

Снижение внешней квантовой эффективности ультрафиолетовых светодиодов, вызванное перелегированием барьеров кремнием

© Е.И. Шабунина¹, Н.М. Шмидт¹, А.Е. Черняков², Н.А. Тальнишних², А.Л. Закгейм²,
А.Е. Иванов^{2,3}, Л.А. Алексанян⁴, А.Я. Поляков⁴

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² НТЦ микроэлектроники Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ленина (Ульянова),
197022 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Университет науки и технологий „МИСИС“,
119049 Москва, Россия

E-mail: jenni-85@mail.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2025 г.

В окончательной редакции 24 июня 2025 г.

Принята к публикации 18 сентября 2025 г.

Исследованы коммерческие AlGaIn ультрафиолетовые светодиоды с длиной волны излучения 270–280 нм и внешней квантовой эффективностью 5–7 %. $C-V$ -профилирование выявило на порядок более высокую концентрацию электронов в активной области по сравнению с синими светодиодами, вызванную перелегированием кремнием. Анализ спектров электролюминесценции и частотных зависимостей спектральной плотности низкочастотного шума выявил перестройку возбужденных дефектов в ультрафиолетовых светодиодах при уровнях инжекции на порядок ниже, чем в синих светодиодах, а также начало генерации дефектов при старении после 25 ч.

Ключевые слова: светодиоды, УФ диапазон, MQW, AlGaIn/GaN, низкочастотный шум.

DOI: 10.61011/FTP.2025.07.62003.8101

Светодиоды ультрафиолетового диапазона (УФ) на основе квантово-размерных структур AlGaIn/GaN, излучающие на длине волны 280 нм и короче, представляют интерес для применения при дезинфекции очистки воды, в спутниковой связи [1–3]. Однако потенциальные возможности этих светодиодов не удалось реализовать до сих пор. Низкие значения внешней квантовой эффективности (ВКЭ) и срока службы в разы, уступающие ВКЭ синих InGaIn/GaN-светодиодов, являются основным препятствием [4,5]. Большое количество работ [6,7] посвящено выяснению факторов, приводящих к такому разрыву между параметрами УФ и синих светодиодов на основе нитридов. Среди таких факторов . низкая внутренняя эффективность [2], вызванная худшей упорядоченностью наноматериала AlGaIn с высоким содержанием алюминия. В результате усиливается размытие гетерограниц [8,9], концентрация локальных областей с неравновесным составом твердого раствора и возбужденных дефектов [8]. Кроме того, ухудшается инжекция дырок с ростом энергии активации магния с увеличением содержания алюминия [2]. Дополнительным фактором являются проблемы с выводом излучения [1,2]. Судя по особенностям ВАХ УФ-светодиодов, туннельная составляющая тока прямой ветви дает вклад до существенно больших напряжений смещения, чем в синих светодиодах, что может быть вызвано туннелированием носителей заряда как в случайных флуктуациях

состава, так и из-за высокой концентрации носителей заряда в активной области светодиода.

В работе исследованы профили распределения носителей заряда в активных областях УФ, синих и зеленых светодиодов и выяснено возможное влияние концентрации электронов и кремния в активной области и сопутствующих явлений на снижение ВКЭ и срока службы УФ-светодиодов.

В работе исследованы коммерческие AlGaIn УФ-светодиоды LEDs 4550-Mil-Bare Chip (Bolb Inc. USA) с длиной волны излучения 270–280 нм, выращенные MOCVD на подложках AlN/сапфир. Активная область содержит AlGaIn-квантовые ямы (КЯ). Площадь активной области — 1.4 мм², вывод излучения осуществлялся через подложку, флип-чип монтаж с радиатором. Максимальные значения ВКЭ 7 %. Проведены измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ), зависимостей емкости от приложенного напряжения ($C-V$), спектров электролюминесценции (ЭЛ) и частотных зависимостей спектральной плотности токового низкочастотного шума (S_I) в диапазоне частот 1–1000 Гц. ВАХ измерялись на установке KEITHLEY 6487. Измерение ЭЛ спектров проведено в интегрирующей сфере установки OL770-LEDYF-VIS High-speed LED Test and Measurement System (Optronic Laboratories Inc., USA) с быстродействующим фотоприемником THORLABS DET02AFC/M. Частотные зависимости S_I светодиодов измерены в схеме с предусилителем SR560 (Stanford

