

07

## **Исследование деградации внешней квантовой эффективности ультрафиолетовых светодиодов на основе гетероструктур AlGaIn/GaN, выращенных методом хлоридно-гидридной эпитаксии**

© Н.М. Шмидт, А.С. Усиков, Е.И. Шабунина, А.Е. Черняков,  
А.В. Сахаров, С.Ю. Курин, А.А. Антипов, И.С. Бараш,  
А.Д. Роенков, Ю.Н. Макаров, Н. Helava

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,  
Россия

Nitride Crystals Inc., NY 11729, Deer Park, USA

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург,  
Россия

Группа компаний „Нитридные кристаллы“, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: Natalia.Schmidt@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 февраля 2014 г.

Приведены результаты сравнительных исследований финальной стадии деградации внешней квантовой эффективности AlGaIn/GaN ультрафиолетовых светодиодов, выращенных методом хлоридно-гидридной эпитаксии, и мощных синих светодиодов InGaIn/GaN, полученных методом эпитаксии из металл-органических соединений. Показано, что одним из процессов, приводящих к снижению значений квантовой эффективности обоих типов светодиодов, является локальное дефектообразование с участием механизма Гола–Вайсберга в системе протяженных дефектов. Для повышения срока службы ультрафиолетовых светодиодов AlGaIn/GaN более 2000 h необходимо улучшить характер организации наноматериала светоизлучающих структур и выяснить вклад разупорядоченности состава AlGaIn в деградацию внешней квантовой эффективности.

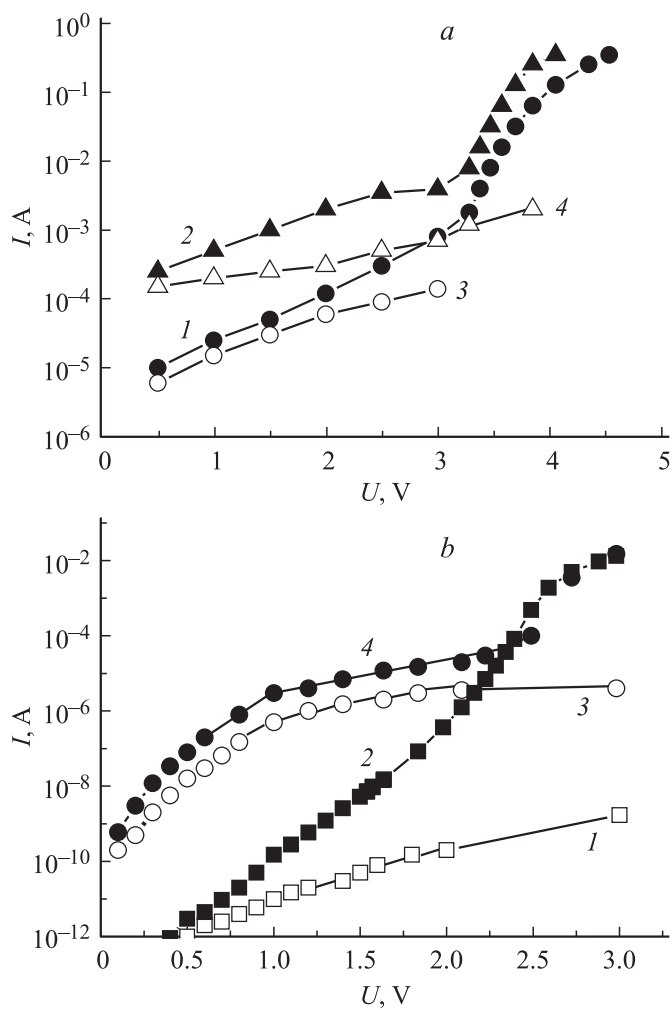
Светодиоды ближнего ультрафиолетового (УФ) диапазона на основе гетероструктур AlGaIn/GaN могут найти применение в медицине, в системах очистки воды и воздуха и т. д. Расширение области применения

сдерживается проблемами, связанными с низким сроком службы этих светодиодов, ниже 2000 h [1]. Несмотря на многолетние исследования, причины столь низкого срока службы не выяснены. В то же время хорошо известно, что для мощных синих светодиодов InGaN/GaN в отдельных компаниях сообщалось о сроке службы более 50 000 h [2]. В связи с этим представляет интерес сопоставить особенности развития деградации внешней квантовой эффективности (ВКЭ) в синих и ультрафиолетовых светодиодах. В работе представлены результаты развития финальной стадии деградации ВКЭ, на которой значения квантовой эффективности уменьшаются на 30% относительно исходных значений, для этих двух типов светодиодов.

