

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

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук, профессор
Поляков Александр Яковлевич

Москва - 2024

ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 AlGaN 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 InAlN/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 KOH 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

- Синие-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 сине-фиолетовых 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., **Алексаиян 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.

Структура и объем работы. диссертация состоит из введения, 3-х глав, заключения и списка используемых источников из 107 наименований. Работа изложена на 135 страницах, содержит 83 рисунка и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** работы представлена общая картина исследования, аргументирована важность изучения темы, указаны цели и ключевые задачи, описаны научная новизна, теоретическая и практическая ценность результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** обосновывается необходимость изучения темы диссертации. На основе проанализированных литературных источников представлена краткая информация о свойствах дефектов в структуре нитрида галлия, рассмотрены современные методы определения роли этих дефектов в эффективности работы светодиодных структур. Представлена технология для получения светодиодных структур микро- и наноразмеров, влияние размера на внешний квантовый выход светодиодов, причины их низкой эффективности, а также решение и методы для увеличения этой эффективности. Рассмотрены варианты практического применения светодиодов в разных приложениях, отличных от твердотельного освещения. В результате первой главы была выявлена актуальность исследований и определены основные задачи для данной диссертации.

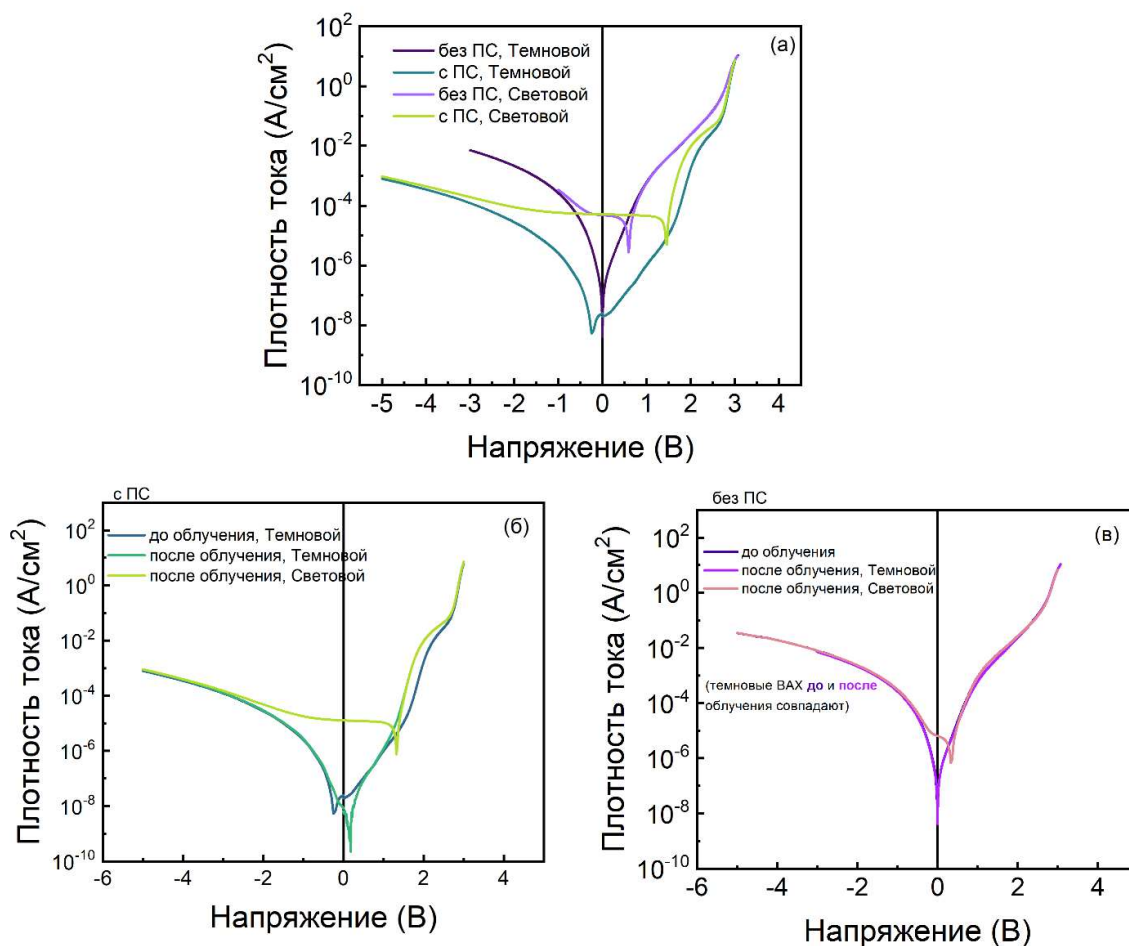
Во **второй главе** представлены методы исследования глубоких центров в светодиодных структурах, такие как вольт-фарадное профилирование (ВФХ) в темноте и при монохроматическом освещении, релаксационная спектроскопия глубоких уровней с электрическим и оптическим возбуждением (РСГУ и ОРСГУ), адмиттанс-спектроскопия (АС), стационарная фотолюминесценция и время-разрешённая фотолюминесценция (PL и TRPL). Подробно описаны исследуемые образцы и методы их обработки. Также представлена измерительная установка, на которой проводились исследования электрических свойств и глубоких центров, представленных в диссертации.

В **третьей главе** описаны экспериментальные результаты исследований.

В первом разделе **третьей главы** представлены результаты измерений синевioletовых светодиодов. Было исследовано 2 типа этих структур, отличие которых состояла в наличии подслоя (ПС) InAlN под активной областью светодиодной структуры.

В первом этапе измерений были получены ВАХ при комнатной температуре двух структур в темноте и монохроматическом освещении (светодиод, излучающий на длине волны 400 нм), что создает пары электрон-дырка в квантовых ямах (рисунок 1). Было выявлено, что для структуры без ПС наблюдается более высокий обратный ток утечки при смещениях порядка 1 В, что снижает эффективность инжекции. Светодиод с использованием ПС InAlN имеет обратную утечку на 2 порядка ниже.

После облучения электронами (флюенсы $7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с энергией 5 МэВ) наблюдалось небольшое увеличение последовательного сопротивления и в 5 раз уменьшилось плотность фототока в образце с ПС. В Образце без ПС изменения в характеристиках были более значительными.