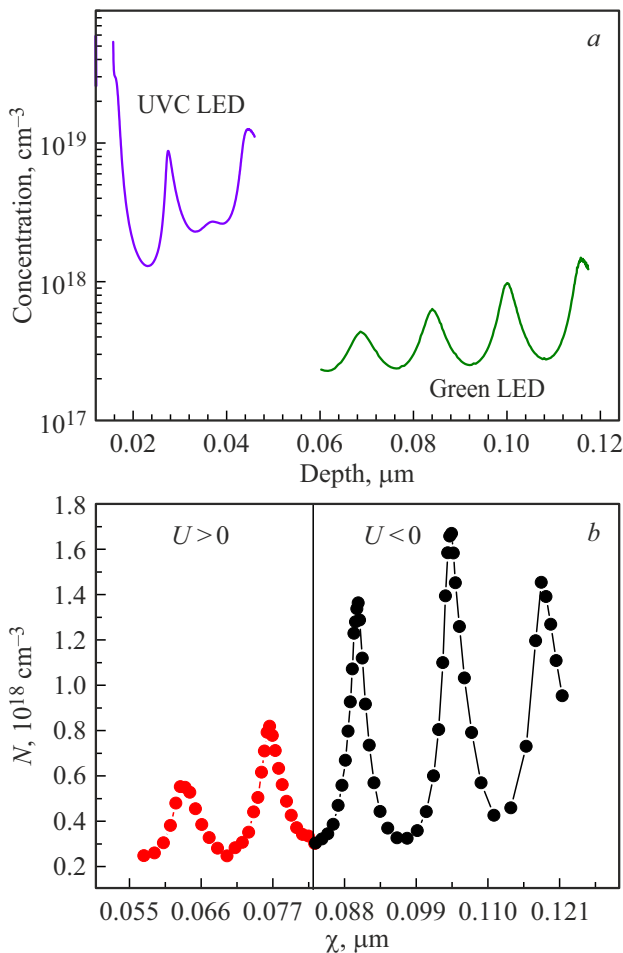


Рис. 1. Профили распределения носителей заряда в УФ и зеленом светодиодах (a) и в синем светодиоде в диапазоне напряжений (U) от +1.5 до –3 В (b).

Research Systems, Sunnyvale, USA) и анализатором спектра SR 770 FET NETWORK Analyzer (Stanford Research Systems, Sunnyvale, USA). Уровень низкочастотного шума и особенности вида частотной зависимости токового низкочастотного шума S_I несут интегральную информацию о дефектах, а наклон зависимости $S_I \sim 1/f^\nu$, где ν — показатель формы спектра, позволяет проследить за эволюцией величины микронапряжений в светодиоде при изменении $\nu > 1$. При $\nu < 1$ в диапазоне $f > 100$ Гц изменение этого параметра отражает вклад в низкочастотный шум, шума, вызванного генерационно-рекомбинационными процессами на дефектах Шокли–Рида–Холла [10]. Испытания светодиодов на старение проводились на постоянном токе 350 мА в прямом направлении при температуре 20 °С.

Измерения C – V -зависимостей в диапазоне напряжений (U) от +1.5 до –3 В позволяют рассчитать профиль распределения носителей заряда по глубине активной области светодиодов (рис. 1, a и b) по известным соотношениям [11]. Хорошо видно, что концентрация носителей заряда в УФ-светодиоде (рис. 1, a) на порядок

превышает, как в ямах, так и в барьерах, концентрацию в зеленых (рис. 1, a) и в синих (рис. 1, b) светодиодах. Дело в том, что, начиная с работы Юновича с соавт. [12], выявившими присутствие заряженных дефектов акцепторного типа в активной области светодиодов, в технологию светодиодов ввели легирование активной области кремнием для компенсации заряженных центров. Эта операция позволила повысить ВКЭ светодиодов. Однако оказалось, что чем сильнее разупорядочен наноматериал, тем выше уровень легирования кремнием [13]. Анализ работ по морфологии структур AlGaIn/GaN с высоким содержанием алюминия показывает, что упорядоченность наноматериала этих структур уступает упорядоченности InGaIn/GaN-светодиодов, особенно синих, с более низким содержанием индия. С этим и связано перелегирование активной области УФ-светодиодов кремнием. Кремний не только поставляет электроны, но и может изменять симметрию решетки, так как тетраэдрический радиус кремния меньше, чем у галлия, но больше, чем у азота. Эти изменения могут увеличивать концентрацию возбужденных дефектов, имеющих избыточную упругую энергию. Согласно теоретическим представлениям о свойствах таких центров [14], они должны усложнять процессы рекомбинации и изменять свои свойства с ростом концентрации носителей заряда.

