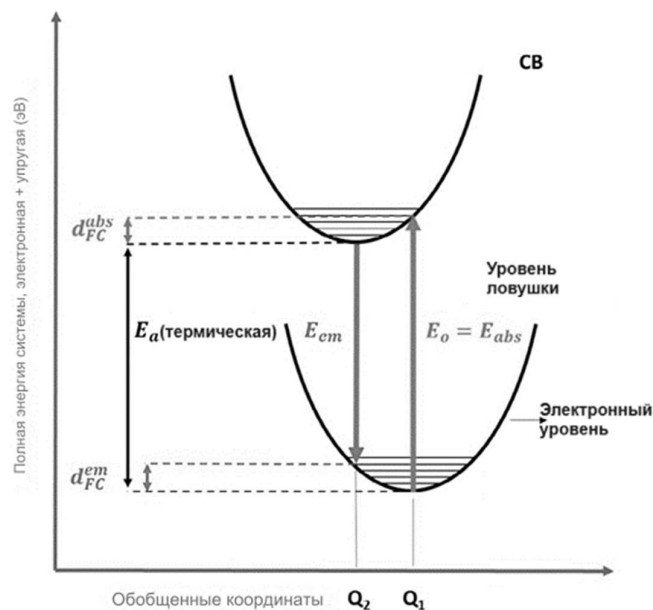


Рисунок 24 – Обобщенная конфигурационная координатная диаграмма, изображающая процессы эмиссии и захвата между уровнем ловушки и зоной проводимости [4]

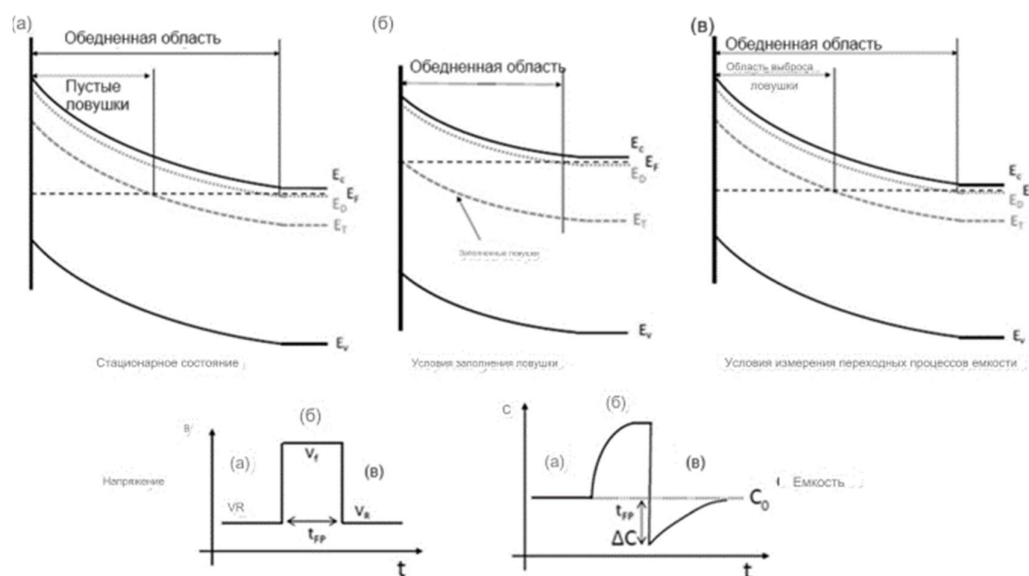
На основании изложенных выше соображений диаграмма КК данного уровня ловушки может быть полностью охарактеризована, если ее E_0 и d_{FC}^{abs} (или, что то же самое, его E_a) известны. Кроме того, чтобы полностью охарактеризовать захватные и эмиссионные свойства уровня, необходимо также определить 1) оптическое сечение (которое выражает вероятность поглощения фотона), 2) другие параметры, связанные с дефектом, от которых оно зависит, 3) сечение захвата, 4) его удельная температурная зависимость, 5) концентрация N_t глубокого уровня [4]. Несколько передовых методов можно использовать для характеристики дефектов в полупроводниковых устройствах на основе Шоттки или р-n- переходов, имеющих область пространственного заряда (ОПЗ). Эти методы обычно основаны на измерении изменения емкости устройства, вызванного внешним воздействием, например импульсом напряжения, оптическим импульсом, изменением температуры и т. д. Информация о свойствах дефектов (т. е. плотности, энергии активации и поперечном сечении) затем получается на основе электрического ответа устройства на вышеупомянутые стимулы. В следующих параграфах мы кратко опишем методы, которые более актуальны для р – n устройств на основе широкозонных материалов. К ним относятся: релаксационная спектроскопия глубоких уровней (РСГУ), основанная на измерении процесса релаксации емкости после импульса напряжения; спектроскопия адмиттанса (СА), которая оценивает адмиттанс (комплексная проводимость) устройства в зависимости от частоты и температуры; оптическая спектроскопия глубоких уровней (ОСГУ), которая основана на измерении процесса релаксации емкости во время оптического импульса с переменной энергией фотонов; и измерение вольт-фарадной характеристики при освещении (ВФХ), которое оценивает

разницу между емкостью устройства в темноте и емкостью при соответствующем монохроматическом освещении.

2.1 Релаксационная спектроскопия глубоких уровней

Метод РСГУ был разработан Д.В. Лэнгом в 1974 году [87] и характеризует эмиссионные процессы ловушки путем оценки процесса релаксации емкости, индуцированного импульсом напряжения.

Рисунок 25 описывает этот процесс для p^{++} - n -перехода (эквивалентное объяснение можно было бы дать для n^+ - p -переходов или для диодов Шоттки), учитывая, что присутствует единственный донорный уровень: можно видеть, что существует начальная фаза, где переход смещается при определенном напряжении V_R в течение определенного периода времени, чтобы достичь устойчивого состояния. Когда заполняющий импульс V_f применяется в течение времени t_{fp} , ширина области пространственного заряда уменьшается, а уровень Ферми E_F поднимается, вызывая тем самым заполнение ловушек, энергетический уровень которых E_T лежит ниже E_F (т. е. захват электронов). Уменьшение ОПЗ вызывает увеличение емкости, как показано на рисунке 25 [4]. В конце импульса заполнения напряжение возвращается к значению V_R и измеряется процесс релаксации емкости.



а) исходное установившееся состояние; б) состояние заполнения ловушки после импульса напряжения заполнения; в) возврат к установившемуся состоянию, при котором регистрируется релаксация емкости

Рисунок 25 – Изменение зонной диаграммы во время переходных процессов емкости [4]

После того, как смещение возвращается к V_R , глубокий уровень начинает эмитировать ранее захваченные электроны в сторону зоны проводимости, что приводит к изменению емкости согласно закону [4]

$$\frac{\Delta C(t)}{C(\infty)} = -\frac{n_T(t)}{2N_D} = -\frac{N_T}{2N_D} \exp(-e_n t) \left(1 - \left(\frac{\lambda}{W}\right)^2\right), \quad (5)$$

где N_T — общее количество ловушек,

$n_T(t)$ — количество заполненных ловушек в момент времени t ,

N_D — легирование n-стороны,

e_n — скорость эмиссии для большинства носителей,

λ — расстояние в ОПЗ, где ловушки не выбрасывают электроны,

W — ширина ОПЗ.

Перезарядка ведь происходит не во всей области пространственного заряда, а только там, где глубокий центр пустой ($W - \lambda$, если для электронной ловушки, поэтому появляется множитель $(1 - (\lambda/W)^2)$).

Расстояние λ можно рассчитать, как [4]

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{e^2 N_D} (E_F - E_T)}, \quad (6)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость,

ϵ_0 — диэлектрическая постоянная,

E_F — уровень Ферми,

E_T — уровень ловушки.

Затем измерение повторяется несколько раз, изменяя температуру образца, что позволяет проанализировать изменение емкости и, следовательно, характеристической константы эмиссии в зависимости от температуры [4].

$$\ln(\tau_n T^2) = (E_c - E_T) \cdot kT - \ln(\sigma_n \gamma). \quad (7)$$

Следуя соотношению (7) наклон графика зависимости $\ln(\tau_n T^2)$ от $(kT)^{-1}$ представляет собой энергию активации ловушки, тогда как точка пересечения с осью y пропорциональна сечению захвата. Результаты измерений РСГУ часто даются в виде графиков зависимости $\Delta C/C$ от T при разных временных окнах. Этот тип графика показывает разницу в емкости, оцененную через два

интервала t_1 и t_2 от конца импульса заполнения, в зависимости от температуры измерения. Можно продемонстрировать, что, поскольку скорость эмиссии ловушки меняется в зависимости от температуры, на графике виден пик, соответствующий температуре, для которой скорость эмиссии пропорциональна $(t_1 - t_2)^{-1}$. Пример типичного графика измерения РСГУ представлен на рисунке 26.

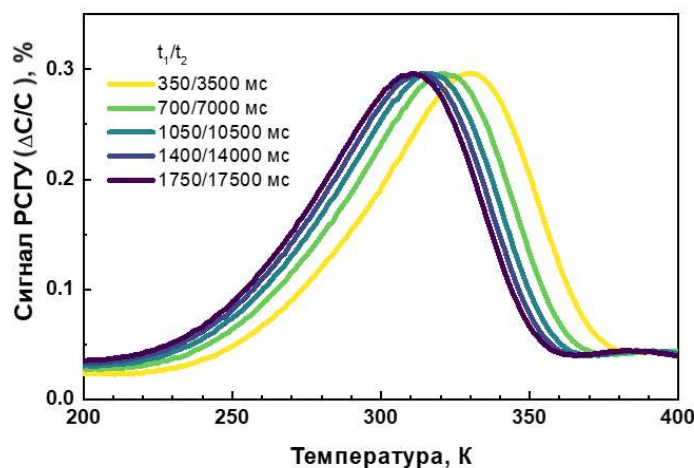


Рисунок 26 – Сигнал РСГУ при разных временных окнах. В каждом окне наблюдается пик при разных температурах, что вызывается изменением скорости эмиссии ловушки в зависимости от температуры [4]

Согласно теории, сдвиг положения пика в зависимости от температуры и скорости позволяет извлечь график Аррениуса ловушки, тогда как величина пика дает информацию о плотности ловушки, как это выражается уравнением (1). Основным ограничением этого метода измерения широкозонных полупроводников является невозможность обнаружить глубокие уровни, близкие к середине запрещенной зоны, т.е. с более высокой E_a , если образец не нагревается и захваченному носителю передается достаточная тепловая энергия, чтобы обеспечить возможность его «побега». Если рассмотреть случай электрона, захваченного на глубоком уровне, то скорость его термоэмиссии в зону проводимости при данной температуре можно выразить как

$$e_n = \frac{1}{\tau_n} = \frac{\sigma_n v_{th} N_c}{g} \exp\left(\frac{E_c - E_T}{kT}\right), \quad (8)$$

где N_c – эффективная плотность состояний зоны проводимости, сообщаемых краю зоны,

$v_{th,n}$ – тепловая скорость электрона,

g – вырождение уровня.

Изменение постоянной времени процесса эмиссии в зависимости от температуры, выраженное уравнением (7), показано на рисунке 27 для различных энергий ловушки [4].

Рисунок 27 показывает, что с помощью традиционных методов спектроскопии, которые способны обнаруживать постоянные времени в диапазоне от мкс до 10^4 с, глубокие уровни, близкие к середине запрещенной зоны GaN, могут быть охарактеризованы только в том случае, если период измерения выходит за пределы 1–10 кс, что может быть практически неосуществимо, или если температура устройства превышает 500–600 К. Поскольку могут потребоваться температуры выше нескольких сотен градусов Цельсия, и эти температуры могут повредить устройство [88], для решения этой проблемы были разработаны другие методы, такие как ОСГУ.

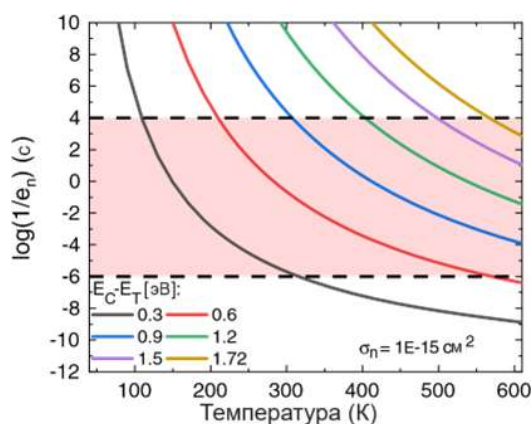


Рисунок 27 – Изменение характерного времени эмиссии с температурой в зависимости от энергии активации электрона, захваченного на глубоком уровне. Заштрихованная область представляет собой диапазон постоянных времени, который можно измерить обычными методами спектроскопии дефектов (от диапазона мкс до кс) [4]

2.2 Спектроскопия адмиттанса

Спектроскопия адмиттанса (АС) — это метод, который оценивает изменение емкости C и проводимости G перехода в зависимости от частоты и температуры [89]. Увеличивая частоту во время измерения емкости, можно оценить скорость излучения захваченного носителя. Это достигается за счет учета того, что ловушка реагирует путем захвата и излучения носителей в течение двух полупериодов приложенного переменного сигнала до достижения определенной частоты ω_{rf} , выше которого процессы излучения и захвата становятся слишком медленными по сравнению с частотой измерения переменного тока. Можно продемонстрировать, что на этой частоте $\frac{G(\omega)}{\omega}$ показывает пик в своем спектре, и что эта частота пропорциональна скорости

излучения ловушки. Следовательно, повторяя измерения при разных температурах, можно восстановить сигнатуру ловушки, как описано для метода РСГУ. АС часто применяется к GaN-диодам Шоттки и светодиодам на основе GaN, но из-за технических ограничений по температуре и частоте обычно обнаруживаются только мелкие дефекты. Фактически, сообщается, что измерения частот в диапазоне 0,1–5 МГц и температур от 75 до 470 К позволяют идентифицировать только относительно мелкие уровни в диодах на основе GaN с энергиями активации от десятков мэВ до 0,35 эВ [89], то же самое относится и к Mg, используемому в структурах такого типа в качестве р-примеси [90]. АС проявляет меньшую чувствительность по отношению к РСГУ и страдает от более сильного влияния паразитных резистивных компонентов [4]. С другой стороны, АС можно использовать для материалов с узкой запрещенной зоной и/или мелких дефектов, для которых скорость эмиссии слишком высока, чтобы ее можно было измерить стандартными релаксационными методами.

2.3 Измерения ВФХ под монохроматическим освещением

Метод ВФХ используется для получения профиля ловушек в переходе также при не выполнении условия $N_T \ll N_D$. Метод ВФХ под освещением основан на оценке разницы напряжения и емкости между двумя измерениями емкости-напряжения, когда ловушки заполнены (темновое состояние) и пусты (световое состояние). С этой целью можно использовать два разных метода: запись изменения напряжения перехода при фиксированной емкости и запись изменения емкости перехода при фиксированном напряжении. Первая реализация этого метода была предложена С.Д. Бразертоном [91] и требовала знания разницы в напряжении ΔV , необходимой для поддержания одной и той же емкости перехода C , когда глубокий уровень заполнен, по сравнению с тем, когда он пуст. Таким образом, дифференцируя ΔV по C , можно рассчитать профиль глубокого уровня $N_T(x)$

$$\Delta V = \frac{q}{e} \int_0^{x_d} x n_T(x) dx, \quad (9)$$

где $n_T(x)$ – концентрацию ловушек в зависимости от положения,

x_D – границу ОПЗ,

x – положение внутри ОПЗ.

Если $n_T(x)$ считать постоянным и равным N_T в области между x_1 и x_2 , можно извлечь концентрацию глубоких уровней в этой области, как это сделал А. Армстронг [28] через соотношение

$$N_T = \frac{e}{q} \frac{\Delta V}{\int_{x_1}^{x_2} x dx}. \quad (10)$$

Пример реализации этой методики был приведен в работе [34], где авторы исследовали эффективность введения сверхрешетки в качестве подслоя (ПС), направленного на блокирование роста дефектов в направлении активной области в светодиоде на основе InGaN. Как показано на рисунке 28, авторы оценили концентрацию ловушек N_T по приведенной выше формуле и обнаружили большее количество дефектов в активной области образца без ПС. Этот результат подтвердил как эффективность ПС, так и эффект блокировки дефектов первого слоя In в структуре.

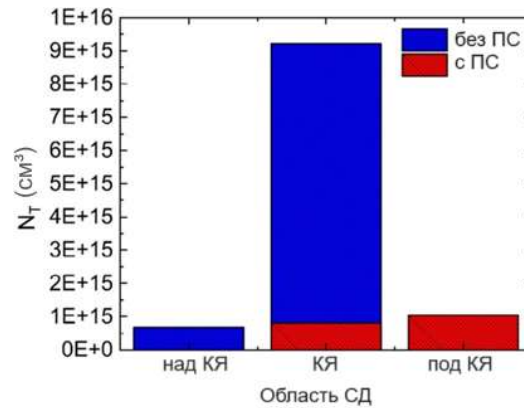


Рисунок 28 – Концентрации ловушек, рассчитанные с помощью метода ВФХ. Исследуемая область включает активную область и слои, ближайшие к электронно-блокирующему слою (ЭБС) для образца без ПС. Для образца с ПС исследовались как активная область, так и область по направлению к ПС [34]

Дальнейшее усовершенствование техники было представлено в исследовании С.Д. Бразертон [91]. Рассмотрим n-сторону перехода, где уровни ловушки достаточно глубоки, чтобы быть всегда занятыми, если только они не опустошены оптически, и предположим, что только один уровень за раз может быть опустошен (падающим светом соответствующей длины волны). При этих предположениях единственное изменение объемного заряда области обеднения в стационарном освещенном состоянии будет связано с изменением занятости глубоких уровней. В этих условиях расчет $N_T(x)$ можно просто рассчитать как разницу фиксированных плотностей заряда, определенных с помощью сканирований ВФХ, сделанных в условиях темноты и монохроматического освещения.

ВФХ — это метод, который обеспечивает нижнюю границу оценки N_T , поскольку 1) не все глубокие уровни вносят вклад в измеренное изменение емкости, 2) в расчете не учитывается расстояние λ между границей ОПЗ и пересечением уровня ловушки и E_F (так называемый хвост Дебая), и 3) поскольку при энергиях фотонов выше $E_G/2$ электроны могут перейти из валентной зоны на глубокий уровень, что препятствует полному опустошению уровней в установившемся состоянии [4].

2.4 Фотолюминесцентная спектроскопия (стационарная и время-разрешенная)

Спектроскопия фотолюминесценции (ФЛ) занимается сбором и анализом света, излучаемого материалами после возбуждения источником света. Это неразрушающий метод, и тщательная интерпретация собранного спектра или спектров может предоставить ценную информацию о процессах рекомбинации в полупроводниках.

В спектроскопии люминесценции свет монохроматического источника фокусируется на образце материала. Энергия фотонов этого света обычно больше, чем энергия запрещенной зоны рассматриваемого материала, и поглощение фотонов создает электронно-дырочные пары. Электроны и дырки быстро охлаждаются до потенциальных минимумов в зоне проводимости и валентной зоне соответственно или захватываются примесями или дефектами, а затем рекомбинируют. Когда эта рекомбинация является излучательной, испускаемые в результате фотоны собираются детектором. Принципиальная схема типичной экспериментальной установки для спектроскопии ФЛ показана на рисунке 29 [92].

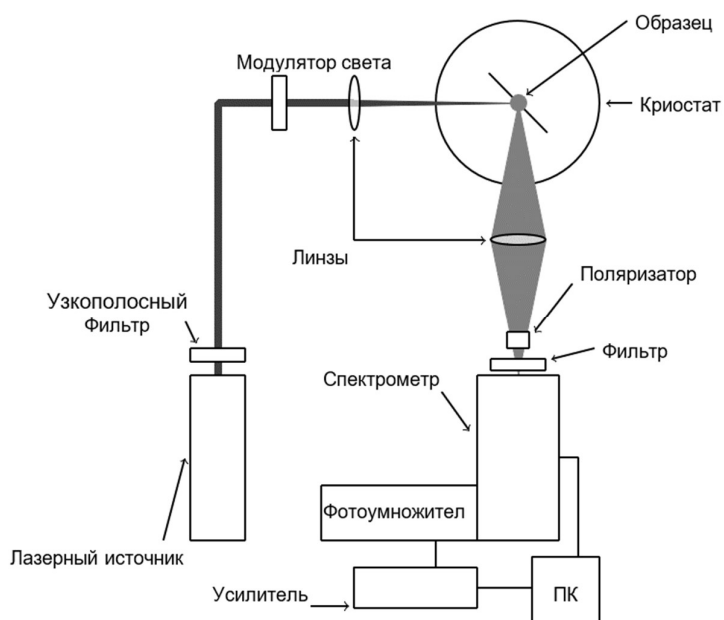


Рисунок 29 – Принципиальная схема экспериментальной установки ФЛ [92]

На выходе лазера устанавливают узкополосный фильтр для ослабления спонтанного излучения, испускаемого дополнительно к лазерной линии, которое в противном случае рассеивалось бы от образца в детектор, вызывая появление особенностей на спектр, не исходящий из ФЛ.

В тех случаях, когда импульсный лазерный источник использовался для возбуждения образца для базовой спектроскопии ФЛ, спектры называются спектрами фотолюминесценции, интегрированными по времени (TIPL), поскольку сигнал, обнаруженный при заданной энергии обнаружения, также интегрируется по множеству лазерных импульсов, как и в течение времени между лазерными импульсами, когда возбуждение не происходит.

Мощность лазерного возбуждения контролируется путем размещения на выходе лазера серии дискретных фильтров нейтральной плотности.

Разрешение спектра по длине волны определяется шириной входной и выходной щелей спектрометра, а также размером шага, выбранным для регистрации сигнала в определенном спектральном диапазоне. Постоянную времени синхронного усилителя также можно изменять, при этом при регистрации более слабых сигналов используются более длинные постоянные времени, чтобы уменьшить влияние случайного шума на спектр. В некоторых случаях на каждой длине волны обнаружения выполнялось многократное накопление, а затем усреднялось, также для уменьшения шума в спектре [92].

Абсолютную внутреннюю квантовую эффективность (IQE) ФЛ, определяемую как отношение числа испущенных фотонов к числу поглощенных фотонов в том же объеме полупроводника, можно найти из зависимости интенсивности ФЛ от температуры или интенсивности возбуждения [16].

$$IQE \approx \frac{I(T)}{I(0)} \cdot 100 \%. \quad (11)$$

Затухание ФЛ после лазерного импульса дает ценную информацию о типе электронного перехода, вызывающего ФЛ. В ряде случаев это позволяет найти время жизни ФЛ — важный параметр процесса ФЛ. В то время как сигнал экситонной ФЛ затухает очень быстро, с характерным временем около или менее одной наносекунды в GaN, время жизни ФЛ, связанной с дефектами, варьируется от субнаносекунд до микросекунд и даже секунд для разных дефектов и при разных температурах. Неэкспоненциальное затухание ФЛ может быть признаком рекомбинации донорно-акцепторной пары или может быть вызвано потенциальными флуктуациями и беспорядком в образце низкого качества. В экспериментах время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии (TRPL) в качестве источника возбуждения используется

импульсный лазер [92]. В частности, с помощью стрик-камеры можно проанализировать очень быстрое затухание ФЛ. В качестве источника возбуждения часто используется фемтосекундный или пикосекундный титан-сапфировый лазер с утроенной частотой. Важно измерить спектр в эксперименте TRPL и убедиться, что полоса ФЛ, наблюдаемая в спектре TRPL, такая же, как и полоса, наблюдаемая в спектре стационарной ФЛ. В противном случае, если затухание ФЛ измеряется только на одной длине волны (где ожидается максимум полосы ФЛ, связанный с дефектом), сигнал может быть не связан с полосой ФЛ, а исходить из «хвоста» другой полосы ФЛ [92].

Интенсивность TRPL и время жизни носителей можно получить из уравнений [92]:

$$I(t)=A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right)+A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{nr}}\right), \quad (12)$$

$$\tau^{-1}=\tau_r^{-1}+\tau_{nr}^{-1}, \quad (13)$$

где $I(t)$ — интенсивность TRPL,

A_1 и A_2 — параметры излучательной и безызлучательной рекомбинации,

τ , τ_r и τ_{nr} — полное время жизни носителей и время жизни носителей для излучательной рекомбинации и безызлучательной рекомбинации.

2.5 Описание образцов

2.5.1 Сине-фиолетовые светодиоды

Две светодиодные структуры, исследованные в этой работе, были выращены методом осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы (MOCVD) на подложках GaN на сапфире в горизонтальном реакторе Aixtron 200/4 RF-S (в лаборатории профессора Гранжана в EPFL, Lausanne, Switzerland). Схематически конструкция светодиодов со слоем сверхрешетки InAlN показана на рисунке 30. Рост начинался с легированного буферного слоя из GaN(Si) толщиной 2 мкм, за которым следовала сверхрешетка $\text{In}_{0.17}\text{Al}_{0.83}\text{N}:\text{Si}$ толщиной 2,1 нм и слой GaN:Si толщиной 1,75 нм (легированный Si до $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Вдобавок к этому были выращены два периода сверхрешетки InAlN / GaN, легированных до $1,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, дополнительно покрытых GaN толщиной 5 нм с тем же уровнем легирования и слоем GaN толщиной 20 нм, выполняющего роль спейсера, легированный кремнием, примерно до $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Эта структура сопровождалась

ростом барьера p-GaN (толщиной 7,5 нм, легирование $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и квантовой ямы $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ толщиной 2,7 нм и барьера GaN:Si толщиной 7,5 нм, который перекрыт нелегированным спейсером GaN толщиной 20 нм. Структура была закончена с ростом электронно-блокирующего слоя p- $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N:Mg}$, толщиной 20 нм, слоя p-GaN:Mg (толщиной 200 нм) с легированием в обоих случаях, близким к $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, и пленки p-GaN:Mg толщиной 25 нм, легированной до $1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, которая предназначена для уменьшения контактного сопротивления p-слоя.

Образец без ПС из сверхрешетки InAlN отличался тем, что сразу же за буферным слоем GaN следовал спейсер толщиной 5 нм с легированием $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Светодиоды были приготовлены на обеих структурах с помощью нанесения слоев Pd / Au в виде омических контактов на p-тип методом фотолитографии и сухого травления, и осаждения слоев Ti / Al / Ti / Au в качестве омических контактов n-типа. Измерения были выполнены на чипах светодиодов размером 300 на 300 мкм, к которым были приварены с помощью термокомпрессии электрические выводы.

Весь набор измерений был повторен после облучения образцов при комнатной температуре с флюенсом $7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ электронов с энергией 5 МэВ.

GaN:Mg	$1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$	25 нм
$\text{Al}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{N:Mg}$	$1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$	19.7 нм
GaN	$1.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ЭБС	20 нм
GaN:Si	$1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$	Спейсер 20 нм
$\text{In}_{0,10}\text{Ga}_{0,90}\text{N}$	$1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$	Барьер 7.5 нм
GaN:Mg	$1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$	КЯ 2.7 нм
GaN:Si	$1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$	Барьер 7.5 нм
GaN:Si	$3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$	Спейсер 20 нм
GaN:Si	$1.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$	5 нм
GaN:Si	$1.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$	1.75 нм
$\text{In}_{0,17}\text{Al}_{0,83}\text{N:Si}$	$1.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$	2.1 нм
GaN:Si	$3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$	1.75 нм
$\text{In}_{0,17}\text{Al}_{0,83}\text{N:Si}$	$3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$	2.1 нм
GaN:Si	$3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$	Буфер 2 мкм
Сапфир		

Рисунок 30 – Схематическое изображение светодиода с ПС InAlN

2.5.2 Зеленые светодиоды

Светодиоды 2-х типов, изученные в этой работе, были приобретены у авторитетного коммерческого поставщика. Они излучали свет на длине волны, близкой к 530 нм. Площадь чипа светодиодов составляла 1 мм $\times$ 1 мм. Структуры были выращены методом металлоорганического химического осаждения из паровой фазы (MOCVD) МКЯ GaN/InGaN на сапфине, начиная с

низкотемпературного слоя GaN, затем нелегированный n-GaN, n⁺-GaN, легированный Si, сверхрешетка GaN/InGaN, активная нелегированная область МКЯ, электронный блокирующий слой p-AlGaN и завершающий контактным слоем p-GaN (Mg).

Светодиоды облучали электронами с энергией 6 МэВ и флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ или подвергались ускоренному старению в течение 1200 часов (группа I) и 870 и 2120 часов (группа II).

2.5.3 Микросветодиоды

Микроветодиодные структуры были изготовлены из синих планарных структур МКЯ GaN/InGaN диаметром 2 дюйма, выращенных методом осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы (MOCVD) на сапфире в базовой плоскости. Структуры состояли из непреднамеренно легированного n-GaN-буфера (u-GaN) толщиной 1 мкм, n⁺-GaN толщиной 5 мкм, легированного кремнием, оба осажденных при 1060 °C, затем следуют 5 синих КЯ InGaN (3 нм)/GaN (9 нм) осажденный при 750 °C, барьер из GaN, выращенный при 850 °C), и p-GaN (Mg) толщиной 300 нм [99], в котором акцепторы Mg были активированы после выращивания с помощью быстрого термического отжига (RTA) при 700 °C в течение 5 минут в N₂. Омический контакт к p-GaN формировался путем электронно-лучевого испарения ITO (30 нм) с последующим RTA при 550 °C в N₂ в течение 2-х минут. Массивы микросветодиодов диаметром от 2 до 100 мкм были изготовлены методом реактивного ионного травления в индуктивно связанной плазме (ICP RIE) в BCl₃/Cl₂ через фоторезистивную маску. Глубина травления составляла ~ 1 мкм.

Физическая пассивация структур достигалась электронно-лучевым напылением Al₂O₃ (250 нм) с отверстиями для омических контактных площадок к n⁺-GaN, определенными фотолитографией. Металлизация и подготовка омических контактов к ITO/p-GaN и к n⁺-GaN была достигнута путем электронно-лучевого испарения Cr/Au/Ni (10/100/10 нм) и RTA при 550 °C в течение 1 мин в среде N₂. Свет этих микро-светодиодов излучался преимущественно вниз через сапфировую подложку. Схематическое изображение структур представлено на рисунке 31.

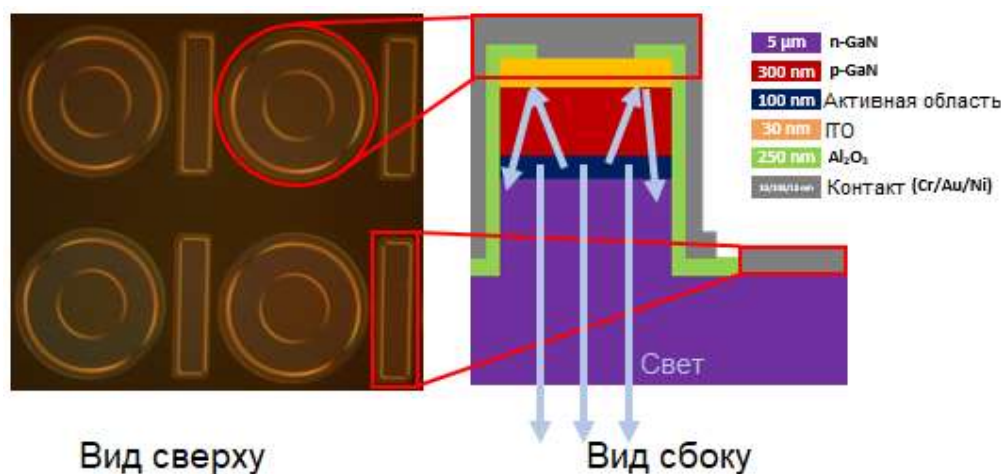


Рисунок 31 – Структура исследуемых микросветодиодов [99]

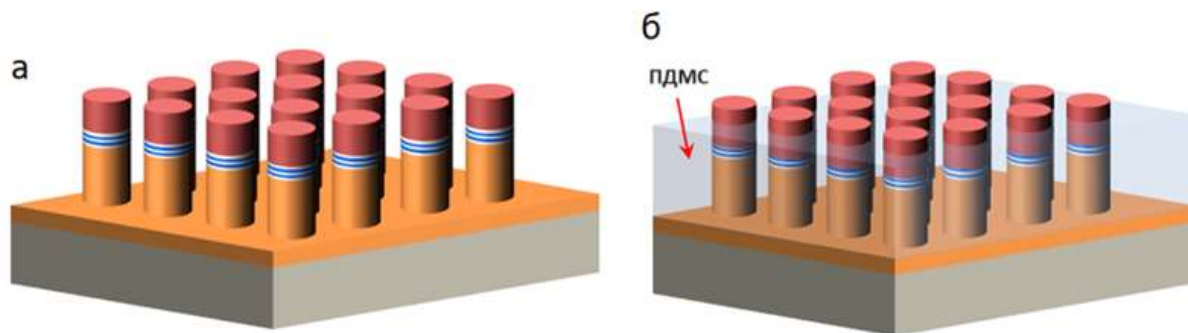
2.5.4 Наносветодиодные структуры

Было исследовано 2 группы структур.

