В.П. Велещук¹, О.І. Власенко¹, З.К. Власенко¹, Д.М. Хміль¹, О.М. Камуз¹, С.Г. Неділько², В.П. Щербацький², Д.В. Гнатюк², В.В. Борщ³, М.П. Киселюк⁴.

МЕХАНІЗМИ ПОЯВИ ВИДИМОЇ ПАРАЗИТНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ У СВІТЛОДІОДАХ УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ 365 нм

У роботі встановлено механізм появи видимої паразитної люмінесценції у світлодіодах (СД) ультрафіолетового (УФ) випромінювання 365 нм. Світлодіоди УФ випромінювання з максимумом на довжині хвилі 365 нм мають широке коло застосувань, наприклад полімеризація, флуоресцентна мікроскопія в медицині та біології, люмінесцентний аналіз. Однак InGaN/AlGaN/GaN гетероструктури УФ СД мають ряд недоліків, зокрема так звану жовту люмінесценцію. Тому, окрім робіт по підвищенню квантової ефективності, проводяться дослідження щодо зниження видимої паразитної люмінесценції в УФ світлодіодах. Для пошуку способів зниження інтенсивності видимої люмінесценції необхідно знати механізм її виникнення. Досліджено промислові InGaN/AlGaN/GaN УФ світлодіоди з максимумом 365...370 нм. Встановлено, що видима паразитна люмінесценція у даних світлодіодах складається з двох спектральних частин – так званих жовтої люмінесценції та синьої люмінесценції, які зумовлені дефектами та комплексами дефектів з легуючими домішками. Люмінесценція у жовто-зеленій частині спектра (максимум при 555 нм) є домінуючою при температурі 300 К, а люмінесценція в синій частині спектра (400...470 нм) - при температурі в околі 77 К. Показано, що домінуючим механізмом появи видимої люмінесценції в УФ світлодіодах 365 нм є електролюмінесценція, оскільки при підвищенні напруги на *p-n* переході жовта смуга електролюмінесценції з'являється першою; фотолюмінесценція у даних СД при T = 77 К при збудженні УФ випромінюванням від аналогічного світлодіода практично відсутня, у той же час при підвищенні струму при T = 77 K з'являється та росте інтенсивність жовтої смуги електролюмінесценції.

Ключові слова: УФ світлодіод 365 нм, люмінесценція.

1. ВСТУП

Світлодіоди (СД) ультрафіолетового (УФ) випромінювання з максимумом на довжині хвилі 365 нм мають широке коло застосувань. Це, наприклад, полімеризація, флуоресцентна мікроскопія в медицині та біології, люмінесцентний аналіз (спектроскопія) тощо [1-4]. Однак InGaN/AlGaN/GaN гетероструктури ультрафіолетових світлодіодів мають ряд недоліків: це небажані тунельні ефекти при струмоперенесенні, так звана жовта електролюмінесценція (ЕЛ) [4-9] чи синя люмінесценція [9-12] від дефектів, комплексів, а також збудження фотолюмінесценції (ФЛ) у самих СД гетероструктурах від власного УФ випромінювання. Сумарна видима люмінесценція від УФ СД, яка є сумою ЕЛ та ФЛ, створює проблеми, складаючись із корисною фотолюмінесценцією матеріалів і структур, що випромінюють у тому ж спектральному діапазоні. Це, наприклад, заважає проводити ефективний аналіз методами флюорометрії, цитометрії, капілярного електрофорезу [2, 8] тощо.

З одного боку, люмінесценція у вигляді жовто-білого світла корисна тим, що дає можливість контролювати деградацію УФ світлодіода та його стан (увімкнений або вимкнений). З іншого боку, відбувається також втрата корисного УФ випромінювання за рахунок каналу рекомбінації жовтої ЕЛ та за рахунок збудження ФЛ усередині гетероструктури (перевипромінювання). Дійсно, як видно з рис. 1, виміряна нами оптична потужність $P_{\text{опт}}$ паразитної люмінесценції у діапазоні 410...740 нм при номінальному струмі 350 мА становить 4,77, 3,7 та 2,39 мВт для трьох УФ світлодіодів. Оскільки оптична потужність УФ смуги становить 40...50 мВт при струмі 350 мА, частка внеску інтенсивності видимої смуги люмінесценції (процент втрат) становить максимум 10% від інтегральної (загальної) люмінесценції. Для деяких УФ СД 365 нм дана величина сягає навіть 17% [4]. При цьому слід відзначити, що на даний час вартість одиниці оптичної потужності УФ світлодіода 265 нм у сто разів більша у порівнянні з вартістю одиниці оптичної потужності світлодіода синього випромінювання 465 нм.

