

Сверхширокий спектр электролюминесценции светодиодных гетероструктур на основе полупроводниковых твердых растворов GaPAsN

© А.В. Бабичев^{*†¶}, А.А. Лазаренко^{*}, Е.В. Никитина^{*}, Е.В. Пирогов^{*}, М.С. Соболев^{*}, А.Ю. Егоров^{*}

^{*} Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 23 июля 2013 г. Принята к печати 19 августа 2013 г.)

Впервые представлены результаты по созданию светодиодов белого свечения на основе полупроводниковых твердых растворов GaPAsN на подложке фосфида галлия. Продемонстрирована электролюминесценция гетероструктур с непрерывным спектром в диапазоне длин волн от 350 до 1050 нм. Вывод света через боковые грани и лицевую часть образца позволил реализовать белое свечение за счет сверхширокого спектра электролюминесценции, перекрывающего весь видимый диапазон и часть ближнего инфракрасного диапазона. При выводе излучения через подложку коротковолновая часть спектра поглощается в слое GaP.

1. Введение

В настоящее время, светодиоды белого свечения обычно изготавливаются тремя основными способами.

Первый предполагает помещение трех отдельных светодиодных кристаллов, излучающих красный, зеленый и голубой свет (RGB), в общий светодиодный корпус. Комбинирование трех данных цветов приводит к получению белого свечения. К настоящему моменту данный метод не является эффективным для ряда применений вследствие спектральной временной нестабильности белого излучения, связанной с разной скоростью деградации излучающих структур, используемых в качестве источников красного, синего и зеленого света [1], плохой температурной стабильностью излучения, требуемой для мощностных применений [2], малой эффективностью InGaN светодиодов зеленой области спектра, а также необходимостью создания отдельной схемы управления интенсивностью для каждого цвета, что увеличивает экономические, временные и технологические затраты при их создании [3].

Второй способ предполагает использование одного светодиодного кристалла на основе GaN, излучающего в синем или ультрафиолетовом диапазоне, покрытого флуоресцирующим материалом, люминофором (например, $(Y,Gd)_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$) [5], либо органическим красителем (например, перилен) [5,6]. Однако следует отметить, что преобразование флуоресцирующим материалом синего или ультрафиолетового излучения в более длинноволновое излучение видимого диапазона приводит к потерям энергии, связанным с малым Stokes-сдвигом используемых флуоресцентных [6].

Третий способ предполагает изготовление светодиода белого свечения, который сам по себе может излучать белый свет благодаря наличию в структуре кристалла

этого светодиода по меньшей мере двух запрещенных энергетических зон [7]. Данная технология реализуется за счет создания множественных квантовых ям (МКЯ) (Multiple Quantum Well — MQWs), излучающих свет разных цветов. За счет регулирования параметров эпитаксиального процесса Чену и др. [7] удалось реализовать светодиодный кристалл с МКЯ, в спектре излучения которого содержится множество пиков, которые затем комбинируются для получения белого свечения. Однако спектр излучения не является непрерывным и перекрывающим весь видимый диапазон.

Другой вариант третьего способа предложен Чуа (Chua) и др. [8] и состоит в создании трехмерных квантово-размерных включений, так называемых „квантовых точек“, нитрида индия (InN) и нитрида индия-галлия (InGaN) методом металлоорганической газовой эпитаксии. Причем квантовые точки нитрида индия (InN), нитрида индия-галлия (InGaN) помещаются в квантовые ямы (КЯ) $In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N$. Данная технология позволяет создавать активные слои светодиодов синего и зеленого спектрального диапазонов, перекрывающая диапазон длин волн от 480 до 530 нм.

Конструкция и технология изготовления светодиода белого свечения (третий вариант третьего способа) на основе нитридов элементов III группы изложены в патенте RU2392695 C1 [9]. Каждая структура с квантовыми ямами включает в себя слой квантовой ямы $In_xGa_{1-x}N$, слой барьера $In_yGa_{1-y}N$ ($x > 0.3$ или $x = 0.3$) и квантовые точки $In_zGa_{1-z}N$, где $x < y < z \leq 1$. Данным методом можно создать светодиоды белого свечения, которые просты в изготовлении, имеют высокие характеристики светоотдачи и цветопередачи. Светодиод излучает свет в диапазоне примерно от 400 до 750 нм. Мольная доля слоя ямы InN, x , важна для расширения диапазона излучения светодиода в область более длинных волн. Если значение x равно

¶ E-mail: scientific.ocean@gmail.com

или больше 0,3, диапазон спектра излучения структуры с МКЯ расширяется до 600 нм или более.