Исследование зависимостей спектральной плотности токового низкочастотного шума (S_I) от частоты, в диапазоне 1–1000 Гц, коммерческих УФ-светодиодов на длину волны 280 нм со значениями ВКЭ 5–7% позволило выявить присутствие таких центров, не наблюдаемых в синих и зеленых светодиодах при малых уровнях инжекции. Для всех УФ-светодиодов наблюдается изменение вида зависимости S_I (f) начиная с малых значений тока 10^{-5} А. Изменяется наклон S_I (f) от вида $S_I \sim 1/f$ к $S_I \sim 1/f^\nu$, где ν — показатель формы спектра > 1 при частотах < 100 Гц (рис. 2, a и b). Согласно теоретическим представлениям, такой вид зависимостей свидетельствует о механических микронапряжениях в активной области светодиодов [10]. При этом с ростом инжекционного тока от $5 \cdot 10^{-5}$ А до 1.5 мА наблюдается снижение величины ν , т.е. снижение уровня механических напряжений. Наблюдаются два типичных варианта изменения величины ν , представленные на рис. 2, a светодиоды В9 и В10 (рис. 2, b). Особенности дефектной структуры проявляются в этих светодиодах при минимальном токе $5 \cdot 10^{-5}$ А. Для светодиода В9 наблюдается небольшое увеличение $\nu = 1.1$ при частотах < 100 Гц, что выявляет увеличение микронапряжений. В то же время в области частот > 100 Гц наблюдается наклон зависимости $\nu = 0.8$. Согласно теоретическим представлениям, в этом диапазоне частот наблюдается суперпозиция зависимости $1/f$ и генерационно-рекомбинационной составляющей, связанной с присутствием единичных дефектов Шокли–Рида–Холла. С ростом тока микронапряжения растут незначительно, ν увеличивается до 1.2, а вклад генерационно-рекомбинационной составляющей растет. Для светодиода В10 при минимальных токах

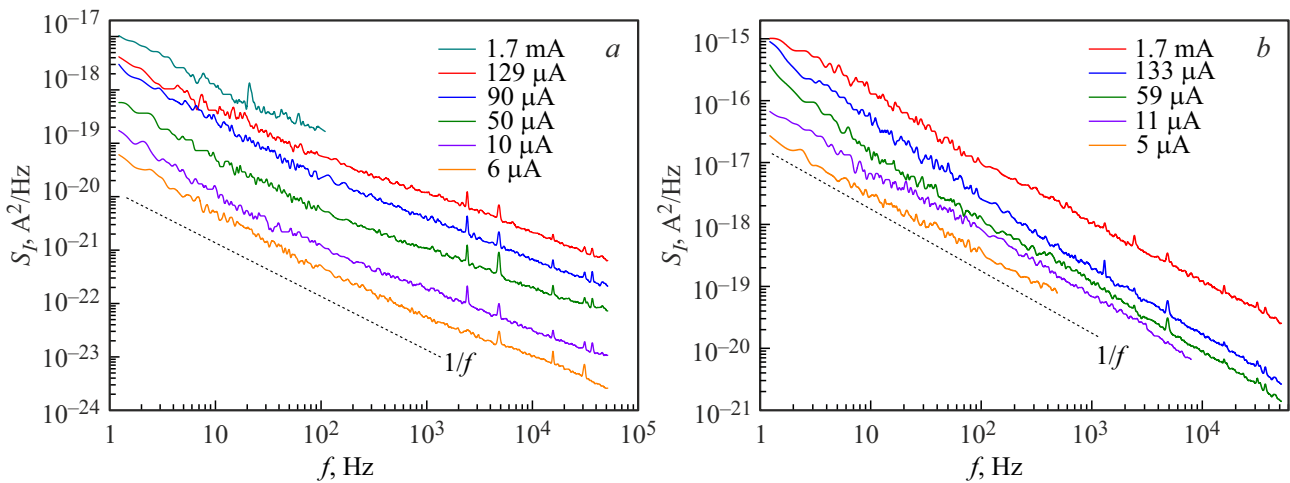


Рис. 2. Частотные зависимости спектральной плотности низкочастотного токового шума двух УФ-светодиодов: B9 (a) и B10 (b).