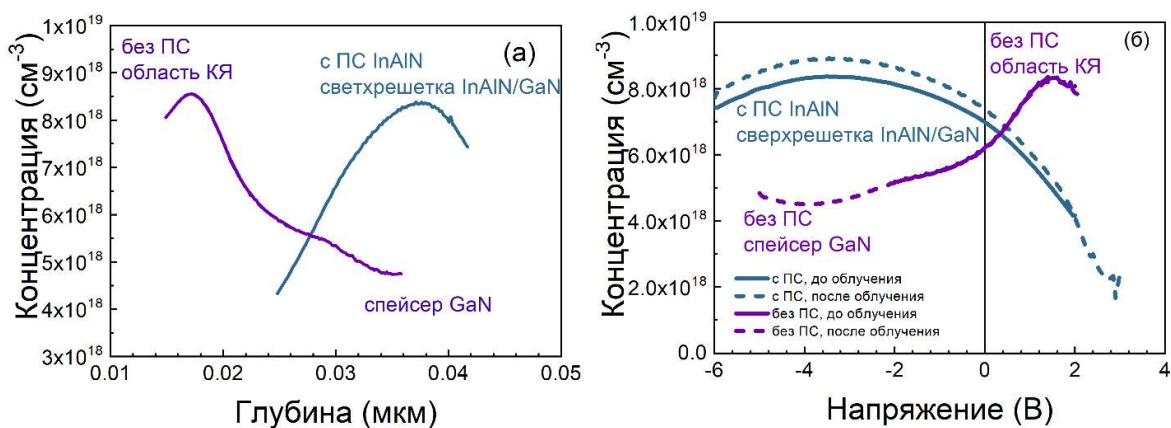


- а) вольт-амперные характеристики при комнатной температуре для образца с ПС InAlN в темноте и при освещенности светодиодами 400 нм (выходная мощность 250 мВт) по сравнению с соответствующими характеристиками для образца светодиода без ПС;
- б) темновая ВАХ до и после облучения для светодиода с ПС InAlN;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

Рисунок 1 – ВАХ светодиодов

На рисунках 2а и 2б 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. 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 2б). 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 2б).

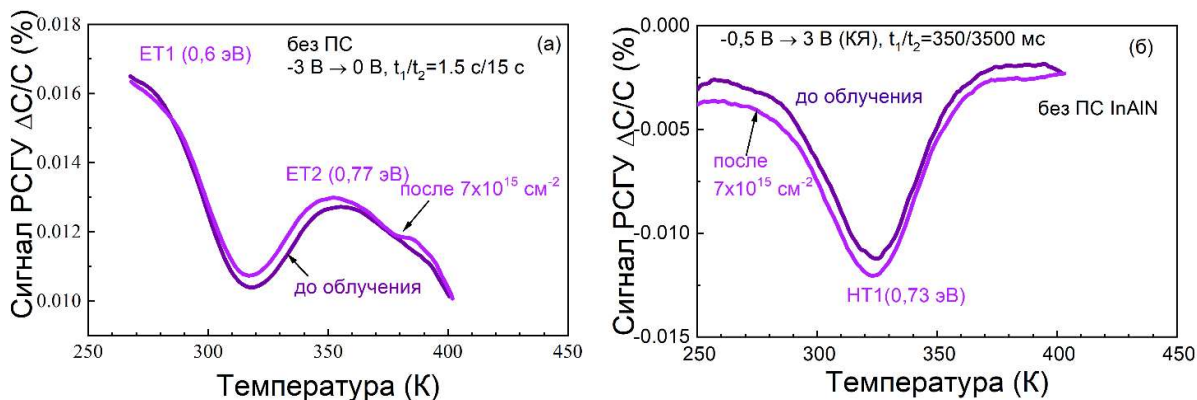
Для светодиода с ПС InAlN область КЯ требовала применения еще более высоких прямых напряжений для зондирования ВФХ и не могла быть обнаружена даже при применении прямых смещений 2,5-3 В. Основная особенность профилей концентрации в зависимости от глубины и концентрации в зависимости от напряжения, скорее 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 2 – Профили концентрации в исследованных светодиодах

Были проведены измерения спектров глубоких центров методами адмиттанс спектроскопии и РСГУ. В образце без ПС была выявлена высокая компенсация акцепторов Mg в контактном слое p-GaN:Mg, доказательством чего является наличие ловушек 0,06 эВ в спектрах адмиттанса. В образце без подслоя в спектрах РСГУ обнаружены глубокие электронных ловушки с уровнями вблизи $E_c - 0,6$ эВ (ET1) и 0,77 эВ (ET2) в спейсере n-GaN, лежащем под КЯ, и дырочные ловушки $E_v + 0,73$ эВ (HT1) в квантовой яме, которых не было в образце с подслоем (рисунок 3). Также наблюдалась высокая концентрация глубоких ловушек с энергией оптической ионизации, близкой к 1,5 эВ для светодиода без ПС.



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 3 – Спектры РСГУ измеряемых светодиодов

Второй раздел **третьей главы** содержит результаты исследования зелёных светодиодов, воздействия облучения и старения на электрические параметры устройств. Анализ зависимости EQE от тока показывает, что для светодиодов из группы III-N характерно снижение пикового значения эффективности и смещение пикового значения к более высоким значениям тока (рисунок 4). Это является стандартной ситуацией, поскольку облучение увеличивает концентрацию центров безызлучательной рекомбинации, определяющих пиковое значение эффективности.