Группа 1. Светодиодные структуры выращены методом MOCVD на сапфировых подложках с-плоскости. Структура состоит из слоя $\text{n}^+\text{-GaN}$ толщиной 8 мкм, активной области, состоящей из 6 квантовых ям GaN/InGaN с толщиной барьера GaN 9 нм, толщиной квантовой ямы InGaN 3 нм (состав $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: $x = 0,12$), покрытых легированным Mg р-эмиттер GaN толщиной 500 нм [100]. Эта плоская структура была преобразована в структуру наносветодиодов путем травления образца в системе реактивного ионного травления с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-РИТ) с использованием CCl_4 в качестве травильного газа и маски из полистироловых шариков с размерами, полученными путем обрезки ИСП-РИТ.

Полученные наностолбики имеют диаметр 700 нм, шаг 1 мкм и высоту наностержня 2,5 мкм. Было исследовано восемь различных типов структур: 1) планарные образцы (образец 1), 2) протравленные образцы (образец 2), 3) нано-светодиодная структура, подвергнутая быстрому термическому отжигу (БТО) при 700 °C в атмосфере N_2 в течение 30 с с последующим травлением в водном растворе KOH (3 М) при 70 °C в течение 10 мин (образец 3), 4) травление KOH без БТО (образец 4), 5) обработка БТО + KOH с последующим погружением в раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в течение 1 ч (образец 5), 6) обработка KOH + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ без БТО. Образец 7 обрабатывали аналогично образцу 5 (БТО + KOH + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) с последующей заливкой ПДМС (полидиметилсилоксан) и полимеризацией для заполнения пространства между наностолбиками; ПДМС после затвердевания подвергали обработке ИСП-РИТ, чтобы обнажить вершины p-GaN наностолбиков для осаждения омических контактов. Образец 8 был подобен образцу 7, но для инкапсуляции ПДМС использовался образец 6. Края образцов 7 и 8 по 2 мм с каждой стороны

были очищены от наностолбиков для обеспечения отверстий для нанесения омических контактов на n^+ -GaN. Все образцы представляли собой квадраты размером $1 \times 1 \text{ см}^2$, вырезанные из 2-дюймового плоского образца. На рисунке 1 представлена схематическая структура образцов 2 и 7. В таблице 5 приведены виды отжига и/или химической обработки образцов.



а) образец 2; б) образец 7

Рисунок 32 – Схематическая структура образцов

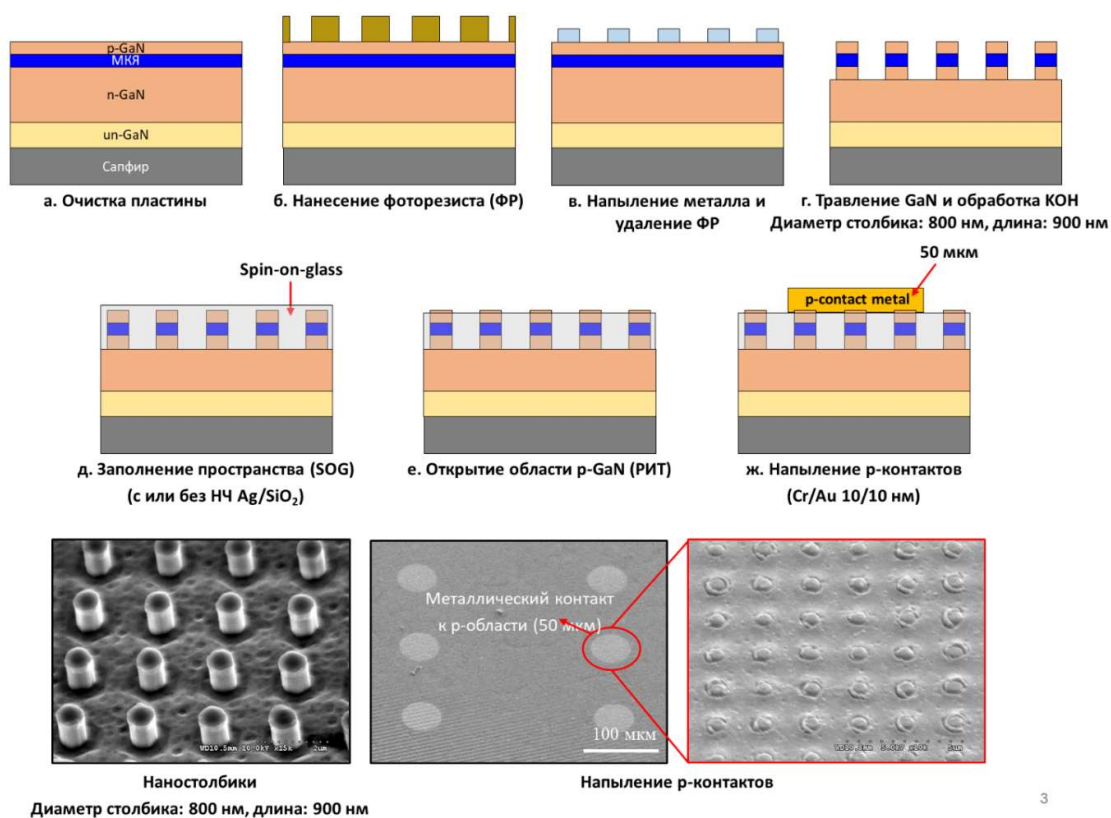
Таблица 5 – Используемые типы обработки образцов и результирующая внутренняя квантовая эффективность (IQE) фотолюминесценции (ФЛ) [100]

№ образца	Тип обработки	IQE (%)
Образец 1	Планарный, без обработки	62
Образец 2	Наностолбики, протравленные	13,6
Образец 3	Структура наностолбиков, подвергнутая БТО в атмосфере N_2 в течение 30 с с последующим травлением в водном растворе КОН (3 М) при 70°C в течение 10 мин	30,7
Образец 4	Травление КОН без БТО	-
Образец 5	Обработка БТО+КОН с последующим погружением в раствор $(NH_4)_2S$ на 1 ч	44,8
Образец 6	Обработка КОН + $(NH_4)_2S$ без БТО	-
Образец 7	Образец 5 + ПДМС	-
Образец 8	Образец 6 + ПДМС	-

Группа 2. Планарные светодиодные структуры МКЯ, были изготовлены методом металлоорганического химического осаждения из паровой фазы (МОСVD) на сапфире и состояли из 2,8 мкм нелегированного GaN, 2,3 мкм легированного GaN n-типа (концентрация доноров $4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$), область МКЯ, состоящая из 9 квантовых ям $In_{0,1}Ga_{0,9}N$ толщиной 4 нм с

барьерами GaN толщиной 14 нм, завершенных верхним слоем р-эмиттера р-GaN толщиной 260 нм с концентрацией дырок $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре.

Плоская структура была преобразована в структуру наностолбиков по описанной выше технологии для первой группы. В результате был изготовлен массив наностолбиков GaN/InGaN с диаметром столбца 800 нм и высотой столбца 900 нм с контактом Cr сверху. Эта сборка была покрыта Spin-on-glass (SOG) методом центрифугирования. Последующее травление SOG обнажило слой эмиттера р-GaN с Cr поверх полученных таким образом наностолбиков. Для дальнейшего электрического контакта слой Cr/Au (10 нм/10 нм) наносился электронно-лучевым испарением и формировались круглые участки диаметром 50 мкм или 200 мкм [99], содержащие отдельные наностолбики (расстояние между центрами таких контактов составляла соответственно либо 260 нм, либо 460 нм). Поверхностная обработка включала травление структуры наностолбиков перед заполнением ее SOG в 3М водном растворе KOH в течение 30 минут, дополненное осаждением SiO₂ (толщина 46 нм) методом Sol-gel (рисунок 2). Общая идея использования таких структур в наносветодиодах состоит в том, чтобы отделить пленку от сапфировой подложки и подготовить контакт к GaN n-типа снизу или изготовить планарные контакты n-типа к областям n-типа, обнаженным травлением и образованием мезы [2,3]. На данный момент последняя процедура не применялась и общий контакт n-типа был подготовлен путем припаивания In к периферии структур, где был обнажен n⁺-слой. Наночастицы LSP Ag/SiO₂ (ядро/оболочка) были приготовлены методом Sol-gel. Диаметр ядра Ag составлял 50 нм, толщина оболочки SiO₂ — 15 нм. Пик поглощения наночастиц LSP (НЧ) находился при 447 нм и хорошо соответствовал люминесценции края полосы МКЯ исследованных nLED. НЧ LSP добавляли в раствор SOG перед нанесением на образцы с различной обработкой поверхности (таблица 6).



3



Фотография поверхности

Рисунок 33 – Процесс изготовления и внешний вид образцов

Таблица 6 – Используемые типы обработки образцов

Образец	Вид обработки	Наличие НЧ Ag/SiO ₂
А	После травления, без обработок	-
Б	КОН	-
В	КОН+Sol-gel SiO ₂	-
Г	После травления, без обработок	+
Д	КОН	+
Е	КОН+Sol-gel SiO ₂	+

2.6 Измерительная установка

Все измерения РСГУ были проведены на прецизионном LCR-метре E4980 (KeySight Technologies, США), который работает в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц (рисунок 34). Это же устройство использовалось для измерения частотной зависимости емкости (C-f) и получения ВФХ при разных частотах. Для измерения температуры образец помещали в криостат с жидким азотом (CryoTrade и Oxford Instruments). Держатель в криостате был оснащен тремя иглами для подключения к контактам образца и калиброванным платиновым резистором для измерения температуры в диапазоне 77-500 К. В каждой температурной точке снималось до трех кривых релаксации емкости с выбранным временным интервалом между точками измерения емкости. Для каждой кривой релаксации можно задавать количество точек измерения, стационарное смещение, а также высоту и длительность заполняющего импульса. Измерение релаксации емкости прибором E4980A запускалось при достижении следующей температурной точки после приложения [93].

Для измерений ОРСГУ применялся аналогичный подход с той разницей, что второй канал генератора импульсов использовался для питания мощного светодиода, а напряжение на образце поддерживалось постоянным. Для ОРСГУ, а так же ВФХ под монохроматическом освещении использовался набор светодиодов с длинами волн 365-940 нм оптической мощностью 250 мВт/см².

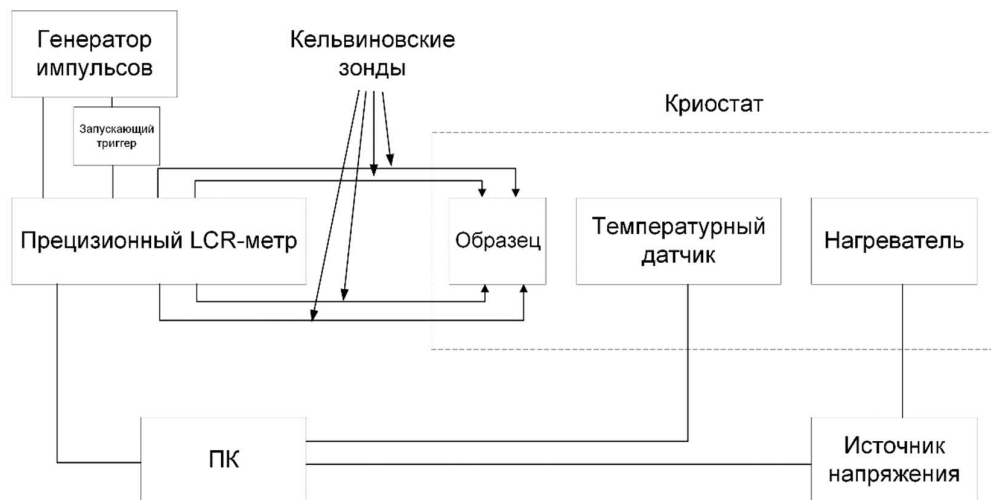


Рисунок 34 – Схематическое изображение установки РСГУ

Измерения ВАХ микро- и наносветодиодных структур было проведено на зондовой станции SX-8 (SemiShare Co., Ltd, Китай) с использованием 2-х зондов с заточкой 5 мкм для более надежного и более прецизионного контакта с образцом.

3 Результаты исследований

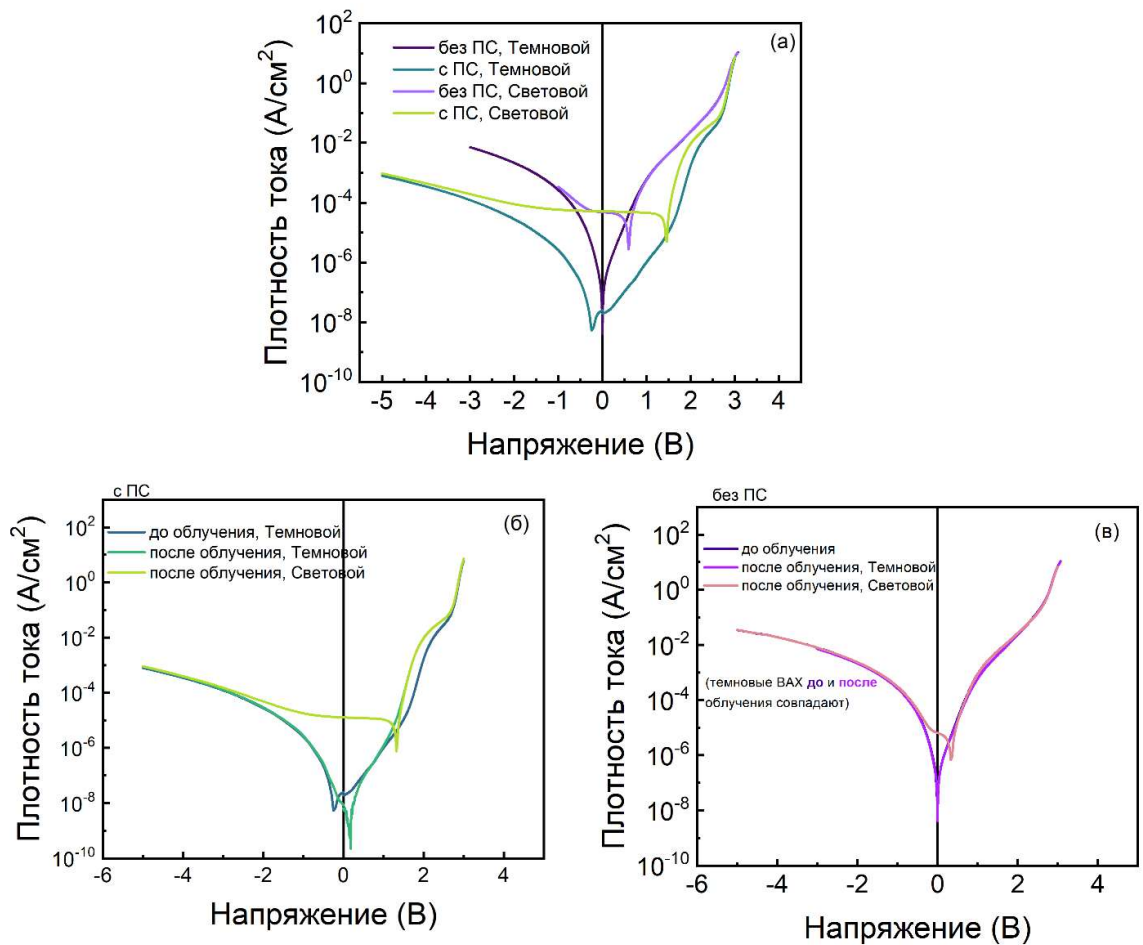
3.1 Результаты измерений сине-фиолетовых светодиодов

3.1.1 Измерение электрических характеристик

Измерения начались с рассмотрения ВАХ при комнатной температуре двух структур (описание образцов приведено в разделе 2.5.1) в темноте и при освещении светодиодами, излучающими на длине волны 400 нм, создающими пары электрон-дырка в квантовых ямах (рисунок 35а). Следует отметить три особенности: во-первых, обратный ток утечки значительно выше для образца светодиода без ПС, в особенности для малых прямых смещений порядка 1 В. Эта утечка является приводит к снижению эффективности инжекции для малых прямых смещений. Для светодиода с ПС InAlN обратные утечки и утечки в прямом направлении при низких напряжениях были примерно на два порядка ниже. Для прямых напряжений выше $\sim 1,5$ В ток растет экспоненциально с напряжением с коэффициентом идеальности равным 2,3 и плотностью тока насыщения 6×10^{-22} А/см². Для обоих образцов прямой ток показывает почти плато для напряжений выше ~ 2 В, а затем растет экспоненциально с коэффициентом идеальности $n = 3,2$ и плотностью тока насыщения $J_s = 4,5 \times 10^{-14}$ А/см² (образец с ПС InAlN) или $n = 3,9$ и $J_s = 4,7 \times 10^{-13}$ А/см² (образец без ПС). Во-вторых, последовательное сопротивление образца с ПС было заметно ниже, чем для образца без ПС (2 Вт против 4,8 Вт). В-третьих, ток короткого замыкания при возбуждении светодиода светом длиной волны 400 нм был близок для обеих структур, однако напряжение разомкнутой цепи было значительно выше для образца с ПС InAlN (1,46 В против 0,6 В) вследствие более сильной утечки.

Облучение образца с ПС InAlN флюенсами 7×10^{15} см⁻² и 3×10^{16} см⁻² электронов с энергией 5 МэВ привело к незначительному увеличению последовательного сопротивления (с 2 Ом до 3,3 Ом), снижению плотности фототока примерно в пять раз при возбуждении светодиодами с длиной волны 400 нм (с $5,1 \times 10^{-5}$ А/см² до $1,4 \times 10^{-5}$ А/см²) и ощутимым уменьшением напряжения холостого хода (с 1,46 В до 1,33 В) (рисунок 35б).

Для образца без ПС InAlN облучение практически не изменило последовательное сопротивление, однако увеличило коэффициент идеальности с $n = 3,9$ до $n = 4,1$ и плотность тока насыщения с $4,7 \times 10^{-13}$ А/см² до $1,3 \times 10^{-12}$ А/см². Фототок короткого замыкания уменьшился с $4,6 \times 10^{-5}$ до $6,3 \times 10^{-6}$ А/см², а напряжение разомкнутой цепи изменилось с 0,6 В до 0,33 В после облучения (рисунок 35в). Таким образом, изменения, вызванные облучением в образце без ПС InAlN, были более глубокими, чем в образце с ПС, особенно в том, что касается генерации-рекомбинации в области квантовой ямы диода.



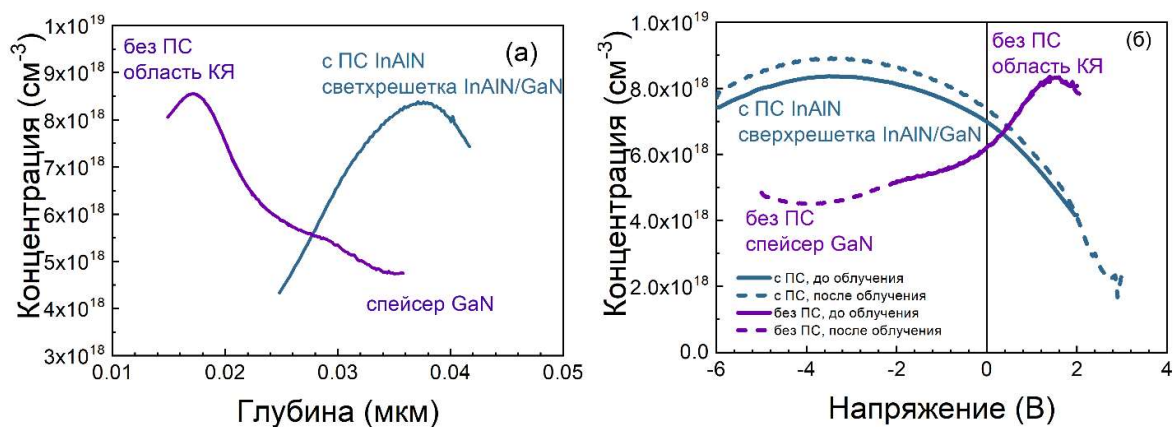
- а) вольт-амперные характеристики при комнатной температуре для образца с ПС InAlN в темноте и при освещенности светодиодами 400 нм (выходная мощность 250 мВт) по сравнению с соответствующими характеристиками для образца светодиода без ПС;
- б) темновая ВАХ до и после облучения для светодиода с ПС InAlN; в) темновая ВАХ до и после облучения для светодиода без ПС InAlN

Рисунок 35 – ВАХ светодиодов

На рисунках 36а и 36б сравнивается распределение концентрации заряженных центров в зависимости от глубины (данные рассчитаны из измеренных ВФХ). Профили образца без ПС четко показывают область квантовой ямы и область спейсера GaN. Область квантовой ямы может быть исследована только с применением прямого смещения. В измерениях РСГУ-спектров ловушки, расположенные в спейсере GaN, могут быть изучены при подаче на образец постоянного смещения -3 В и подаче импульса напряжения до 0 В (см. рисунок 36б). Ловушки в квантовой яме можно исследовать в спектрах РСГУ, поддерживая образец при низком обратном

смещении (например, -0,5 В) и подавая импульс прямого смещения выше 2 В. При этом нельзя избежать влияния дырок, инжектируемых в КЯ при таком прямом смещении, так что сигнал РСГУ будет представлять собой смесь сигналов электронных и дырочных ловушек. Электронное облучение оказало лишь очень незначительное влияние на профиль концентрации образца без ПС InAlN, но немного увеличило концентрацию заряда в сверхрешетке InAlN / GaN и немного сместило весь профиль ВФХ в сторону более отрицательных напряжений для образца с подслоем (рисунок 36б).

Для светодиода с ПС InAlN область КЯ требовала применения еще более высоких прямых напряжений для зондирования ВФХ и не могла быть обнаружена даже при применении прямых смещений 2,5-3 В. Основная особенность профилей концентрации в зависимости от глубины и концентрации в зависимости от напряжения, скорее всего, обусловлена наличием спейсера GaN и сверхрешетки InAlN / GaN, лежащей в области под квантовой ямой. В РСГУ остается единственная возможность исследовать ловушки в области квантовой ямы, поддерживая постоянное смещение на низких значениях $\sim -0,5$ В и подавая импульсы прямого смещения до +3 В, что, согласно ВАХ на рисунке 10, определенно вводит носители в область КЯ. Для зондирования спейсера GaN и сверхрешетки InAlN / GaN последовательность смещения / импульса от -5 В до -1 В должна предоставить информацию об электронных ловушках, присутствующих в этой области.



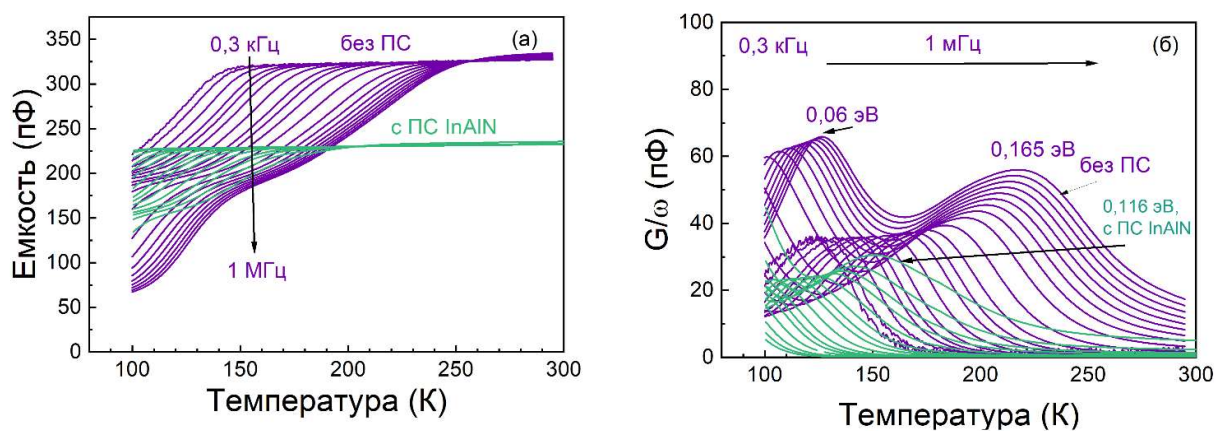
а) профили концентрации в двух исследованных светодиодах; б) концентрация заряда в зависимости от приложенного напряжения для двух исследованных светодиодов до и после облучения

Рисунок 36 – Профили концентрации в исследованных светодиодах

3.1.2 Измерения спектров глубоких уровней

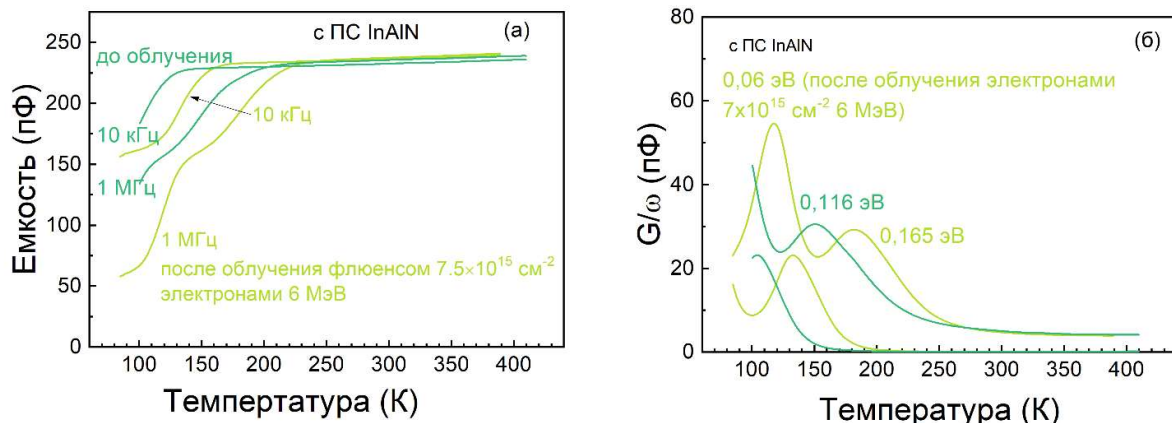
При измерениях спектров РСГУ в светодиодах на основе GaN необходимо учитывать, что дырки в верхнем слое p-GaN поставляются довольно глубокими (около 0,16 эВ) акцепторами Mg, которые сильно вымерзают при температурах ниже ~ 200 К, что приводит к заметному уменьшению емкости при низких температурах и не позволяет надёжно измерить спектры РСГУ в этой температурной области. Сведения о центрах, участвующих в формировании объёмного заряда при этих низких температурах, были получены из измерения спектров адмиттанса для исследованных светодиодов до и после облучения электронами. На рисунке 37а сравниваются температурные зависимости емкостей для частот f от 0,2 Гц до 1 МГц для двух исследованных образцов. На рисунке 37б сравниваются соответственные проводимости на переменном токе, G , деленные на угловую частоту, $\omega = 2\pi f$, G/ω (измерения проводились при -0,2 В, помещая границу области ОПЗ близко к краю области КЯ для образца без ПС InAlN и в спейсере GaN в образце с ПС InAlN). Две отличительные черты очевидны из сравнения. Во-первых, температура, при которой емкость начинает сильно вымерзать, намного выше для образца без ПС InAlN, и этот образец показывает дополнительную низкотемпературную область вымерзания емкости ниже ~ 150 К, скорее всего, из-за вымерзания центров в области КЯ. Это последнее вымерзание не наблюдается для образца с ПС InAlN. Стандартный адмиттанс анализ сдвигов в температуре ступенек емкости / пиков проводимости с увеличением частоты на рисунках 37а и 37б дает энергии активации для высокотемпературной ступени равными 0,165 эВ для образца без ПС и 0,116 эВ для образца с ПС InAlN. Эта ступенька, скорее всего, связана с вымораживанием магния. Чтобы достичь максимально возможной эффективности инжекции дырок нужно, чтобы концентрация Mg была очень высокой, при которой уровень магния размывается в довольно широкую акцепторную зону. В этих условиях измеренная энергия активации определяется шириной полосы, то есть общей концентрацией Mg, и коэффициентом компенсации Mg, то есть глубиной уровня Ферми в акцепторной зоне. Концентрации Mg были одинаковыми для обоих типов образцов, что было подтверждено независимыми измерениями вторичной ионной масс-спектрометрии в работе [24]. Таким образом, можно сделать вывод, что в образце без ПС имела место дополнительная компенсация акцепторов Mg, увеличивая тем самым измеренную энергию активации Mg. Наличие дополнительной ступени емкости в спектрах адмиттанса этого образца при низких температурах, соответствующих области вымораживания Mg указывает на присутствие дополнительных центров в области квантовой ямы. Измеренная энергия активации процесса, близкая к 0,06 эВ, очень похожа на энергию ионизации вакансий азота V_N в GaN [27]. Хотя такие дефекты не являются термодинамически предпочтительными в пленках GaN n-типа, они могут образовываться в неравновесных условиях роста и наследоваться пленками p-AlGaIn/p-

GaN, следующие за областью квантовой ямы. Дефекты, связанные с V_N , могут быть поверхностными дефектами, унаследованными растущими пленками в отсутствие In-содержащих подслоев и вызывающими усиленную безызлучательную рекомбинацию в областях КЯ таких светодиодов. Более низкая энергия ионизации Mg в спектрах адмиттанса светодиода с ПС InAlN и отсутствие ступеньки 0,06 эВ в спектрах адмиттанса этого светодиода подтверждают такую возможность. Кроме того, после облучения светодиодов с ПС InAlN уровень 0,06 эВ появляется и одновременно энергия активации акцепторов Mg растёт до 0,16 эВ (рисунки 38а и 38б).



а) зависимости емкости от частоты при изменении температуры для частот от 0,3 кГц до 1 МГц; б) зависимости G/ω от температуры для частот от 0,3 кГц до 1 МГц для светодиодов с ПС InAlN и без него

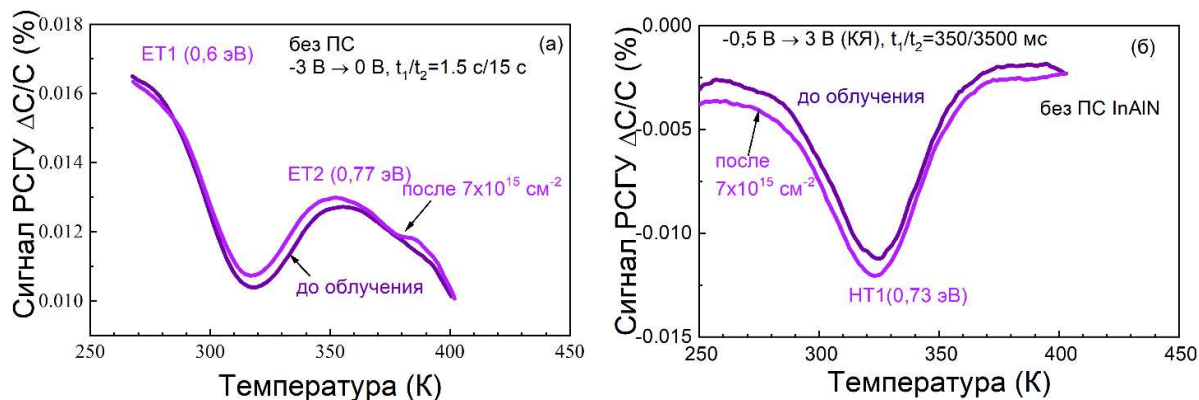
Рисунок 37 – Частотные характеристики исследуемых светодиодов



а) зависимость емкости от температуры для 1 МГц и 10 кГц для светодиода с ПС InAlN до облучения и после облучения электронами с энергией $7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и 6 МэВ; б) зависимость G / ω от температуры для 1 МГц и 10 кГц для светодиода с ПС InAlN до облучения и после облучения электронами

Рисунок 38 – Частотные характеристики исследуемых светодиодов после облучения

Измерения спектров адмиттанса на рисунках 37 и 38 показывают, что надёжно спектры РСГУ могут быть интерпретированы только при температурах выше $\sim 200 \text{ K}$. На рисунках 22а и 22б сравниваются спектры, снятые для образца без ПС InAlN в спейсере GaN (напряжения смещения / пульсации $-3\text{V} / 0\text{V}$) и в области квантовой ямы (смещение при $-0,5 \text{ В}$ и пульсация до 3 В). В первых спектрах наблюдаются две электронные ловушки ET1 и ET2 с уровнями около $E_c - 0,6 \text{ эВ}$ (сечение захвата электрона $\sigma_n = 5,2 \times 10^{-16} \text{ см}^2$) и $E_c - 0,77 \text{ эВ}$ ($\sigma_n = 2,3 \times 10^{-15} \text{ см}^2$), соответственно. Это ловушки, расположенные в GaN и часто наблюдаемые в GaN и в светодиодах GaN. В сигнале РСГУ, собираемом из области квантовых ям, преобладали дырочные ловушки с уровнями около $E_v + 0,73 \text{ эВ}$ (сечение захвата дырок $2,3 \times 10^{-15} \text{ см}^2$), ранее наблюдавшиеся в некоторых светодиодах на основе GaN [8]. Облучение электронами не изменило спектры глубоких ловушек, обнаруженных в РСГУ как в области квантовой ямы, так и в областях спейсера GaN, и не сильно изменило плотности ловушек (рисунки 39а и 39б).