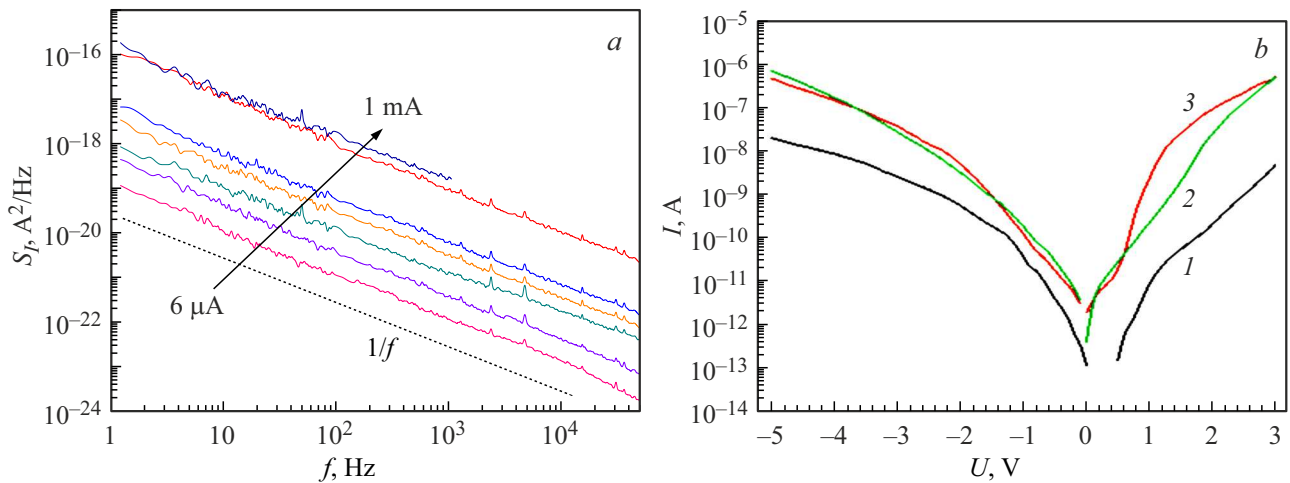


Рис. 3. a — частотная зависимость спектральной плотности токового шума синего светодиода. b — эволюция ВАХ при старении УФ-светодиодов B9 и B10: 1 — исходная ВАХ, 2 — восстановленная ВАХ B9 после 75 ч старения и B10 после 50 ч, 3 — ВАХ B9 — после 50 ч и B10 после 25 ч.

зависимость определяется шумом $1/f$, т.е. близко расположенными дефектами во всем частотном диапазоне, и уровень этого шума выше, чем у светодиода B9. Следует отметить, что концентрация носителей заряда в светодиоде B10 в 1.5 раза выше, чем у B9, однако на фоне значений 10^{19} см^{-3} это различие незначительное. Более существенными являются изменения микронапряжений. С ростом тока растут микронапряжения, и они выше, чем у B9, $\nu = 1.3$ при частотах $< 100 \text{ Гц}$, а вклад генерационно-рекомбинационной составляющей появляется только при токе 1.7 мА, и он меньше, так как $\nu = 0.9$. Для эффективных синих и зеленых светодиодов со значениями ВКЭ в максимуме при таких низких токах перестройки в системе дефектов не наблюдается и частотные зависимости во всем диапазоне частот выявляют присутствие близко расположенных центров и отсутствие микронапряжений (рис. 3, a). Полученные

результаты позволяют предполагать, что перелегирование активной области кремнием приводит к большему нарушению симметрии в решетке и большей концентрации возбужденных дефектов, чем в синих и зеленых светодиодах, а также к генерации дефектов Шокли-Рида-Холла. Кроме того, концентрация электронов в активной области оказывается существенно выше в УФ-светодиодах. В результате координационная перестройка начинается при малых уровнях инжекции. Эксперименты по старению этих двух типов светодиодов с отличающимися особенностями показали, что для светодиода B10 изменения в дефектной системе начинаются через 25 ч работы при комнатной температуре при рабочем токе, что выявляется по изменению ВАХ (рис. 3, b, кривая 3). Для светодиода B9 такие же изменения наблюдаются только после 50 ч старения. ВАХ B9 и B10 — исходные и после 50 и 25 ч, соответственно, практически