Еще одна вариация третьего способа состоит в интеграции пирамид с МКЯ на основе InGaN/GaN на поверхности планарных структур GaN [10–12]. Отметим, что спектр электролюминесценции аналогичен спектру структур на основе GaN с люминофором (демонстрирует провал около 480 нм, интенсивность зеленой и красной области меньше в сравнении с пиком в синей области) [12].

Таким образом, все предложенные способы изготовления светодиодов белого свечения основаны прежде всего на использовании полупроводниковых кристаллов нитридов элементов III группы либо с нанесением люминофора для преобразования излучения, либо без нанесения люминофора, либо подразумевают использование нескольких светодиодов в одном корпусе.

Цель данной работы заключалась в создании монолитного светодиода, который излучает из одного кристалла весь диапазон излучения видимой части спектра области от 400 до 750 нм по крайней мере и может быть изготовлен на основе материала, отличного от нитридов элементов III группы и без нанесения люминофора.

Полупроводниковые твердые растворы GaPAsN с относительно низким содержанием азота, менее 0,03 (так называемые „diluted nitrides“), в последнее время представляют большой интерес для ряда практических применений [13–16] (благодаря развитию технологии синтеза полупроводниковых соединений, таких как молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) и газофазная эпитаксия (ГФЭ) в последние годы). Так, были синтезированы монокристаллические слои $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ и $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ с содержанием азота на уровне нескольких процентов [17,18], которые можно рассматривать как реальные тройные твердые растворы со смешанными анионами, в отличие от синтезируемых ранее бинарных соединений с изовалентным легированием. Показано, что внедрение азота принципиально меняет свойства нового материала. Так, замещение небольшой доли элементов пятой группы, As и P, атомами азота в таких растворах существенно модифицирует зону проводимости, приводит к ее расщеплению и образованию двух непараболических подзон (E_- и E_+). Модель, описывающая формирование новой зонной структуры, была предложена Кентом, Зунгером и др. [19–22]. Данная модель объясняет переход от непрямозонной структуры энергетических зон GaP к прямозонной зонной структуре тройного твердого раствора $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ при концентрациях азота x менее одного процента.

Так, величина расщепления подзон зоны проводимости, E_- и E_+ , в четверном твердом растворе $\text{GaP}_{0.74}\text{As}_{0.24}\text{N}_{0.02}$ приблизительно 1,11 эВ. Таким образом практически можно реализовать многозонный полупроводник, с двумя зонами проводимости, со структурой зон, обеспечивающей три оптических перехода, приблизительно: 1,11 эВ (1117 нм) между подзонами E_- и E_+ , 1,67 эВ (741 нм) между потолком валентной зоны

и подзоной E_- и 2,79 эВ (445 нм) между потолком валентной зоны и подзоной E_+ . Такой набор переходов при использовании этого материала GaPAsN в качестве активной области светодиода позволяет получать излучение в необычайно широком спектральном диапазоне — от 350 до 1050 нм, что впервые продемонстрировано в данной работе. Визуально, за счет смешения излучения с разной длиной волны, это теплый белый свет с слегка желтоватым оттенком.

2. Исследуемые структуры

Для выращивания гетероструктур применялся метод молекулярно-пучковой эпитаксии с твердотельными источниками галлия, фосфора и мышьяка. Для создания потока атомарного азота на эпитаксиальную поверхность применялся азотный источник с радиочастотным газовым разрядом. Легирование кремнием применялось при создании слоев с проводимостью n -типа, в качестве примеси p -типа легирования использовался бериллий, Be. Структуры выращивались на подложке GaP с ориентацией, близкой к (100). Активная область содержала набор слоев GaPNAs с различной шириной запрещенной зоны в диапазоне 1,67–1,95 эВ. Поверхностный контактный слой сформирован последовательным выращиванием слоев GaP и InGaAs. Схематический вид светодиодной структуры представлен на рис. 1.