© В.П. Велещук, О.І. Власенко, З.К. Власенко, Д.М. Хміль, О.М. Камуз, С.Г. Неділько, В.П. Щербацький, Д.В. Гнатюк, В.В. Борщ, М.П. Киселюк, 2018

ISSN 0233-7577. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 2018, вып. 53



Рис. 1. Залежність оптичної потужності видимої люмінесценції від електричної потужності У Φ світлодіодів 365 нм у діапазоні $\lambda = 410 - 740$ нм.

Тому, окрім робіт з підвищення квантової ефективності, проводяться також дослідження щодо зниження видимої паразитної люмінесценції в УФ СД [4, 5, 7-12]. Зокрема у роботі [8] запропоновано цікавий спосіб її гасіння на основі методу часово-роздільної флуоресценції (TRF). Для пошуку способів зниження паразитної люмінесценції у світлодіодах ультрафіолетового випромінювання ($\lambda = 365$ нм) необхідно знати механізм її виникнення. Для цього треба вивчити спектри видимої люмінесценції в УФ світлодіодах при різних температурах та струмах, а також отримати спектри ФЛ. Це і є метою даної роботи.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Досліджувалися промислові світлодіоди InGaN/AlGaN/GaN марки TW-UV365P1WE10, виготовлені методом MOCVD на сапфіровій підкладці, максимум довжини хвилі випромінювання $\lambda = 365...370$ нм. Номінальний струм $I_{\text{ном}} = 350$ мА, електрична потужність $P_{\text{ел}} = 1$ Вт, площа структури 1 мм². Опис структури УФ СД такого типу наведено в [1, 3, 12]; *n*-область легована Si, *p*-область Mg, квантова яма – шар In_{0,02}Ga_{0,98}N товщиною ≈ 30 Å. ФЛ збуджувалась УФ випромінюванням ксенонової лампи ДКСЛ-150, фільтроване монохроматором ДМР-4 (260 нм), лазером (337 нм) а також від аналогічного УФ СД з фільтрами УФС для виокремлення корисної УФ смуги. Спектри та оптична потужність люмінесценції вимірювались спектрорадіометром НААS-2000 (Everfine) з інтегруючим фотометром. Спектри також вимірювались фотоелектричним помножувачем ФЕП-100 та монохроматором МДР-23.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Як видно зі спектра 1 на рис. 2, при кімнатній температурі світлодіод, окрім основної УФ смуги 365 нм, має так звану жовту смугу люмінесценції, яка зумовлена випромінювальною рекомбінацією за участю дефектів та домішок. Дана жовта смуга складається з електро- та фотолюмінесценції. При температурі рідкого азоту та при такому ж струмі 1 мА (спектр 2 на рис.2) спектр кардинально змінюється – інтенсивність основної УФ смуги зменшується, жовта смуга зникає, а інтенсивність випромінювання у синій частині спектра зростає. Спостерігається лінійна (у log масштабі) ділянка до 510 нм. Колір випромінювання УФ СД при цьому стає яскраво синім. Механізмом випромінювання у синій частині температури до 77 К значно знижується, а відповідно і збуджувана нею ФЛ; окрім цього

дослідження показали, що при T = 77 К в умовах збудження випромінюванням іншого аналогічного УФ СД синя фотолюмінесценція практично відсутня.