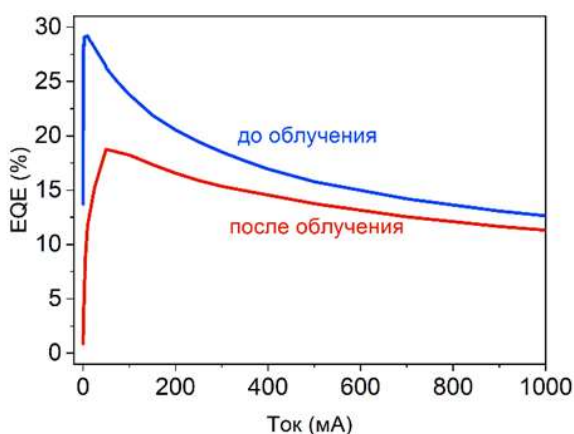
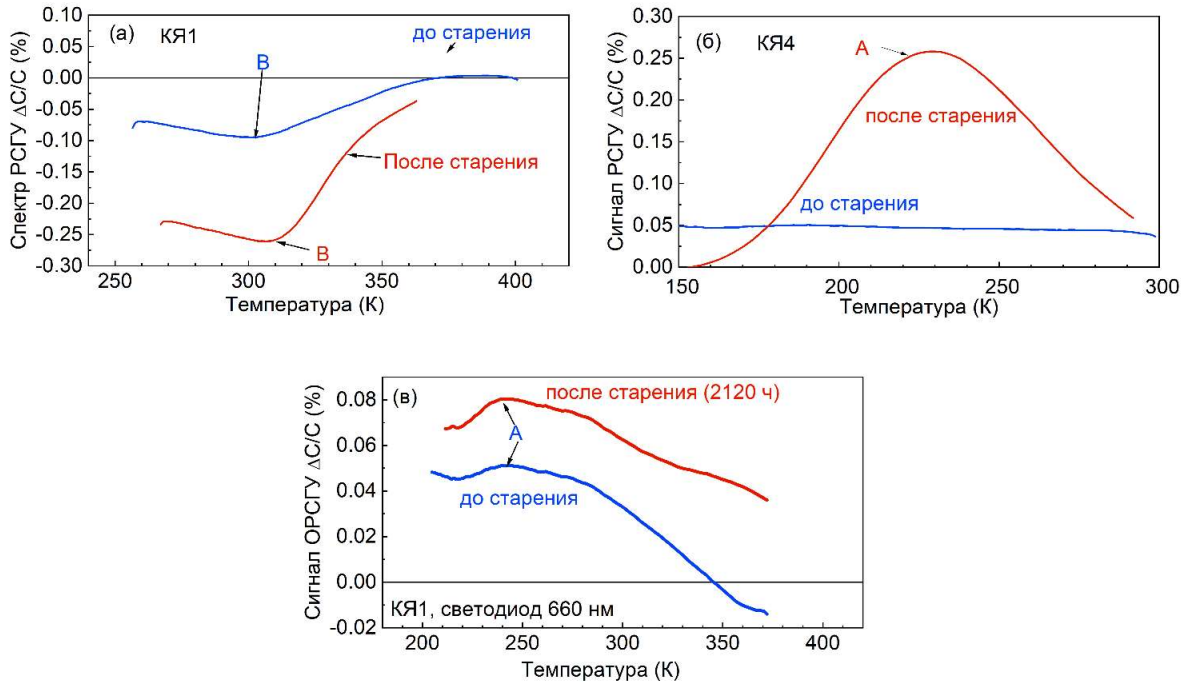


Рисунок 4 – Зависимость эффективности СД от тока до и после облучения

После проведения аналогичных измерений после ускоренного старения СД в течение 1200 часов стало очевидно, что эволюция свойств после этих испытаний схожа с эволюцией после облучения. Изменения в положении максимумов по длинам волн, напряжению, току и увеличению последовательного сопротивления практически идентичны. Однако после старения эффективность СД снижается на 13 %, в то время как после облучения она уменьшается на 33 % по сравнению с исходными значениями (27,39 % и 29,56 % соответственно). Важно отметить, что после старения не наблюдаются локальные области с низкой эффективностью (минимальное значение 7 %) и длиной волны, превышающей исходный СД.

Спектры РСГУ КЯ1 были получены при высоких положительных значениях напряжения, связанных с инжекцией дырок. В этих спектрах преобладал выраженный пик дырочных ловушек, пик В (рисунок 5а). Для наблюдения более мелких электронных ловушек в этой области КЯ1 были измерены спектры ОРСГУ с возбуждением при 660 нм (облучение,

которое меньше ширины запрещённой зоны для КЯ InGaN). В этих спектрах обнаруживаются электронные ловушки А (рисунок 5б). Долговременная работа светодиодов при высоком управляющем токе и повышенной температуре (2120 часов, 600 мА, 80 °С) привела к увеличению интенсивности всех пиков.



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 ОРСУ для КЯ1, измеренные при возбуждении светодиодами с длиной света 660 нм, показывающие сигнал электронной ловушки

Рисунок 5 – Спектры глубоких уровней до и после процесса деградации

В третьем разделе **третьей главы** представлены результаты измерений микросветодиодов. Для массивов синих микро-светодиодных структур с размерами диодов от 100 до 2 мкм спектры ФЛ, измеренные при возбуждении лазером 406 нм со стороны сапфировой подложки, показывают быстрое уменьшение интенсивности полосы КЯ при диаметре диода <30 мкм, сопровождающееся увеличением дефектной полосы 600 нм. Последнее может быть связано с акцепторами при $E_c - 2$ эВ в фотоемкости и увеличением концентрации дырочных ловушек $E_v + 0,75$ эВ в КЯ InGaN с уменьшением диаметра диода (рисунок 6).

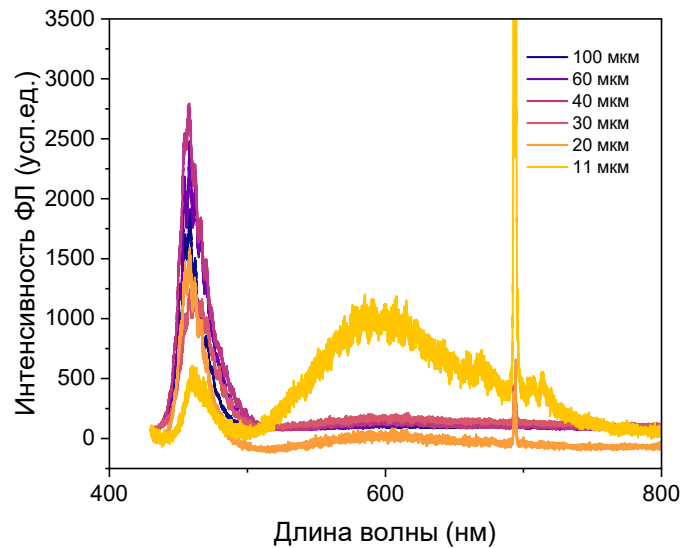
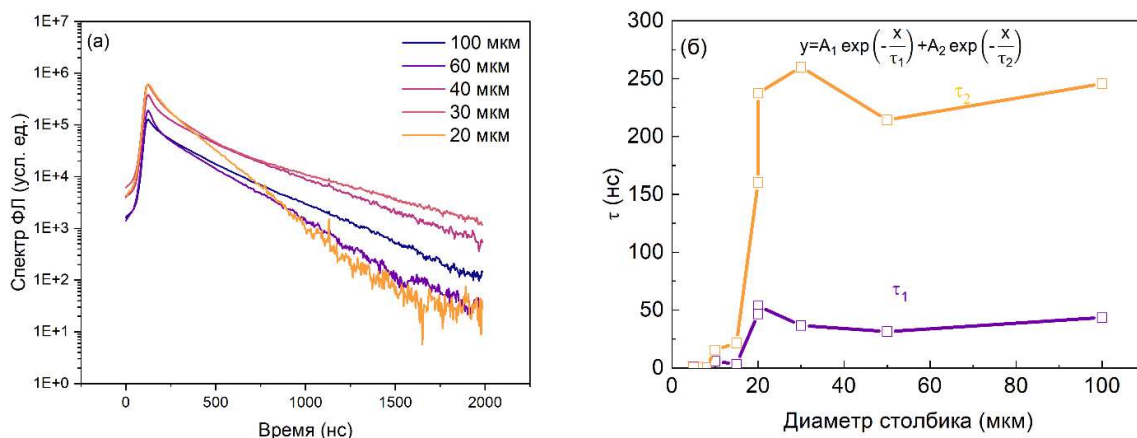