После выращивания структур методом жидкостного травления были сформированы круглые мезы различного диаметра (от 100 до 500 мкм) и методом ваку-

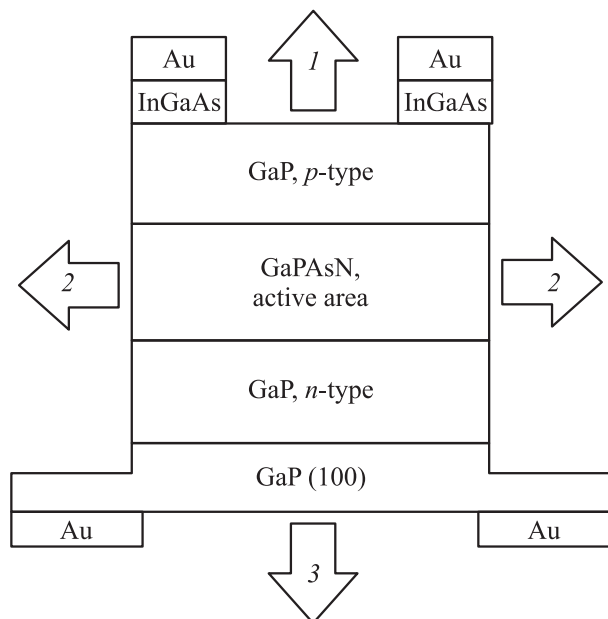


Рис. 1. Схематический вид светодиода белого свечения. Стрелками отмечены направления выводящего излучения. 1 — через лицевую поверхность образца, 2 — через боковые грани, 3 — через подложку.

умного напыления — металлические контакты. Травление гетероструктуры до подложки GaP производилось через толстую металлическую маску, профиль которой сформирован методом лазерной литографии и последующей взрывной технологией. В качестве травителя использовался раствор красной кровяной соли ($K_3(Fe(CN)_6) + KOH$). Скорость и профиль травления были оптимизированы профилометрическими исследованиями, а также исследованием скола меза-структур в электронном микроскопе. После формирования мезы металлическая маска была удалена. Омические контакты были созданы методом взрывной литографии через маску фоторезиста. Напыление проводилось методом электронного испарения при $230^\circ C$. Сформированные мезы не демонстрировали утечек поверхность/подложка. Конечный этап процессирования структур состоял в разварке контактов к металлизированным площадкам на измерительном чипе для последующего исследования спектров ЭЛ.

3. Результаты и их анализ

Спектры электролюминесценции (ЭЛ) были измерены при комнатной температуре, при внешних условиях в импульсном режиме. Частота импульсов составила 5 Гц, продолжительность импульсов равна 0.01 с. Измерения спектров производились детектором, охлаждаемым жидким азотом в диапазоне от 300 до 1200 нм. Рис. 2 демонстрирует спектры ЭЛ при различных напряжениях, приложенных к вытравленным мезам (диаметр 300 мкм)

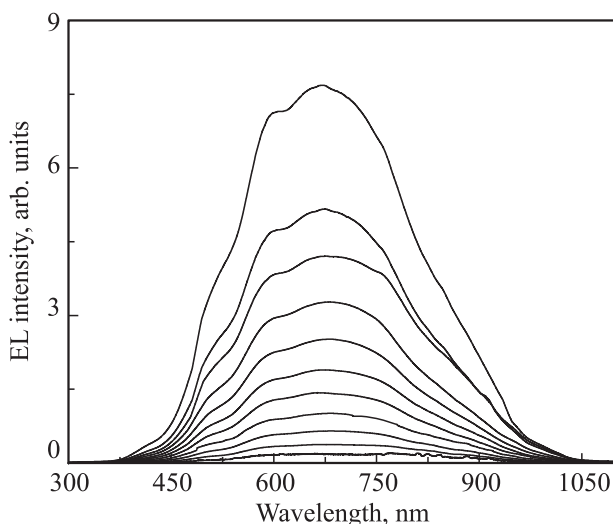


Рис. 2. Спектры электролюминесценции одной из процессированных круглых мез (диаметр 300 мкм) исследованных гетероструктур при выводе излучения через боковые грани и лицевую поверхность образца. Нижний спектр соответствует напряжению, равному 5 В. Последующие спектры измерены при увеличении прикладываемого напряжения с шагом 1 В вплоть до 14 В включительно. Верхний спектр измерен при напряжении в 18 В.