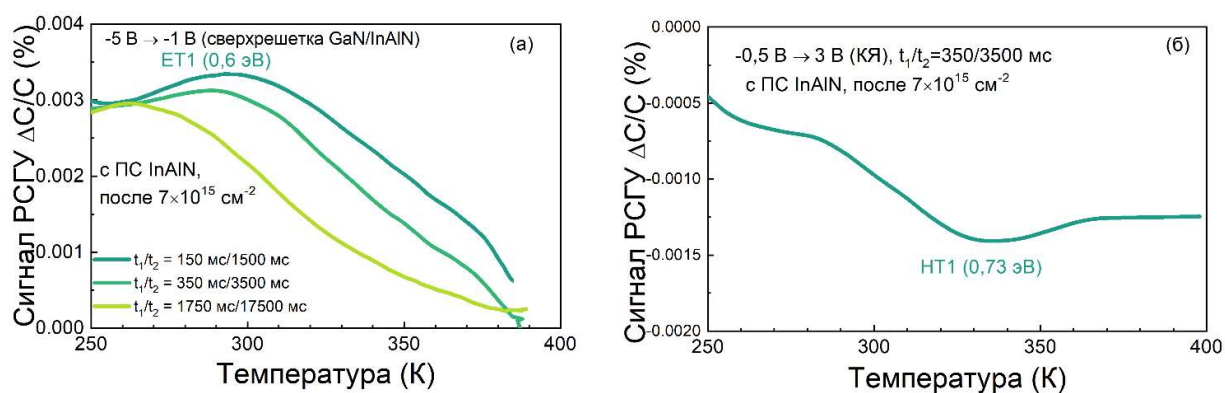
а) спектры РСГУ, измеренные при приложенном напряжении -3 В и пульсации до 0 В (область спейсера GaN) для образца светодиода без ПС до и после облучения электронами

Рисунок 39 – Спектры РСГУ измеряемых светодиодов

В образце с подслоем InAlN сигнал РСГУ не может быть надежно обнаружен ни в спейсере GaN, ни в сверхрешетке InAlN / GaN (смещение при -5 В и пульсация до -1 В), либо в области КЯ (смещение при -0,5 В и пульсация до 3 В), что указывает на гораздо более низкую концентрацию всех ловушек. После облучения электронные ловушки с характеристиками, аналогичными ловушкам ET1, появились в области спейсера GaN и сверхрешетки InAlN / GaN, (смещение при -5 В и импульс смещения -1 В) (рисунок 40а). В области КЯ наблюдалась одна глубокая дырочная ловушка, очень похожая на ловушку HT1 $E_v + 0,73$ эВ, обнаруженную в образце светодиода без подслоя (рисунок 23б). Величина пиков РСГУ после облучения была все еще намного ниже, чем в образце без подслоя InAlN, что согласуется с очень небольшими изменениями концентраций электронных и дырочных ловушек в этом образце, подвергнутом электронному облучению. Только очень низкие начальные плотности ловушек в образце с ПС InAlN позволяют надежно определять рост плотности ловушек ET1 и HT1 после облучения. Ситуация выглядит так, как будто облучение создает ловушки для электронов и дырок того же рода, что центры, образующиеся в результате сегрегации поверхностных дефектов во время роста без подслоя InAlN, но нужно видеть, что будет происходить при облучении более высокими дозами.

На рисунке 41 приведены данные по сигнатурам дефектов, обнаруженных в спектрах адмитанса и спектрах РСГУ исследуемых образцов. Данные представляют из себя графики Аррениуса $\ln(1/\tau \cdot T^2)$ в зависимости от $1000/T$ для разных центров (τ здесь - время эмиссии носителей с ловушки, а T - температура пика РСГУ. Приведены также Аррениусовские зависимости для пика адмитанса центров 0,06 эВ в КЯ, появляющихся в светодиодах в отсутствие ПС InAlN или вводимых путем облучения. Также показаны электронные ловушки ET1

и сигнатуры дырочных ловушек НТ1, отсутствующие в образце светодиода с ПС InAlN, но присутствующие в образце светодиода без ПС или появляющиеся в образце с ПС InAlN после облучения.



а) спектры РСГУ, измеренные на образце с ПС InAlN после электронного облучения; смещение -5 В, импульс -1 В (область спейсера GaN и сверхрешетки InAlN / GaN), данные показаны для трех временных окон t_1/t_2 ;

б) РСГУ измеряется с пульсацией от -0,5 В до 3 В (область КЯ)

Рисунок 40 – Спектры РСГУ измеряемых светодиодов после облучения

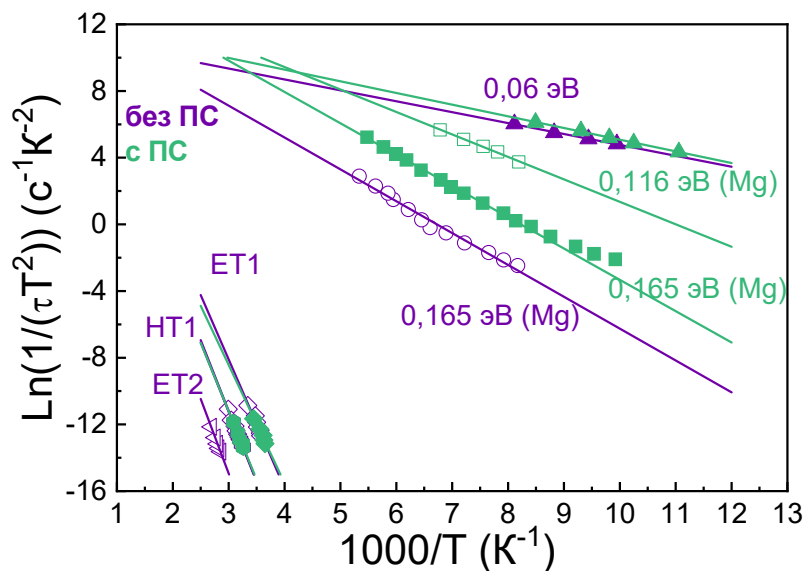
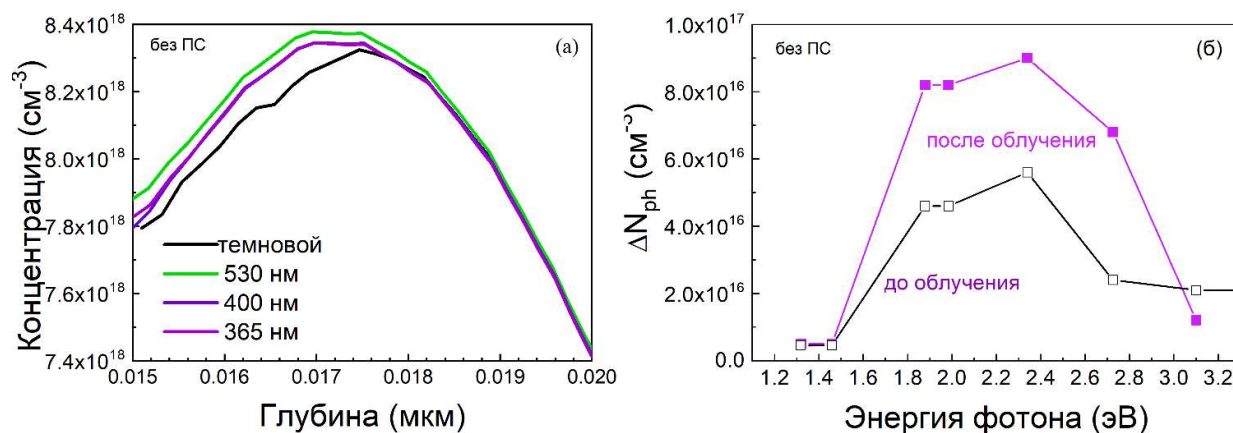


Рисунок 41 – Зависимости Аррениуса для центров, наблюдаемых в спектрах адмиттанса и РСГУ

Для светодиодных структур с подслоями InGaN было обнаружено, что при измерениях ВФХ - профилей при монохроматическом освещении и спектров фотоёмкости и DLOS наличие подслоя подавляло образование глубоких ловушек с пороговой энергией оптической ионизации, близкой к 1,6 эВ в КЯ GaN / InGaN [3]. Плотность заряда в исследуемых КЯ в светодиодах без ПС была достаточно высокой, поэтому чувствительность была очень ограниченной, также в ПС InAlN не было возможно исследовать область КЯ с помощью профилирования ВФХ ни в темноте, ни при освещении. Однако для образца без ПС можно было измерить спектральные изменения в профилях ВФХ при освещении до и после облучения электронами. На рисунке 42а показаны такие профили для нескольких энергий фотонов до облучения. На рисунке 42б сравниваются спектральные зависимости концентраций в ВФХ для образца до и после облучения, рассчитанные по фактическим экспериментам по профилированию, выполненным при освещении с различными энергиями фотонов. Видно, что эти световые профили ВФХ показывают оптический порог вблизи энергии фотонов 1,5 эВ и концентрация этих центров составляет порядка $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ до облучения и 9×10^{16} после облучения.



а) профили концентрации в КЯ образца без ПС, показанные для нескольких длин волн возбуждающего фотона; б) спектры концентрационных изменений ΔN_{ph} , вызванные освещением фотонами различной энергии для области квантовых ям образца без ПС до и после облучения

Рисунок 42 – Профили концентрации в КЯ образца без ПС

Дополнительные выводы можно сделать из сравнения зависимости сигнала ЭЛ от тока возбуждения до и после облучения, как представлено для двух исследованных светодиодов на рисунке 43. Видно, что до облучения сигнал ЭЛ светодиода с ПС InAlN был примерно в 5 раз выше, чем для образца без подслоя. Излучение почти не изменило сигнал ЭЛ светодиода с ПС

InAlN при высоких токах возбуждения, но значительно увеличило значение тока возбуждения, необходимого для надежного обнаружения сигнала ЭЛ. Со светодиодом без подслоя InAlN ситуация радикально отличается: воздействие электронов высокой энергии приводит к резкому уменьшению сигнала ЭЛ во всем широком диапазоне токов инжекции, что указывает на увеличение плотности центров рекомбинации в КЯ. Учитывая, что плотность глубоких ловушек, обнаруживаемых РСГУ в этом светодиоде, не сильно выросла после облучения, в то время как плотность ловушек с порогом оптической ионизации 1,5 эВ существенно увеличилась, можно предположить, что эти центры могли бы, по крайней мере частично, отвечать за наблюдаемую деградацией ЭЛ. Увеличение порогового тока возбуждения, необходимого для обнаружения измеряемого ЭЛ сигнала в образце с ПС InAlN, возникающего после облучения, скорее всего, связано с повышенной компенсацией акцепторов Mg, вызывающей увеличение последовательного сопротивления и, возможно, снижение эффективности инжекции в КЯ. Усиление захвата центрами ET1 и HT1 после облучения также может способствовать этому эффекту. Если эффективность ЭЛ в этих светодиодах определяется центрами с порогом оптической ионизации около 1,5 эВ, как предполагается для образца светодиода без ПС InAlN, следует предположить, что скорость введения этих глубоких центров серьезно подавляется ростом с ПС InAlN, в противном случае эффективность ЭЛ светодиодов ПС InAlN должна была бы сильно упасть. Это важный момент, который может иметь практическое значение для улучшения радиационной стойкости светодиодов на основе GaN, но здесь необходимы измерения для более широкого диапазона флюенса электронов.

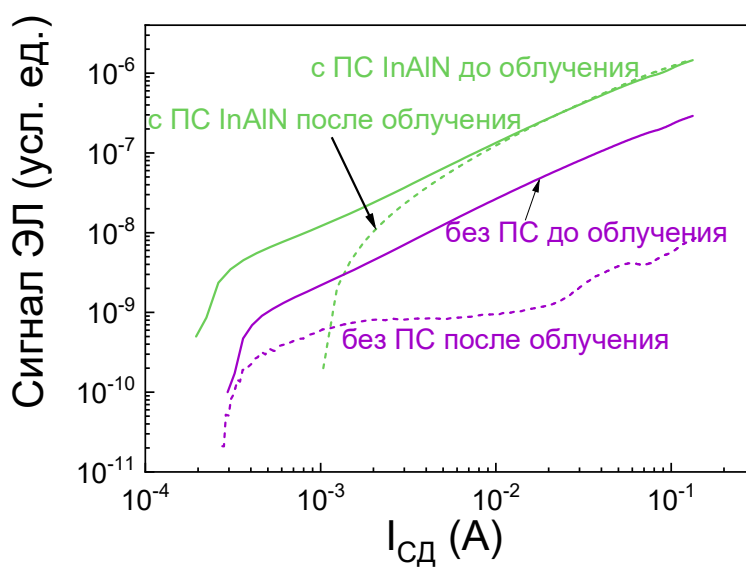


Рисунок 43 – Интенсивность ЭЛ (в произвольных единицах) в зависимости от тока возбуждения светодиода для светодиодов с ПС InAlN и светодиода без ПС до и после облучения

3.2 Результаты измерений зеленых светодиодов

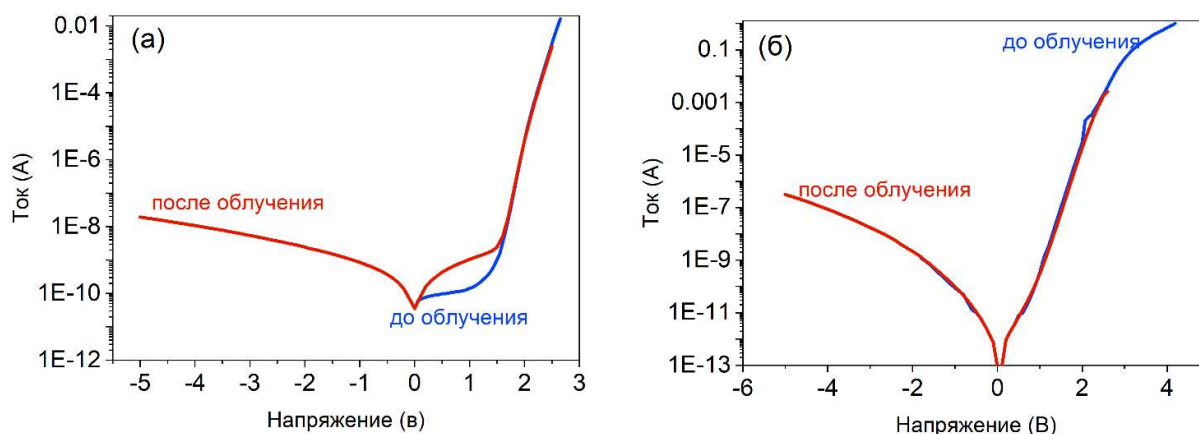
3.2.1 Исследование влияния электронного облучения на электрические характеристики зеленых СД

На рисунке 44 приведены измеренные при комнатной температуре ВАХ исследованных зелёных светодиодов (описание образцов приведено в разделе 2.5.2) до и после облучения электронами. Видно, что для первой группы светодиодов облучение приводит к заметному росту токов утечки в прямом направлении для небольших напряжений ниже 1 В. Эти светодиоды также характеризуются значениями коэффициента идеальности около 2,5. Для второй группы светодиодов изменения ВАХ были слабо выражены и облучение сказывалось в основном на росте последовательного сопротивления. Коэффициент идеальности этих светодиодов был 3,5.

Измерения зависимости EQE от тока в диапазоне 0,1–1000 мА для зелёных светодиодов I и II группы до и после облучения электронами с энергией 6 МэВ и флюенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ представлены на рисунке 45. Из этих зависимостей видно, что для светодиодов первой группы наблюдается обычное для светодиодов III-N уменьшение пикового значения эффективности и сдвиг пикового значения к большим величинам тока. Это достаточно стандартная ситуация, объясняющаяся тем, что при облучении растёт концентрация центров безызлучательной рекомбинации, которая и определяет пиковое значение эффективности. Рост токов утечки при небольших прямых смещениях и рост последовательного сопротивления в прямом направлении после облучения также вносят свой вклад в снижение эффективности. Во второй группе светодиодов облучение приводит даже к некоторому небольшому увеличению эффективности при больших токах инжекции. Спектральные зависимости эффективности и их изменения при облучении также весьма различны для двух групп светодиодов (рисунок 46). В первой группе ширина спектрального распределения становится после облучения меньше, максимальная эффективность приходится на рабочую длину волны 530 нм и сильнее всего падает после облучения. В коротковолновой области спектра эффективность остаётся достаточно высокой и мало изменяется после облучения. Такой характер спектральной зависимости и её изменений после облучения разумно объясняется генерацией излучения в областях с повышенной концентрацией индия и в основной части квантовой ямы, причём и там, и там эффективность ЭЛ достаточно большая и сильно зависит от концентрации центров безызлучательной рекомбинации. Рост этой концентрации приводит к падению эффективности в обеих областях. уменьшение эффективности в коротковолновой области (матрица квантовой ямы) менее ярко выражено,

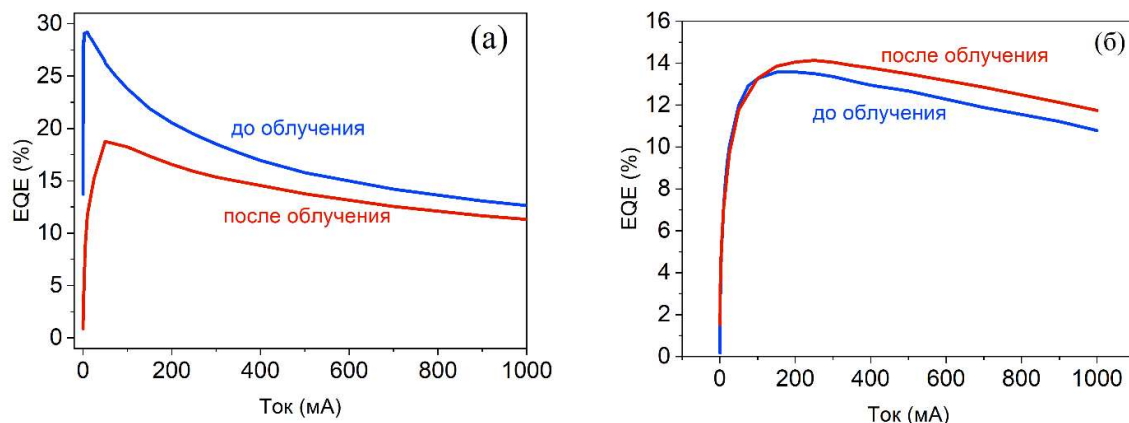
потому что эта область доминирует при больших токах инжекции, когда вклад безызлучательной рекомбинации через глубокие уровни ограничен из-за сильного заполнения центров носителями.

Для второй группы светодиодов спектральное распределение эффективности очень широкое, максимум спектральной зависимости приходится на коротковолновую область (область матрицы), эффективность в рабочей длинноволновой области, связанной с областями, обогащёнными индием, очень низкая, скорее всего, вследствие нерегулярности твёрдого раствора и очень высокой концентрации дефектов с глубокими уровнями в этих областях. Судя по результатам, показанным на рисунках, облучение таких светодиодов приводит к более высокой регулярности твёрдого раствора как в матрице квантовой ямы, так и в области флуктуаций. Ситуация со светодиодами первого типа достаточно характерна для III-N светодиодов. Для светодиодов второго типа наблюдаемые закономерности вызваны большой дефектностью слоя с высоким содержанием индия и характерны именно для зелёных светодиодов с неоптимизированной технологией роста.



а) результаты для 1-й группы СД; б) результаты для 2-й группы СД

Рисунок 44 – Измерения ВАХ до и после облучения



а) EQE(I) для 1-й группы СД; б) EQE(I) для 2-й группы СД;

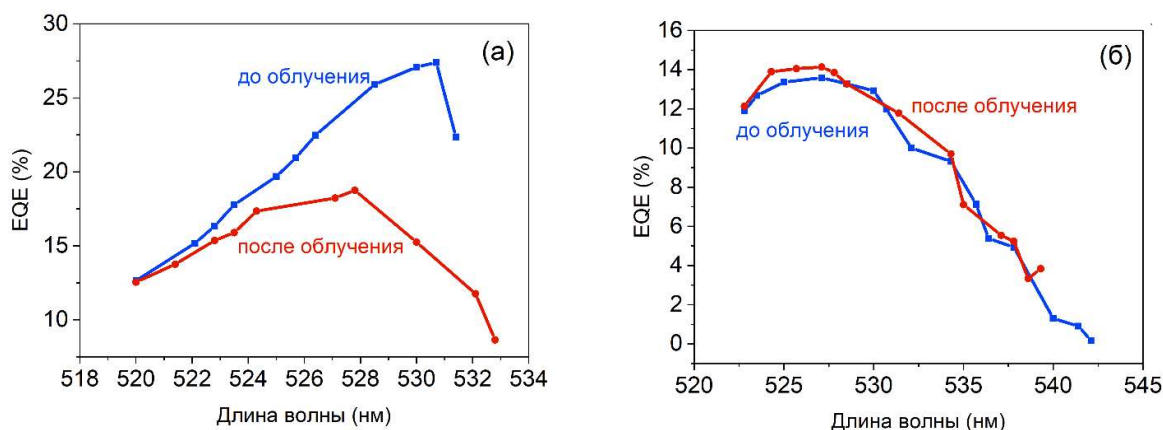
Рисунок 45 – Зависимость эффективности СД от тока и от напряжения до и после облучения

Суммируя, можно сказать, что локализация носителей приводит к более сильным изменениям эффективности под действием облучения и инжекционного тока.

Несколько причин могут вызвать, наблюдаемые изменения эффективности: 1) рост последовательного сопротивления (рисунок 44) приводит к тому, что уменьшается падение напряжения на р-п переходе и ямах (смещение напряжения максимума эффективности на 0.2 В рисунке 45в), т.е. при тех же напряжениях уровень инжекции меньше, кроме того нарушается баланс электронов и дырок, а значит меняется механизм бимолекулярной излучательной рекомбинации (это видно по изменению нарастающей ветви зависимости эффективности СД от тока на рисунке 45а).

Из вида ВАХ можно сделать следующие выводы: 1) шунтирование небольшое, а сдвиг максимума эффективности по току (рисунок 1) с 5-10 мА до 50 мА, поэтому мало вероятно, что снижение эффективности вызвано только ростом проводимости шунта; 2) на прямой ветви ВАХ (рисунок 44) после облучения видно искажение, которое может быть вызвано появлением локальных областей малой площади с пониженными барьерами, появление таких областей коррелирует с изменением пиковых значений длины волны при малых смещениях после облучения (рисунок 46) в сторону увеличения длины волны, т.е. уменьшения ширины зоны и обогащения индием, при этом усиливается неоднородность протекания тока, что вызывает рост последовательного сопротивления, но площадь этих областей незначительная, поэтому есть сомнение, что именно они вызывают такие сильные изменения эффективности.

На рисунке 46 приведены распределения эффективности по пиковым значениям длины волны для СД 2-х групп до и после облучения.



а) результаты для 1-й группы СД; б) результаты для 2-й группы СД

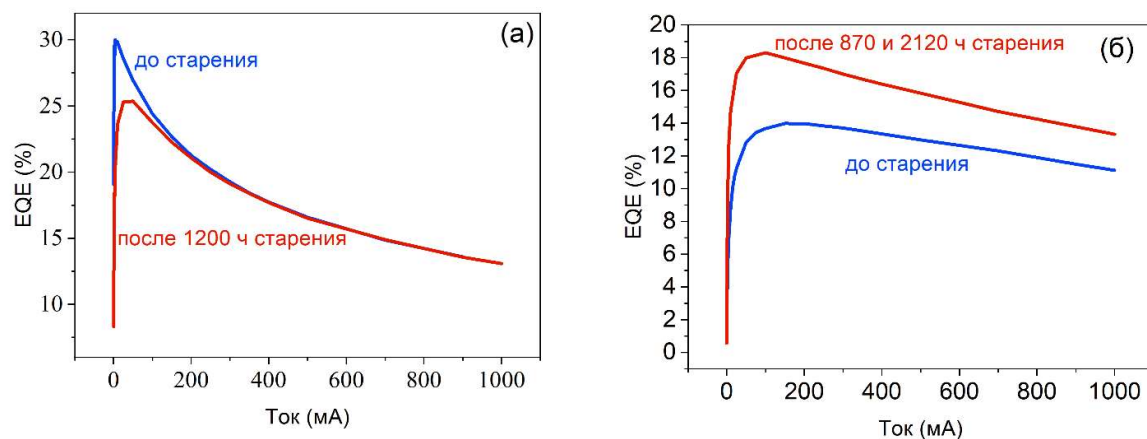
Рисунок 46 – Распределение пиковых значений эффективности по длинам волн

Облучение вызывает перераспределение индия в локальных областях твердого раствора, что видно из распределения эффективности по длинам волн (рисунок 46), появляются области с повышенным составом по индию и низкой эффективностью (т.е. с нерегулярным составом), они кроме оптических потерь, приводят к потерям на безызлучательную рекомбинацию. Также, возбуждение электронной системы при облучении вызывает ухудшение инжекционных свойств р-области, которое сопровождается ростом последовательного сопротивления, изменением механизма излучательной рекомбинации, нарушением локализации дырок и электронов.

Для второй группы СД максимум эффективности до и после облучения в диапазоне длин волн 525-527 нм, но в СД до облучения присутствуют области с эффективностью меньше 1 % и длиной волны 540-542 нм, после облучения таких областей нет, области с длиной волны 537 нм и эффективностью 2-4 % присутствуют, поэтому значения эффективности низкие.

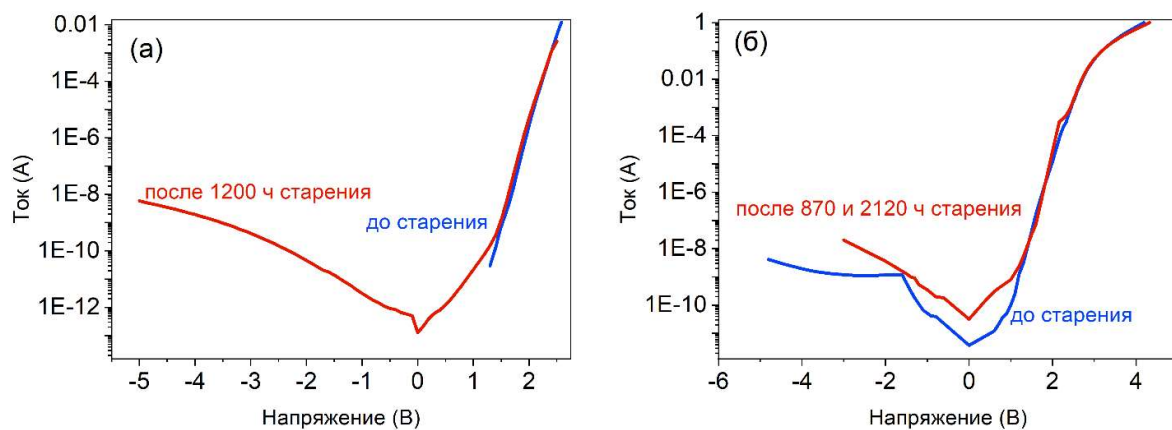
3.2.2 Исследование влияния старения на электрические характеристики зеленых СД

Аналогичные измерения были проведены после подвергания СД ускоренному старению в течение 1200 часов (группа I) и 870 и 2120 часов (группа II). Результаты приведены на рисунках 47-49.



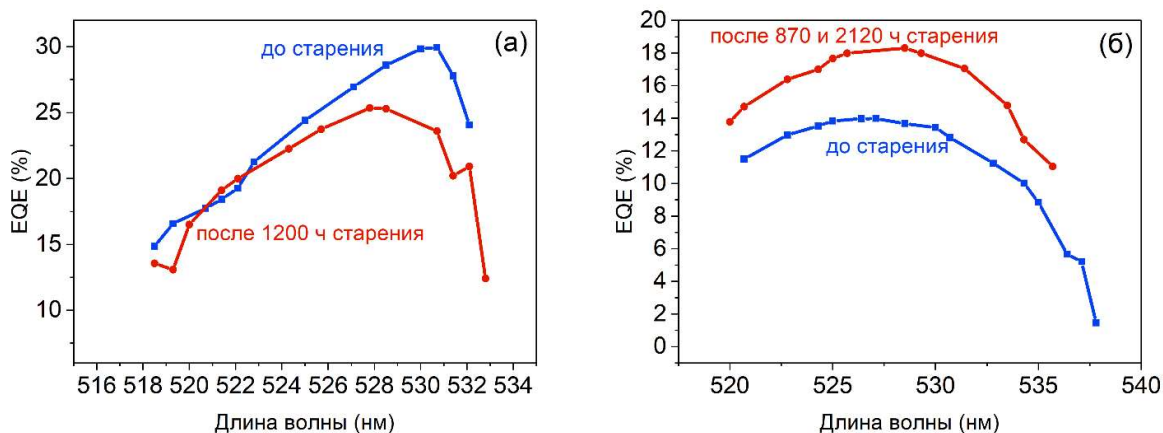
а) EQE(I) для 1-й группы СД; б) EQE(I) для 2-й группы СД;

Рисунок 47 – Зависимость эффективности СД от тока и от напряжения до и после старения



а) результаты для 1-й группы СД; б) результаты для 2-й группы СД

Рисунок 48 – Измерения ВАХ до и после старения



а) результаты для 1-й группы СД; б) результаты для 2-й группы СД

Рисунок 49 – Распределение пиковых значений эффективности по длинам волн

Для 1-й группы СД эволюция свойств после испытаний на срок службы в течении 1200 часов качественно похожа на эволюцию после облучения. Сдвиг положения максимума по длинам волн, по напряжениям, токам и увеличению последовательного сопротивления практически совпадают.