Виявлено, що жовта смуга ЕЛ з'являється при напрузі U = 2,55...2,6 В (струм 1...5 мкА), тобто до напруги включення УФ смуги (U = 2,9 В). До напруги 2,8...2,9 В спостерігалася жовта смуга без УФ смуги, як і в [4]. Жовта смуга ЕЛ у досліджуваних УФ СД при температурі рідкого азоту при малих струмах (1 мА) відсутня (рис. 2, спектр 2 та рис. 3а, спектри 1, 2). Але зі збільшенням струму при T = 77 К спостерігалась поява жовтої смуги з максимумом 545 нм (спектри 3–5 на рис. 3а).

Спостерігається типовий температурний зсув піка жовтої смуги ЕЛ на 15 нм від 560 до 545 нм (спектр 1 на рис. 2 та спектр 5 на рис. 3а) за рахунок залежності ширини забороненої зони шарів InGaN та AlGaN від температури.

Таким чином, у видимому діапазоні спектра спостерігаються фактично дві області випромінювання — у жовтій та синій частині, водночас залежність інтенсивності від температури у цих ділянках протилежна.



Рис. 2. Спектри електролюмінесценції УФ світлодіода 365 нм при струмі 1 мА при T = 300 K (1) та 77 K (2).



Рис. 3. Спектри жовтої смуги електролюмінесценції УФ світлодіода 365 нм при підвищенні струму *I* (мА) при *T* = 77 K (а) та 300 K (б).

Це видно і на рис. 3, де інтенсивність випромінювання при T = 77 К на довжині хвилі 450 нм більша за інтенсивність при $\lambda = 545$ нм (*a*), а при T = 300 К – навпаки (*б*). Слід зазначити, що в цілому УФ світлодіоди мають неперервний спектр випромінювання в усьому видимому діапазоні, при цьому інтенсивність у синій області спектра зазвичай росте зі зменшенням довжини хвилі випромінювання [3, 7, 9, 13], як і на рис. 2.

При кімнатній температурі інтенсивність жовтої смуги зростає сублінійно при зростанні струму (та електричної потужності) до номінального значення (рис. 1 та рис. 3б).

Оскільки паразитне видиме випромінювання УФ СД 365 нм є сумою двох механізмів – електро- та фотолюмінесценції, для поділу внесків окремо ЕЛ та ФЛ була виміряна ФЛ від монохроматичного УФ випромінювання (рис. 4). На спектрах фотолюмінесценції при збудженні УФ випромінюванням на двох різних довжинах хвиль спостерігаються дві смуги: зона-зонна смуга квантової ями In_{0,02}Ga_{0,98}N з максимумом 365 нм та жовта смуга з максимумом 555 нм. (Спектр 2 виміряно до 360 нм через вплив паразитного випромінювання 337 нм.) Відмінності спектрів ФЛ 1 та 2 пояснюються різною інтенсивністю збуджуючого випромінювання, а також різним коефіцієнтом оптичного поглинання α для $\lambda = 260$ нм та 337 нм. Для GaN на підкладці Al₂O₃ (метод MOCVD) орієнтовно $\alpha = 10^5$ см⁻¹ (337 нм) та 1,85·10⁵ см⁻¹ (260 нм). Відповідно характерна глибина проникнення випромінювання буде різною, $d = 1/\alpha \approx 100$ нм та 54 нм. Структура складається з таких шарів – підкладка Al₂O₃/ буферний GaN /GaN/Al_(0,1-0,15)Ga_(0,9-0,85)N/In_{0,02}Ga_{0,98}N/Al_(0,1-0,15)Ga_(0,9-0,85)/GaN, і оскільки</sub> опромінювалась верхня сторона гетероструктури, зі сторони КЯ, то при $\lambda = 260$ нм фотозбуджені носії більш локалізовані у приповерхневому шарі, аніж при опроміненні $\lambda =$ 337 нм. Шари (окрім КЯ) мають товщину 40…150 нм, буферний – 4 мкм.

Спектр 2 на рис. 4 жовтої смуги ФЛ схожий на спектр ЕЛ, проте є відмінності – затягнуте крило в області 450 нм. При цьому спектр ФЛ при збудженні від УФ випромінювання іншого СД при струмі 350 мА також відрізняється [5].