Рисунок 6 – Результаты измерений фотолюминесценции при 300 К

Данные о кинетике ФЛ можно получить из кривых время-разрешённой фотолюминесценции (TRPL) при комнатной температуре. Кинетика красной фотолюминесценции также была аналогична наблюдаемой в синих светодиодах МКЯ с наностолбиками, полученных методом сухого травления [13]. На рисунке 6 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 7б).

Кривые релаксации ФЛ показывают быстрое начальное затухание, обычно связываемое с безызлучательной рекомбинацией [14], 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 [15]. Длинный хвост в TRPL на рисунке 7, скорее всего, связан с эмиссией медленных дырок из глубоких ловушек, ответственных за полосу ФЛ 600 нм, и рекомбинацией дырок, захваченных на глубоких акцепторах.



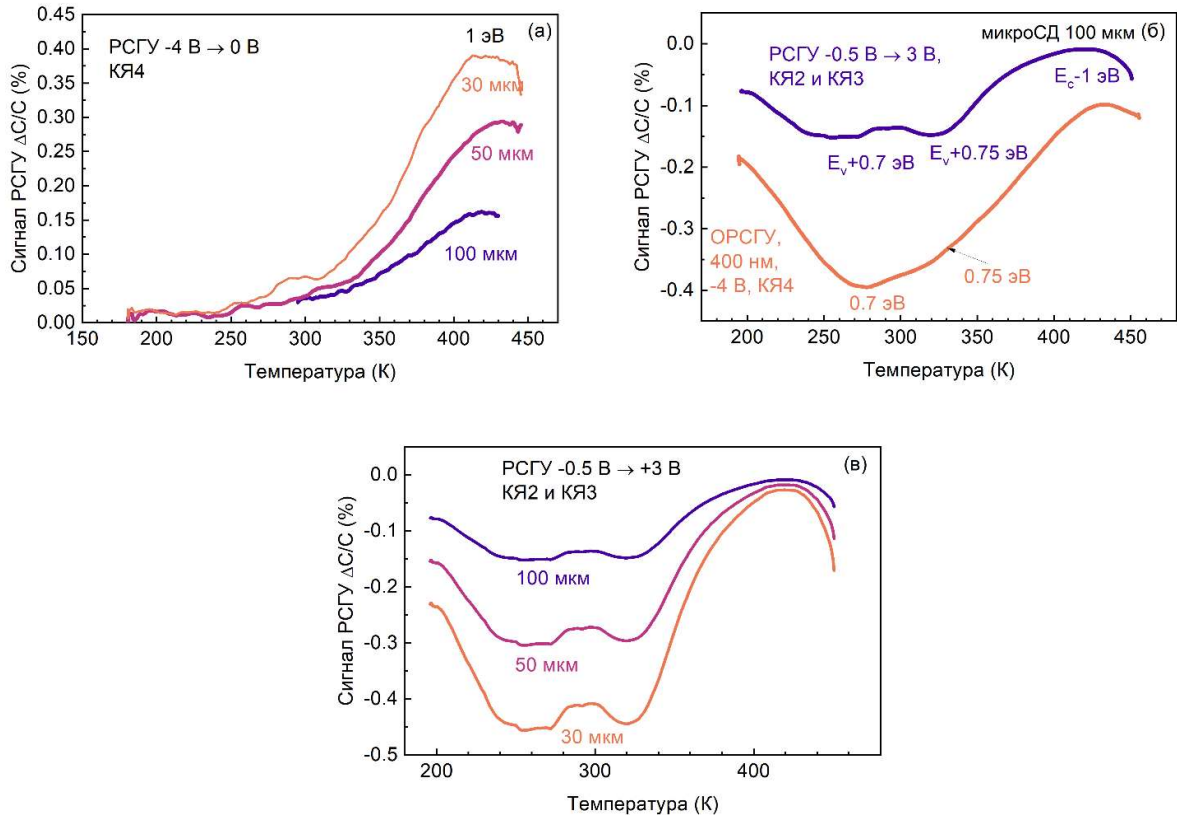
а) кривые релаксации интенсивности РЛ для длины волны пика ФЛ для нескольких диаметров диода, аппроксимированные двумя показателями степени с характерными временами t_1 и t_2 ; б) зависимость характерных времен релаксации от диаметра диода.

Рисунок 7 – Спектры TRPL при комнатной температуре

Спектры РСГУ измерялись в двух режимах. Режим РСГУ1 исследовал спектры электронных ловушек в КЯ4 (рисунок 8а), а режим РСГУ2 исследовал спектры электронных и дырочных ловушек в КЯ2 и КЯЗ (рисунок 8б). Спектры дырочных ловушек в КЯ4 могут быть измерены с помощью ОРСГУ с возбуждением светодиодом 400 нм, как показано на рисунке 8б. В спектрах РСГУ, измеренных с приложенным смещением -4 В и импульсом прямого смещения 0 В и соответствующих КЯ4, 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 $5,7 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ (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 8. 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. Однако с ОРСГУ с инжекцией 400 нм спектры дырочных ловушек могут перезаряжаться в этой более глубокой КЯ. Результат представлен на рисунке 8б. На нем видны практически те же дырочные ловушки КЯ, но их плотность выше, чем в КЯ ближе к р-п-переходу, что довольно часто встречается в светодиодах на основе GaN, выращенных методом MOCVD [14].

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 8в).