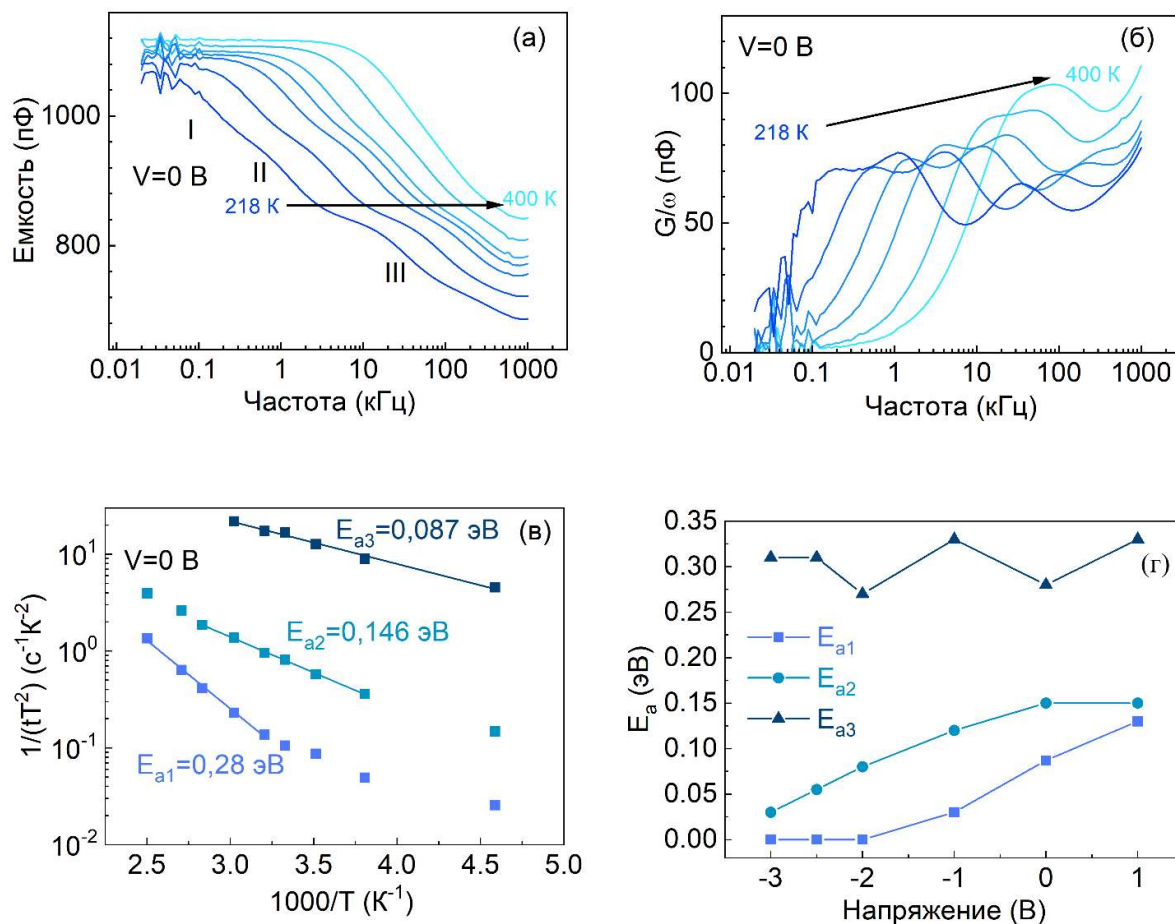
Разница между СД наблюдается в уровне шунтирования и особенностях локальных областей с нерегулярным составом и изменениях эффективности. После старения эффективность СД изменяется на 13 %, а после облучения на 33 %, относительно исходных очень близких значений (27,39 % и 29,56 %) при этом после старения не наблюдается локальных областей с низкой эффективностью (минимальные значения 7 %) и длиной волны больше, чем в исходном СД. В облученном наблюдаются области с составом больше (533 nm), чем в исходном (530,7 nm) и эффективностью 2 %, что позволяет предполагать, что потери на безызлучательную рекомбинацию в таких областях больше, чем у СД после старения. Причем эти изменения происходят в первой к р-области ямы, в области смещений в прямом направлении 2.25-2.75 В.

Во 2-й группе СД старение под действием инжекционного тока приводит к более сильным изменениям, чем облучение с дозой $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Эффективность растет с уменьшением локальных областей с нерегулярным составом. С точки зрения изучения спектров глубоких уровней светодиода первой группы представляют собой более или менее стандартную ситуацию для системы III-N. Хотя интерпретация C-V, C-f, РСГУ измерений и более сложная, чем для обычных полупроводниковых плёнок, качественно результаты могут быть получены без особых ухищрений, лишь выбрав достаточно низкую частоту измерений и правильно выбрав стационарное напряжение и напряжение импульса, как выше для случая синие-фиолетовых светодиодов. А вот случай светодиодов второй группы потребовал серьёзных изменений в

процессе измерений спектров РСГУ и адмиттанса для получения данных о спектрах глубоких центров. Этот случай и рассмотрен подробно в следующем разделе.

3.2.3 Измерения спектров глубоких уровней

Характеристики измеряемых образцов иллюстрируются рисунках 50 и 51. На рисунке 50а показана частотная (f) зависимость емкости диода (C) при смещении 0 В, измеренная при нескольких температурах от 218 до 400 К. Емкость имеет три ступени, соответствующих пикам частотных зависимостей проводимости переменного тока G на рисунке 50б (значение G нормировано угловой частотой $\omega = 2\pi f$). Стандартный анализ спектроскопии адмиттанса позволяет рассчитать энергии активации, соответствующие соответствующим процессам, ответственным за каждый шаг / пик, E_{a1} , E_{a2} , E_{a3} , как определено из зависимости Аррениуса $\ln(1 / (\tau T_M^2))$ как функция от $1000 / T_M$ ($\tau = 1 / \omega$, T_M - температура пика / ступени). Результирующие графики изображены на рисунке 1в для нулевого смещения. Соответствующие значения энергий активации для областей I, II, III, отмеченных на рисунке 50а, были $E_{a1} = 0,087$ эВ, $E_{a2} = 0,15$ эВ, $E_{a3} = 0,28$ эВ. Увеличение обратного смещения уменьшало энергии активации E_{a1} и E_{a2} (при больших обратных смещениях центры E_{a1} больше не могли быть видны), но оказывало небольшое влияние на E_{a3} (рисунок 50г).



а) емкость при 0 В зависимости от частоты в температурном интервале от 218 К до 400 К;
 б) частотная зависимость G/ω для того же температурного диапазона ($\pi = 2\pi f$);
 в) зависимость Аррениуса $\ln(1/(\tau T^2))$ в зависимости от $1000/T$ для трех ступеней,
 обнаруженных в G/ω ; г) зависимость трех энергий активации от приложенного смещения

Рисунок 50 – Частотные характеристики светодиодов

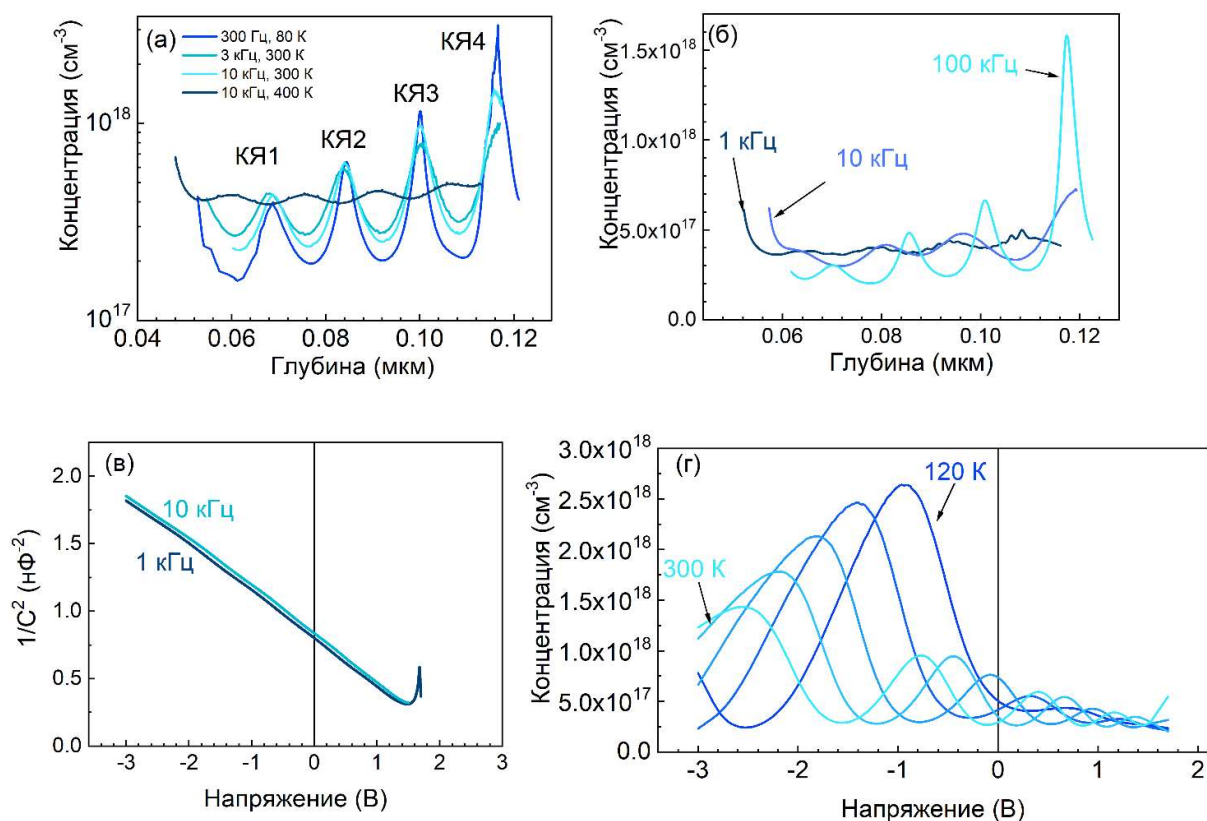
Из рисунка 50 ясно, что даже при комнатной температуре значимые эксперименты по измерению ВФХ и, следовательно, измерения РСГУ должны выполняться на частотах <10 кГц. Это, очевидно, не является результатом неспособности подготовить омические контакты хорошего качества, потому что в этом случае ожидается увидеть одну ступень в частотных зависимостях емкости, а не три различные энергии активации в спектрах адмитанса. Кроме того, высокочастотная емкость должна быть геометрической емкостью конструкции. Вместо этого мы имеем дело с задержкой реакции трех типов электронных состояний, которые определяют ширину ОПЗ.

При расчете пространственного распределения заряда N в ОПЗ из зависимости $1/C^2$ от V наблюдаются 4 пика, приблизительно соответствующих положениям 4 квантовых ям, которые

могут быть измерены с помощью ВФХ (рисунок 51а). Из профилей концентрации на рисунке 51 общая ширина области МКЯ в исследуемых светодиодах составляет $\sim 0,12$ мкм, ширина квантовых ям InGaN составляет ~ 30 Å, ширина КЯ + КБ составляет ~ 150 Å. Это дает общее количество КЯ равным 8, четыре из которых могут быть проверены с помощью измерения ВФХ, и из этих КЯ, две находятся вне ОПЗ при смещении 0 В, а две находятся внутри. Для получения пиков нужно «закрепление» ширины ОПЗ в зависимости от приложенного напряжения примерно в одной и той же позиции до тех пор, пока заряд квантованных состояний КЯ и / или поверхностных состояний на границе КЯ / КБ не будет исчерпан. Если это измерение ВФХ выполняется при фиксированной температуре на разных частотах, видимое положение КЯ будет другим из-за частотной зависимости емкости на рисунке 50. Это показано на рисунке 51а профилями, измеренными при 3 кГц и 10 кГц при 290 К (КЯ, полученные при измерении ВФХ при 10 кГц при 400 К, смещены по сравнению с профилем 10 кГц при 290 К). Положение КЯ при разных температурах можно сделать одинаковым, выбрав соответствующую частоту измерения, как показано на рисунке 51а для профиля, измеренного при 80 К при 0,3 кГц (положения КЯ такие же, как и при 290 К для 10 кГц). Величина пиков на фиксированной частоте становится ниже с увеличением температуры измерения (это видно при сравнении профилей, измеренных при 290 К и 400 К при 10 кГц на рисунке 51а). Из анализа профилей концентрации при температуре 400 К на разных частотах (рисунок 51б) величина пика определяется временем выхода носителей заряда из КЯ. На низкой частоте практически отсутствует локализация заряда в КЯ, а зависимость $1 / C^2$ от V дает прямую линию с наклоном, равным средней концентрации в области МКЯ, и смещением напряжения, соответствующим изгибу эффективной полосы (соответственно $4,3 \times 10^{17}$ см⁻³ и 2,3 В на рисунке 51в).

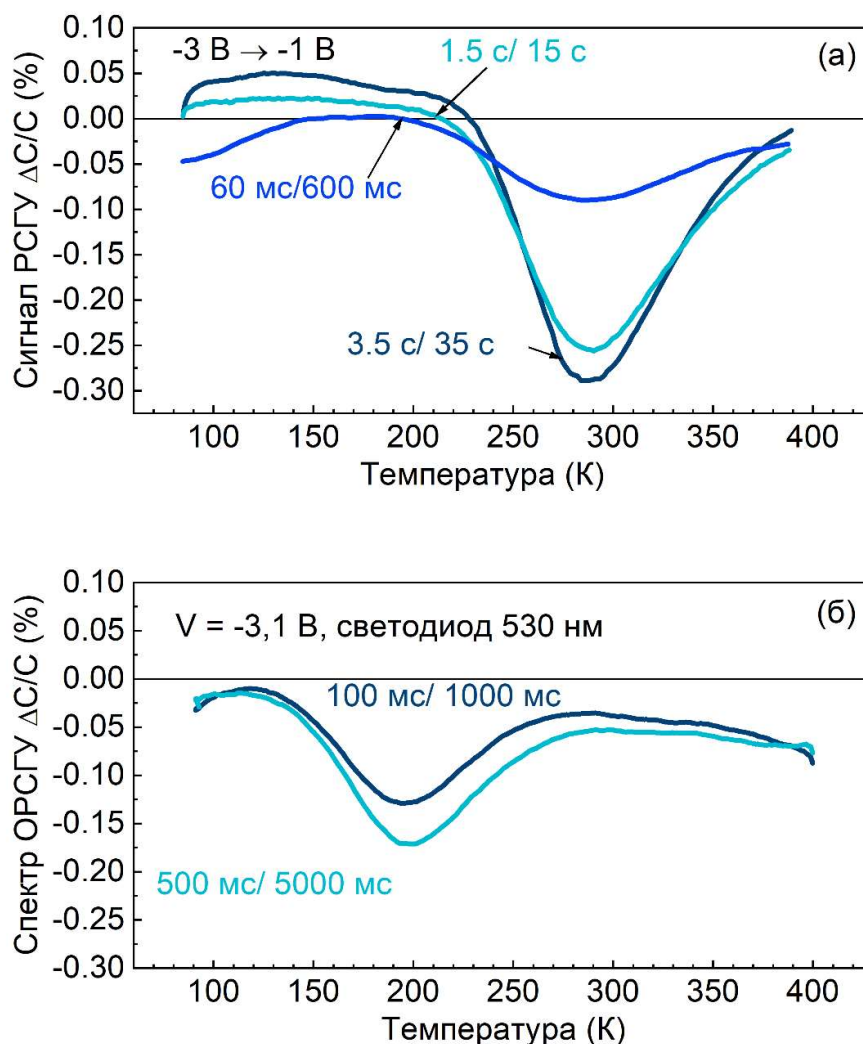
Наблюдаемые особенности имеют глубокие последствия для попытки извлечь параметры ловушки из разных частей структуры МКЯ с помощью РСГУ. В этих измерениях частота зондирования задается, и желаемое положение спектров устанавливается путем выбора смещения покоя на диоде и величины импульса, то есть путем выбора емкостей, соответствующих этим напряжениям и, таким образом, ширина ОПЗ контролируется. Сильный дрейф емкости на фиксированной частоте и температуре, как на рисунке 50, делает этот процесс неточным, особенно для сильных локальных изменений заряда, как в области МКЯ. Это показано на рисунке 51г, где профили концентрации заряда на частоте 10 кГц построены как функция приложенного напряжения для одного из светодиодов. Напряжения, соответствующие пикам концентрации (то есть к КЯ), сдвигаются к более отрицательным напряжениям при повышении температуры. Поэтому, если установить смещение, например, на -1,5 В и изменять его до -0,5 В при 120,4 К, то можно будет исследовать 4-ю КЯ. Но при 299,7 К эти значения напряжений смещения будут определять 3-ю КЯ. Сильные изменения емкости от одной температурной точки,

где кривая релаксации емкости контролируется к другой температурной точке, могут нарушить когерентность в спектрах и вызвать появление ложных пиков РСГУ, температура которых не сдвигается при изменении настроек временных окон t_1 / t_2 (такие пики показаны на спектрах РСГУ и ОРСГУ на рисунках 52а и 52б). Это похоже на измерение РСГУ глубоких центров в транзисторах с высокой подвижностью электронов на основе GaN, пороговое напряжение которых сильно изменяется с температурой из-за захвата электрона в барьере [25]. Наилучшим выходом из положения является использование режима РСГУ с постоянной емкостью, в котором спектры получены из приложенных кривых релаксации напряжения.



а) профили концентрации по измерениям ВФХ при разных частотах и температурах; б) профили концентрации, измеренные при 400К при разных частотах; в) зависимость $1 / C^2$ от напряжения при 400 К, полученного при 3 кГц и 10 кГц; г) профили зависимости концентрации от напряжения, полученные при 10 кГц для разных температур

Рисунок 51 – Вальт-фарадные характеристики светодиодов



а) спектры РСГУ с тремя различными значениями t_1 и t_2 (показаны около соответствующих кривых); б) спектры ОРСГУ, снятые при смещении -3 В, 2 временных окна (показаны возле соответствующих кривых) с возбуждением светом с длиной волны 530 нм (длительность импульса 5 с), измерения при 10 кГц в обоих случаях.

Рисунок 52 – Результаты релаксационной спектроскопии глубоких уровней

Другим вариантом является поддержание постоянной емкости между измерениями релаксации емкости путем непрерывной регулировки приложенного напряжения посредством измерения и регулирования емкости с обратной связью, управляемой компьютером. Рабочие характеристики различных КЯ области МКЯ могут быть проверены, причем наибольший интерес представляют КЯ, ближайшие к р-п-переходу. Существуют ограничения, потому что в светодиодах, проверенных в этой работе, эти КЯ расположены внутри ОПЗ диода при нулевом смещении и могут быть проверены только при подаче положительного смещения. Эти условия

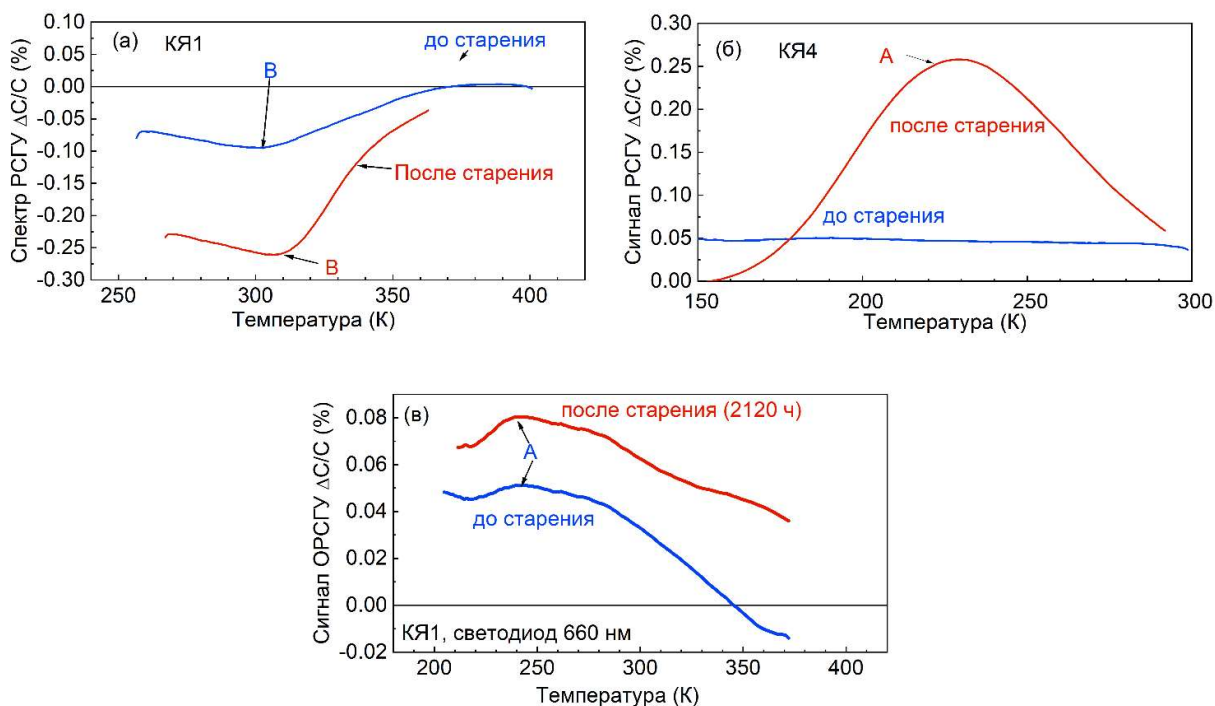
способствуют перезарядке ловушек дырок, но не обеспечивают хорошую чувствительность к ловушкам электронов. И наоборот, для квантовых ям вне ОПЗ при нулевом смещении можно легко исследовать электронные ловушки, но не дырочные ловушки. В последнем случае очевидным выходом из положения является использование оптического возбуждения с энергией фотона, близкой к ширине запрещённой зоны в квантовой яме InGaN. Для первой ситуации нет общего решения, но если возбуждение фотонами с энергией ниже запрещенной зоны InGaN в ОРСГУ может перезарядить пустые ловушки электронов, они могут появиться в спектрах. Для квантовых ям, наблюдаемых только при приложенном прямом напряжении, возможность получения спектров РСГУ / ОРСГУ критически зависит от эффективности сбора уловленных носителей заряда с помощью р-п-перехода и уменьшается по мере того, как встроенное напряжение в р-п-переходе компенсируется приложенным прямым напряжением.

Все еще остается некоторая ошибка, возникающая из-за изменения стационарной емкости C во время измерения релаксации емкости. Решение состоит в том, чтобы поддерживать температуру стабильной и постоянной для каждого измерения релаксации, но это требует точных измерений времени. Компромисс состоит в том, чтобы установить достаточно медленную скорость развёртки температуры во время измерения. Качество измерений спектров может быть дополнительно улучшено путем независимого измерения производной температурной зависимости емкости dC / dT , в зависимости от температуры при фиксированном медленном изменении температуры, так же, как в измерениях РСГУ, и внесение дополнительной поправки путем вычитания линии $\Delta t \times P \times dC / dt$ из экспериментальной кривой релаксации емкости. Затем можно рассчитать скорректированный сигнал РСГУ $\Delta C = C(t_1) - C(t_2)$ (Δt - шаг по времени, используемый для кривой релаксации емкости, P - количество точек на кривой релаксации, а t_1 и t_2 - время окна, выбранные для получения спектра РСГУ [26]). Было обнаружено, что при изменении температуры ~ 2 К / мин и при типичных временах релаксации эта коррекция незначительна и не оказывает серьезного влияния на результаты.

Основываясь на результатах измерения ВФХ для светодиодов, емкость при 10 кГц поддерживалась постоянной на уровне 660 пФ, что соответствует самой глубокой 4-й КЯ, КЯ4 (начальное напряжение при низкой температуре -1 В уменьшалось до $\sim -2,5$ В, по мере увеличения температуры), 755 пФ для второй самой глубокой 3-й КЯ3 (начальное напряжение 0,3 В снижается до $\sim -0,8$ В), 880 пФ для 2-й КЯ2 (внутри ОПЗ при всех температурах) и 1060 пФ для 1-й КЯ1 (внутри ОПЗ при любой температуре). Для этих двух последних КЯ спектры были измерены только выше ~ 200 К, где напряжение, соответствующее пикам КЯ на графиках зависимости концентрации от напряжения, находилось ниже прямого напряжения 1,5 В. Импульс прямого смещения поддерживался постоянным при + 0,7 В.

Результаты для КЯ1 и КЯ4 показаны на рисунке 53. Для удобства и наглядности изображения нами принято, что пики, соответствующие электронным ловушкам (емкость увеличивается со временем), имеют положительный знак, в то время как пики, соответствующие дырочным ловушкам (емкость уменьшается со временем) отрицательны. Спектры РСГУ КЯ1 были получены при высоких положительных значениях напряжения, связанных с инжекцией дырок. Следовательно, в этих спектрах доминировал заметный пик дырочных ловушек, пик В (рисунок 53а). Чтобы наблюдать более мелкие электронные ловушки в этих областях КЯ1, были измерены спектры ОРСГУ с возбуждением при 660 нм (облучение, меньшее ширины запрещенной зоны для КЯ InGaN). В этих спектрах можно обнаружить электронные ловушки А (рисунок 53б). Для самой глубокой КЯ, КЯ4, РСГУ спектры показали слабый сигнал от электронных ловушек, аналогичных ловушке А (рисунок 53в). В спектрах ОРСГУ, измеренных при световом возбуждении выше запрещенной зоны для области КЯ InGaN (длина волны 530 нм), доминировали дырочные ловушки В (рисунок 53г).

Длительная работа светодиодов при высоком управляющем токе и повышенной температуре (2120 часов, 600 мА, 80 °С) привела к увеличению величины всех пиков (рисунок 53). Пиковые величины можно сравнить для соседних КЯ (спектры электронных ловушек для КЯ4 и КЯ3 и дырочные ловушки для КЯ1 и КЯ2 на рисунке 54а). На рисунке 58б спектры дырочной ловушки, полученные при возбуждении на длине волны 530 нм, сравниваются для КЯ4 и КЯ1. Величины как пиков ловушек электронов А, так и пиков дырок В увеличиваются при удалении от р-п-перехода.

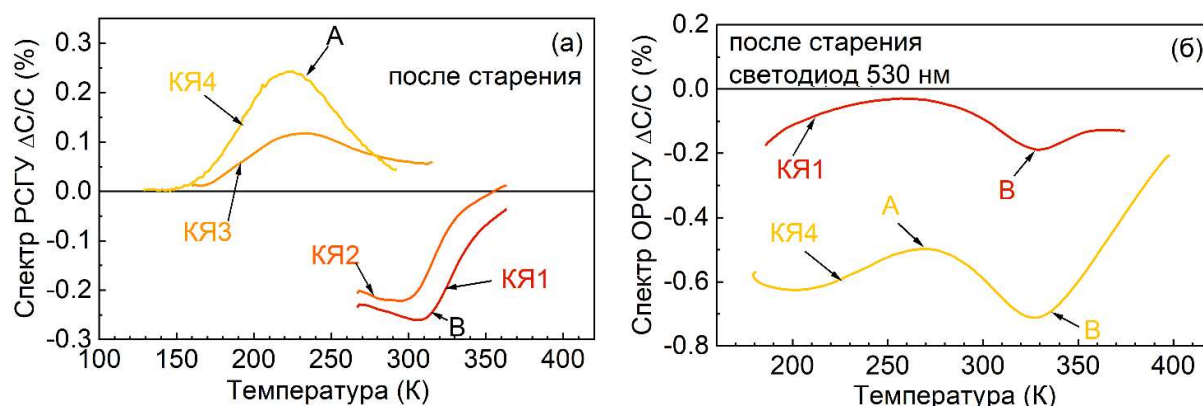


а) спектры РСГУ для двух временных окон, измеренные для КЯ1 до и после старения; б) спектры РСГУ для КЯ4, измеренные до и после старения; в) спектры ОРСГУ для КЯ1, измеренные при возбуждении светодиодами с длиной света 660 нм, показывающие сигнал электронной ловушки

Рисунок 53 – Результаты РСГУ до и после процесса деградации

Было обнаружено, что положение уровня дырочных ловушек В находится вблизи $E_v + (0,6-0,63)$ эВ (от вершины валентной зоны в квантовой яме InGaN или на границе раздела GaN / InGaN) с сечением захвата дырок $\sigma_p = 10^{-16} \text{ см}^2$. Для электронных ловушек А уровень был близок к $E_c - (0,45-0,5)$ эВ с сечением захвата электрона $\sigma_n = (8,8-16) \times 10^{-17} \text{ см}^2$. Эти ловушки похожи на электронные ловушки EL4 и дырочные ловушки HL1, обнаруженные в зеленых светодиодах другой конструкции. Для них сообщается об увеличении концентрации после облучения электронами [94], аналогично эффекту, который наблюдается в исследуемых зеленых светодиодах после испытания на старение. Снижения внешней квантовой эффективности после продолжительной работы светодиодов не наблюдается, даже несмотря на увеличение сигнала электронных ловушек А и дырочных ловушек В. После испытания на старение пик во внешней квантовой эффективности слегка увеличился с 14% до 18%. Это улучшение объясняется спектральной зависимостью внешней квантовой эффективности, которая может быть получена из зависимости внешней квантовой эффективности от прямого напряжения и из зависимости пиковой длины волны ЭЛ от прямого напряжения, как представлено на рисунках 49а и 49б. До испытания на старение длина волны при низких напряжениях увеличивалась до 538 нм (рисунок

54а) и имела низкую внешнюю квантовую эффективность (рисунок 54б). После испытания на старение этот низкоэффективный длинноволновый участок в ЭЛ был подавлен (рисунок 54б). Спектр излучения ЭЛ определяется наличием областей с высоким содержанием In в КЯ (смещение спектра в сторону более длинных волн), возможными локальными изменениями толщины квантовой ямы (например, из-за V-образных дефектов) [95]), и изменением величины квантово-ограниченного эффекта Штарка (КЭШ) [96], действие которого сдвигает спектр в сторону более коротких длин волн с увеличением тока.



а) спектры РСГУ для светодиодов после старения для 4-х КЯ; б) ОРСУ после старения для 2-х КЯ

Рисунок 54 – Спектры РСГУ для светодиодов после старения

В хорошо организованных областях, обогащенных In, можно ожидать, что в этих областях будут доминировать излучательная рекомбинация, а длина волны ЭЛ в пике зависимости внешней квантовой эффективности от тока возбуждения будет близка к длине волны, излучаемой этими областями, обогащенными In. Это не тот случай в светодиодах, где внешняя квантовая эффективность длинноволновой области ЭЛ низка. Это говорит о том, что эти области не очень упорядочены и характеризуются низкой эффективностью люминесценции. Увеличение внешней квантовой эффективности после старения, вместе с уменьшением разброса спектра ЭЛ в длинноволновую область, будет означать эффективное уменьшение состава In в области флуктуаций. Полагается, что увеличение электронных ловушек А и дырочных ловушек В является результатом такого упорядочения областей, обогащенных In, с ловушками А, соответствующими междоузельному In, и ловушками В, связанными с комплексами вакансий In или Ga.

Также важны абсолютные концентрации ловушек, обнаруженных в РСГУ / ОРСУ. Обычно это получается путем умножения амплитуды пика $\Delta C / C$ на $2N$, где N - локальная

концентрация заряда, определяющая ширину области пространственного заряда. Однако экспериментально измеренная N для квантовых ям изменяется в зависимости от частоты и температуры. Это было получено с использованием приближения обеднения, в котором изменение емкости во время развертки емкости объясняется изменением ширины области объемного заряда. Для квантовых ям это не совсем так, так как заряд меняется из-за изменения заполненности квантованных уровней в квантовой яме. Для нитридов 3-й группы ситуация дополнительно усугубляется необходимостью учитывать сильные поляризационные поля, добавляющие к изгибу зон и к плотности заряда в КЯ и в зависимости от деформации.

Чтобы оценить происхождение состояний, вызывающих наблюдаемую частотную дисперсию емкости, были сравнены дефекты, наблюдаемые в спектрах адмитанса на различных типах зеленых светодиодов. Обычно наблюдаются наличие состояний с энергиями активации 0,077 эВ, 0,13 эВ, 0,27 эВ [97], 0,025 эВ, 0,12 эВ, 0,2 эВ [94]. Общими признаками являются наличие состояний с энергией активации 0,12-0,14 эВ и 0,2-0,27 эВ. Состояния 0,025 эВ, 0,07-0,08 эВ и состояния, подобные особенности 0,12-0,14 эВ, также наблюдались в синих светодиодах различной конструкции [98]. Уровень 0,12-0,14 эВ объясняется вымораживанием акцепторов Mg, хотя неясно, почему энергия такого перехода будет зависеть от приложенного смещения, как показано на рисунке 40в. Такая зависимость обычно является проявлением эффекта Пула-Френкеля из-за наличия сильного электрического поля, чего не должно быть в случае акцепторов в сильно легированном слое р-типа р-п-перехода. Таким образом, состояния, которые, по-видимому, характерны для зеленых МКЯ-структур, являются состояниями с энергией активации 0,2-0,27 эВ. Высокая плотность этих состояний ответственна за раннее падение емкости и частоты в диодах, изученных здесь, в отличие от зеленых светодиодов, описанных ранее [96-98]. Маловероятно, что разница в частотной дисперсии зависит от разницы во вкладе квантованного состояния в квантовые ямы. Это делает вероятным, что эти состояния имеют дефектную природу, как, возможно, и более мелкие состояния с энергиями около 0,08 эВ. Наиболее вероятным местом дефектных состояний является гетеропереход GaN / InGaN в КЯ.