До того ж було виявлено, що в деяких УФ світлодіодах з максимумом на $\lambda = 390...400$ нм жовта смуга люмінесценції майже відсутня. ФЛ при температурі 77 К у СД 365 нм також практично відсутня, а при проходженні струму при T = 77 К жовта смуга присутня (рис. 3а). Тобто дані факти додатково вказують на те, що інтенсивність збуджуваної ФЛ в таких структурах вкрай низька у порівнянні з ЕЛ.

 Φ Л досліджуваних У Φ СД при *T* = 300 К має характерний жовтий колір.



Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції УФ світлодіода 365 нм при збудженні монохроматичним випромінюванням на довжині хвилі 260 нм (*1*) та 337 нм (*2*) при *T* = 300 К.

Ідентифікація дефектів, комплексів (та їх енергетичного положення), які відповідальні за випромінювальну рекомбінацію жовтої смуги у шарах GaN, InGaN, AlGaN, є предметом численних передових досліджень, проте точна ідентифікація даних центрів рекомбінації не є остаточно з'ясованою. Вважається, що джерелом жовтої люмінесценції у GaN є власні дефекти та їх комплекси, а також домішки [14, 15]. Відповідно до одної загальноприйнятої моделі, жовта люмінесценція зумовлена випромінювальною рекомбінацією з мілкого донора на глибокий акцептор. Вакансія галію є глибоким акцептором, і вона може утворити стійкий комплекс із домішкою заміщення кисню на місці азоту. Цей комплекс V_{Ga} – O_N діє як глибокий акцептор з енергією переходу близько 1,1 eB і також відповідальний за жовту люмінесценцію. Як дрібний донор виступає домішка кисню або кремнію [15].

Так звана синя люмінесценція у p-GaN (InGaN, AlGaN) зазвичай пояснюється рекомбінацією носіїв усередині донорно-акцепторних пар (ДАП) за участю власних дефектів (комплексів) та легуючої домішки магнію (акцептор), наприклад V_N, Mg-V_N (донор) та Mg_{Ga} (акцептор) [14-16]. Синя люмінесценція є також у шарах n-GaN, AlGaN, сильнолегованих Si [10, 12]. Різноманіття типів акцепторів у таких ДАП та відповідно різні відстані між компонентами ДАП призводять до значного розширення смуги 3 утворенням довгохвильового фронту [16]. Це власне і спостерігається на спектрі 2 рис. 2. Таке ж крило синьої люмінесценції спостерігалось і в AlGaN УФ СД на SiC підкладці, що пов'язують з рекомбінацією у шарі p-GaN [9]. У роботі [11] встановлено, що синя паразитна ЕЛ зумовлена проходженням дірок активної області та рекомбінації з електронами у n-AlGaN блокуючому шарі, для її гасіння пропонується додаток більш широкозонного шару (AlN).

На рис. 5 наведено випромінювальні переходи за участю деяких дефектів, за рахунок яких виникає жовта та синя смуги електро- та фотолюмінесценції у досліджуваних УФ світлодіодах. Тут вказано деякі типові дефекти та комплекси згідно з літературними даними, їх реальний набір може бути ширшим.

Відзначимо, що механізм появи жовтої смуги ЕЛ в У Φ СД 365 нм при T = 77 К при аналогічний механізму появи пілвишенні струму (рис. 3а) червоної смуги V GaAs_{0,15}P_{0,85}:N, Zn–O/GaP світлодіодах ($I_{HOM} = 20$ мА) за тих самих умов (рис. 6). Тут червона смуга випромінювання при 700 нм виникає за рахунок рекомбінації вільних дірок з електронами, зв'язаних на Zn-O центрах, і складається з дуже близьких двох ліній – від рекомбінації на парах (Zn_{Ga}–O_P) – Zn_{Ga} і рекомбінації зв'язаних екситонів на центрах Zn_{Ga}–O_P [17]. Цинк – мілкий акцептор з енергією іонізації E_{Zn} = 0,061 eB. Слабка лінія випромінювання в інфрачервоній області 900 нм відповідає рекомбінації на далеких ДАП за участю глибокого донора О_Р і мілкого акцептора Zn_{Ga} [17].



Рис. 5. Схема випромінювальних переходів жовтої та синьої смуг люмінесценції у шарах GaN (InGaN, AlGaN) за участю дефектів та їх комплексів.