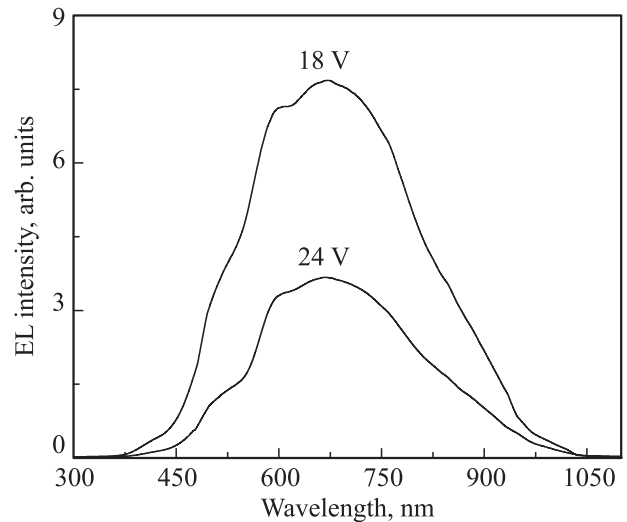


Рис. 3. Спектры электролюминесценции одной из процессированных круглых мез (диаметр 300 мкм) исследованных гетероструктур при выводе излучения через боковые грани и лицевую поверхность образца. Верхний спектр соответствует 18 В прикладываемого напряжения, нижний — 24 В.

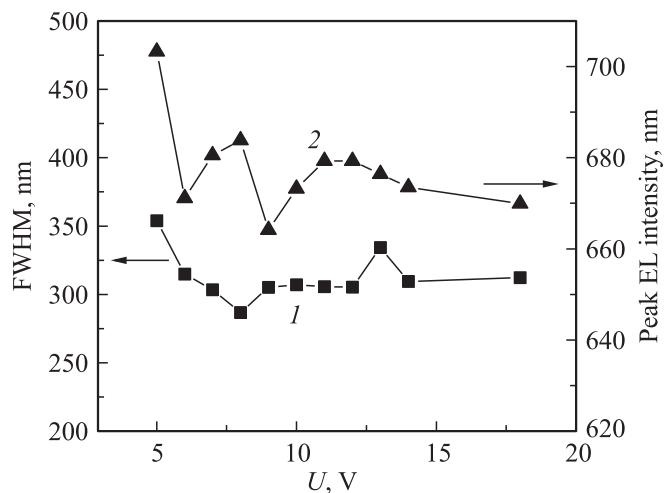


Рис. 4. Зависимость полуширины спектра ЭЛ (FWHM) от прикладываемого напряжения (левая ось, зависимость 1). Зависимость положения пиковой интенсивности от прикладываемого напряжения (правая ось, зависимость 2).

$p-i-n$ -структур (от 4 В (нижний спектр) до 14 В, с шагом 1 В, а также при 18 В (верхний спектр)) при выводе излучения через боковые грани (направление 2 на рис. 1) и верхнюю часть мезы гетероструктуры (направление 1 на рис. 1), частично покрытой металлом.

В диапазоне приложенных напряжений наблюдается необычайно широкий непрерывный спектр электролюминесценции (ЭЛ) в диапазоне длин волн от 350 до 1050 нм. С ростом напряжения вплоть до 18 В интенсивность излучения возрастает. При больших напряжениях наблюдается спад интенсивности, обусловленный, по-видимому, разогревом гетероструктуры (рис. 3).