При измерении спектров глубоких центров светодиодных структур методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней обнаруженные выше особенности в частотных и ВФХ характеристиках приводят к очень серьезным затруднениям, связанным с тем, что а) ёмкость при фиксированном напряжении очень сильно изменяется с температурой (растёт с ростом температуры) и б) изменяется с температурой положение рабочей точки при измерениях спектров РСГУ. Первое обстоятельство приводит к появлению ложных пиков в спектрах, положение которых не изменяется с изменением значений временных окон в спектрах РСГУ. Такие ложные пики маскируют полезный сигнал, связанный с глубокими ловушками. Сдвиг же с температурой ВФХ приводит к потере возможности установить пространственную локализацию

глубоких ловушек, дающих пик в спектре, поскольку не позволяет зафиксировать положение края области пространственного заряда в той или иной яме или барьере активной области светодиода для всего диапазона температур, в котором проводятся измерения спектров. На рисунке 55 приведён пример таких малоинформативных измерений спектров РСГУ/РСГУ для одной из изученных структур. Выходом из такой ситуации является фиксация в процессе измерения спектров ёмкости, соответствующей желаемому положению края ОПЗ СД с помощью соответствующего изменения с температурой напряжения на диоде при фиксации высота импульса инжекции по отношению к "плавающему" напряжению смещения на структуре. Это достигается с помощью постоянного отслеживания измерительной системой ёмкости светодиода и автоматической регуляцией напряжения смещения в процессе измерения спектров РСГУ. В результате удаётся в значительной мере подавить влияние сильного изменения ёмкости с температурой и сдвига рабочей точки при измерении спектров. Применение этого метода позволило на данном первом этапе исследований выявить глубокие ловушки, концентрация которых существенно изменяется при длительной работе светодиода. При этом надо учитывать, что наибольший вклад в изменение общей эффективности светодиода дают квантовые ямы в непосредственной близости от р-п-перехода, находящиеся в глубине ОПЗ при нулевом смещении на СД. Для таких КЯ всегда будут преобладать сигналы от дырочных ловушек, заполняемых импульсом прямого смещения. На рисунке 56 представлены спектры для исходного и деградировавшего СД, измеренные для самой ближней к переходу КЯ, доступной наблюдению. Видно, что в сигнале преобладают дырочные ловушки с уровнем около $E_v+0.6$ эВ, находящиеся в КЯ или на гетероинтерфейсе. Для КЯ, находящихся вне ОПЗ при нулевом смещении, напротив, главный вклад в сигнал РСГУ будут давать электронные ловушки. Это иллюстрируется на рисунке 57 для случая самых глубоких ям в светодиоде до и после деградации. Видно, что результатом деградации является резкий рост в этих квантовых ямах концентрации глубоких электронных ловушек с уровнем около $E_c-(0.45-0.5)$ эВ.

Проблемой, над которой предстоит поработать в дальнейшем, является характеристика глубоких электронных ловушек в КЯ, находящихся при нулевом смещении внутри ОПЗ, и дырочных ловушек в КЯ, находящихся вне ОПЗ при нулевом смещении. Предварительные исследования показывают, что использование спектров РСГУ с оптическим возбуждением фотонами с энергией кванта меньше ширины запрещённой зоны КЯ может позволить решить первую задачу, а подобные измерения с возбуждением фотонами с энергией порядка ширины запрещённой зоны КЯ – решить вторую задачу. Кроме того, важную вспомогательную роль могут сыграть измерения спектров токового РСГУ с электрическим или оптическим возбуждением. Изучение этих вопросов послужит предметом дальнейших исследований.

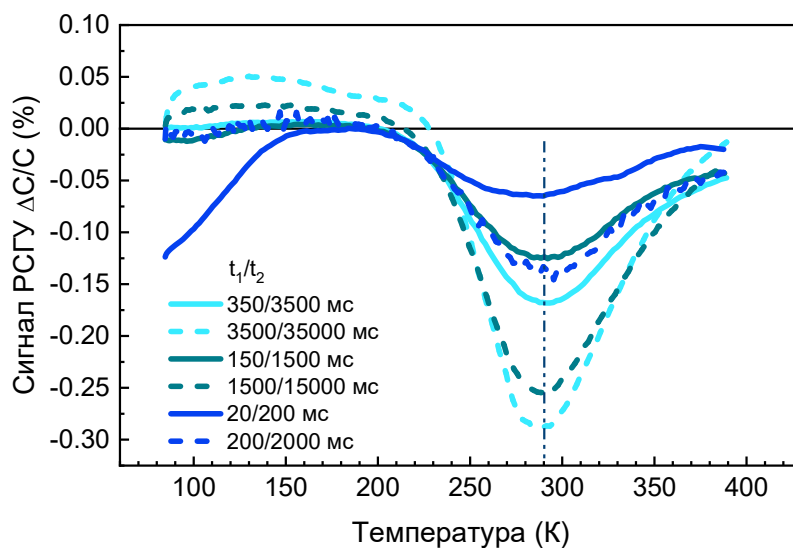


Рисунок 55 – Спектры РСГУ, снятые без использования режима постоянной ёмкости для исходного образца при постоянном напряжении смещения -2.5В, импульсе напряжения -2В (сканирование самой глубокой КЯ) для временных окон; видно отсутствие сдвига температуры пика с изменением временных окон и малообъяснимое появление сигнала дырочных ловушек

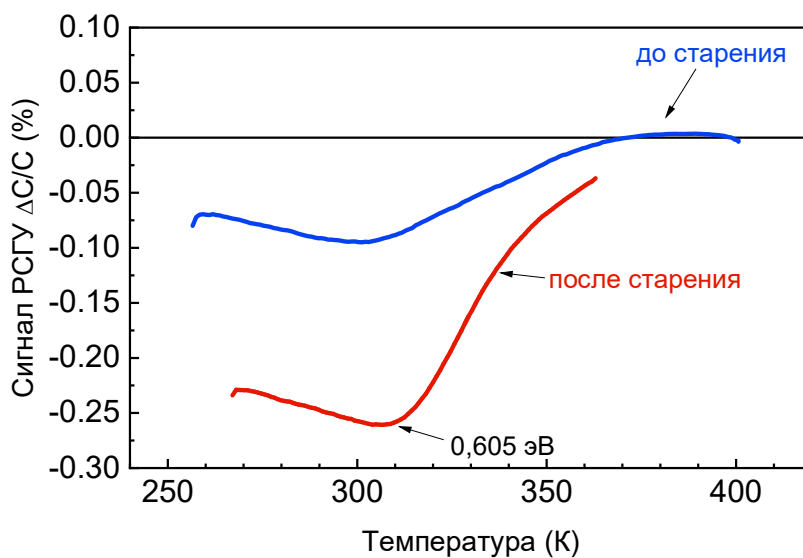


Рисунок 56 – Спектры для исходного СД (сплошные линии) и для СД после деградации (штриховые линии), измеренные при поддержании постоянной ёмкости около 1060 пФ (самая близкая к переходу яма) при величине импульса 1 В

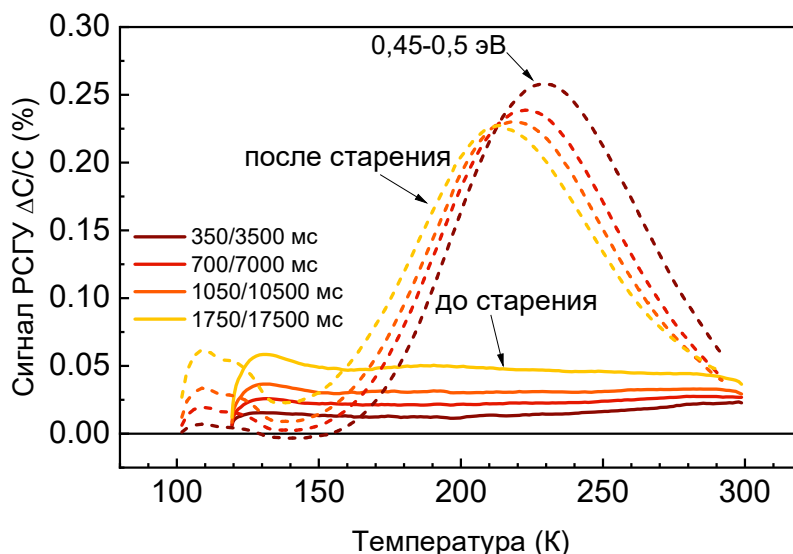


Рисунок 57 – Спектры для исходного СД и для СД после деградации, измеренные при поддержании постоянной ёмкости около 660 пФ (самая нижняя КЯ) при высоте импульса инжекции 1В для разных значений временных окон

3.3 Результаты измерений микросветодиодов

3.3.1 Измерение спектров фотолюминесценции и время-разрешённой фотолюминесценции

Для образцов (описание образцов приведено в разделе 2.5.3) с диаметрами столбиков от 11 до 100 мкм были проведены измерения спектров стационарной фотолюминесценции (PL) при комнатной температуре, нормированные по площади столбиков. На рисунке 58 показаны спектры ФЛ при комнатной температуре для микросветодиодов различного диаметра при возбуждении светодиодным лазером с длиной волны 405 нм со стороны сапфировой подложки при неизменной плотности мощности возбуждения. Спектр состоял из основной линии около 457 нм, широкой полосы с максимумом около 590 нм [99] и острой линии с максимумом около 694 нм. Полоса 457 нм обусловлена излучением из области квантовой ямы GaN/InGaN, широкая полоса вблизи 590 нм является дефектной полосой, возникающей в результате рекомбинации с участием глубоких акцепторов в области квантовой ямы [13, 27], а острая линия вблизи 700 нм относится к области сапфировой подложки. На рисунке 59 представлена зависимость интенсивности полосы PL КЯ от диаметра диода. Интенсивность немного увеличивается для диаметров до 30 мкм, а затем резко падает. Величина дефектной полосы 590 нм увеличивается с уменьшением диаметра диода. Для этой полосы наличие такого пика напоминает поведение

центров, ответственных за желтую полосу люминесценции в пленках n-GaN [13, 27]. Эта полоса вводится сухим травлением синих GaN/InGaN светодиодов и связана с введением в боковые стенки глубоких акцепторных дефектов с уровнем $E_v+0,8$ эВ, аналогичных по происхождению глубоким акцепторам, ответственным за желтую люминесценцию в GaN. Эти глубокие акцепторы относятся либо к комплексу акцепторных вакансий галлия VGa^{3-} с мелкими донорами $(VGa_D)^{2-}$, либо к глубоким акцепторам углерода в азотном узле C_N^- [27, 41]. В стационарных спектрах PL МКЯ такие центры конкурируют за носители заряда с краевой люминесценцией КЯ [27].

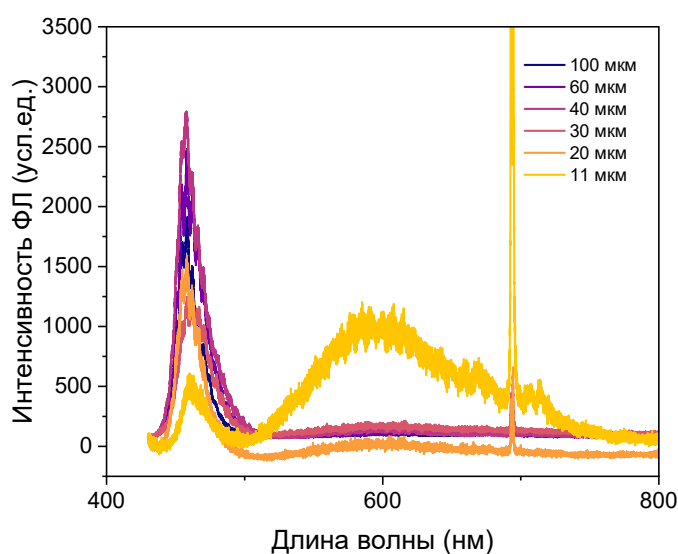


Рисунок 58 – Результаты измерений фотолюминесценции при 300 К

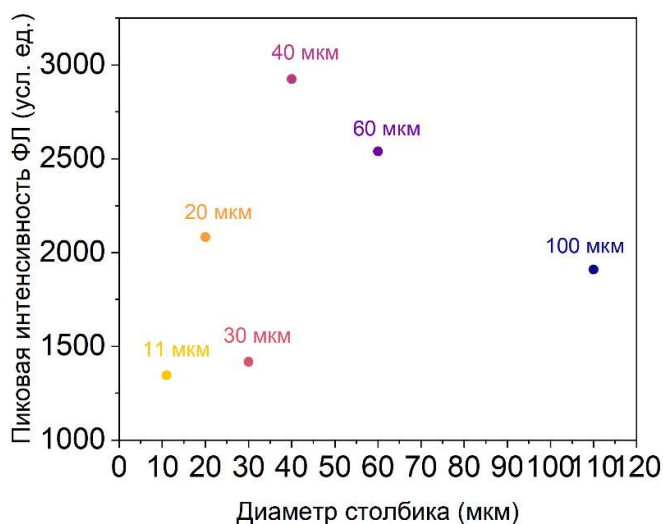
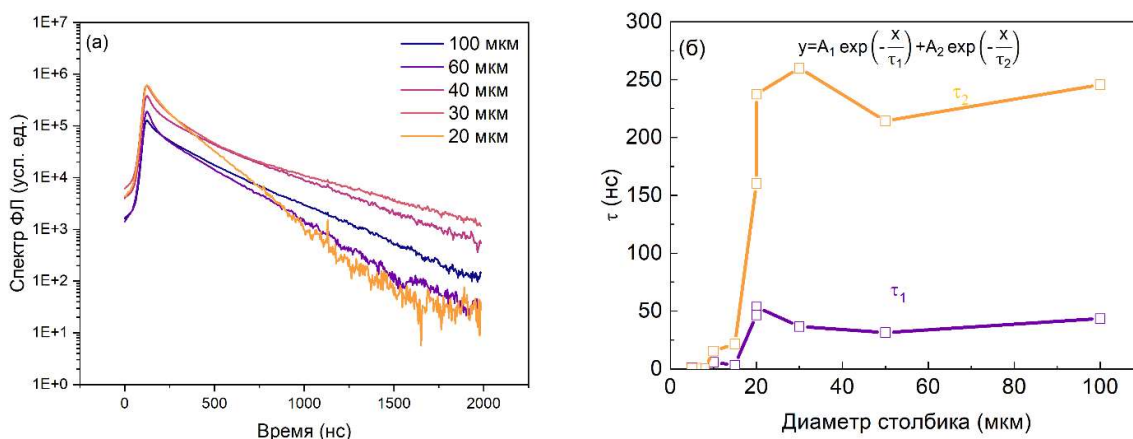


Рисунок 59 – Зависимость пиковой интенсивности PL от диаметра столбика

Данные о кинетике ФЛ можно получить из кривых время-разрешённой фотолюминесценции (TRPL) при комнатной температуре. Кинетика краевой фотолюминесценции также была аналогична наблюдаемой в синих светодиодах МКЯ с наностолбиками, полученных методом сухого травления [41]. На рисунке 60 показаны кривые нарастания и затухания ФЛ исследованных образцов (15-100 мкм) вблизи 460 нм, также нормированных по площади столбиков. Кинетика может быть хорошо аппроксимирована суммой двух экспонент с характерными временами жизни t_1 и t_2 . Оба уменьшаются очень быстро для диодов размером менее 20 мкм (предполагалось, что релаксационные кривые представляют собой сумму двух экспоненциальных спадов, а времена релаксации являются результатом подгонки) (рисунок 60б).

Кривые релаксации ФЛ показывают быстрое начальное затухание, обычно связываемое с безызлучательной рекомбинацией [100], и длинный хвост на релаксационных кривых. Такие измерения позволяют приблизительно оценить влияние безызлучательной рекомбинации.

Поскольку эти времена релаксации характеризуют безызлучательную рекомбинацию, можно отметить, что уменьшение размеров столбиков сильно усиливает безызлучательную рекомбинацию. Эти дефекты, можно частично устранить с помощью высокотемпературного отжига и / или влажного травления и пассивации серой [100]. Длинный хвост в TRPL на рисунке 60, скорее всего, связан с эмиссией медленных дырок из глубоких ловушек, ответственных за полосу PL 600 нм, и рекомбинацией дырок, захваченных на глубоких акцепторах.

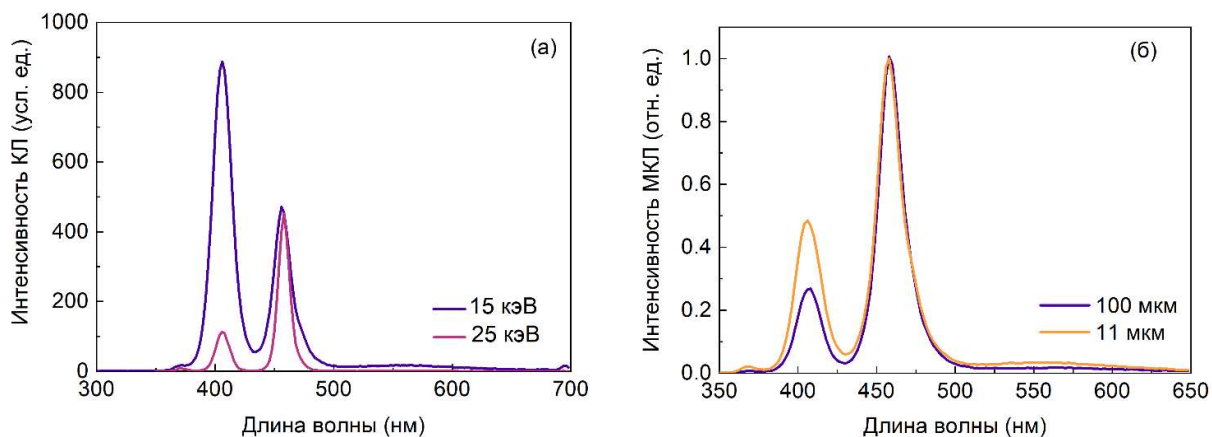


а) кривые релаксации интенсивности PL для длины волны пика ФЛ для нескольких диаметров диода, аппроксимированные двумя показателями степени с характерными временами t_1 и t_2 ; б) зависимость характерных времен релаксации от диаметра диода.

Рисунок 60 – Спектры TRPL при комнатной температуре

3.3.2 Измерение спектров микрокатодолюминесценции

В спектрах МКЛ, полученных с помощью электронно-лучевого зонда РЭМ, приложенного сверху, были обнаружены полоса 406 нм, слабая полоса 370 нм, полоса 460 нм, связанная с излучением из КЯ, и дефектная полоса около 600 нм (рисунок 61а). Увеличение ускоряющего напряжения с 15 кВ до 25 кВ усилило вклад полосы КЯ за счет полосы 406 нм, что, скорее всего, связано с люминесценцией Mg из верхнего слоя p-GaN. Уменьшение диаметра диода оказало гораздо менее выраженное влияние на интенсивность полосы КЯ, но сильно увеличило вклад полос p-GaN и дефектной полосы 600 нм (на рисунке 61б сравниваются спектры для 100 мкм и диоды диаметром 10 мкм). Условия возбуждения в эксперименте с PL и в эксперименте с МКЛ сильно различаются. Если при возбуждении ФЛ снизу лазером с длиной волны 405 нм носители генерируются непосредственно в КЯ, то при МКЛ условия генерации более близки к условиям электролюминесценции (ЭЛ), что свидетельствует о том, что потеря эффективности ЭЛ при уменьшении диаметра диода должна быть менее выражена, чем на рисунке 60. Это действительно имело место для светодиодов с большими диаметрами 30-100 мкм [99].



а) зависимость амплитуд пиков МКЛ 406 нм и 460 нм от ускоряющего напряжения в МКЛ для диода 100 мкм; б) спектры МКЛ для светодиодов диаметром 10 и 100 мкм, нормированные по полосе МКЛ КЯ 460 нм в светодиоде 10 мкм.

Рисунок 61 – Спектры МКЛ при комнатной температуре [99]

Для более крупных диодов были сравнены спектры ЭЛ и МКЛ. Результат для диода диаметром 100 мкм показан на рисунке 62. Пиковая длина волны в спектрах электролюминесценции показывает хорошо известный синий сдвиг с увеличением прямого смещения, который является результатом компенсации квантово-ограниченного эффекта

Штарка (КЭШ) [102]. Длина волны спектра МКЛ находится между результатом низкого и высокого смещения в ЭЛ.

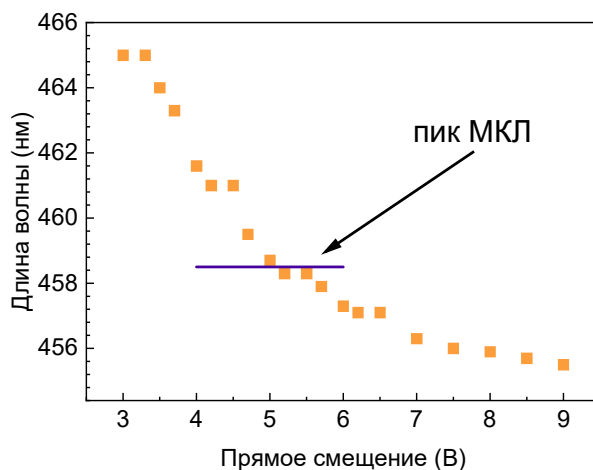


Рисунок 62 – Зависимость положения пика длины волны в спектрах ЭЛ от приложенного прямого смещения (синие квадраты); также показано положение длины волны пика в спектрах МКЛ

Визуализация светодиодов с использованием полосы МКЛ 460 нм выявила наличие дефектов темных пятен с типичной плотностью 10^6 - 10^7 см⁻², происхождение которых может быть связано с наличием V-дефектов [37] (рисунок 63).

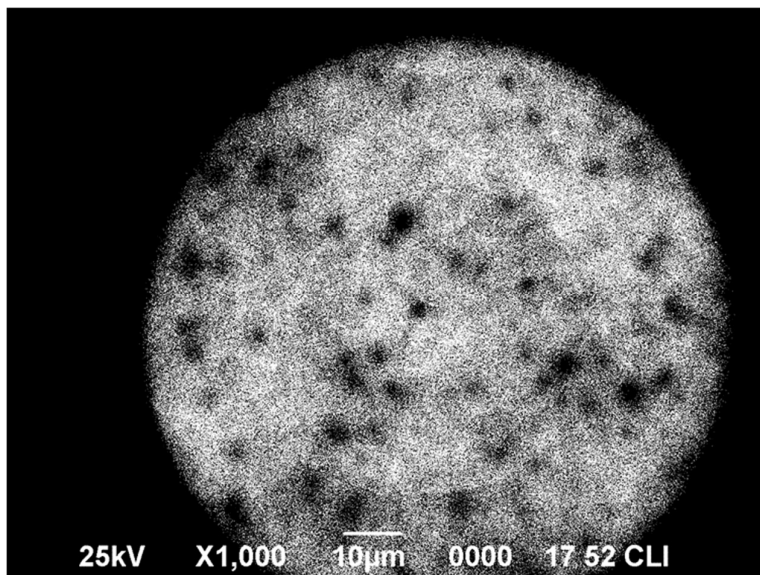


Рисунок 63 – Изображение МКЛ, полученное при регистрации линии МКЛ КЯ 460 нм при ускоряющем напряжении 25 кВ

3.3.3 Измерение электрических характеристик

Измерения начались с анализа самых больших светодиодов диаметром 100 мкм. Зависимость C - f при комнатной температуре показана на рисунке 64. Спад емкости начинается около 10 кГц. Измерения C - T , проводимости по переменному току G/ω в зависимости от T (ω — угловая частота) и производной емкости по температуре dC/dT на различных частотах (спектры проводимости [100]) показывают, что наблюдаемая ступенька обусловлена замораживанием состояний с энергией ионизации $\sim 0,06$ эВ (на рисунке 65 показан график dC/dT для нескольких частот измерения), обычно наблюдаемых в синих GaN/InGaN-светодиодах и связанных с состояниями вакансий азота в GaN-барьерах КЯ [100]. При температурах ниже 200 К происходит быстрое уменьшение емкости из-за вымораживания акцепторов Mg, что является общей чертой синих GaN-светодиодов (измеренная энергия активации в этой области составила 0,13 эВ).

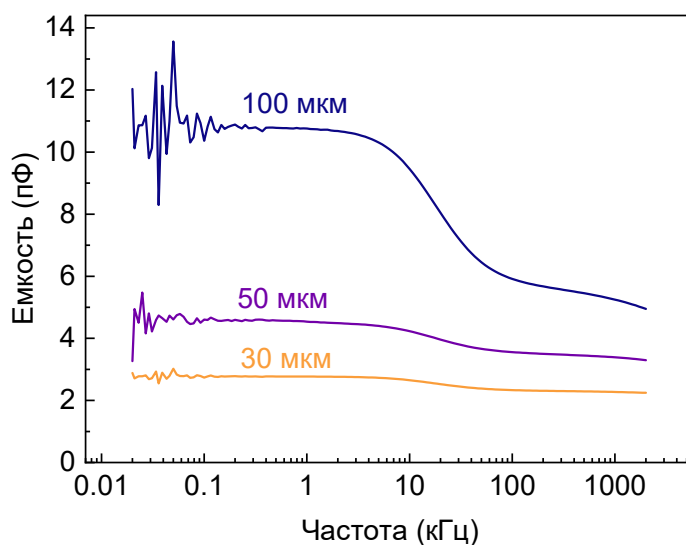


Рисунок 64 – Частотная зависимость емкости при комнатной температуре для диодов трех диаметров

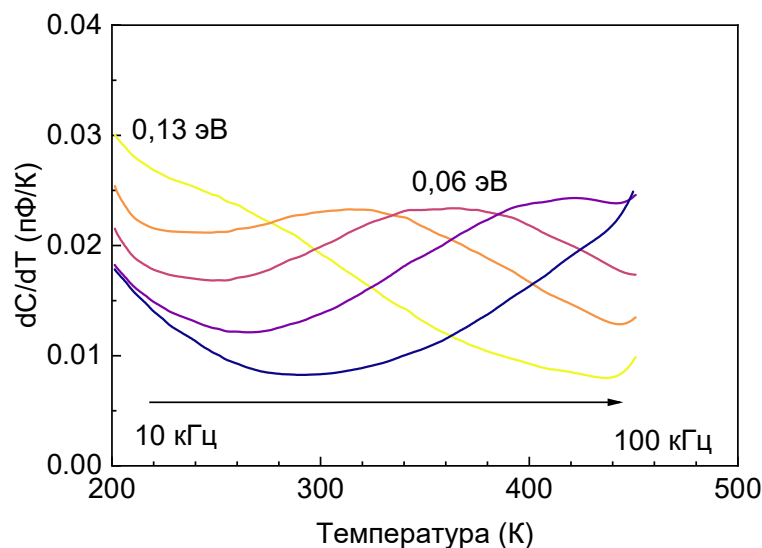
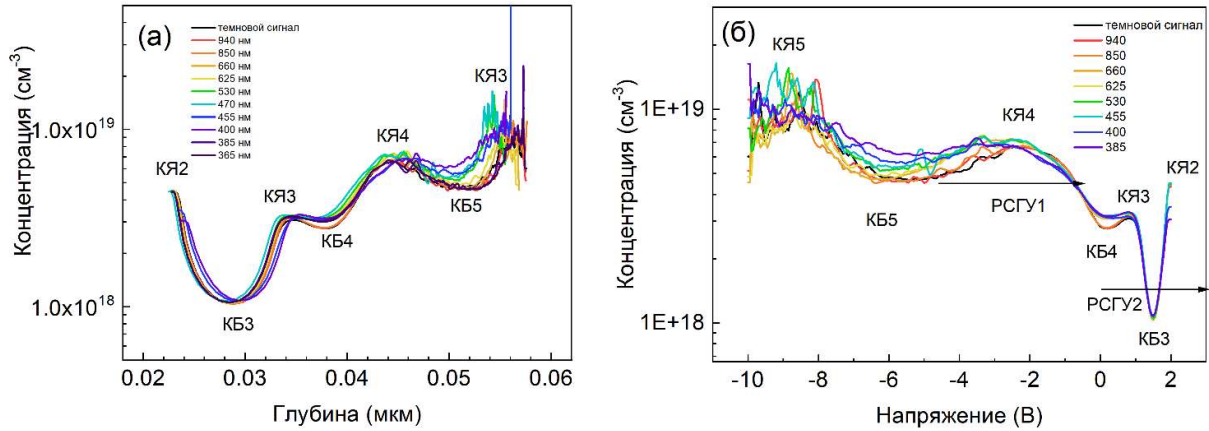


Рисунок 65 – Температурная зависимость производной емкости по температуре для нескольких низких частот, измеренная как функция температуры для диода диаметром 100 мкм [99]

График концентрации заряда, полученный из профиля ВФХ, в зависимости от глубины (рисунок 66а) показывает набор из 4 квантовых ям с общей толщиной квантовой ямы InGaN и КБ квантового барьера GaN 12 нм и общей шириной области МКЯ 600 нм (первая КЯ, ближайшая к р-п переходу, недоступна через профилирование ВФХ). Для последующего измерения РСГУ необходимо знать: а) при каком напряжении проходит граница области пространственного заряда (ОПЗ) через исследуемую КЯ при заданных частоте и температуре, и б) дрейфует ли это напряжение с температурой, иначе РСГУ измерения в указанном месте не могут быть выполнены, потому что напряжение, соответствующее этому месту, дрейфует с температурой. Затем необходимо принять специальные меры для устранения проблемы [100]).

На рисунке 66б показано соответствующее распределение концентрации заряда в зависимости от профиля напряжения. Измерения для температур в диапазоне 190–410 К показывают, что напряжения, соответствующие КЯ и КБ структуры, существенно не меняются в зависимости от температуры, и, таким образом, РСГУ-профилирование структуры является простым. Спектры РСГУ были сняты в двух основных режимах смещения/пульсации, показанных на рисунке 66б: РСГУ 1 (-4 В, импульсы до 0 В и, таким образом, зондирование КЯ4) и РСГУ 2 (-0,5 В, импульсы до 3 В и зондирование КЯ3 и КЯ2).



а) профили концентрации в зависимости от глубины; б) концентрация заряда в зависимости от приложенного напряжения

Рисунок 66 – Профили концентрации в образце 100 мкм

Монохроматическое освещение смещает кривую ВФХ по оси напряжения из-за заряда глубоких центров, создаваемого светом [104]. Сдвиг ВФХ по напряжению можно использовать для оценки поверхностной плотности перезаряженных центров N_{ss} как:

$$N_{ss} = \frac{\Delta V_{ph} C}{qS}, \quad (12)$$

где ΔV_{ph} — сдвиг напряжения, соответствующий выбранному месту в структуре,

C — соответствующая емкость,

q — заряд электрона,

S — площадь диода [104].

Спектры ΔV_{ph} , пропорциональные N_{ss} и рассчитанные для напряжений, соответствующих выбранным КЯ, показаны на рисунке 67. Эти измерения показывают наличие глубоких акцепторов при $E_c - 2$ эВ во всех КЯ. Эти центры аналогичны наблюдаемым в спектрах PL. Их плотность (пропорциональная ΔV_{ph}) увеличивается по мере удаления от р-п перехода, что часто наблюдается в синих GaN-светодиодах [104].