Рис. 6. Спектри електролюмінесценції GaAs_{0,15}P_{0,85}: N, Zn-O світлодіода при підвищенні струму при T = 77 K, I = 3 (1), 20 (2), 50 (3), 150 мA (4).

Механізм появи жовтої смуги ЕЛ при T = 77 К з ростом струму (рис. За) нами пояснено в роботі [5]. Тут лише вкажемо, що, по-перше, концентрація іонізованих глибоких акцепторів при T = 77 К є дуже малою, а по-друге, до певної напруги провідність InGaN/GaN світлодіодів є монополярною (електронною). Підвищення напруги при T = 77 К призводить до переміщення квазірівнів Фермі, збільшення концентрації вільних електронів та дірок на дефектних станах і відповідно до виникнення та росту інтенсивності жовтої смуги ЕЛ.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що видима паразитна люмінесценція у світлодіодах ультрафіолетового випромінювання 365 нм складається з двох спектральних частин – так званих жовтої люмінесценції та синьої люмінесценції, що зумовлено дефектами та комплексами дефектів з легуючими домішками.

Показано, що домінуючим механізмом появи видимої люмінесценції у світлодіодах ультрафіолетового випромінювання 365 нм є електролюмінесценція, тому що: (1) при підвищенні напруги на *p-n* переході жовта смуга ЕЛ з'являється першою; (2) фотолюмінесценція у даних СД при T = 77 К при збудженні УФ випромінюванням від іншого аналогічного світлодіода практично відсутня, в той же час при підвищенні струму при T = 77 К має місце поява та ріст інтенсивності жовтої смуги ЕЛ. Також при T = 77 К виникає інтенсивна ЕЛ в синій частині спектра.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Національного фонду досліджень України.

V.P. Veleschuk, A.I. Vlasenko, Z.K. Vlasenko, D.N. Khmil', O.M. Kamuz, S.G. Nedilko, V.P. Scherbatsky, D.V. Gnatyuk, V.V. Borshch, M.P. Kisselyuk

THE MECHANISMS OF THE APPEARANCE OF VISIBLE PARASITIC LUMINESCENCE IN THE ULTRAVIOLET LED's 365 nm

The mechanism of appearance of visible parasitic luminescence in the light emitting diodes (LEDs) of ultraviolet (UV) radiation 365 nm has been studied. UV LEDs with a maximum of 365 nm has a wide range of applications, for example: polymerization, fluorescence microscopy in medicine and biology, luminescent analysis. However, the InGaN/AlGaN/GaN heterostructures have a few problems, including the so-called "yellow" luminescence. Therefore, in addition to work on the quantum efficiency increase, studies are carried out to reduce the visible parasitic luminescence in the UV LEDs. To find ways to reduce the intensity of visible luminescence, it is necessary to know the mechanism of its occurrence. The industrial InGaN/AlGaN/GaN UV LEDs with a maximum of 365...370 nm have been investigated. It has been ascertained that visible parasitic luminescence in these LEDs consists of two spectral parts - the so-called vellow luminescence and blue luminescence, which are caused by defects and complexes of defects with doping impurities. Luminescence in the yellow-green part of the spectrum (maximum at 555 nm) is dominant at the temperature 300 K, and luminescence in the blue spectral part (400...470 nm) at 77 K. It has been shown that the dominant mechanism for appearance of visible luminescence in the UV LEDs (365 nm) is electroluminescence, because with increasing the voltage at the *p*-*n* junction the yellow band of electroluminescence appears first; photoluminescence in the UV LEDs at T = 77 K at the excitation of UV radiation from a similar LED is practically absent. At the same time, when the current increases at T = 77 K, the yellow band of electroluminescence appears, and intensity grows.

Acknowledgements – This work was supported by the National Research Fund of Ukraine. **Keywords:** UV LED 365 nm, luminescence.