Светодиодные гетероструктуры AlGaIn/GaN были выращены методом хлоридно-гидридной эпитаксии на сапфировых подложках ориентации (0001) при атмосферном давлении и температуре около 1040°C. Металлический Ga и Al служили источниками материалов элементов III группы. Аммиак (NH<sub>3</sub>) и газообразный хлористый водород (HCl) использовались в качестве активных технологических газов. Аргон использовался в качестве газа-носителя, а кремний (Si) и магний (Mg) — в качестве легирующих примесей. После роста методами фотолитографии формировались меза-структуры и изготавливались чипы светодиодов размером 1000 × 1000 μm с выводом света через поверхность [3].

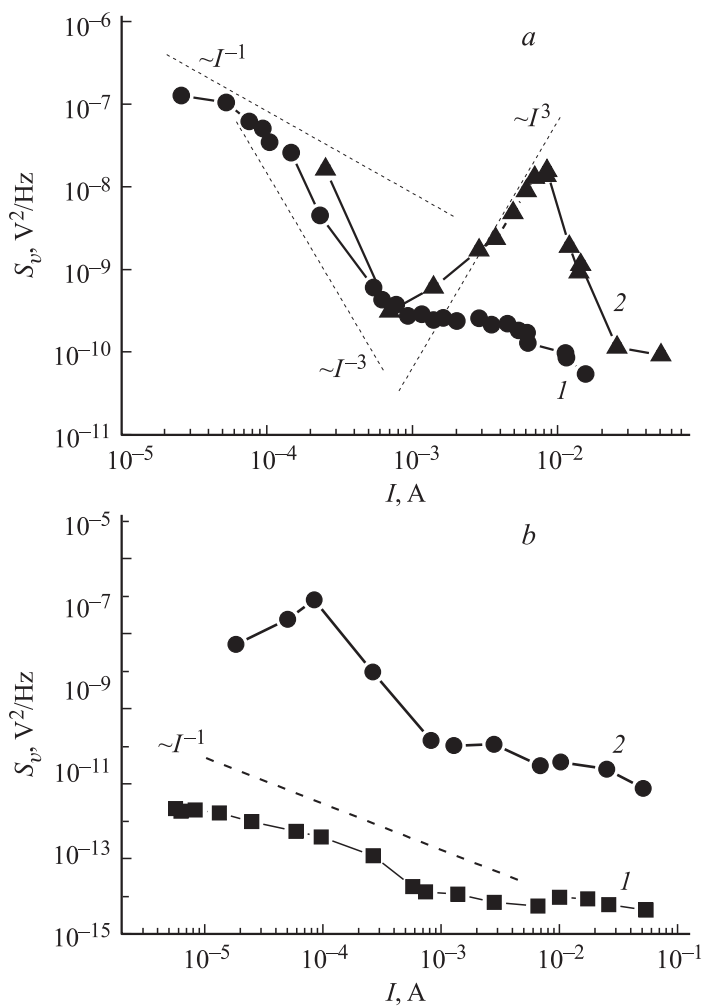
Для сравнительных исследований были использованы коммерческие мощные синие светодиодные чипы InGaIn/GaN площадью 980 × 980 μm<sup>2</sup>, полученные методом эпитаксии из металлорганических соединений с ВКЭ 40–45% на длине волны 450–460 nm. Условия экспериментов по деградации светодиодов InGaIn/GaN находились в общепринятом диапазоне плотностей тока и температур *p–n*-перехода: 35 A/cm<sup>2</sup> и 100°C [2]. Для светодиодов AlGaIn/GaN условия старения были более мягкими (30 A/cm<sup>2</sup> и 45°C) по сравнению с синими светодиодами, но более жесткими по сравнению с часто применяющимися, такими как комнатная температура и меньшие значения плотности инжекционного тока.

Проведенные исследования позволили выявить некоторые общие черты развития деградации ВКЭ в этих светодиодах. На финальной стадии старения, когда значения ВКЭ уменьшаются на 30% и более относительно исходных значений, как для УФ-, так и для синих светодиодов наблюдается рост токов прямой и обратной ветви вольт-амперной характеристики (ВАХ) на порядки при смещениях менее 2 V