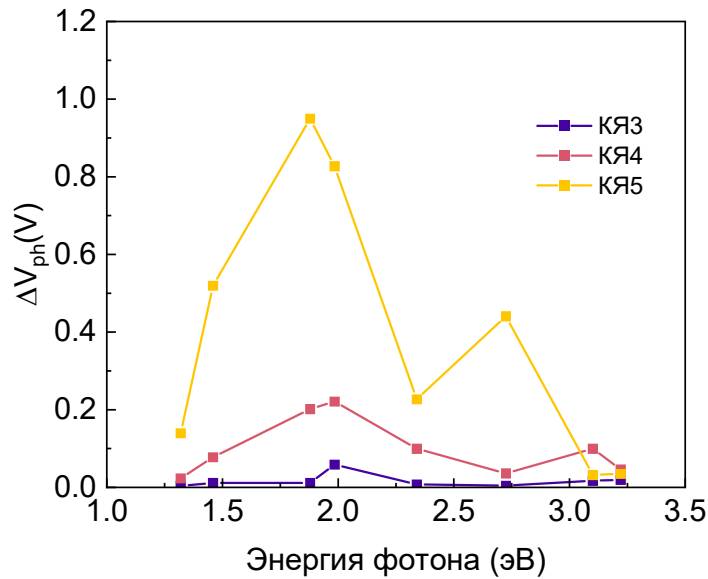
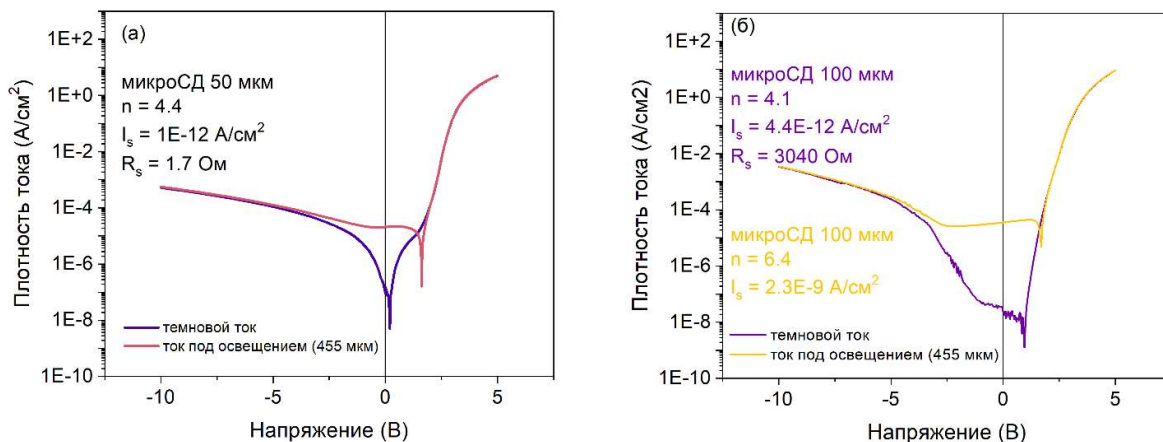


Рисунок 67 – Зависимость сдвига напряжения ΔV_{ph} , соответствующего 3-м КЯ в микросветодиоде 100 мкм, вызванного освещением с различной энергией фотонов.

ВАХ светодиода 100 мкм при комнатной температуре показаны на рисунке 66. Коэффициент идеальности ~ 4 , прямой ток насыщения $4,6 \times 10^{-12}$ А/см², плотность фототока при возбуждении 400 нм (плотность оптической мощности 250 мВт/см² [97]) составляла 3×10^{-3} А/см², при напряжении холостого хода 2,03 В (подсветка осуществлялась снизу через сапфировую подложку). Температурная зависимость прямого тока составила 0,5 эВ, а температурная зависимость последовательного сопротивления — 0,06 эВ, что согласуется с данными спектров адмиттанса.

Следует отметить то, что обратный ток утечки заметно выше для светодиодов 50 мкм, а фототок заметно выше для светодиодов 100 мкм, светочувствительность начинается около 2,3 эВ. Эта утечка приводит к снижению эффективности инжекции для малых прямых смещений. Для светодиода 50 мкм (рисунок 68а) для прямых напряжений выше ~ 2 В ток растет экспоненциально с напряжением с коэффициентом идеальности равным 4,4 и плотностью тока насыщения 1×10^{-12} А/см². Последовательное сопротивление образца 100 мкм было заметно ниже, чем для образца 50 мкм (3040 Ом против $1,7 \times 10^4$ Ом). Ток короткого замыкания при возбуждении светодиода светом длиной волны 455 нм был близок для обеих структур, также как и напряжение разомкнутой цепи.



а) микросветодиод 50 мкм; б) микросветодиод 100 мкм

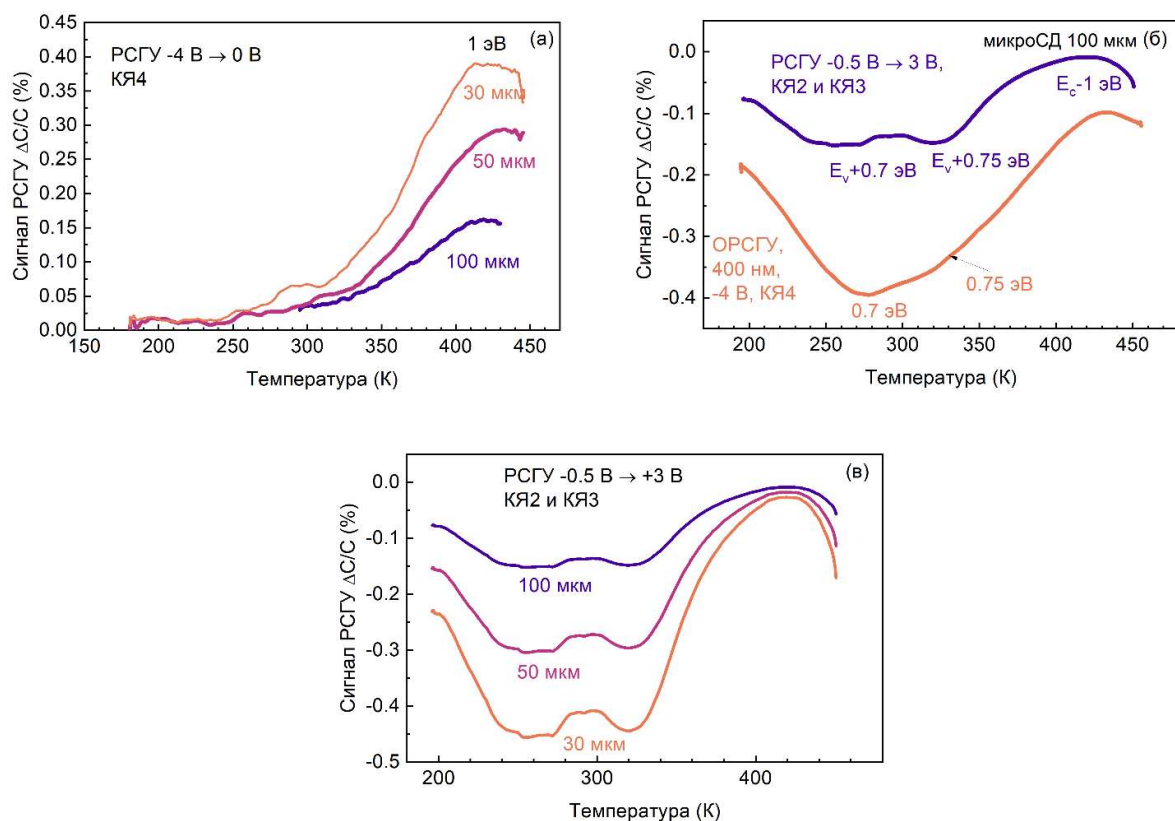
Рисунок 68 – ВАХ при комнатной температуре [99]

3.3.4 Измерение спектров глубоких центров методом РСГУ

Спектры РСГУ измерялись в двух режимах, показанных на рисунке 66. Режим РСГУ1 исследовал спектры электронных ловушек в КЯ4 (рисунок 69а), а режим РСГУ2 исследовал спектры электронных и дырочных ловушек в КЯ2 и КЯЗ (рисунок 69б). Спектры дырочных ловушек в КЯ4 могут быть измерены с помощью ОРСГУ с возбуждением светодиоидом 400 нм, как показано на рисунке 69б. В спектрах РСГУ, измеренных с приложенным смещением -4 В и импульсом прямого смещения 0 В и соответствующих КЯ4 (согласно рисунку 66), преобладал пик электронной ловушки, принадлежащий ловушке в КЯ или КВ (в этом режиме обе области будут вносить свой вклад) с уровнем E_c-1 эВ и сечением захвата электронов $5,7 \times 10^{-16}$ см² (на рисунке принято, что пики электронных ловушек имеют положительный знак, а пики дырочных ловушек имеют отрицательный знак).

Спектры РСГУ, полученные при смещении -0,5 В и прямом импульсе смещения 4 В, рассматривающие КЯ2 и КЯЗ, показаны на рисунке 69. В спектрах преобладали ловушки дырок в КЯ при $E_v+0,7$ эВ и $E_v+0,75$ эВ с некоторым вкладом пика электронной ловушки из-за ловушки E_c-1 эВ. Для КЯ4 такое зондирование наличия дырочных ловушек в РСГУ было невозможно из-за отсутствия инжекции дырок (рисунок 66). Однако с ОРСГУ с инжекцией 400 нм спектры дырочных ловушек могут перезаряжаться в этой более глубокой КЯ. Результат представлен на рисунке 69б. На нем видны практически те же дырочные ловушки КЯ, но их плотность выше, чем в КЯ ближе к p-n-переходу, что довольно часто встречается в светодиодах на основе GaN, выращенных методом MOCVD [99].

При измерении глубоких ловушек в КЯ2 и КЯ3 с напряжением $-0,5$ В и импульсом прямого смещения $+3$ В наблюдалось увеличение величины дырочных ловушек при $E_v+0,7$ эВ и $E_v+0,75$ эВ в этих КЯ (рисунок 69в). В ВАХ наблюдалась повышенная утечка при низких напряжениях и уменьшение фототока при освещении на 400 нм с уменьшением диаметра от 100 до 30 мкм (рисунок 68), что свидетельствует об уменьшении времени жизни носителей.



а) спектры РСГУ, измеренные для диодов диаметром 100 , 50 , 30 мкм при обратном смещении -4 В, импульс прямого смещения 0 В (длительностью 1 с), с временными окнами 150 мс/ 1500 мс; б) спектр РСГУ (красная линия), измеренный для светодиода диаметром 100 мкм при $-0,5$ В с прямым смещением. импульс $+3$ В (длительностью 1 с), с временными окнами 350 мс/ 3500 мс и спектром ОРСГУ, полученным при возбуждении светодиодом 400 нм; в) спектры РСГУ, измеренные для светодиодов 30 , 50 , 100 мкм при $-0,5$ В, импульс прямого смещения $+3$ В (длительностью 1 с).

Рисунок 69 – Спектры глубоких центров для исследуемых образцов

3.4 Результаты измерений наносветодиодов

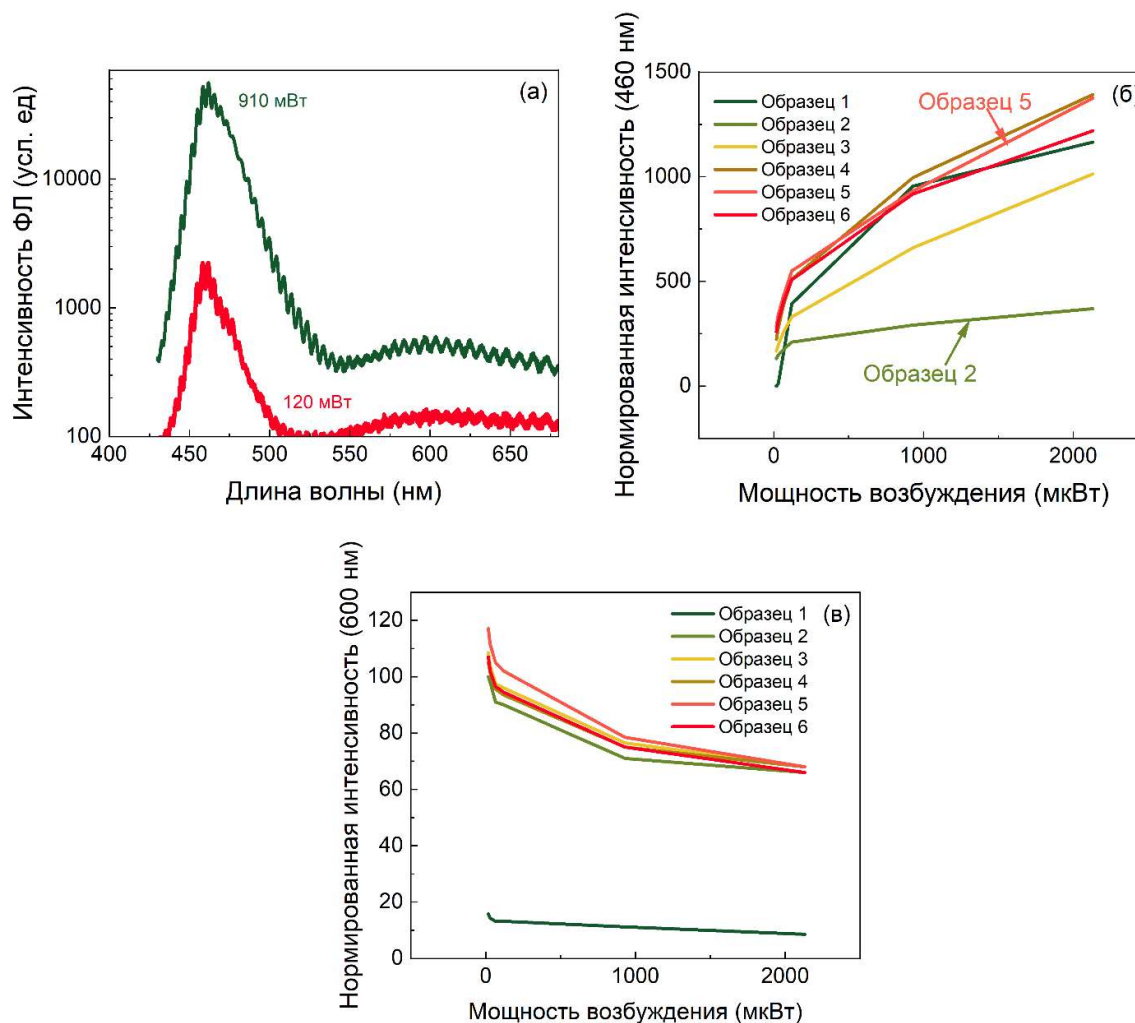
3.4.1 Первая группа

3.4.1.1 Измерение спектров фотолюминесценции и время-разрешённой фотолюминесценции

Спектры ФЛ всех образцов (описание образцов приведено в разделе 2.5.4, группа 1) при комнатной температуре, измеренные с возбуждением лазером 405 нм, состояли из основной полосы около 460 нм и широкой дефектной полосы с максимумом около 600 нм. На рисунке 70а представлены спектры, снятые при двух разных уровнях падающей оптической мощности лазерного возбуждения планарного образца 1 [100]. Абсолютные амплитуды полос ФЛ 460 нм и 600 нм, а также отношение их напряженности, сильно зависели от интенсивности возбуждения. Поведение всех образцов было качественно похожим. Результаты измерений амплитуды полос ФЛ 460 нм и 600 нм от мощности лазерного излучения для планарного образца 1 и пяти поразному обработанных образцов наностолбиков 2–6 представлены на рисунке 70б и 70в [101]. Для полосы 460 нм интенсивность I увеличивается сверхлинейно с интенсивностью падающего лазера P как $I \sim P^\alpha$ ($\alpha = 1,25\text{--}1,3$) для высоких интенсивностей [99-100].

Для полосы 600 нм интенсивность увеличивалась с увеличением мощности падающего лазера и имела тенденцию к насыщению при высоких уровнях мощности. Насыщение было почти достигнуто для планарного образца 1. Для образцов с наностолбиками рост интенсивности был сублинейным при высоких интенсивностях и показывал тенденцию к насыщению, но уровень насыщения был значительно выше, чем для планарного образца (рисунок 70в). Такое поведение очень напоминает поведение центров, ответственных за желтую полосу люминесценции в пленках n-GaN [104,13]. Эта полоса в n-GaN обычно приписывается рекомбинации между мелкими донорами (свободными электронами при комнатной температуре) и глубокими акцепторами [104]. Эти глубокие акцепторы имеют уровень, близкий E_v+1 эВ и относят либо к акцепторным вакансиям галлия V_{Ga}^{3-} комплексы с мелкими донорами $(V_{Ga}-D)^{2-}$, либо к глубоким акцепторам углерода на позиции азота C_N^- [104,13]. Поскольку эти акцепторы имеют высокое сечение захвата дырок порядка $10^{-14}\text{--}10^{-13}$ см² [13], они эффективно захватывают дырки и не дают им участвовать в зонной люминесценции до тех пор, пока при высоких уровнях инжекции их воздействие не насыщается. Эти процессы приводят к сильному увеличению относительной интенсивности краевой люминесценции по сравнению с интенсивностью желтой полосы при высоком уровне инжекции [104]. Измерения глубин спектров акцепторов методом ОРСГУ для светодиодов на основе GaN с квантовыми ямами GaN/InGaN показали, что уровни основных ловушек дырок в квантовых ямах таких светодиодов выровнены относительно уровня вакуума и

уровня основных ловушек, ответственных за желтую люминесценцию. В синих светодиодах эти центры имеют уровни вблизи $E_v+(0,7-0,8)$ эВ и, весьма вероятно, обусловлены теми же $(V_{Ga-D})^{2-}$ или C_N дефектами, что и в n-GaN, с эквивалентом желтой полосы.

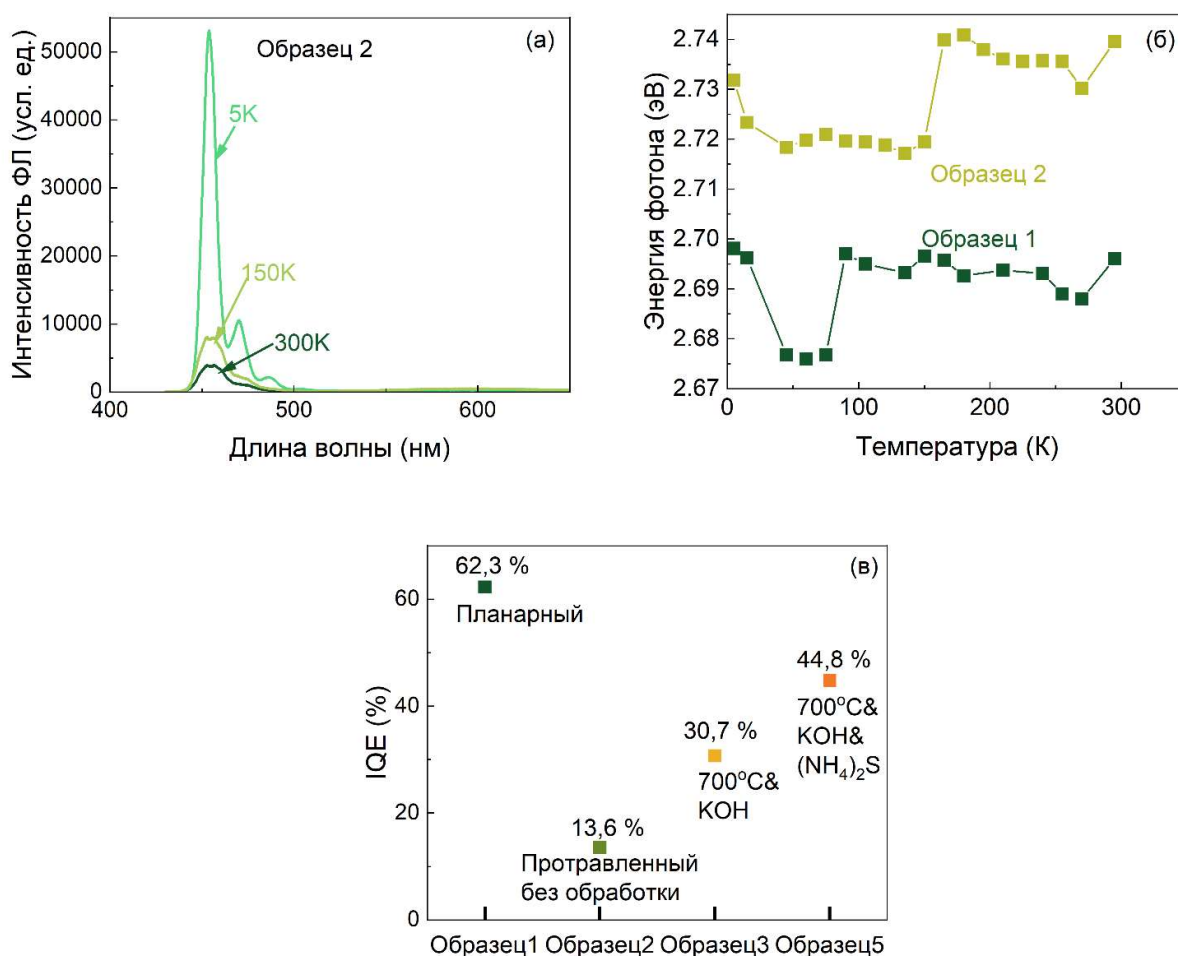


а) спектры ФЛ планарного Образца 1 при комнатной температуре, измеренные при мощности лазера 910 мВт и 120 мВт, осцилляции на спектрах представляют собой интерференционные полосы; б) зависимость линии ФЛ МКЯ вблизи 460 нм от мощности падающего лазера для 6 исследованных образцов; в) то же для дефектной полосы ФЛ 600 нм

Рисунок 70 – Результаты измерений фотолюменесценции

Измерения низкотемпературной ФЛ и измерения температурной зависимости спектрального положения и интенсивности полосы ФЛ КЯ проливают дополнительный свет на процессы, вовлеченные в ФЛ в интенсивности и спектральных сдвигах образцов. На рисунке 71а показаны спектры ФЛ образца 2 (после травления) для трех температур: 5 К, 150 К и 300 К. Интенсивность сильно уменьшается при переходе к комнатной температуре из-за более сильного

влияния безызлучательной рекомбинации. Для трех других образцов, планарного образца 1, образца 3 и образца 5 (из Таблицы 5) [100], поведение было схожим. Энергии испускаемых фотонов при различных температурах показали хорошо задокументированную S-образную картину, обычно объясняемую локализацией носителей заряда в богатых индием флуктуациях при низких температурах. Внутренний квантовый выход ФЛ КЯ можно грубо оценить как отношение интегральной интенсивности ФЛ КЯ, измеренной при комнатной температуре и при 5 К. Предполагается, что при 5 К вклад безызлучательной рекомбинации сильно подавлен. Результат таких расчетов для четырех образцов, для которых были измерены спектры при комнатной температуре и 5 К, представлен на рисунке 71в.

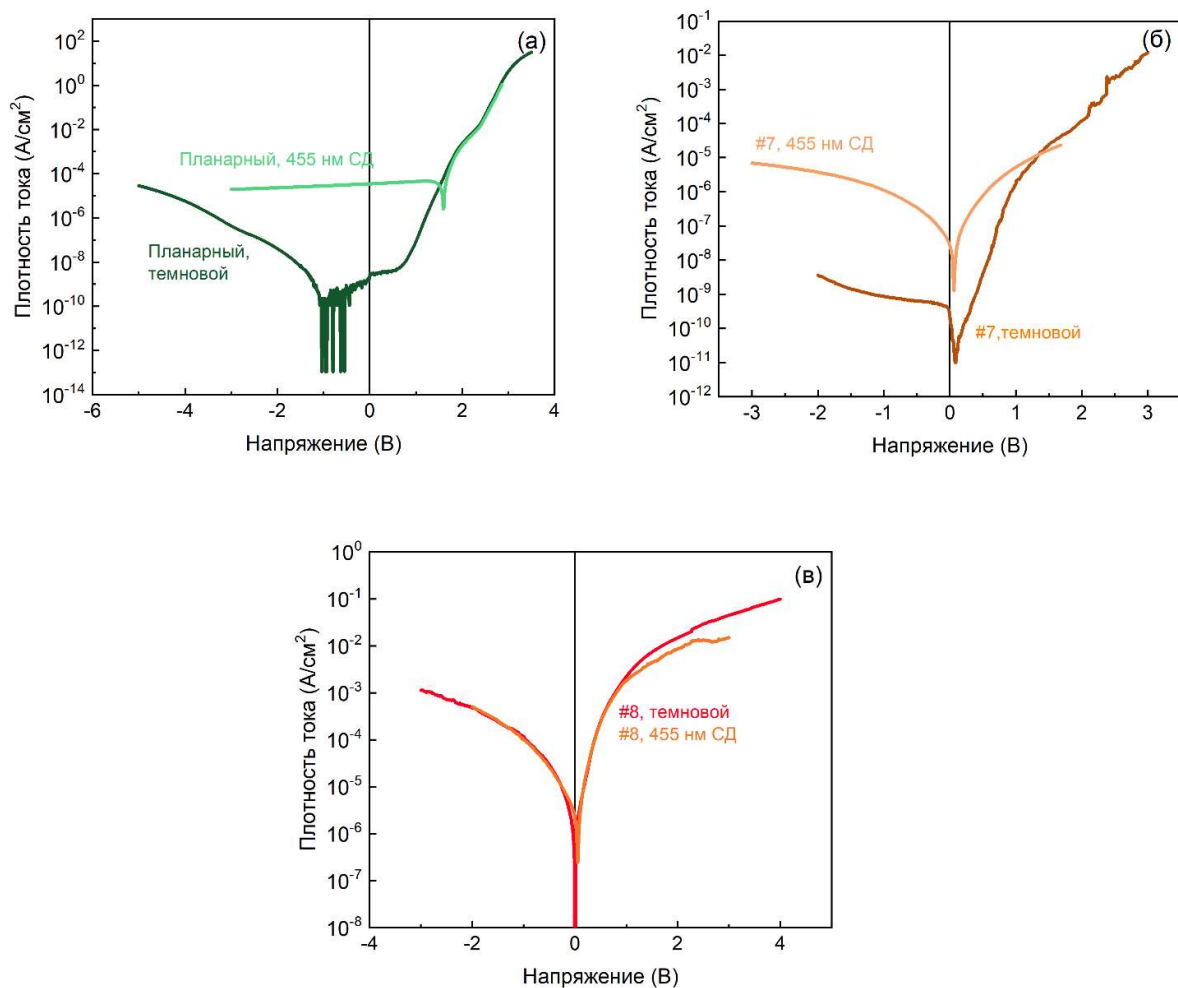


а) спектры ФЛ образца 2, измеренные при 5 К, 150 К, 300 К (мощность падающего лазера 740 мВт); б) температурное изменение энергии фотонов МКЯ для образца 1 и образца 2; в) зависимость внутреннего квантового выхода для полосы ФЛ МКЯ, рассчитанная как отношение интегральной интенсивности полосы при 300 К к интенсивности при 5 К.

Рисунок 71 – Температурные измерения ФЛ

3.4.1.2 Измерение электрических характеристик

На рисунке 72 сравниваются вольт-амперные измерения при комнатной температуре для планарного образца 1 и двух образцов 7 и 8, инкапсулированных в ПДМС (эквиваленты образца 5 и образца 6). Фактор идеальности образца 1 в прямом направлении был близок к 3 при плотности тока насыщения $J_s = 3,1 \times 10^{-12}$ А/см². Плотность обратного тока при -2 В была близка к 10^{-7} А/см² и все еще довольно мала, около 2×10^{-5} А/см², при -5 В. Образец показал высокую плотность фототока короткого замыкания $J_{sc} = 10^{-4}$ А/см² при напряжении холостого хода $V_{oc} = 2$ В при оптическом возбуждении светодиодом с пиковой длиной волны 455 нм (оптическая мощность светодиода 250 Вт). Для образца 7 (БТО при 700 °С, травление КОН, пассивация (NH₄)₂S [100]) плотность обратного тока была даже ниже, чем для планарного светодиода, с коэффициентом идеальности в прямом направлении ~ 2 и $J_s = 3,3 \times 10^{-12}$ А/см², но последовательное сопротивление было значительно выше (~ 2 кОм), чем у планарного образца. Фактическая площадь образца с наностолбиками была примерно в 3 раза меньше, чем у планарная образца, поэтому плотности тока на рисунке 72 необходимо сделать соответствующую поправку. Для образца 8 (травление КОН и пассивация (NH₄)₂S [100]) ток утечки был очень высоким (10^{-3} А/см² при -2 В), последовательное сопротивление такое же высокое, как и для образца 7. Таким образом, видно, что, хотя травление КОН и пассивация (NH₄)₂S приводят к вполне удовлетворительному повышению эффективности фотолюминесценции наностолбчатых структур, необходим дополнительный отжиг образцов при высокой температуре (700 °С) для уменьшения обратной утечки. Это похоже на предыдущие отчеты о наностолбчатых структурах, изготовленных из пленок n-GaN [99, 106]. Основываясь на спектроскопии проводимости и результатах РСГУ для этих наностолбчатых образцов n-GaN [99, 106], чрезмерная утечка в них была вызвана образованием относительно мелких дефектов, связанных с вакансиями азота, с уровнями около $E_c - 0,15$ эВ и $E_c - 0,25$ эВ, вызывающий паразитный изгиб зон. Для их устранения требуется отжиг при температурах выше 600 °С.



а) планарный образец; б) образец 7; в) образец 8

Рисунок 72 – ВАХ планарного светодиода и двух светодиодов, инкапсулированных в ПДМС в темноте и при монохроматическом освещении

3.4.1.3 Измерение спектров глубоких центров методом РСГУ

На рисунке 73 показана зависимость плотности заряженных центров N от приложенного напряжения для планарного образца 1. Эти измерения показывают наличие двух КЯ (пиков на профилях N от V), одна из которых находится за границей области пространственного заряда (ОПЗ) при 0 В, другой внутри ОПЗ. Также можно посчитать, что ширина КЯ вместе с квантовым барьером (КБ) близка к 12 нм, как и было задумано в процедуре роста, и что две КЯ, обнаруженные в ВФХ соответствуют самой нижней и второй самой нижней КЯ. Другие КЯ, лежащие глубоко внутри ОПЗ, недоступны для измерений. Из-за эффектов высокого

последовательного сопротивления в образцах 7 и 8 ВФХ и измерения РСГУ/ОРСГУ должны были выполняться на частотах 10–30 кГц по сравнению со 100 кГц для планарного светодиода.

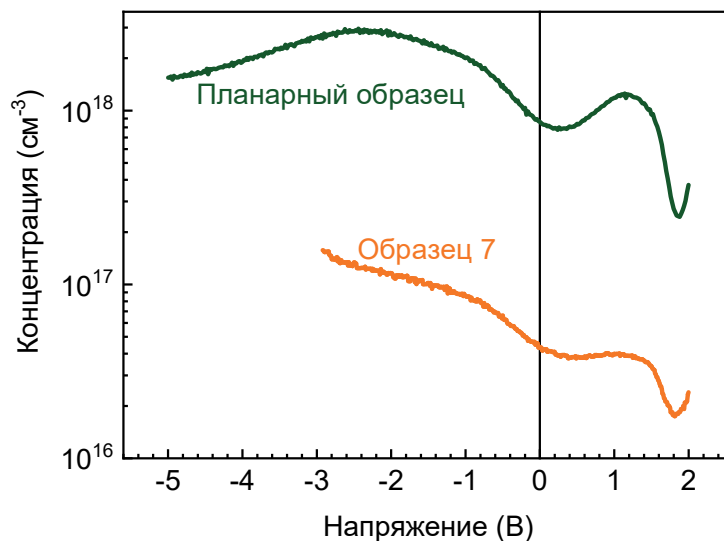


Рисунок 73 – Зависимости концентрации от приложенного смещения, полученные из ВФХ для планарного светодиода (измерения на частоте 100 кГц) и инкапсулированного в ПДМС светодиода образца 7 (измерения на частоте 10 кГц)

Спектры адмиттанса, т. е. температурные зависимости емкости и проводимости переменного тока G для различных частот измерения (f), показали обычное сильное замораживание емкости при температурах ниже ~ 200 К с энергией активации 0,1 эВ за счет акцепторов Mg в p-GaN. Из-за этого сильного замораживания емкости при низких температурах измерения спектров РСГУ/ОРСГУ проводились только для температур выше 200 К. Измерения РСГУ, исследующие только электронные ловушки в самой нижней КЯ, проводились при смещении от -5 В до -1 В (см. рисунок 73). Спектр РСГУ, измеренный в этих условиях, показан на рисунке 74 для временных окон $t_1 = 1,5$ с и $t_2 = 15$ с. Доминирующей чертой в спектре является электронная ловушка с уровнем около $E_c - 0,7$ эВ и сечением захвата электронов 10^{-16} см^2 . Такие электронные ловушки часто наблюдаются в квантовых ямах InGaN/GaN [99] и считаются подобными азотным межузельным акцепторным ловушкам при $E_c - 1$ эВ в n-GaN. Самая нижняя КЯ, лежащая за границей ОПЗ, лишь незначительно важна для эффективности светодиода. Данные об электронных ловушках для КЯ, лежащих внутри ОПЗ, больше относятся к работе светодиода. Следовательно, для характеристики электронных ловушек приходится довольствоваться данными для самой нижней КЯ, надеясь, что она отражает изменения в спектрах электронных ловушек, вызванные образованием наностолбиков.