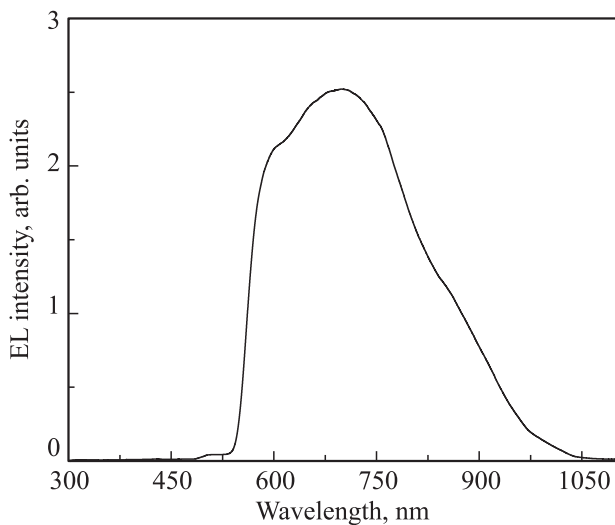


Рис. 5. Спектр электролюминесценции одной из спроектированных круглых мез (диаметр 300 мкм) исследованных гетероструктур при выводе излучения через подложку (прикладываемое напряжение — 11 В). Демонстрирует поглощение коротковолновой части излучения, обусловленное материалом подложки (фосфид галлия). Значение FWHM составляет около 274 нм.

Зависимость полуширины спектра ЭЛ, FWHM, от напряжения представлена на рис. 4. Данный график демонстрирует, что с ростом напряжения от 5 до 18 В значение FWHM изменяется незначительно (отклонение величины порядка 67 нм), причем минимальная полуширина спектра ЭЛ составляет 287 нм. Также рис. 4 демонстрирует изменение положения максимума интенсивности спектра ЭЛ (пиковой интенсивности) от прикладываемого напряжения. Несмотря на большую ширину спектра ЭЛ, перекрывающую весь видимый диапазон и часть инфракрасной области, положение максимума интенсивности изменяется слабо (в диапазоне прикладываемых напряжений от 6 до 18 В отклонение данной величины составляет порядка 19 нм).

Также были измерены спектры ЭЛ при выводе излучения через подложку (GaP). В данном случае наблюдаются значительные изменения спектров электролюминесценции, связанные с поглощением коротковолновой части спектра подложкой GaP (рис. 5). Значение FWHM составляет около 274 нм. Таким образом, даже в случае вывода излучения через слой GaP наблюдается достаточно широкий непрерывный спектр выводимого излучения, перекрывающий диапазон длин волн от 500 до 1050 нм.

Дополнительные подробности и технологические аспекты реализации светодиодов белого свечения на основе твердых растворов GaPAsN сообщаются в патенте Российской Федерации на изобретения рег. № 2013128322 от 20.06.2013, поданом „Санкт-Петербургским академическим университетом — научно-образовательным центром нанотехнологий РАН“ и зарегистрированном [23].

4. Заключение

Таким образом, по нашему мнению, в данной работе впервые продемонстрированы результаты исследований по созданию нового класса светодиодов белого свечения на основе полупроводниковых твердых растворов GaPAsN на подложке фосфида галлия. Сверхширокий спектр электролюминесценции светодиодов на основе твердых растворов GaPAsN перекрывает практически весь видимый диапазон длин волн и часть ближнего инфракрасного диапазона. В силу близости параметров кристаллических решеток кремния и фосфида галлия подобные светодиодные гетероструктуры могут быть реализованы на поверхности кремния.