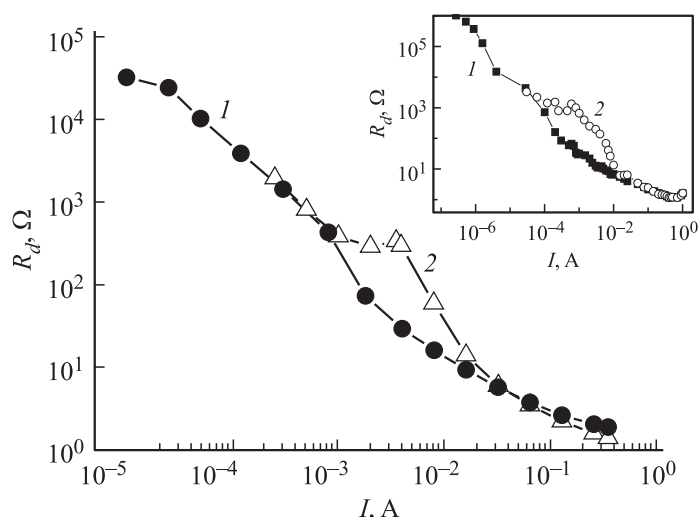


**Рис. 1.** Эволюция прямых и обратных ветвей ВАХ ультрафиолетовых (а) и синих (b) светодиодов до (кривые 2 и 4) и после (кривые 1 и 3) деградации.

(рис. 1). При этом существенно ухудшаются выпрямляющие свойства  $p-n$ -переходов, что хорошо видно при построении ветвей ВАХ в одном



**Рис. 2.** Зависимости плотности флуктуаций напряжения ( $S_V$ ) от тока: *a* — для УФ-светодиодов до (кривая 1) и после (кривая 2) деградации; *b* — для синих светодиодов до (кривая 1) и после (кривая 2) деградации. Пунтирные линии представляют аппроксимацию экспериментальных данных степенными зависимостями  $S_V(I)$ , показывающими различный механизм протекания тока.



**Рис. 3.** Эволюция зависимостей дифференциального сопротивления от тока УФ- и синих (на вставке) светодиодов до (кривые 1) и после (кривые 2) деградации.

квадранте (значения токов и напряжений приведены по абсолютной величине). Близость прямой и обратной ветвей свидетельствует о шунтировании активной области светодиодов. Ранее было показано, что в синих светодиодах InGaN/GaN квазиомические шунты локализованы в системе протяженных дефектов, включающей не только единичные дислокации, но и их скопления, дислокационные и дилатационные границы срастания наноколонн и  $V$ -дефекты [4,5]. При этом чем выше характер организации наноматериала светоизлучающих структур, т.е. чем меньше разупорядоченность углов наклона и разворота структурных наноколонн, протяженность дислокационных границ и концентрация скопления дислокаций и  $V$ -дефектов, тем ниже токи утечки и проводимость квазиомических шунтов [4,5]. Общность поведения ВАХ 2 типов светодиодов при их старении позволяет предполагать и в деградации ВКЭ УФ-светодиодов участие квазиомических шунтов, локализованных в системе протяженных дефектов. Следует отметить, что это предположение экспериментально подтверждено на УФ-светодиодах в [6]. Между тем уровень токов утечки в УФ-светодиодах

до и после деградации на порядки выше, чем в синих светодиодах (рис. 1). Источником избыточных токов в УФ-светодиодах может быть худший характер организации наноматериала структуры, чем в синих светодиодах, а также дополнительное шунтирование вследствие штыревой геометрии  $p^+$ -контактов. Такая геометрия улучшает инжекцию носителей, но неизбежно приводит к дополнительным утечкам по периферии. Еще одним общим свойством, оказывающим существенное влияние на развитие деградации ВКЭ, является неоднородное протекание тока. Оно хорошо выявляется на рис. 2, *a* и *b* по отклонению зависимости спектральной плотности флуктуаций напряжения  $S_V(I)$  от теоретической зависимости вида  $S_V \sim I^{-1}$ , типичной для однородного протекания тока через  $p$ - $n$ -переход. Неоднородность протекания тока усиливается по мере деградации ВКЭ светодиодов и в УФ-светодиодах выражена намного сильнее, чем в синих. При этом для тех и других светодиодов в узком диапазоне напряжений, когда начинается модуляция проводимости активной области инжекционным током, дифференциальное сопротивление шунтов деградировавших светодиодов оказывается выше и напряжение, приложенное к переходу, падает на шунты (рис. 3). Такая же ситуация возникает и на промежуточных стадиях старения, но на финальной стадии она выражена наиболее ярко и несет информацию о механизме деградации. Действительно, если даже часть приложенного напряжения падает на шунты, общая площадь которых на 4–6 порядков меньше, чем вся площадь светодиода, то в области шунтов, т.е. в системе протяженных дефектов, плотность тока может быть более  $1000 \text{ А/см}^2$ . Кроме этого, известно, что часть протяженных дефектов обогащена плохо связанными атомами галлия или индия [7], которые могут выступать как центры рекомбинации. Эти 2 особенности способствуют развитию многофононной рекомбинации инжектированных носителей на таких центрах, локальному нагреву и миграции этих центров [8]. Подобный механизм был рассмотрен в работе Голда–Вайсберга [9] как основной, определяющий дефектообразование и миграцию дефектов Френкеля в  $p$ - $n$ -переходах туннельных диодов на основе арсенида галлия. В нашем случае условия для развития этого механизма реализуются в системе протяженных дефектов, что приводит к формированию локальных областей перегрева и диффузии или миграции атомов галлия или индия к  $p$ - $n$ -переходу. В синих светодиодах экспериментально обнаружено присутствие локальных областей перегрева и выделение индия или галлия на поверхность светодиодов [4,10]. Увеличение проводимости шунтов по мере старения,