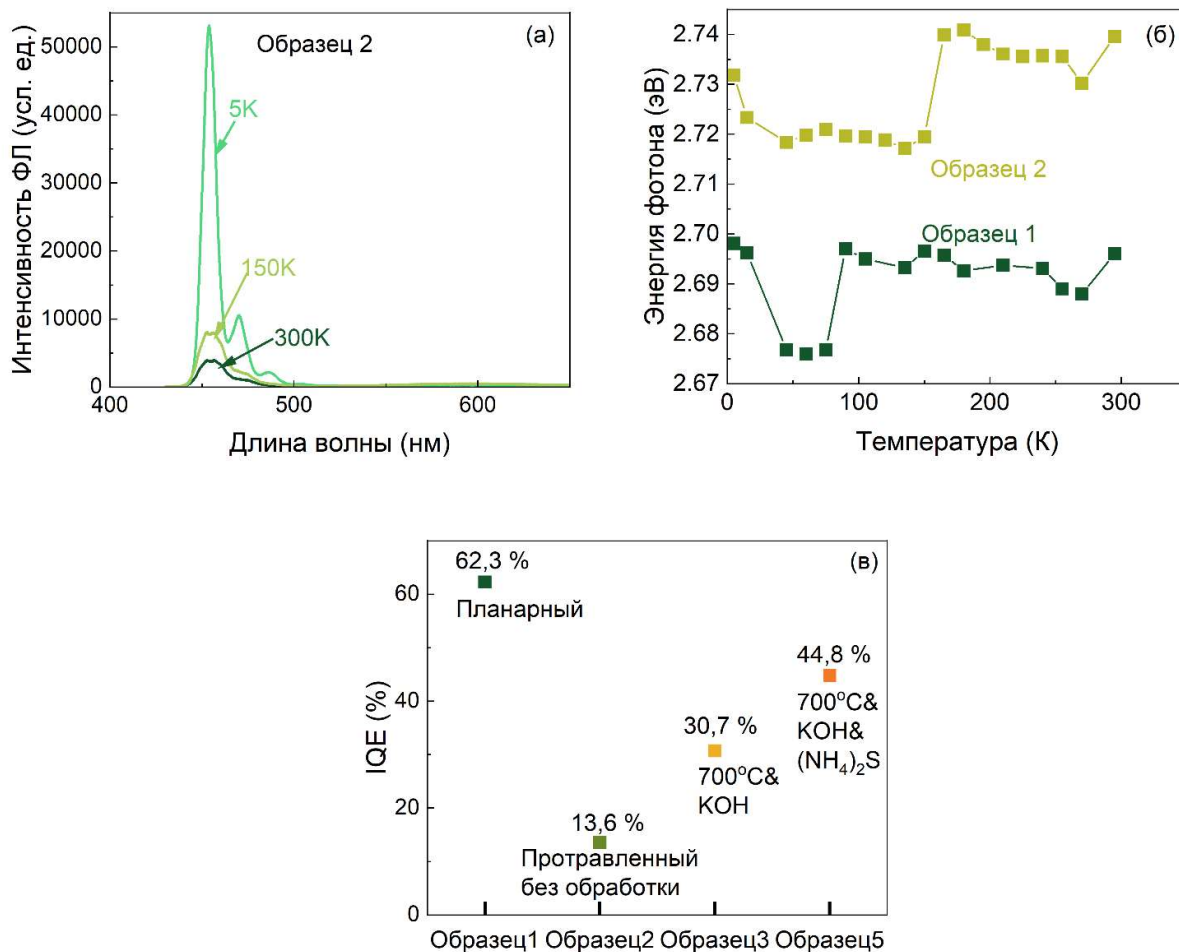
а) спектры РСГУ, измеренные для диодов диаметром 100, 50, 30 мкм при обратном смещении -4 В, импульс прямого смещения 0 В (длительностью 1 с), с временными окнами 150 мс/ 1500 мс; б) спектр РСГУ (красная линия), измеренный для светодиода диаметром 100 мкм при $-0,5$ В с прямым смещением. импульс $+3$ 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 8 – Спектры глубоких центров для исследуемых образцов

В четвертом разделе **третьей главы** приводятся результаты измерений 2-х групп наносветодиодных структур.

В первой группе структур спектры ФЛ при комнатной температуре (КТ) состояли из основной полосы ФЛ 457 нм, обусловленной квантовыми ямами, и дефектной полосы 590 нм, обусловленной дефектами в КЯ (рисунок 9). Интенсивность сильно уменьшается при переходе