Работа выполнена при поддержке программы президента РАН, Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] H. Wu, X. Zhang, C. Guo, J. Xu, M. Wu, Q. Su. *IEEE Phot. Techn. Lett.*, **17** (6), 1160 (2005).
- [2] K.Y. Ko, D.H. Lee, K.H. Jang, S.Y. Choi, Y.T. Kim. USA Patent 20130020931 issued January 24, 2013.
- [3] E. Jang, J. Shinae, J. Hyosook, L. Jungeun, K. Byungki, K. Younghwan. *Adv. Mater.*, **22** (28), 3076 (2010).
- [4] S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol. *The blue laser diode: the complete story* (Springer, 2000).
- [5] O.N. Ermakov, M.G. Kaplunov, O.N. Efimov, I.K. Yakushchenko, M.Yu. Belov, M.F. Budyka. *Microelectron. Eng.*, **68**, 208 (2003).
- [6] F. Caruso, M. Mosca, R. Macaluso, E. Feltin, C. Cali. *Electron. Lett.*, **48** (22), 1417 (2012).
- [7] C.-Y. Chen, C.N. Huang, F.C. Hwang, M.H. Hong, E.G. Lean. USA Patent 6163038, issued December 19, 2000.
- [8] S.J. Chua, P. Li, M. Hao, J. Zhang. USA Patent 6645885, issued November 11, 2003.
- [9] С.-Д. Чуа, П. Чэнь, Ч. Чэнь, Э. Такасука. *Светодиод белого свечения на основе нитрида элементов III группы* (22 Сентября, 2006). <http://www.freepatent.ru/images/patents/70/2392695/patent-2392695.pdf>
- [10] T. Kim, J. Kim, M. Yang, Y. Ko. *Monolithic White LED with Controllable Color Temperature*. In CLEO: Applications and Technology. Optical Society of America, 2012.
- [11] T. Kim, J. Kim, M. Yang, S. Lee, Y. Park, Y. Ko, Y. Cho. *White emission from InGaN multi-quantum wells on c-planes and nano-pyramids hybrid structure*. In Lasers and Electro-Optics (CLEO), 2011 Conference on, p. 1–2. IEEE, 2011.
- [12] T. Kim, J. Kim, M. Yang, Y. Park, U.I. Chung, Y. Ko, Y. Cho. *Polychromatic white LED using GaN nano pyramid structure*. In SPIE OPTO, p. 86410E–86410E. Int. Soc. Opt. Photon., 2013.
- [13] H. Yonezu. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 762 (2002)
- [14] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J. Wu, J.W. Ager, E.E. Haller, H.P. Xin, C.W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **76** (22), 3251 (2000).
- [15] I.A. Buyanova, G. Pozina, J.P. Bergman, W.M. Chen, H.P. Xin, C. W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 52 (2002).

- [16] M. Kaneko, T. Hashizume, V.A. Odnoblyudov, C.W. Tu. *J. Appl. Phys.*, **101**, 103 707 (2007).
- [17] А.Ю. Егоров, Е.С. Семенова, В.М. Устинов, Y.G. Hong, C. Tu. *ФТП*, **36** (9), 1056 (2002).
- [18] H.C. Alt, A.Y. Egorov, H. Riechert, J.D. Meyer, B. Wiedemann. *Physica B: Condens. Matter*, **308**, 877 (2001).
- [19] P.R.C. Kent, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **64** (11), 115 208 (2001).
- [20] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz. *Phys. Rev. Lett.*, **82** (6), 1221 (1999).
- [21] C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski, W. Knap, T. Suski, W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, J.M. Olson. *Appl. Phys. Lett.*, **76** (17), 2409 (2000).
- [22] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J. Wu, J.W. Ager, E.E. Haller, H.P. Xin, C.W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **76** (22), 3251 (2000).
- [23] А.Ю. Егоров, Е.В. Никитина, А.В. Бабичев. Патент РФ № 2013128322, от 20.06.2013.

Редактор Т.А. Полянская

Ultra-wide electroluminescence spectrum of light emitting heterostructures based on GaPAsN semiconductor alloys

A.V. Babichev⁺, A.A. Lazarenko*, E.V. Nikitina*, E.V. Pirogov*, M.S. Sobolev*, A.Yu. Egorov**

* St. Petersburg Academic University,
Nanotechnology Research and Education Centre,
Russian Academy of Science,
194021 St. Petersburg, Russia

+ Ioffe Physical-Technical Institute
of the Russian Academy of Science,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In this paper we present the results of white light-emitting diodes (LEDs) construction based on GaPAsN semiconductor alloys on GaP substrate. The heterostructure electroluminescence with continuous emission spectrum in the range from 350 to 1050 nm is observed. Extracting light through side walls and face side of the sample enabled us to achieve white light emission by means of ultra-wide electroluminescence spectrum covering all visible spectrum and part of the near IR spectral range. While extracting emission through substrate, the short-wavelength part of the visible spectra is absorbed at GaP layer.