по существу, выводит часть носителей из активной области, уменьшая, таким образом, количество носителей, участвующих в излучательной рекомбинации. На УФ-светодиодах с разным уровнем утечки (проводимости шунтов) и одинаковой геометрией контактов были проведены эксперименты по деградации (плотность тока и температура  $30 \text{ A/cm}^2$  и  $45^\circ \text{C}$  соответственно). Минимальное время деградации ВКЭ, меньше 100 h, получено на светодиодах с плотностью тока утечки  $0.5 \text{ A/cm}^2$  при напряжении 1 V до старения. Максимальное время наблюдалось на светодиодах с существенно меньшими утечками —  $2 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  при 1 V. На таких светодиодах после 1500 h работы изменения ВКЭ не превышали 10% от исходных значений, что позволяет в выбранном режиме старения прогнозировать срок службы не менее 2000 h. Эти результаты позволяют предполагать, что в УФ-светодиодах, так же как в синих, дефектообразование в системе протяженных дефектов под действием инжекционного тока играет существенную роль в деградации ВКЭ. Однако очевидно, что это не единственный механизм в УФ-светодиодах.

Существенную роль может играть присутствие компенсированных областей гораздо больших объемов, чем в синих светодиодах, а также особенности релаксации твердого раствора AlGaIn путем образования гофра с периодом 300 nm [11] и почти на порядок большим дальностью действия дислокаций по сравнению с синими светодиодами. Все эти особенности могут давать вклад в процесс деградации ВКЭ и требуют более подробного изучения.

Таким образом, финальная стадия деградации ВКЭ синих и ультрафиолетовых светодиодов имеет общие черты, такие как сильная неоднородность протекания тока, локальное дефектообразование по механизму Голда–Вайсберга, корреляция деградации ВКЭ с ростом проводимости квазиомических шунтов, локализованных в системе протяженных дефектов. Очевидно, что, так же как и в синих светодиодах, это не единственный механизм, однако один из наиболее мощных, и для повышения срока службы ультрафиолетовых светодиодов более 2000 h необходимо улучшить свойства системы протяженных дефектов (т.е. степень упорядоченности наноматериала светоизлучающих структур), а также выяснить вклад остальных предполагаемых механизмов в деградацию ВКЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-02-31358) и программы „Новые материалы“ (проект № А16).

**Список литературы**

- [1] <http://www.nichia.co.jp/>
- [2] <http://www.cree.com>
- [3] *Соломонов А.В., Тарасов С.А., Менькович Е.А., Ламкин И.А., Курин С.Ю., Антипов А.А., Бараиш И.С., Роенков А.Д., Хелава Ч., Макаров Ю.Н.* // ФТП. 2014. Т. 28. С. 259.
- [4] *Kamanin A.V., Kolmakov A.G., Kopev P.S., Onushkin G.A., Sakharov A.V., Shmidt N.M., Sizov D.S., Sitnikova A.A., Zakgeim A.L., R.V. Zolotareva R.V., Usikov A.S.* // Phys. Stat. Sol. (c). 2006. V. 3. P. 2129–2132.
- [5] *Shabunina E.I., Averkiev N.S., Chernyakov A.E., Levinshtein M.E., Petrov P.V., Shmidt N.M.* // Phys. Stat. Sol. C. Curr. Top. Solid State Phys. 2013. V. 10. N 3. P. 335–337.
- [6] *Pinos A., Varcinkevicius S., Shur M.S.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 103 108.
- [7] *Шуберт Ф.* Светодиоды / Пер. с англ. Под ред. А.Э. Юновича. М.: Физматлит, 2008. 496 с.
- [8] *Yassievich I.N.* // Semiconductor Sci. Technology. 1994. V. 9. P. 1433–1453.
- [9] *Gold R.D., Weisberg L.R.* // Solid-State Electronics. 1964. V. 7. P. 811.
- [10] *Leung K.K., Fong W.K., Chan P.K.L., Surya C.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 073103.
- [11] *Усиков А.С., Третьяков В.В., Бобыль А.В., Кютт Р.Н., Лундин В.В., Пушиный Б.В., Шмидт Н.М.* // ФТП. 2000. Т. 34. С. 1312.