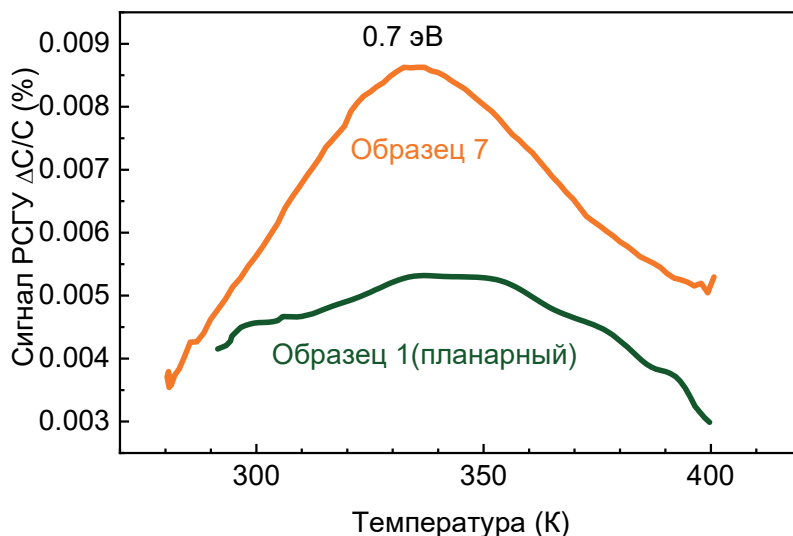


Рисунок 74 – Спектры РСГУ, измеренные для области самой нижней КЯ планарного светодиода (образец 1) (измерения на частоте 100 кГц, приложенном напряжении 5 В и пульсации до 1 В с длительностью импульса 3 с) для светодиода образца 7 (измерения на частоте 10 кГц, напряжении – 3 В с пульсацией до 0 В); спектры показаны для временных окон 1,5 с/15

Спектры дырочных ловушек во второй самой нижней КЯ были измерены с помощью светодиодной оптической инжекции 455 нм, резонансно возбуждающей электроны и дырки в КЯ. Эти спектры были получены при длительном (5 с) импульсе светодиодного освещения 455 нм (оптическая мощность 250 мВт [97]) при обратном смещении - 0,5 В и временных окнах 2,5 с/25 с. Эти спектры ОРСГУ отражают вклад всех квантовых ям, лежащих в ОПЗ, что еще более актуально для оценки их влияния на характеристики светодиодов. В спектре преобладали дырочные ловушки с уровнями около $E_v + 0,8$ эВ и сечением захвата дырок $2,3 \times 10^{-15} \text{ см}^2$.

Для образца 7 профиль N в зависимости от V, измеренный на частоте 30 кГц, показанный на рисунке 5, имеет две особенности. Видны те же две КЯ, одна внутри ОПЗ при $V = 0\text{В}$, а другая снаружи, но напряжения, соответствующие положению КЯ, несколько смещены в сторону более положительных значений из-за более слабого пьезоэлектрического поляризации поля. Кроме того, кажущиеся концентрации, рассчитанные по измерениям ВФХ, принимая площадь диода за площадь никелевого контакта толщиной 1,2 мм, намного ниже, чем в планарном образце, поскольку фактическая активная площадь образца наностолбика примерно в три раза меньше. Если данные скорректированы на этот фактический коэффициент квадрата активной

площади (~ 9), концентрации в образце наностолбика будут практически такими же, как и в планарном.

Спектр РСГУ электронных ловушек в самой нижней КЯ, измеренный при стационарном смещении -3 В и импульсном смещении до 0 В, представлен на рисунке 74. Он показывает ту же самую электронную ловушку $E_c-0,7$ эВ, что и в планарном образце, но со более высокой концентрацией. Поскольку предполагается, что эта ловушка является эффективным центром безызлучательной рекомбинации, увеличение ее плотности, скорее всего, может объяснить, что IQE наносветодиодов все еще ниже, чем у планарного образца, даже после отжига с последующим травлением КОН и пассивации в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (рисунок 74в) [100]. По нашему опыту отжига дефектов сухого травления в наностолбиках n-GaN необходимо перейти к более высоким температурам отжига, по крайней мере, 900 °С, чтобы устранить ловушки, связанные с междоузлиями азота, при E_c-1 эВ [99, 106], аналогичные к нашим ловушкам $E_c-0,7$ эВ в КЯ InGaN.

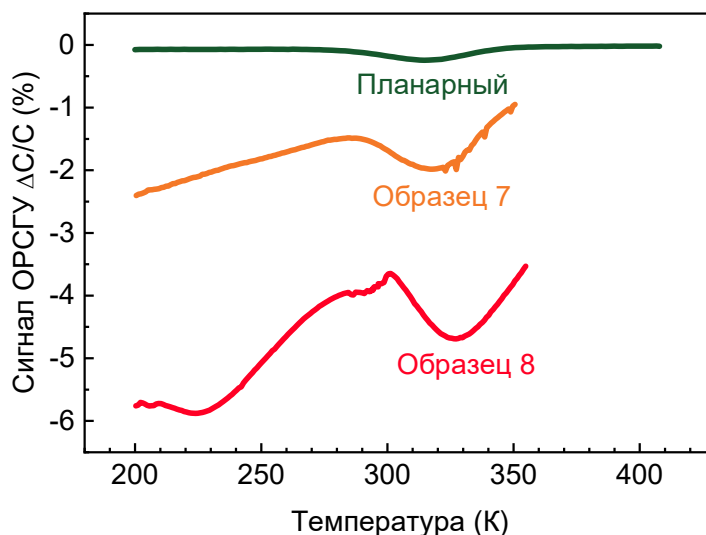


Рисунок 75 – Спектры ОРСУ, измеренные для планарного светодиода и светодиодов образцов 7 и 8 с возбуждением светодиодом 455 нм (оптическая мощность 250 мВт, длительность импульса 5 с) при обратном смещении -0,5 В, с временными окнами 2,5 с/25 с (спектр плоского образца измерен на частоте 100 кГц, два других спектра измерены на частоте 10 кГц) [100]

Спектр дырочных ловушек для образца 7 сравнивается со спектром планарного образца на рисунке 75. Сигнал значительно выше для образца 7. На рисунке также показан аналогичный спектр дырочных ловушек для образца 8, полученного без высокотемпературного отжига. Высокая обратная утечка в этом образце не позволила получить точное профилирование ВФХ

для высоких обратных напряжений, охватывающих границу ОПЗ через самую нижнюю КЯ. Следовательно, измерения РСГУ для самой нижней КЯ не были информативны в отношении наличия и концентрации электронных ловушек $E_c-0,7$ эВ [101]. Однако измерения спектров ОРСГУ при низком обратном напряжении $-0,5$ В все еще были возможны. Величина соответствующего пика была даже выше, чем для образца 7, отожженного при 700 °С. Центры с уровнями около $E_v+0,8$ эВ являются основными ловушками дырок в синих светодиодах, и их происхождение, как обсуждалось выше, можно связать с $(VGa-D)^{-2}$ - комплексами вакансий галлия с донорами или с углеродными акцепторами CN^- . Те и другие ассоциировались с центрами, ответственными за желтую полосу люминесценции в n-GaN [104,13]. Тот факт, что отжиг способствует уменьшению плотности этих центров, о чем свидетельствуют спектры ОРСГУ на рисунке 75, является аргументом в пользу вакансионной модели Ga, поскольку ожидается, что концентрация акцепторов углерода не будет снижаться отжигом при 700 °С. Возникает вопрос, могут ли вакансионные акцепторные комплексы Ga эффективно способствовать безызлучательной рекомбинации в квантовых ямах и приводить к снижению ФЛ IQE в нано-светодиодах. Недавние эксперименты, в которых сравниваются изменения эффективности электролюминесценции (ЭЛ) и спектров глубоких ловушек зеленых, синих и ближних ультрафиолетовых светодиодов InGaN/GaN с МКЯ, подвергнутых облучению электронами или длительной эксплуатации, показывают, что плотность $(VGa-D)^{-2}$ акцепторов не влияет напрямую на эффективность ЭЛ за счет увеличения скорости безызлучательной рекомбинации в КЯ, но оказывает заметное влияние на утечку светодиодов за счет усиленного туннелирования через эти ловушки [94, 107]. Это может быть фактором, способствующим увеличению тока утечки и, следовательно, снижению эффективности инжекции для образца 7 и особенно для образца 8 по сравнению с планарным светодиодом.

Полученные результаты показывают, что отжиг при 700 °С в сочетании с травлением КОН и пассивацией серой позволяет получать образцы с выходной мощностью ФЛ выше, чем у планарных образцов, хотя IQE ФЛ для таких нано-светодиодов все же несколько ниже. Поскольку основное различие между спектрами глубоких ловушек планарного образца и наностолбчатых образцов, отожженных при 700 °С, заключается в повышенной плотности электронных ловушек при $E_c-0,7$ эВ и дырочных ловушек при $E_v+0,8$ эВ [100], необходимо найти для дальнейшего уменьшения плотности этих ловушек, так как первые, скорее всего, являются эффективными центрами безызлучательной рекомбинации [99-100], а вторые способствуют сильному захвату дырок и усиленному туннелированию тока. Было обнаружено, что температуры отжига выше 900 °С необходимы для подавления влияния $E_c - 1$ ловушки эВ, которые, вероятно, эквивалентны $E_c-0,7$ эВ в синих светодиодах с наностолбами. Следовательно, повышение температуры отжига выше 700 °С при изготовлении голубых наносветодиодов с

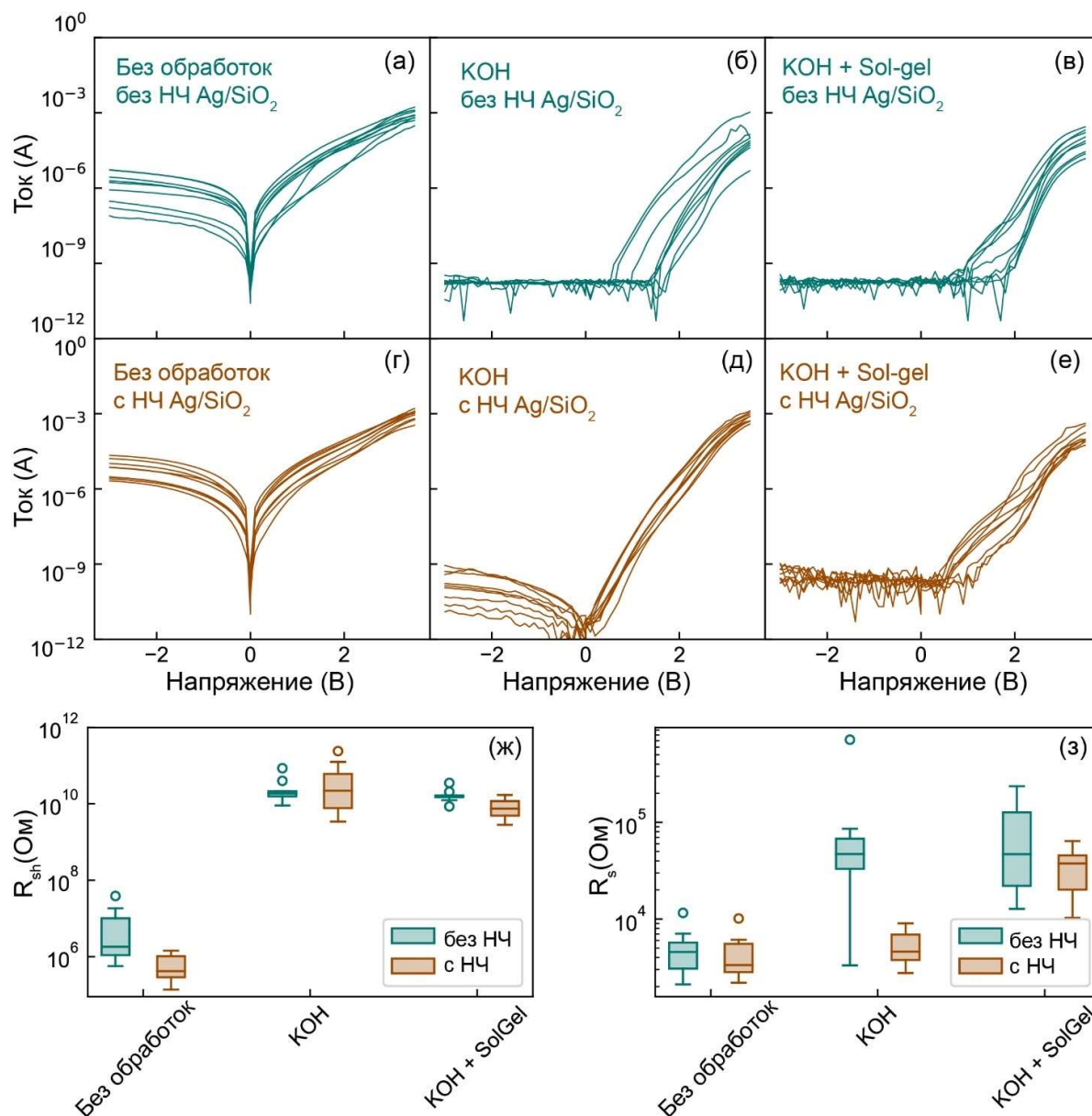
помощью РИТ может быть полезным для повышения эффективности фотолюминесценции этих светодиодов, но может потребовать тщательной оптимизации для сохранения качества интерфейса в квантовых ямах InGaN/GaN. Второй вопрос заключается в необходимости оптимизации технологии изготовления омических контактов для избавления от избыточного последовательного сопротивления в наносветодиодах. При переходе от омических контактов к n-типу радикальное улучшение должно быть достигнуто за счет отделения активного слоя наносветодиодов от подложки, на которой он изготовлен. Качество контактов к p-типу может быть радикально улучшено за счет осаждения хорошо проводящих прозрачных оксидов, таких как ИТО, которые в настоящее время становятся преобладающей контактной технологией в светодиодах на основе GaN [94, 107], но его необходимо оптимизировать для сохранения качества инкапсуляции полимера. Трудность заключается в том, что в большинстве случаев ИТО необходимо отжигать при температуре 500–650 °С, чтобы получить удельное контактное сопротивление 10^{-2} – 10^{-3} Ом·см² [99], что нелегко совместимо с сохранением инкапсуляции ПДМС неповрежденной. Некоторое улучшение производительности также может быть достигнуто за счет изменения способа пассивации поверхности наностолбиков. Например, серьезное повышение эффективности ФЛ наностолбчатых структур с МКЯ, полученных методом РИТ, было достигнуто за счет атомно-слоевой эпитаксии (АСЭ) при 300 °С тонких пленок AlN на боковых стенках наностолбиков [101]. Однако этот подход технологически намного сложнее, чем процедуры пассивации, используемые в настоящей работе, и все еще необходимо понять, как эта пассивация AlN при АСЭ повлияет на ток утечки и спектры глубоких ловушек наносветодиодов. Температура осаждения АСЭ кажется слишком низкой для отжига более глубоких электронных и дырочных ловушек из-за РИТ.

3.4.2 Вторая группа

3.4.2.1 Измерения вольтамперных характеристик

На рисунки 76а, 76б и 76в представлены реальные ВАХ, измеренные для набора изученных образцов в 31 различных местах (описание образцов приведено в разделе 2.5.4, группа 2). Видно, что разброс фактических ВАХ, измеренных для разных диодов, довольно велик, травление КОН и травление КОН плюс Sol-gel пассивация SiO₂ сильно уменьшают ток утечки, но имеют тенденцию незначительно увеличивать последовательное сопротивление (примерно оценивается по сопротивлению при +3 В). Добавление наночастиц LSP Ag/SiO₂ (рисунок 76г, 76д, 76е) мало влияет на ток утечки, но несколько улучшает последовательное сопротивление и уменьшает его разброс. Диаграммы сопротивления шунта на рисунок 1ж и последовательного

сопротивления на рисунок 76з количественно определяют рассчитанные медианные значения и их ширину распределения для разных образцов.



а) без обработок, без НЧ; б) обработка КОН, без НЧ; в) обработка КОН + Sol-gel, без НЧ

г) без обработок, с НЧ; д) обработка КОН, с НЧ; е) обработка КОН + Sol-gel, с НЧ

ж) сопротивление шунта; з) последовательное сопротивление

Рисунок 76 – Реальные ВАХ образцов

Для образцов с диаметром контакта 200 мкм обратный ток был больше и можно было измерить его температурную зависимость, а также температурную зависимость последовательного сопротивления. Типичное изменение ВАХ с температурой в диапазоне

температур от комнатной до 100 °С показано на рисунок 77 (данные представлены для образца после травления KOH). Соответствующие энергии активации оказались близкими к 0,17 эВ и 0,9 эВ.

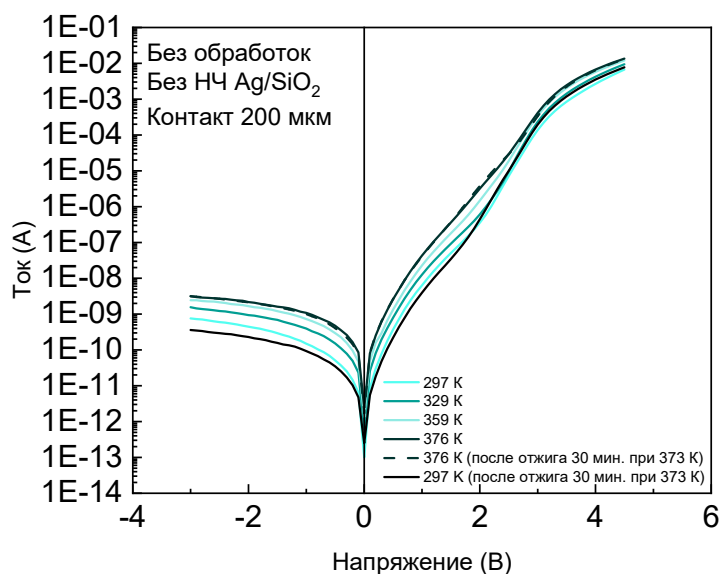
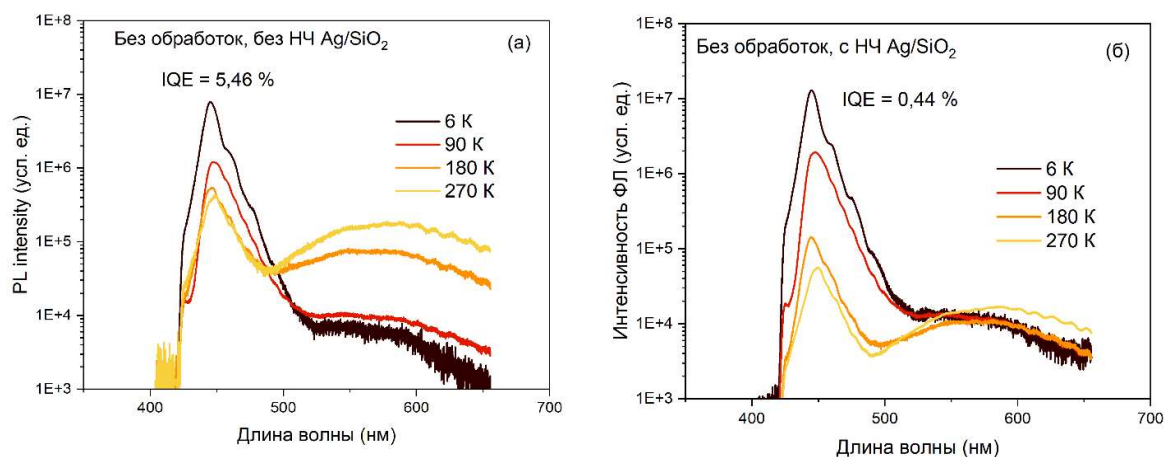


Рисунок 77 – Температурная зависимость ВАХ для образца с контактом 200 мкм

3.4.2.2 Измерения спектров фотолюменесценции

Основные особенности измерений стационарных спектров ФЛ при различных температурах иллюстрирует рисунок 78а, 78б, в котором сравниваются такие спектры, измеренные при разных температурах для свежепротравленного образца без наночастиц LSP (рисунок 78а) и с (рисунок 78а, 78б). Для всех исследованных образцов спектры состояли из пика МКЯ около 2,7 эВ и широкого пика дефектов около 2,1 эВ (длина волны с максимумом около 600 нм), обычно приписываемого рекомбинации с участием состояния, связанного с V_{Ga} , вблизи $E_v + 0,8$ эВ в КЯ [99, 106].



а) без обработок, без НС; б) без обработок, с НС

Рисунок 78 - Стационарные спектры ФЛ при различных температурах

Уровень инжекции в измерениях стационарной ФЛ был умеренным, и полоса дефектов ФЛ могла быть четко видна вблизи комнатной температуры, но ее относительная интенсивность уменьшалась с понижением температуры, поскольку эта полоса обусловлена рекомбинацией донорно-акцепторных пар электронов [99], захваченных на мелких донорах и глубоких акцепторах вблизи $E_v + 0,8$ эВ за счет комплексов вакансий Ga с мелкими донорами [99, 106]. Интенсивность полосы ФЛ края МКЯ в области 2,7 эВ определяется ловушками, связанными с V_{Ga} , и центрами безызлучательной рекомбинации в КЯ. При понижении температуры безызлучательная рекомбинация в КЯ и захват дырок сильно подавляются, что позволяет грубо оценить внутреннюю квантовую эффективность (IQE) как соотношение интенсивностей пиков КЯ при высокой и низкой температуре [99]. В этом случае для таких расчетов использовались интенсивности ФЛ, измеренные при 270K и 6K. Оцененное таким образом значение IQE для протравленного образца оказалось равным 5,46 %. На рисунок 79 представлены значения IQE, полученные в результате таких измерений. Видно, что обработка КОН, как и ожидалось, увеличивает IQE благодаря частичному травлению поврежденной области на боковых стенках наностолбиков [99, 106]. Пассивация поверхности, протравленной КОН, слоем SiO_2 толщиной 46 нм, нанесенным атермическим Sol-gel-методом, который, как ожидается, не приведет к образованию дефектов, приводит к дальнейшему увеличению IQE по сравнению с простым травлением КОН, что согласуется с результатами, представленными в [101, 104].

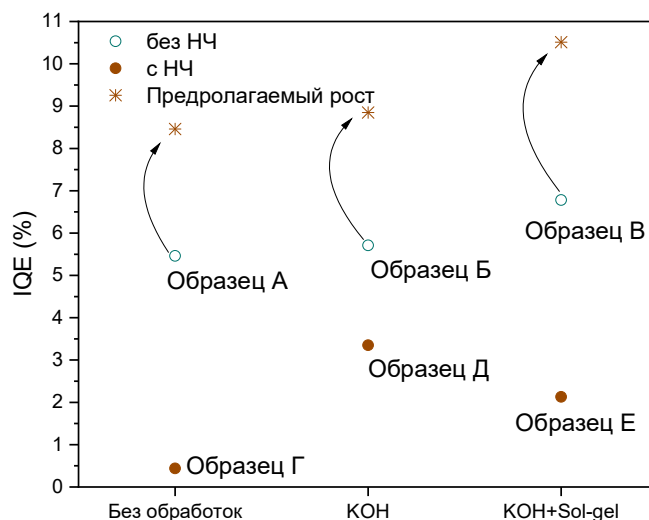
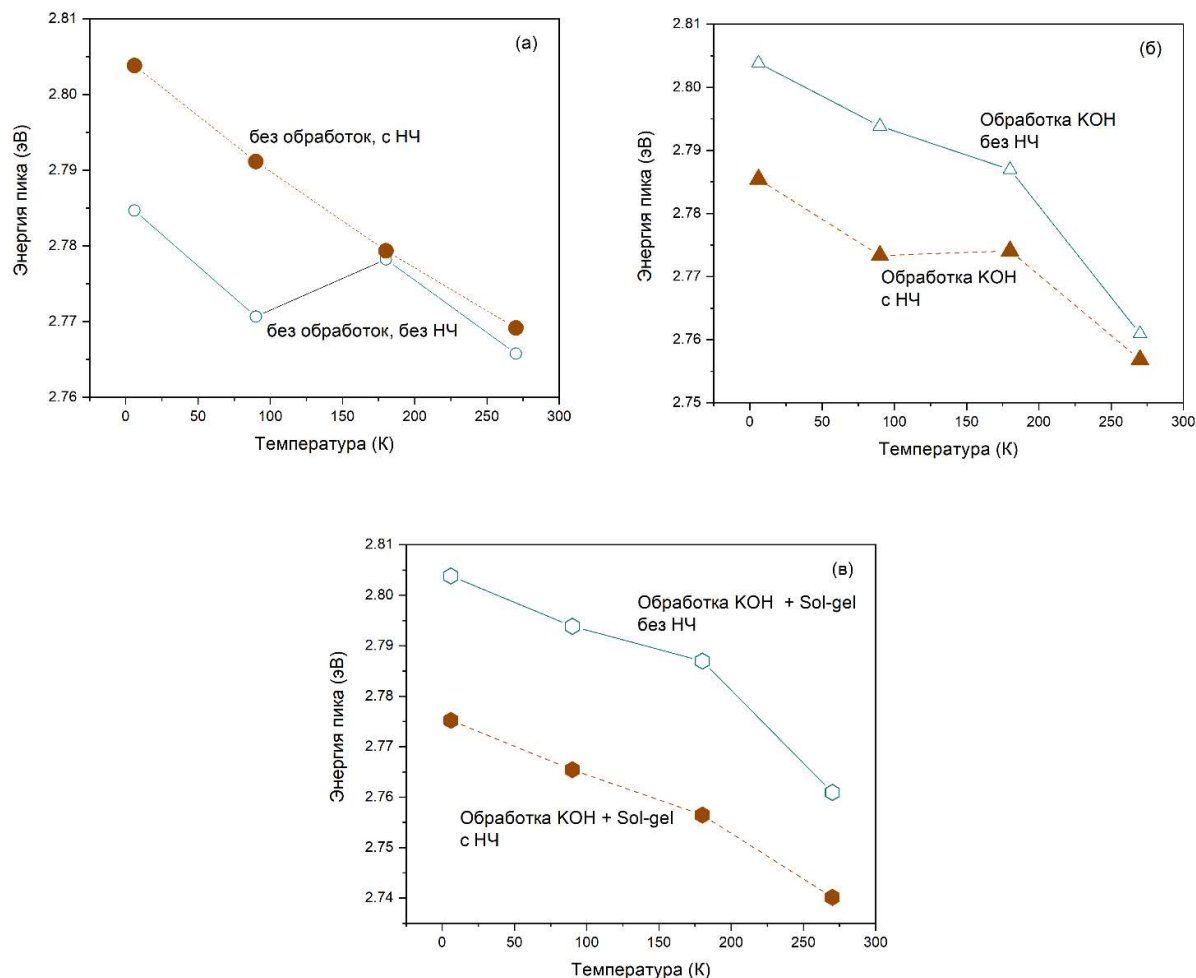


Рисунок 79 – Сравнение эффективности образцов с разными методами обработок

При благоприятных условиях, когда НЧ LSP расположены достаточно близко к области МКЯ, так что краевое электрическое поле диполей LSP проникает в область МКЯ, а пиковая энергия резонанса LSP близко соответствует пиковой энергии излучения в области МКЯ, связь LSP и МКЯ создают режим излучения света, преобразующий энергию, обычно теряемую при безызлучательной рекомбинации, в излучательное излучение с пиковой энергией, близкой к пику резонанса LSP, и, таким образом, повышают квантовую эффективность светодиода [41]. Однако в этом случае, когда НЧ LSP были случайно распределены в полимере SOG, заполняющем пространство между наностолбиками, полученными травлением, видно, что добавление НЧ LSP сильно снижает значение IQE и интенсивность при комнатной температуре. Если бы это было просто результатом плохого согласования НЧ LSP с областью МКЯ, можно было бы просто наблюдать нулевой эффект от введения НЧ LSP на эффективность. В то же время видно, что наличие НЧ Ag/SiO₂ оказывает влияние на энергию фотонов в области МКЯ, на температурную зависимость энергии фотонов, на время затухания ФЛ. На рисунок 80а представлены температурные изменения пика ФЛ для свежепротравленного образца без и с НЧ LSP. Видно, что для образца без НЧ зависимость демонстрирует хорошо документированное S-подобное поведение, вызванное наличием областей, подобных квантовым точкам с высоким содержанием In [101]. Добавление НЧ увеличивает энергию пика и значительно сглаживает S-подобное поведение. Для обработки КОН пиковая энергия ФЛ сильно увеличивается по сравнению с протравленным образцом, особенно при низкой температуре, в то время как зависимость для образца с НЧ LSP лежит ниже кривой без НЧ LSP (рисунок 80б). Случай травления КОН и

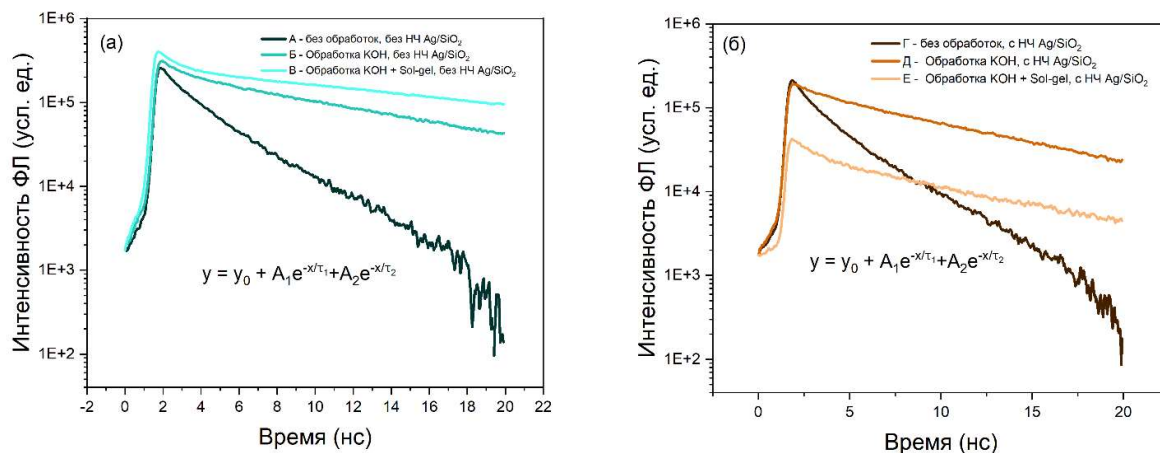
пассивации Sol-gel-выращенным SiO_2 качественно аналогичен случаю травления KOH (рисунок 80в).



а) образцы без обработок; б) образцы с обработкой KOH ; в) образцы с обработкой $\text{KOH} + \text{Sol-gel}$

Рисунок 80 – Температурная зависимость пика ФЛ

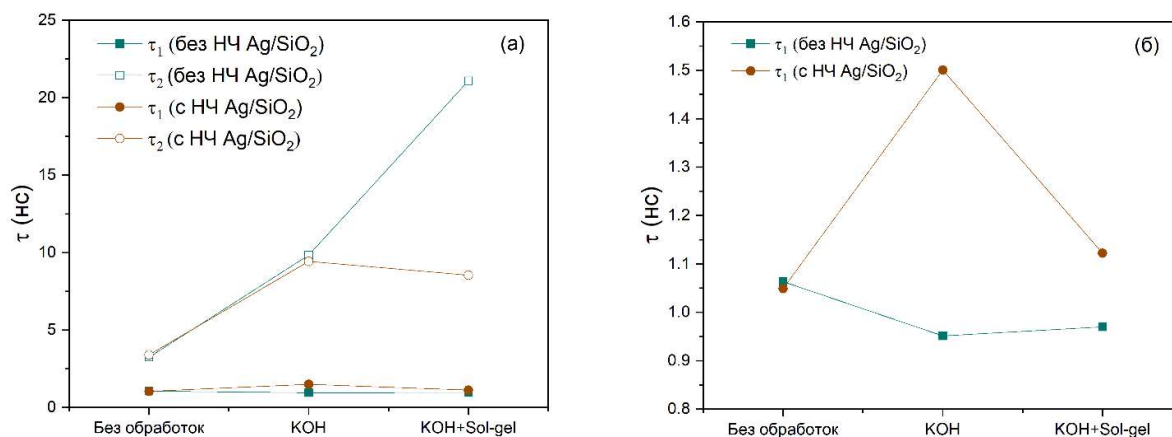
Аналогично, если изучить режим затухания ФЛ при измерениях TRPL, можно увидеть, что затухание можно описать суперпозицией двух экспоненциальных релаксаций, что является довольно распространенной ситуацией [99, 106]. На рисунок 81а показаны данные кинетики TRPL для образцов с различной обработкой поверхности, а на рисунок 81б показаны данные для тех же обработок с добавлением НЧ LSP.