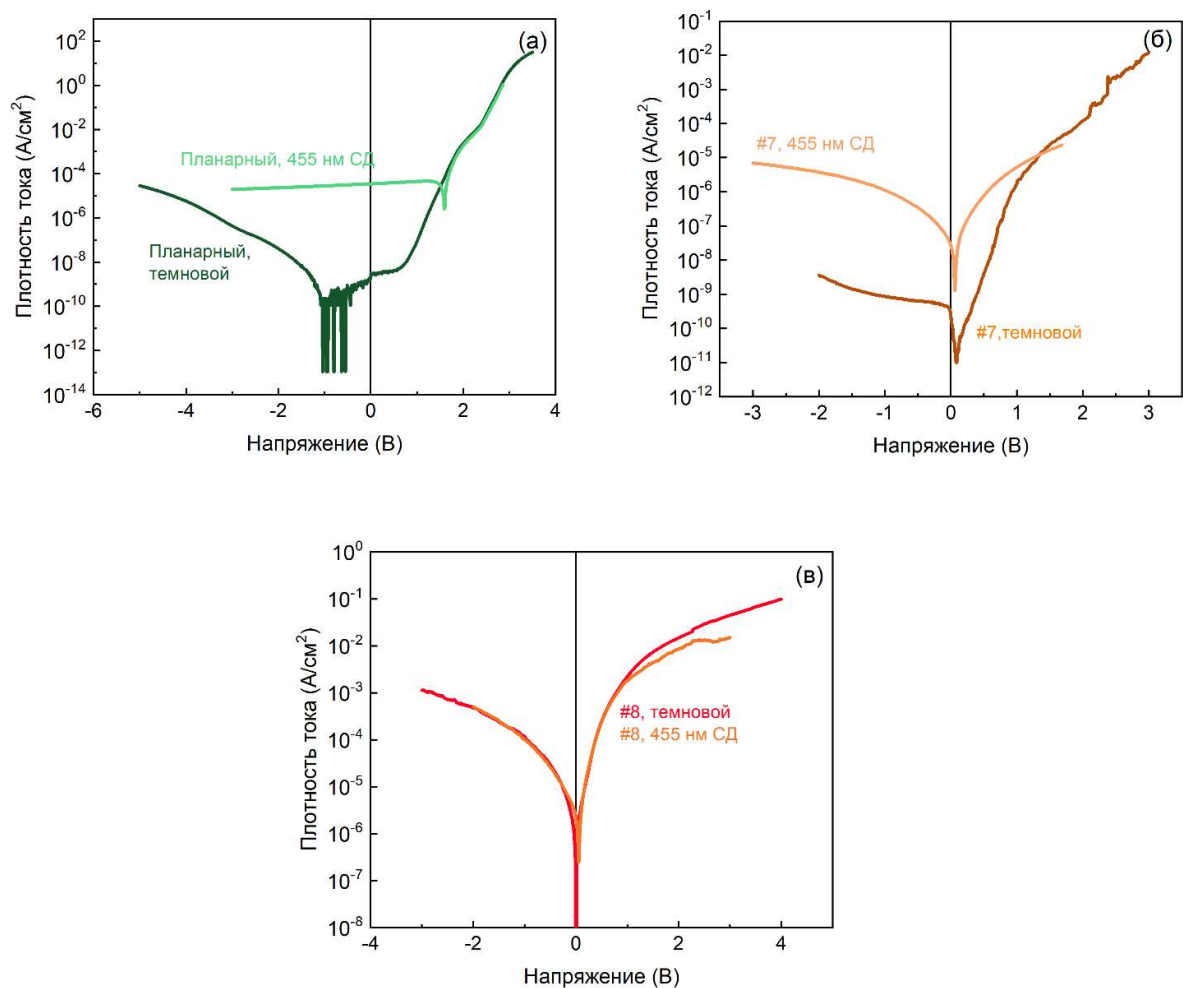
к КТ из-за сильного влияния безызлучательной рекомбинации. Эта дефектная полоса в n-GaN обычно приписывается рекомбинации между мелкими донорами (свободными электронами при комнатной температуре) и глубокими акцепторами [16]. Эти глубокие акцепторы имеют уровень, близкий E_v+1 эВ и относят либо к акцепторным вакансиям галлия V_{Ga}^{3-} комплексы с мелкими донорами (VGa-D)²⁻, либо к глубоким акцепторам углерода на позиции азота CN- [16, 17]. Поскольку эти акцепторы имеют высокое сечение захвата дырок порядка 10^{-14} – 10^{-13} см² [17], 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 [16].



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 9 – Температурные измерения ФЛ

ВАХ при КТ для планарного образца 1 и образцов 7 и 8 сравниваются на рисунке 10. Видно, что травление в КОН и пассивация в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ приводят к вполне удовлетворительному повышению эффективности ФЛ структур, но необходим дополнительный отжиг образцов (700 °С) для уменьшения обратной утечки.



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

Рисунок 10 – ВАХ планарного светодиода и двух светодиодов, инкапсулированных в ПДМС в темноте и при монохроматическом освещении

Измерения РСГУ, исследующие только электронные ловушки в самой нижней КЯ, проводились при смещении от -5 В до -1 В (см. рисунок 11). Доминирующей чертой в спектре является электронная ловушка с уровнем около $E_c-0,7$ эВ и сечением захвата электронов 10^{-16} см². Такие электронные ловушки часто наблюдаются в квантовых ямах InGaN/GaN [14] 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.

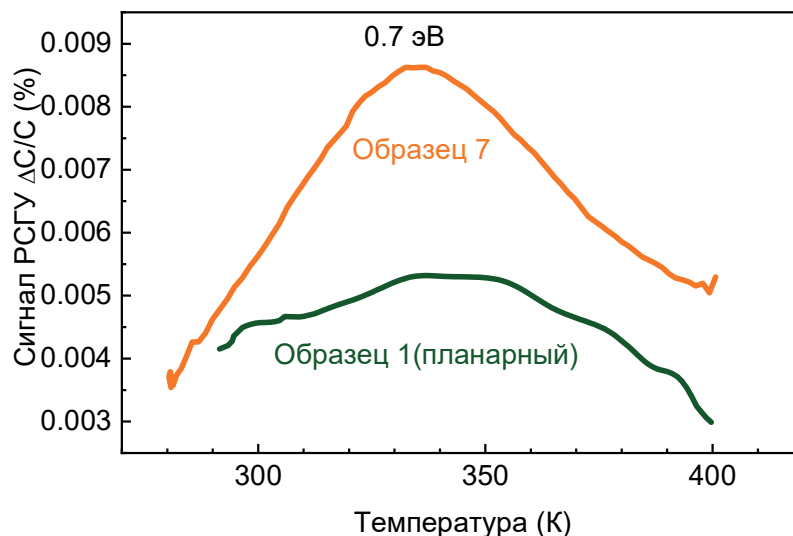
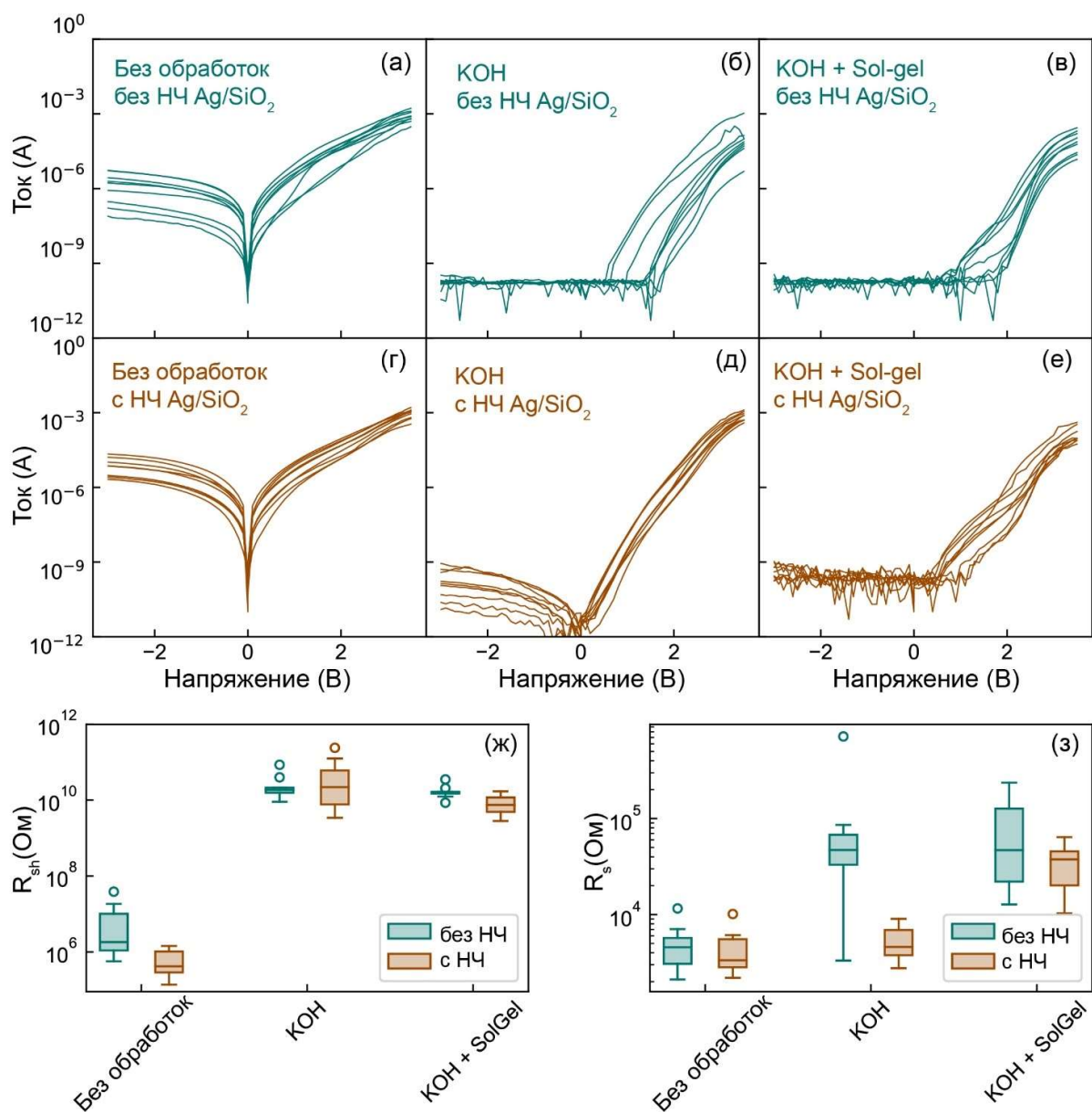