- 1. Kneissl M. A brief review of III-Nitride UV emitter technologies and their applications. Chapter 1, in: *III-Nitride Ultraviolet Emitters*. Springer International Publ. Switzerland, 2016. P. 1–25.
- 2. Muramoto Y., Kimura M. and Nouda S. Development and future of ultraviolet light-emitting diodes: UV-LED will replace the UV lamp. *Semicond. Sci. Technol.* 2014. **29**. P. 084004(8).
- 3. Henini M., Razeghi M. Optoelectronic Devices: III Nitrides. Elsevier Science, 2004.
- 4. Шамирзаев В.Т., Гайслер В.А., Шамирзаев Т.С. Краевая и дефектная люминесценция мощных InGaN/GaN ультрафиолетовых светоизлучающих диодов. *ФТП*. 2016. **50**, № 11. С. 1513–1518.
- 5. Велещук В.П., Власенко О.І., Власенко З.К., Хміль Д.М., Камуз О.М., Петренко І.В., Тартачник В.П., Шульга О.В., Борщ В.В. Видима люмінесценція InGaN/GaN світлодіодів ультрафіолетового випромінювання 365 нм. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2017. **9**, № 5. С. 05031-1–5.
- 6. Кудряшов В.Е., Золина К.Г., Ковалев А.Н., Маняхин Ф.И., Туркин А.Н., Юнович А.Э. Туннельные эффекты в светодиодах на основе гетероструктур InGaN/AlGaN/GaN с квантовыми ямами. *ФT*Π. 1997. **31**, № 11. С. 1304–1309.
- Chen K.X., Xi Y.A., Mont F.W., Kim J.K., Schubert E.F., Liu W., Li X., Smart J.A. Recombination dynamics in ultraviolet light-emitting diodes with Si-doped Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N multiple quantum well active regions. *J. Appl. Phys.* 2007. **101**. P. 113102(5).
- 8. Jin D., Connally R. and Piper J. Long-lived visible luminescence of UV LEDs and impact on LED excited timeresolved fluorescence applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. **39**. P. 461–465.
- 9. Park J.-S., Fothergill D.W., Wellenius P., Bishop S.M., Muth J.F., Davis R.F. Origins of parasitic emissions from 353 nm AlGaN-based ultraviolet light emitting diodes over SiC substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006. **45**, Part 1, No 5A.
- Chen K.X., Dai Q., Lee W., Kim J.K., Schubert E.F., Liu W., Wu S., Li X., Smart J.A. Parasitic sub-band-gap emission originating from compensating native defects in Si doped AlGaN. *Appl. Phys. Lett.* 2007. **91**. P. 121110.
- 11. Yang W., Li S., Chen H., Liu D. and Kang J. Origins and suppressions of parasitic emissions in ultraviolet lightemitting diode structures. *Journal of Materials Research*. 2010. **25**, No 6. P. 1037–1040.
- Dimitrocenko L., Grube J., Kulis P., Marcins G., Polyakov B., Sarakovskis A., Springis M., Tale I. AlGaN– InGaN–GaN near ultraviolet light emitting diode. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*. 2008. No 4. P. 25–32.
- 13. Шуберт Ф.Е. Светодиоды. М.: Физматлит, 2008.
- Reshchikov M.A., Morkoç H. Luminescence properties of defects in GaN (Review). J. Appl. Phys. 2005. 97. P. 061301(95).
- 15. Заламай В.В. Оптические свойства тонких слоев и наноструктур на основе GaN и ZnO: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук, 01.04.10. ИПФ АН Респ. Молдова, Кишинев, 2006.
- 16. Сукач Г.А., Кидалов В.В., Власенко А.И., Потапенко Е.П. Дефектная люминесценция пленок GaN:Zn, отожженных в высокочастотной плазме аммиака. *ΦTΠ*. 2003. **37**, No 11. C. 1290–1295.
- 17. Берг А.А., Дин П.Д. Светодиоды. М.: Мир, 1979.

Отримано 30.11.2018

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, 41, проспект Науки 03680 Київ, Україна E-mail: vvvit@ukr.net

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
4, проспект Глушкова,
03680 Київ, Україна.

³Полтавський національний технічний університет ім. Ю. Кондратюка, 24, проспект Першотравневий, 36011 Полтава, Україна

⁴Подільський спеціальний навчально-реабілітаційний соціально-економічний коледж, 13, вул. Годованця, 32300 Кам'янець-Подільський, Україна