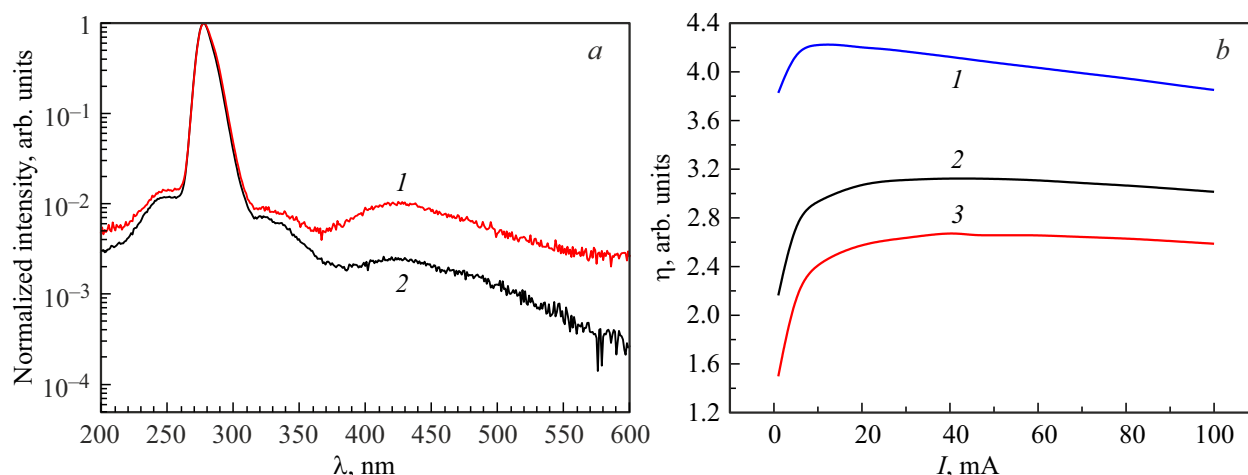


Рис. 4. *a* — спектр электролюминесценции УФ-светодиода при токах, мА: 1 — 1, 2 — 300. *b* — зависимости эффективности в относительных единицах УФ-светодиода от тока при температурах, К: 1 — 223, 2 — 293, 3 — 323.