Рисунок 11 – Спектры РСГУ, измеренные для области самой нижней КЯ планарного светодиода (образец 1) (измерения на частоте 100 кГц, приложенном напряжении 5 В и пульсации до 1 В с длительностью импульса 3 с) для светодиода образца 7 (измерения на частоте 10 кГц, напряжении – 3 В с пульсацией до 0 В); спектры показаны для временных окон 1,5 с/15

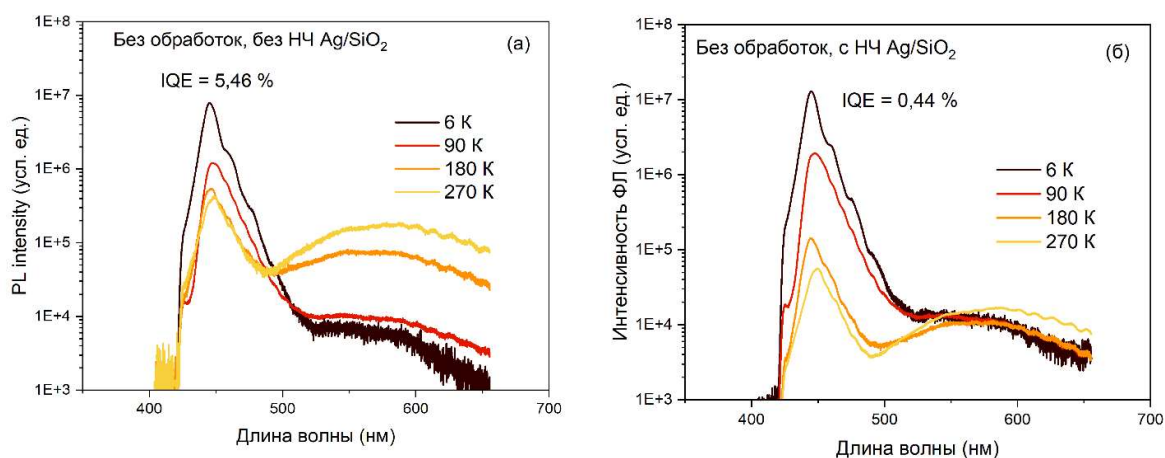
Для второй группы образцов была получена статистка распределения ВАХ по поверхности. На рисунках 12а, 12б и 12в представлены реальные ВАХ, измеренные для набора изученных образцов в 31 различном месте. Видно, что разброс фактических ВАХ, измеренных для разных диодов, довольно велик, травление КОН и травление КОН плюс Sol-gel пассивация SiO_2 сильно уменьшают ток утечки, но имеют тенденцию незначительно увеличивать последовательное сопротивление (примерно оценивается по сопротивлению при +3 В). Добавление наночастиц LSP Ag/ SiO_2 (рисунки 12г, 12д, 12е) мало влияет на ток утечки, но несколько улучшает последовательное сопротивление и уменьшает его разброс. Диаграммы сопротивления шунта на рисунке 12ж и последовательного сопротивления на рисунке 12з 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 12 – Реальные ВАХ образцов