а) образцы без НЧ; б) образцы с НЧ

Рисунок 81 – Результаты измерений TRPL

На рисунок 82а представлены изменения короткого времени релаксации τ_1 для разных исследованных образцов, а на рисунок 82б показаны изменения для более длительного времени релаксации τ_2 . Короткое время затухания τ_1 незначительно варьируется для разных обработок. Добавление наночастиц LSP не приводит к заметным изменениям для протравленного образца, но существенно увеличивается при других обработках поверхности и показывает пик при обработке KOH. Длительное время релаксации τ_2 становится все больше по мере изменения обработки поверхности в ряду: травление/обработка KOH/обработка KOH и Sol-gel пассивация SiO₂. С добавлением НЧ LSP значения τ_2 становятся значительно ниже для последней обработки.



а) времена τ_1 и τ_2 ; б) время τ_1

Рисунок 82 – Времена релаксации, полученные из TRPL

Точная природа наблюдаемых изменений в спектральной форме и кинетике ФЛ в присутствии НЧ Ag/SiO_2 нуждается в лучшем понимании, но очевидно, что присутствие этих НЧ действительно оказывает заметный эффект. Тогда возникает вопрос: в чем может быть причина неспособности обнаружить ожидаемое увеличение эффективности ФЛ. Полагается, что объяснение заключается в том, что только НЧ LSP в непосредственной близости от наностолбиков с КЯ могут способствовать повышению эффективности ФЛ, в то время как НЧ Ag/SiO_2 , диспергированные в полимере SOG, вызывают сильное поглощение света, излучаемого QW, на которые влияют НЧ LSP. Это поглощение находится в той же спектральной области, что и излучение, что ставит под угрозу эффективность «извлечения» ФЛ, поступающей из КЯ. Тогда результаты температурного изменения энергии пика ФЛ будут зависеть от согласования спектров поглощения НЧ LSP и спектров излучения квантовых ям, активированных НЧ LSP. Кажется, что лучшим подходом было бы сначала нанести НЧ LSP на наностолбики МКЯ, а затем нанести полимер SOG для заполнения пространства между наностолбиками, что предотвратило бы паразитное поглощение «холостыми» НЧ LSP, не участвующими в повышении IQE МКЯ. Компромиссным подходом было бы уменьшение концентрации НЧ Ag/SiO_2 таким образом, чтобы паразитное поглощение в объеме пленки SOG сильно подавлялось, в то время как концентрация была бы достаточно высокой, чтобы обеспечить измеримое увеличение интенсивности ФЛ МКЯ. Предварительные результаты, полученные для образца с обработкой KOH и Sol-gel пассивацией SiO_2 , показывают, что действительно существуют концентрации НЧ LSP, которые приводят к сильному усилению ФЛ при комнатной температуре (рисунок 83). Это позволит повысить IQE образца с травлением KOH и Sol-gel пассивацией с 6,8 % до 10,5 % в результате оптимизации концентрации НЧ Ag/SiO_2 LSP. На рисунке 79 показано прогнозируемое улучшение EQE, ожидаемое в том случае, если для всех остальных типов обработки была бы выбрана оптимальная концентрация наночастиц, а усиление интенсивности ФЛ при комнатной температуре происходило в той же степени, как для образца, для которого были реально выполнены измерения (при низкой температуре, когда интенсивность безызлучательной рекомбинации мала, не ожидается сильного влияния НЧ LSP на интенсивность ФЛ). Видно, что в таком случае эффективность люминесценции очень заметно возрастает. Нужно отметить, что такое прогнозируемое возрастание является оценкой по нижнему пределу. Действительно, эффективность связи НЧ LSP, приводящим к усилению интенсивности люминесценции, очень сильно зависит от расстояния между НЧ LSP и областью квантовых ям вследствие ограничения глубины проникновения электрического поля диполя НЧ LSP в материал. Типично, эта глубина составляет несколько десятков нанометров [71, 72], тогда как для образца с обработкой KOH и Sol-gel пассивацией SiO_2 толщина слоя SiO_2 составляет 46 нм и, таким образом, эффект усиления заметно ослаблен по сравнению с двумя другими образцами. Конечно, требуется проведение

дополнительных исследований и оптимизации, но полученные данные убедительно свидетельствуют в пользу возможности серьёзного улучшения характеристик наносветодиодов при использовании НЧ LSP.

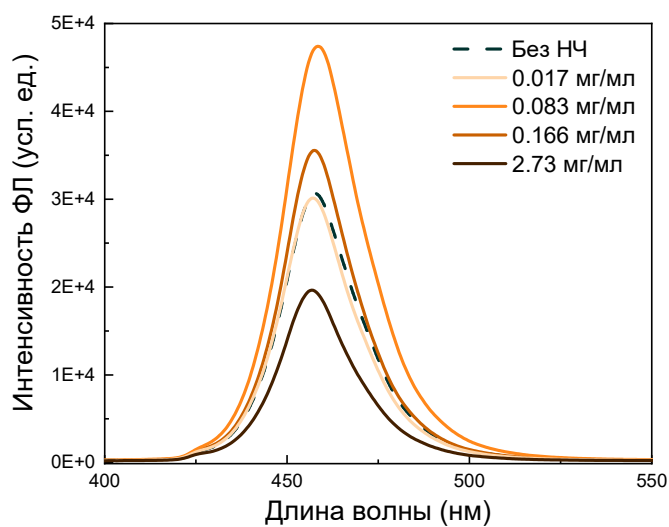


Рисунок 83 – Влияние концентрации НЧ на интенсивность ФЛ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе подготовки диссертации были достигнуты все поставленные цели и задачи.

Была выявлена и доказана радиационная стойкость светодиодов с подслоем в виде сверхрешетки InAlN/GaN. Такой слой значительно улучшает квантовую эффективность электролюминесценции за счет подавления плотности глубоких ловушек, вызывающих безызлучательную рекомбинацию в области КЯ. Исследование показали, что более высокая компенсация акцепторов Mg в контактном слое p-GaN:Mg наблюдалась в образце без подслоя. В этом же образце наблюдались глубокие электронные ловушки с уровнями вблизи $E_c - 0,6$ эВ и $0,77$ эВ и дырочные ловушки $E_v + 0,73$ эВ, которые отсутствовали в образце с ПС. Облучение электронами привело к значительному снижению интенсивности ЭЛ в светодиоде без подслоя, в то время как для образцов с подслоем излучение оказало небольшое влияние на сигнал ЭЛ. После облучения образцов с подслоем в спектрах РСГУ появился измеримый сигнал электронных и дырочных ловушек, но с меньшей концентрацией, чем в образце без подслоя.

В зеленых светодиодах было обнаружено, что изменение температуры влияет на зависимость пиков концентрации от напряжения, полученных из ВФХ. Причины этого явления связаны с инерционностью обмена электронами в КЯ и глубокими состояниями на интерфейсе КЯ. При низких температурах также происходит вымораживание дырок в контактном слое p-GaN. Этот эффект затрудняет измерение спектров глубоких уровней и определение типа и концентрации электронных и дырочных ловушек. Проблема частично решается поддержанием постоянной ёмкости структуры при измерении спектров путём изменения приложенного напряжения.

Рассмотрена роль глубоких уровней в снижении эффективности светодиодов через безызлучательные центры рекомбинации и состояния захвата. N_t в КЯ выше, чем в КБ, указывая, что рекомбинация, связанная с дефектами, в светодиодах происходит главным образом в квантовых ямах. Дефекты в КЯ вносят вклад в жёлто-зелёную область спектра, и изменения условий роста КЯ также улучшат внесение дефектов в КЯ.

В работе было показано, что облучение светодиодов электронами с энергией 6 МэВ флуенсами 5×10^{15} и 10^{16} см⁻² неблагоприятно сказывается на квантовой эффективности светодиода. В спектрах глубоких центров светодиода преобладали электронные ловушки с уровнями около $E_c - 0,75$ эВ и $E_c - 1,2$ эВ и дырочные ловушки с уровнем около $E_v + 0,7$ эВ. Облучение приводит к заметному (примерно в полтора раза) росту концентрации тех и других.

Измерения спектров ФЛ микросветодиодов демонстрируют быстрое снижение интенсивности полосы КЯ при диаметре диода < 30 мкм и увеличение дефектной полосы 600 нм. Это может быть связано с акцепторами $E_c - (0,7-1)$ эВ и ростом концентрации дырочных ловушек

$E_v+0,75$ эВ в КЯ InGaN. Электронные ловушки E_c-1 эВ также становятся более выраженными при уменьшении диаметра диода.

Ток утечки микросветодиодов растёт при уменьшении диаметра диода из-за туннельного эффекта через ловушки $E_v+0,75$ эВ, связанных с акцепторами VGa-D. Снижение интенсивности ФЛ обусловлено увеличением числа ловушек $E_c-(0,7-1)$ эВ, которые увеличивают скорость безызлучательной рекомбинации. Эти дефекты образуются при сухом травлении боковых стенок микросветодиодов. Их сохранение после пассивации с Al_2O_3 может быть связано с неправильным предпассивационным процессом, особенно отсутствием отжига при $900^\circ C$ для устранения электронных и дырочных ловушек. В работе было показано, что интенсивность фотолуминесценции наносветодиодов, полученных методом сухого травления, можно повысить по сравнению с планарными образцами с помощью быстрого термического отжига при $700^\circ C$ в сочетании с травлением KOH и пассивацией в $(NH_4)_2S$. Однако простое травление или травление с последующей пассивацией серой приводят к высокой интенсивности ФЛ, но создают светодиодные структуры с высокими токами утечки. Для подавления этой проблемы требуется дополнительный отжиг при $700^\circ C$.

Исследования спектров РСГУ и ОРСГУ на инкапсулированных ПДМС наносветодиодах указывают на увеличение концентрации глубоких электронных ловушек $E_c-0,7$ эВ и глубоких дырочных ловушек $E_v+0,8$ эВ после сухого травления. Эти центры аналогичны известным центрам в n-GaN, связанным с безызлучательной рекомбинацией. Отжиг при $700^\circ C$ позволяет снизить концентрацию дырочных ловушек $E_v+0,8$ эВ, относя их к донорным комплексам V_{Ga} . Эти центры считаются эффективными ловушками дырок, но не центрами рекомбинации. Однако их повышенная концентрация после сухого травления может способствовать обратной утечке диодов через туннелирование через эти состояния.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Huang Y. et al. Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives // *Light, Science & Applications/Light: Science & Applications*. 2020. Vol. 9, № 1.
- 2 Trivellin N. et al. Inactivating SARS-CoV-2 Using 275 nm UV-C LEDs through a Spherical Irradiation Box: Design, Characterization and Validation // *Materials*. 2021. Vol. 14, № 9. P. 2315.
- 3 Endruweit A., Johnson M.S., Long A.C. Curing of composite components by ultraviolet radiation: A review // *Polymer Composites*. 2006. Vol. 27, № 2. P. 119–128.
- 4 Buffolo M. et al. Defects and Reliability of GaN-Based LEDs: Review and Perspectives // *Physica Status Solidi. A, Applications and Materials Science*. 2022. Vol. 219, № 8.
- 5 Wei Z. et al. 2 Gbps/3 m air–underwater optical wireless communication based on a single-layer quantum dot blue micro-LED // *Optics Letters/Optics Index*. 2020. Vol. 45, № 9. P. 2616.
- 6 Guo J.-X. et al. Effect of AlGaIn interlayer on luminous efficiency and reliability of GaN-based green LEDs on silicon substrate* // *Chinese Physics B/Chinese Physics B*. 2020. Vol. 29, № 4. P. 047303.
- 7 Cai M. et al. Effects of silicone lens aging on degradation kinetics of light-emitting diode package in various accelerated testing // *Optical Materials*. 2020. Vol. 107. P. 110071.
- 8 Haller C. et al. GaN surface as the source of non-radiative defects in InGaIn/GaN quantum wells // *Applied Physics Letters*. 2018. Vol. 113, № 11.
- 9 Claassen J.H., Richards P.L. Point-contact Josephson mixers at 130 GHz // *Journal of Applied Physics*. 1978. Vol. 49, № 7. P. 4130–4140.
- 10 Trivellin N. et al. UV-Based Technologies for SARS-COV2 inactivation: Status and Perspectives // *Electronics*. 2021. Vol. 10, № 14. P. 1703.
- 11 Piva F. et al. Modeling the degradation mechanisms of AlGaIn-based UV-C LEDs: from injection efficiency to mid-gap state generation // *Photonics Research*. 2020. Vol. 8, № 11. P. 1786.
- 12 Polyakov A.Y. et al. Deep level transient spectroscopy in III-Nitrides: Decreasing the effects of series resistance // *Journal of Vacuum Science and Technology. B, Nanotechnology & Microelectronics*. 2015. Vol. 33, № 6.
- 13 Polyakov A.Y., Lee I.-H. Deep traps in GaN-based structures as affecting the performance of GaN devices // *Materials Science & Engineering. R, Reports*. 2015. Vol. 94. P. 1–56.
- 14 Bisi D. et al. Deep-Level Characterization in GaN HEMTs-Part I: Advantages and Limitations of drain Current transient Measurements // *I.E.E.E. Transactions on Electron Devices/IEEE Transactions on Electron Devices*. 2013. Vol. 60, № 10. P. 3166–3175.

- 15 Silvestri M., Uren M.J., Kuball M. Iron-induced deep-level acceptor center in GaN/AlGaIn high electron mobility transistors: Energy level and cross section // *Applied Physics Letters*. 2013. Vol. 102, № 7.
- 16 Chichibu S.F. et al. The origins and properties of intrinsic nonradiative recombination centers in wide bandgap GaN and AlGaIn // *Journal of Applied Physics*. 2018. Vol. 123, № 16.
- 17 Silvestri M., Uren M.J., Kuball M. Iron-induced deep-level acceptor center in GaN/AlGaIn high electron mobility transistors: Energy level and cross section // *Applied Physics Letters*. 2013. Vol. 102, № 7.
- 18 Arehart A.R. et al. Impact of N- and Ga-face polarity on the incorporation of deep levels in n-type GaN grown by molecular beam epitaxy // *Applied Physics Letters*. 2010. Vol. 96, № 24.
- 19 Armstrong A.M., Crawford M.H., Koleske D. Contribution of deep-level defects to decreasing radiative efficiency of InGaIn/GaN quantum wells with increasing emission wavelength // *Applied Physics Express*. 2014. Vol. 7, № 3. P. 032101.
- 20 Lee S. et al. Effects of Mg dopant on the degradation of InGaIn multiple quantum wells in AlInGaIn-based light emitting devices // *Journal of Electroceramics*. 2008. Vol. 23, № 2–4. P. 406–409.
- 21 Сергеев В.А., Ходаков А.М., Фролов И.В. Модель деградации InGaIn/GaN светодиода при токовых испытаниях с учетом неоднородного распределения температуры и плотности тока в гетероструктуре // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные Технологии*. 2020. Vol. 12, № 3. P. 329–334.
- 22 Mukai T., Yamada M., Nakamura S. Characteristics of InGaIn-Based UV/Blue/Green/Amber/Red Light-Emitting diodes // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 38, № 7R. P. 3976.
- 23 Ponce F., Bour D.P. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices // *Nature*. 1997. Vol. 386, № 6623. P. 351–359.
- 24 Ryou J. et al. Control of Quantum-Confined stark effect in InGaIn-Based quantum wells // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 2009. Vol. 15, № 4. P. 1080–1091.
- 25 David A. et al. Quantum Efficiency of III-Nitride Emitters: Evidence for Defect-Assisted Nonradiative Recombination and its Effect on the Green Gap // *Physical Review Applied*. 2019. Vol. 11, № 3.
- 26 Langer T. et al. Strain-induced defects as nonradiative recombination centers in green-emitting GaInN/GaN quantum well structures // *Applied Physics Letters*. 2013. Vol. 103, № 2.
- 27 Haller C. et al. Burying non-radiative defects in InGaIn underlayer to increase InGaIn/GaN quantum well efficiency // *Applied Physics Letters*. 2017. Vol. 111, № 26.

- 28 Armstrong A.M. et al. Dependence of radiative efficiency and deep level defect incorporation on threading dislocation density for InGaN/GaN light emitting diodes // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101, № 16.
- 29 Armstrong A.M. et al. Quantitative and depth-resolved deep level defect distributions in InGaN/GaN light emitting diodes // *Optics Express*. 2012. Vol. 20, № S6. P. A812.
- 30 Liu W. et al. Impact of defects on Auger recombination in c-plane InGaN/GaN single quantum well in the efficiency droop regime // *Applied Physics Letters*. 2020. Vol. 116, № 22.
- 31 Tsai S.C., Lü C., Liu C.P. Piezoelectric effect on compensation of the quantum-confined Stark effect in InGaN/GaN multiple quantum wells based green light-emitting diodes // *Nano Energy*. 2016. Vol. 28. P. 373–379.
- 32 Michałowski P.P. et al. Indium concentration fluctuations in InGaN/GaN quantum wells // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2019. Vol. 34, № 8. P. 1718–1723.
- 33 Karpov S.Yu. Carrier localization in InGaN by composition fluctuations: implication to the “green gap” // *Photonics Research*. 2017. Vol. 5, № 2. P. A7.
- 34 Piva F. et al. Defect incorporation in In-containing layers and quantum wells: experimental analysis via deep level profiling and optical spectroscopy // *Journal of Physics. D, Applied Physics*. 2020. Vol. 54, № 2. P. 025108.
- 35 Haller C. et al. InAlN underlayer for near ultraviolet InGaN based light emitting diodes // *Applied Physics Express*. 2019. Vol. 12, № 3. P. 034002.
- 36 Cosendey G. (In,Al)N-based blue microcavity lasers: PhD dissertation. Université de Lausanne, 2013.
- 37 Hsiao F. et al. Structural and optical analyses for InGaN-based red micro-LED // *Discover Nano*. 2023. Vol. 18, № 1.
- 38 Peng D., Zhang K., Liu Z. Design and fabrication of Fine-Pitch Pixelated-Addressed Micro-LED arrays on printed circuit board for display and communication applications // *IEEE Journal of the Electron Devices Society*. 2017. Vol. 5, № 1. P. 90–94.
- 39 Hang S. et al. A review on the low external quantum efficiency and the remedies for GaN-based micro-LEDs // *Journal of Physics. D, Applied Physics*. 2021. Vol. 54, № 15. P. 153002.
- 40 Tsujimura T. *OLED Display Fundamentals and Applications*. 2nd Edition. New York: Wiley, 2017. Vol. 320 c.
- 41 Kim H. et al. Ten micrometer pixel, quantum dots color conversion layer for high resolution and full color active matrix micro-LED display // *Journal of the Society for Information Display*. 2019. Vol. 27, № 6. P. 347–353.

- 42 Lin H. et al. Optical cross-talk reduction in a quantum-dot-based full-color micro-light-emitting-diode display by a lithographic-fabricated photoresist mold // *Photonics Research*. 2017. Vol. 5, № 5. P. 411.
- 43 Chen Y. et al. Efficient and stable CdSe/CdS/ZnS Quantum Rods-in-Matrix assembly for white LED application // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, № 2. P. 317.
- 44 Yamada T. et al. Growth of GAN on SI(111) substrates via a Reactive-Sputter-Deposited ALN intermediate layer // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 52, № 8S. P. 08JB16.
- 45 Gkanatsiou A. et al. Electron microscopy characterization of AlGaIn/GaN heterostructures grown on Si (111) substrates // *Superlattices and Microstructures*. 2017. Vol. 103. P. 376–385.
- 46 Bakri A.S. et al. A review on the different techniques of GaN Heteroepitaxial Growth: Current scenario and future outlook // *International Journal of Nanoelectronics and Materials*. 2020. Vol. 13, № 1. P. 199–220.
- 47 Gayral B. LEDs for lighting: Basic physics and prospects for energy savings // *Comptes Rendus. Physique*. 2017. Vol. 18, № 7–8. P. 453–461.
- 48 Zhang Z. et al. Species transport and chemical reaction in a MOCVD reactor and their influence on the GaN growth uniformity // *Journal of Crystal Growth*. 2016. Vol. 454. P. 87–95.
- 49 Nasser N.M. et al. GaN heteroepitaxial growth techniques // *Journal of Microwaves and Optoelectronics*. 2001. Vol. 2, № 3. P. 22–31.
- 50 Xu H.Z. et al. Competition between band gap and yellow luminescence in undoped GaN grown by MOVPE on sapphire substrate // *Journal of Crystal Growth*. 2001. Vol. 222, № 1–2. P. 96–103.
- 51 Chen Z. et al. Influence of stacking faults on the quality of GaN films grown on sapphire substrate using a sputtered AlN nucleation layer // *Materials Research Bulletin*. 2017. Vol. 89. P. 193–196.
- 52 Al-Suleiman M. a. M., Al-Hadeethi Y., Waag A. Process optimization of GaN nanorods fabricated using CH₄/H₂/SF₆ inductively coupled plasma etch technology // *Science of Advanced Materials*. 2015. Vol. 7, № 12. P. 2523–2527.
- 53 Yu F. et al. Vertical architecture for enhancement mode power transistors based on GaN nanowires // *Applied Physics Letters*. 2016. Vol. 108, № 21.
- 54 Yu F. et al. GaN nanowire arrays with nonpolar sidewalls for vertically integrated field-effect transistors // *Nanotechnology*. 2017. Vol. 28, № 9. P. 095206.
- 55 Markiewicz N. et al. Top-Down Fabrication of Arrays of Vertical GaN Nanorods with Freestanding Top Contacts for Environmental Exposure // *Proceedings*. 2018. Vol. 2, № 13.
- 56 Lee J.M. et al. Dry etch damage in n-type GaN and its recovery by treatment with an N₂ plasma // *Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 87, № 11. P. 7667–7670.

- 57 Wasisto H.S. et al. Beyond solid-state lighting: Miniaturization, hybrid integration, and applications of GaN nano- and micro-LEDs // *Applied Physics Reviews*. 2019. Vol. 6, № 4.
- 58 Jin S.X. et al. GaN microdisk light emitting diodes // *Applied Physics Letters*. 2000. Vol. 76, № 5. P. 631–633.
- 59 Smith J.M. et al. Comparison of size-dependent characteristics of blue and green InGaN microLEDs down to 1 μm in diameter // *Applied Physics Letters*. 2020. Vol. 116, № 7.
- 60 Wong M.S. et al. Size-independent peak efficiency of III-nitride micro-light-emitting-diodes using chemical treatment and sidewall passivation // *Applied Physics Express*. 2019. Vol. 12, № 9. P. 097004.
- 61 Wong M.S. et al. High efficiency of III-nitride micro-light-emitting diodes by sidewall passivation using atomic layer deposition // *Optics Express*. 2018. Vol. 26, № 16. P. 21324.
- 62 Zhou Q., Xu M., Wang H. Internal quantum efficiency improvement of InGaN/GaN multiple quantum well green light-emitting diodes // *Opto-Electronics Review*. 2016. Vol. 24, № 1. P. 1–9.
- 63 Hwang D. et al. Sustained high external quantum efficiency in ultrasmall blue III–nitride micro-LEDs // *Applied Physics Express*. 2017. Vol. 10, № 3. P. 032101.
- 64 Lu S. et al. Low thermal-mass LEDs: size effect and limits // *Optics Express*. 2014. Vol. 22, № 26. P. 32200.
- 65 Che J. et al. On the p-AlGaIn/n-AlGaIn/p-AlGaIn Current Spreading Layer for AlGaIn-based Deep Ultraviolet Light-Emitting Diodes // *Nanoscale Research Letters*. 2018. Vol. 13, № 1.
- 66 Olivier F. et al. Shockley-Read-Hall and Auger non-radiative recombination in GaN based LEDs: A size effect study // *Applied Physics Letters*. 2017. Vol. 111, № 2.
- 67 Huang Y. et al. Prospects and challenges of mini-LED and micro-LED displays // *Journal of the Society for Information Display*. 2019. Vol. 27, № 7. P. 387–401.
- 68 Bulashevich K.A., Karpov S.Yu. Impact of surface recombination on efficiency of III-nitride light-emitting diodes // *Physica Status Solidi. Rapid Research Letters*. 2016. Vol. 10, № 6. P. 480–484.
- 69 Tian P. et al. Size-dependent efficiency and efficiency droop of blue InGaIn micro-light emitting diodes // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101, № 23.
- 70 Wong M.S. et al. Size-independent peak efficiency of III-nitride micro-light-emitting-diodes using chemical treatment and sidewall passivation // *Applied Physics Express*. 2019. Vol. 12, № 9. P. 097004.
- 71 Lee I.-H., Polyakov A.Y., Jang L.-W. Performance enhancement of GaN-based light emitting diodes by the interaction with localized surface plasmons // *Nano Energy*. 2015. Vol. 13. P. 140–173.
- 72 Jang L. et al. Investigation of optical and structural stability of localized surface plasmon mediated Light-Emitting diodes by AG and AG/SiO₂ nanoparticles // *Advanced Functional Materials*. 2012. Vol. 22, № 13. P. 2728–2734.

- 73 Mueller-Mach R. et al. Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode // *Physica Status Solidi. A, Applications and Materials Science*. 2005. Vol. 202, № 9. P. 1727–1732.
- 74 Zhang B., Liu Y. A review of GaN-based optoelectronic devices on silicon substrate // *Chinese Science Bulletin/Chinese Science Bulletin*. 2014. Vol. 59, № 12. P. 1251–1275.
- 75 Meneghini M. et al. Characterization of the deep levels responsible for non-radiative recombination in InGaN/GaN light-emitting diodes // *Applied Physics Letters*. 2014. Vol. 104, № 11.
- 76 Virey E. Are MicroLEDs really the next display revolution? // *Information Display*. 2018. Vol. 34, № 3. P. 22–27.
- 77 Chen Z., Yan S., Danesh C. MicroLED technologies and applications: characteristics, fabrication, progress, and challenges // *Journal of Physics. D, Applied Physics*. 2021. Vol. 54, № 12. P. 123001.
- 78 Vogel U. et al. 77-1: Invited paper: Ultra-low power OLED microdisplay for extended battery life in NTE displays // *Digest of Technical Papers*. 2017. Vol. 48, № 1. P. 1125–1128.
- 79 Heintzmann R., Huser T.R. Super-Resolution Structured Illumination Microscopy // *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117, № 23. P. 13890–13908.
- 80 Jovicic A., Li J., Richardson T. Visible light communication: opportunities, challenges and the path to market // *IEEE Communications Magazine*. 2013. Vol. 51, № 12. P. 26–32.
- 81 Rajbhandari S. et al. A review of gallium nitride LEDs for multi-gigabit-per-second visible light data communications // *Semiconductor Science and Technology*. 2017. Vol. 32, № 2. P. 023001.
- 82 Dieguez A. et al. A compact analog histogramming SPAD-Based CMOS chip for Time-Resolved fluorescence // *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*. 2019. Vol. 13, № 2. P. 343–351.
- 83 Tian P. et al. High-speed underwater optical wireless communication using a blue GaN-based micro-LED // *Optics Express*. 2017. Vol. 25, № 2. P. 1193.
- 84 David A. et al. Review—The Physics of Recombinations in III-Nitride Emitters // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2019. Vol. 9, № 1. P. 016021.
- 85 Alkauskas A., McCluskey M.D., Van De Walle C.G. Tutorial: Defects in semiconductors—Combining experiment and theory // *Journal of Applied Physics*. 2016. Vol. 119, № 18.
- 86 Lax M. The Franck-Condon principle and its application to crystals // *Journal of Chemical Physics Online/the Journal of Chemical Physics/Journal of Chemical Physics*. 1952. Vol. 20, № 11. P. 1752–1760.
- 87 Lang D.V. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors // *Journal of Applied Physics*. 1974. Vol. 45, № 7. P. 3023–3032.

- 88 Kamyczek P. et al. A deep acceptor defect responsible for the yellow luminescence in GaN and AlGaIn // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 111, № 11.
- 89 Polyakov A.Y. et al. Comparison of electrical properties and deep traps in p-Al_xGa_{1-x}N grown by molecular beam epitaxy and metal organic chemical vapor deposition // Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 106, № 7.
- 90 Bourim E.-M., Han J.I. Electrical characterization and thermal admittance spectroscopy analysis of InGaIn/GaN MQW blue LED structure // Electronic Materials Letters/Electronic Materials Letters. 2015. Vol. 11, № 6. P. 982–992.
- 91 Brotherton S.D. Measurement of deep-level spatial distributions // Solid-state Electronics. 1976. Vol. 19, № 4. P. 341–342.
- 92 George Christian. Photoluminescence studies of InGaIn/GaN quantum well structures: PhD dissertation // Research Explorer The University of Manchester. University of Manchester, 2018.
- 93 Кочкова А. Исследование электрических характеристик и спектров глубоких центров в кристаллах и эпитаксиальных пленках β-Ga₂O₃: дис. канд. физ.-мат. наук: 1.3.11: защищена 19.06.2023: утв. 28.07.2023 / Кочкова Анастасия Ильинична. М., 2023. 129 с.
- 94 Lee I.-H. et al. Deep electron and hole traps in Electron-Irradiated Green GaN/InGaN light emitting diodes // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2017. Vol. 6, № 10. P. Q127–Q131.
- 95 Kim M. et al. Investigating carrier localization and transfer in InGaIn/GaN quantum wells with V-pits using near-field scanning optical microscopy and correlation analysis // Scientific Reports. 2017. Vol. 7, № 1.
- 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, № 23.
- 97 Polyakov A.Y. et al. Deep traps and instabilities in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors on Si substrates // Journal of Vacuum Science and Technology. B, Nanotechnology & Microelectronics. 2016. Vol. 34, № 4.
- 98 Lee I.-H. et al. Effect of nanopillar sublayer embedded with SiO₂ on deep traps in green GaN/InGaIn light emitting diodes // Journal of Applied Physics. 2017. Vol. 121, № 4.
- 99 Lee I.-H. Kim T.-H., Polyakov A.Y., Chernykh A.V., Skorikov M.L., Yakimov E.B., Alexanyan L.A., Shchemerov I.V., Vasilev A.A., Pearton S.J. Degradation by sidewall recombination centers in GaN blue micro-LEDs at diameters < 30 μm // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – T. 921. – C. 166072.

100 Polyakov A.Y., Alexanyan L.A., Skorikov M.L., Chernykh A.V., Shchemerov I.V., Murashev V.N., Kim T.-H., Lee I.-H., Pearton S.J. Post dry etching treatment of nanopillar GaN/InGaN multiquantum- wells // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – T. 868. – № 159211.

101 Polyakov A.Y. et al. Electrical and luminescent properties and deep traps spectra in GaN nanopillar layers prepared by dry etching // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 112, № 7.

102 Peng M. et al. A large-scale, ultrahigh-resolution nanoemitter ordered array with PL brightness enhanced by PEALD-grown AlN coating // *Nanoscale*. 2019. Vol. 11, № 8. P. 3710–3717.

103 Zhang L. et al. Photoluminescence studies of polarization effects in InGaN/(In)GaN multiple quantum well structures // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 51, № 3R. P. 030207.

104 Armstrong A.M. et al. Defect-reduction mechanism for improving radiative efficiency in InGaN/GaN light-emitting diodes using InGaN underlayers // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 117, № 13.

105 Reshchikov M.A., Morkoç H. Luminescence properties of defects in GaN // *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 97, № 6.

106 Polyakov A.Y. et al. Properties of nanopillar structures prepared by dry etching of undoped GaN grown by maskless epitaxial overgrowth // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 554. P. 258–263.

107 Lee I.-H. et al. Point defects controlling non-radiative recombination in GaN blue light emitting diodes: Insights from radiation damage experiments // *Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 122, № 11.