совпадают, поэтому приведена для каждого случая одна кривая. После дополнительных 25 ч старения наблюдается частичное восстановление ВАХ (рис. 3, *b*, кривая 2). ВАХ В9 и В10 после 50 и 25 ч соответственно практически совпадают, поэтому приведена одна кривая. Как было показано ранее, такое поведение при старении [8] вызвано особенностями взаимодействия возбужденных дефектов с носителями заряда, вызывающими координационную перестройку возбужденных дефектов. Уровень низкочастотного шума в УФ-светодиодах на порядок выше, что указывает на более высокую концентрацию дефектов. В спектрах электролюминесценции светодиодов (рис. 4, *a*, кривая 1) при токе 1 мА наблюдается излучательная рекомбинация, но не только в максимуме на длине волны 280 нм, но и в дефектной полосе 350–560 нм, а также в областях с другим составом твердого раствора. При малых уровнях возбуждения происходит потеря носителей заряда на излучательную рекомбинацию в дефектных областях твердого раствора и в барьерах GaN. Кроме того, потеря носителей заряда обусловлена рекомбинацией на возбужденных дефектах и их перестройкой. С понижением температуры до 223 К снижается концентрация носителей в активной области, а ВКЭ в максимуме растет на 30 % (рис. 4, *b*, кривая 1) относительно эффективности при 293 К (рис. 4, *b*, кривая 2). Полученные результаты позволяют предполагать, что перелегирование активной области УФ-светодиодов вносит дополнительные возбужденные и Шокли–Рида–Холла дефекты и снижает значения ВКЭ в максимуме, а также ускоряет генерацию дефектов при старении. Таким образом, перелегирование активной области кремнием усиливает потери носителей заряда, вызванные распадом твердого раствора. Представляется, что снижение уровня легирования кремнием в несколько раз и предотвращение распада твердого раствора позволят увеличить значения квантовой эффективности и срок службы УФ-светодиодов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Xu, H. Long, J. Jiang, M. Sheikhi, L. Li, W. Guo, J. Dai, C. Chen, J. Ye. *Nanotechnology*, **30**, 435202 (2019). DOI: 10.1088/1361-6528/ab3208
- [2] M. Kneissl, T.Y. Seong, H. Jung, A. Hiroshi. *Nat. Photonics*, **13**, 233 (2019).
- [3] Q. Ong, J.W.R. Teo, J.D. Cruz, E. Wee, W. Wee, W. Han. *Heliyon*, **8**, 11132 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11132>
- [4] M. Su, H. Liu, M. Cai, W. Sun. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **70** (2), 570 (2023).
- [5] F. Piva, M. Buffolo, N. Roccato, M. Pilati, S. Longato, N. Susilo, D.H. Vidal, A. Muhin, L. Sulmoni, T. Wernicke, M. Kneissl, C.D. Santi, G. Meneghesso, E. Zanoni, M. Meneghini. *Semicond. Sci. Technol.*, **39**, 075025 (2024). <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ad54e9>
- [6] H. Hirayama, T. Takano, M.S. Jun, T. Takuya, M. Kenji, J. Noritoshi, I.O. Masafumi, M. Issei, K. Takuma. *Proc. SPIE*, **10104**, 101041 (2017).
- [7] M. Su, H. Liu, M. Cai, W. Sun. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **70** (2), 570 (2023).
- [8] G. Savchenko, E. Shabunina, A. Chernyakov, N. Talnishnikh, A. Ivanov, A. Abramov, A. Zakgeim, V. Kuchinskii, G. Sokolovskii, N. Averkiev, N. Shmidt. *Nanomaterials*, **14**, 1072 (2024). <https://doi.org/10.3390/nano14092396>
- [9] V. Davydov, E.M. Roginskii, Y. Kitaev, A. Smirnov, I. Elisayev, E. Zavarin, W. Lundin, D. Nechaev, V. Jmerik, M. Smirnov, M. Pristovsek, T. Shubina. *Nanomaterials*, **11**, 2396 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11092396>
- [10] Г.П. Жигальский. *Флуктуации и шумы в электронных и твердотельных приборах* (М., Физматлит, 2012).
- [11] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) ч. 1.
- [12] С.С. Мамакин, А.Э. Юнович, А.Б. Ваттана, Ф.И. Маняхин. *ФТП*, **37**, 1131 (2003).

- [13] V.M. Busov, V.V. Emtsev, R.N. Kyutt, V.V. Lundin, D.S. Poloskin, V.V. Ratnikov, A.V. Sakharov, N.M. Schmidt. *Solid State Phenomena*, **69-70**, 525 (1999).
- [14] V.N. Abakumov, V.I. Perel, I.N. Yassievich, G.V. Gordeeva. *Nonradiative Recombination in Semiconductors; Modern Problems in Condensed Matter Sciences* (North-Holland, Amsterdam–Oxford–N.Y., 1991).

Редактор Г.А. Оганесян

Reduction of external quantum efficiency of ultraviolet LEDs caused by overdoping of barriers with silicon

E.I. Shabunina¹, N.M. Schmidt¹, A.E. Chernyakov²,
N.A. Talnishnikh², A.L. Zakgeim², A.E. Ivanov^{2,3},
L.A. Aleksanyan⁴, A.Y. Polyakov⁴

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² SHM R&E Center, Russian Academy of Sciences,

194021 St. Petersburg, Russia

³ St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,

197022 St. Petersburg, Russia

⁴ National University of Science and Technology

„MISIS“,

119049 Moscow, Russia

Abstract Commercial AlGaIn ultraviolet LEDs with emission wavelength of 270–280 nm and external quantum efficiency of 5.7% were studied. $C-V$ profiling revealed an order of magnitude higher electron concentration in the active region compared to blue LEDs, caused by overdoping with silicon. Analysis of electroluminescence spectra and frequency dependences of the spectral density of low-frequency noise revealed the rearrangement of excited defects in ultraviolet LEDs at injection levels an order of magnitude lower than in blue LEDs, as well as the onset of defect generation during aging after 25 h.