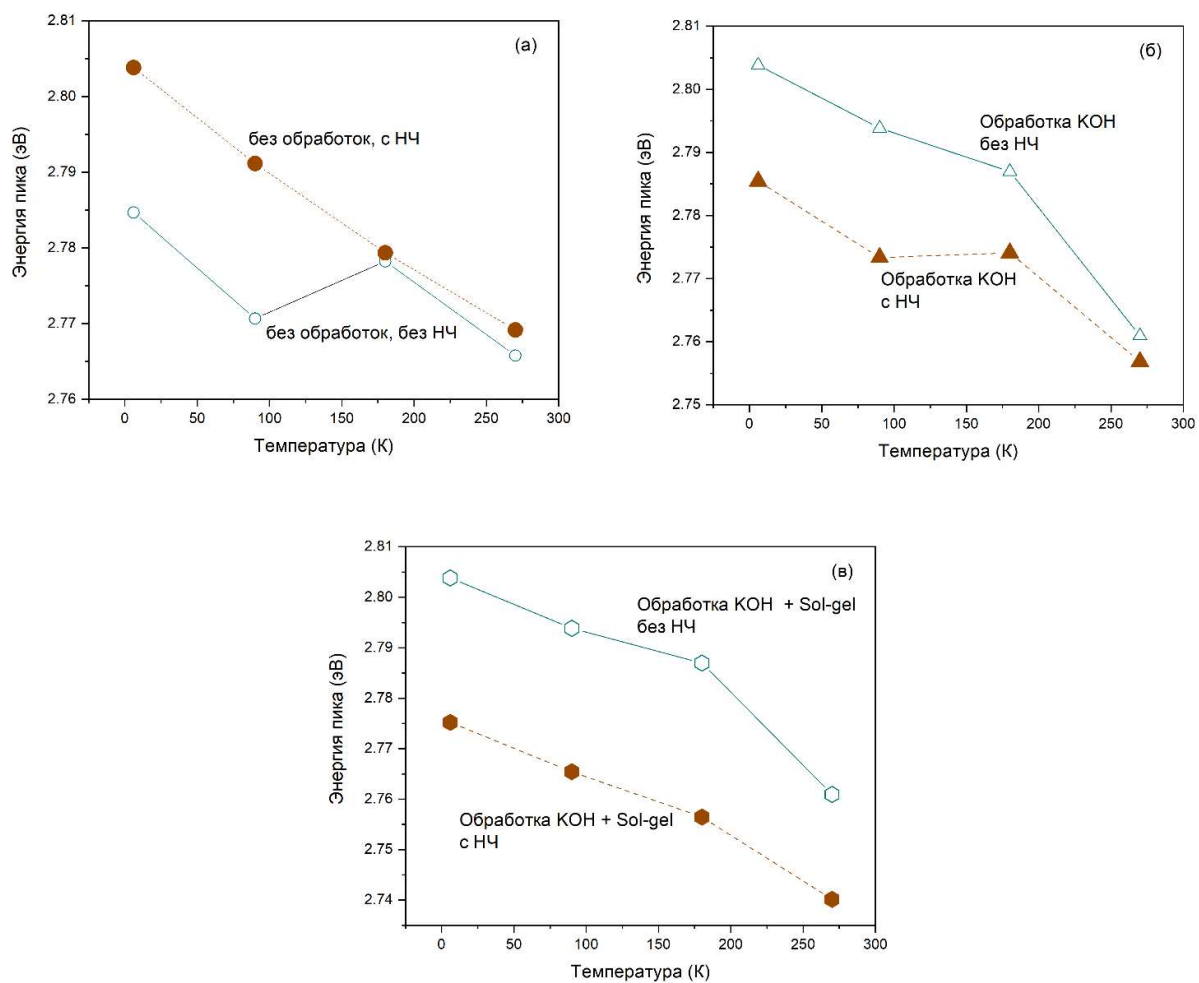
Основные особенности измерений стационарных спектров ФЛ при различных температурах иллюстрирует рисунок 13, в котором сравниваются такие спектры, измеренные при разных температурах для свежепротравленного образца без наночастиц. Для всех исследованных образцов спектры состояли из пика МКЯ около 2,7 эВ 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 [14, 18].



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

Рисунок 13 - Стационарные спектры ФЛ при различных температурах

На рисунке 14а представлены температурные изменения пика ФЛ для свежепротравленного образца без и с НЧ. Видно, что для образца без НЧ зависимость демонстрирует хорошо документированное S-подобное поведение, вызванное наличием областей, подобных квантовым точкам с высоким содержанием In [19]. 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 14б). Случай травления КОН и пассивации Sol-gel-выращенным SiO_2 качественно аналогичен случаю травления КОН (рисунок 14в).



а) образцы без обработок; б) образцы с обработкой КОН; в) образцы с обработкой КОН + Sol-gel

Рисунок 14 – Температурная зависимость пика ФЛ

Общие выводы по работе

В ходе подготовки диссертации были успешно реализованы все поставленные цели и задачи.

В работе впервые предложена методология определения частоты и напряжения для корректного нахождения концентрации и положения глубоких электронных и дырочных ловушек в структурах с множественными квантовыми ямами, 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.

Была исследована и подтверждена радиационная устойчивость светодиодов с подслоем в виде сверхрешётки InAlN/GaN. Этот слой значительно повышает квантовую эффективность электролюминесценции благодаря подавлению плотности глубоких ловушек, способствующих безызлучательной рекомбинации в КЯ. Результаты анализа продемонстрировали, что в образце без подслоя наблюдалась более высокая компенсация акцепторов Mg в контактном слое p-GaN:Mg. В этом же образце были обнаружены глубокие электронные ловушки с уровнями около $E_c - 0,6$ эВ и $0,77$ эВ и дырочные ловушки $E_v + 0,73$ эВ, отсутствовавшие в образце с подслоем. Электронное облучение привело к значительному снижению интенсивности ЭЛ в светодиоде без подслоя, в то время как облучение образцов с подслоем оказало незначительное влияние на сигнал ЭЛ. После облучения образцов с подслоем в спектрах РСГУ был обнаружен измеримый сигнал электронных и дырочных ловушек, но с меньшей концентрацией, чем в образце без подслоя.

В зелёных светодиодах было выявлено, что изменение температуры влияет на взаимосвязь между пиковыми значениями концентрации и напряжением, определённую с помощью ВФХ. Это явление объясняется инерционностью перемещения электронов в КЯ и наличием глубоких состояний на границе раздела КЯ. Также при низких температурах происходит замораживание дырок в контактном слое p-GaN. Этот фактор усложняет процесс измерения спектров глубоких уровней и определения типа и количества электронных и дырочных ловушек. Частично проблема решается путём поддержания постоянной ёмкости структуры во время измерения спектров посредством изменения приложенного напряжения.

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 $E_c-(0,75-1)$ эВ и ростом концентрации дырочных ловушек $E_v+0,75$ эВ в КЯ InGaN. Электронные ловушки $E_c-(0,75-1)$ 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 $V_{Ga}-D$. Снижение интенсивности ФЛ обусловлено увеличением числа ловушек $E_c-(0,75-1)$ 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 фотолюминесценции 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 КОН 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, отнести 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.

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.

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 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.
- 13 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.
- 14 Polyakov A.Y. et al. Electrical and luminescent properties and deep traps spectra in GaIn nanopillar layers prepared by dry etching // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 112, № 7.
- 15 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.

- 16 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.
- 17 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.
- 18 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.
- 19 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.