

Niebieskie, zielone i białe emitery światła wytwarzane z półprzewodników A^{III}-B^N

Streszczenie. Postępy w ostatnich dwudziestu pięciu latach w epitaksji i technologii wytwarzania materiałów z grupy A^{III}-B^N doprowadziły do wytworzenia komercyjnych, wysoko wydajnych źródeł światła emitujących w kolorach ultrafioletu, niebieskim, zielonym i białym. W pracy przedstawiono przegląd technologii wytwarzania diod elektroluminescencyjnych z materiałów A^{III}-B^N, między innymi różne rozwiązania strukturalne, uwzględniające właściwości materiałowe i wymagania wzrostu krystalicznego MOCVD. Przeanalizowano różne konstrukcje ekstrakcji światła, które są istotne dla uzyskania jak najwyższej wydajności zewnętrznego świecenia. Zaprezentowano najnowsze osiągnięcia dotyczące zewnętrznej wydajności kwantowej dla wysokiej mocy diod elektroluminescencyjnych, jak również wydajności świecenia białych diod opartych na konwersji światła przy użyciu luminoforów.

Abstract. Recent twenty five years of advances in epitaxial growth and fabrication technologies for the III-Nitrides have led to commercially available, high efficient solid state devices that emits ultraviolet, blue, green and white light. In this work LEDs technologies based on III-Nitrides have been presented. Different structural design choices are described, taking into account specific material properties and MOCVD crystal growth requirement. We review various light extraction schemes which are important for achieving the highest possible light output efficiencies. Recent performance in external quantum efficiency for high power LEDs is reviewed, as well as luminous efficacy of white LEDs based on luminophores down-conversion. (Blue, green and white light emitters based on III-N semiconductors).

Słowa kluczowe: epitaksja, materiały A^{III}-B^N, dioda elektroluminescencyjna, półprzewodniki.

Keywords: epitaxy, III-Nitrides, LED, semiconductors.

doi:10.12915/pe.2014.07.01

Wstęp

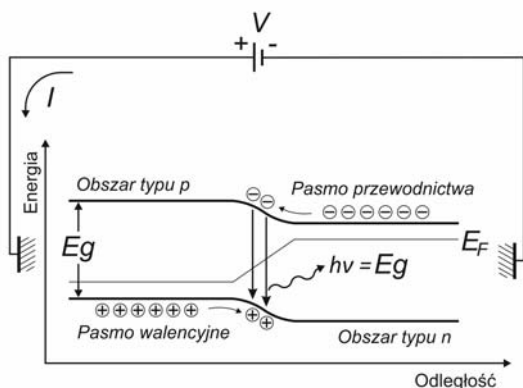
Diody elektroluminescencyjne (*ang.* light emitting diodes – LED) w porównaniu do tradycyjnych żarówek wykorzystujących termiczne widmo emisyjne zapewniają znacznie skuteczniejszą zamianę energii elektrycznej na światło użyteczne. Ma to ogromne znaczenie ze względu na możliwość dużych oszczędności energii elektrycznej dlatego już wiele lat temu przewidywano, że diody elektroluminescencyjne będą stanowiły główne źródło światła [1, 2]. Zastępowanie konwencjonalnych źródeł oświetlenia diodowym w ostatnich 10 latach dokonuje się w bardzo szybkim tempie, które jest zasługą dynamicznego udoskonalania parametrów diod elektroluminescencyjnych wykonywanych na bazie związków półprzewodnikowych III-V z azotem jako pierwiastkiem grupy V (czyli związków typu III-N). Dzięki przełomowi, jaki nastąpił pod koniec lat 80-tych [3, 4] w wytwarzaniu metodą epitaksji cienkich warstw azotku galu doszło do szybkiego rozwoju zastosowania związków III-N we współczesnej elektronice, zwłaszcza w produkcji niebieskich i zielonych diod świecących LED [5, 6] oraz laserów [7], co w konsekwencji dalszego udoskonalania LED wraz z opracowaniem odpowiednich związków fluorescencyjnych doprowadziło do wytworzenia białych, bardzo jasnych źródeł światła. Dla porównania, lampy żarowe zostały wynalezione w 1879 i w kolejnych 150 latach ich wydajność świecenia została podniesiona z 1,5 do 16 lm/W. Świetłówki wynalezione w 1938, a ich wydajność świecenia wzrosła z 50 do 100 lm/W w kolejnych 60 latach. Lampy sodowe skonstruowano w 1965, a ich wydajność świecenia wzrosła ze 106 do 146 lm/W przez 40 lat. Wynika z tego, że wydajność świecenia tradycyjnych

lamp była podnoszona średnio o 1,2 w każdym dziesięcioleciu, a przez ostatnie 30 lat ich wydajność praktycznie nie została zmieniona. W przypadku białych diod elektroluminescencyjnych wydajność początkowo, w momencie skomercjalizowania w 1996 roku była dużo niższa niż lamp żarowych, odpowiednio 5 lm/W i 13 lm/W. Jednak ze względu na bardzo szybkie udoskonalenie zewnętrznej wydajności kwantowej diod elektroluminescencyjnych ich wydajność świecenia bardzo szybko wzrosła, osiągając 200 lm/W, co jest najwyższą wartością wśród wszystkich obecnie dostępnych białych źródeł światła. Należy podkreślić, że wydajność świecenia dla diod elektroluminescencyjnych średnio wzrastała 40 razy w każdym dziesięcioleciu. Diody te są obecnie jedynym typem LED, pozwalającym otrzymywać odpowiednio duże sprawności konwersji mocy elektrycznej na światło. Technologia tych elementów, chociaż już bardzo zaawansowana, może być dalej rozwijana, do czego motywuje pozostający wciąż dystans do parametrów teoretycznie osiągalnych dla tych przyrządów [8].

Opis działania diody elektroluminescencyjnej LED

Podstawą działania LED jest zjawisko elektroluminescencji. W oparciu o struktury półprzewodnikowe wytwarzane jest złącze *n-p*, które jest połączeniem dwóch warstw materiałów – jednej typu *n* i drugiej typu *p*. Przykładane do dwóch stron diody napięcie w kierunku przewodzenia powoduje wstrzykiwanie do złącza diody (*n-p*) elektronów z jednej strony (pasma przewodnictwa) i dziur z drugiej (pasma walencyjne). W pobliżu złącza nośniki te rekombinują, i pozbywają się

nadwyżki energii, emitując fotony. Zjawisko to zwane jest elektroluminescencją i schematycznie przedstawiono je na rysunku 1. Energia emitowanego światła wyznaczana jest szerokością przerwy energetycznej E_g pomiędzy pasmem przewodnictwa a pasmem walencyjnym półprzewodnika. E_F oznacza energię Fermiego.



Rys.1. Schemat diody elektroluminescencyjnej p-n

Najważniejszym elementem działania diody elektroluminescencyjnej jest proces emisji fotonów w wyniku rekombinacji elektronów i dziur w studni kwantowej. Wydajność tego procesu określona jest dipolowym momentem przejścia M_{mn} :

$$(1) \quad M_{mn} = \int \Psi_m^* \mu \Psi_n d\tau$$

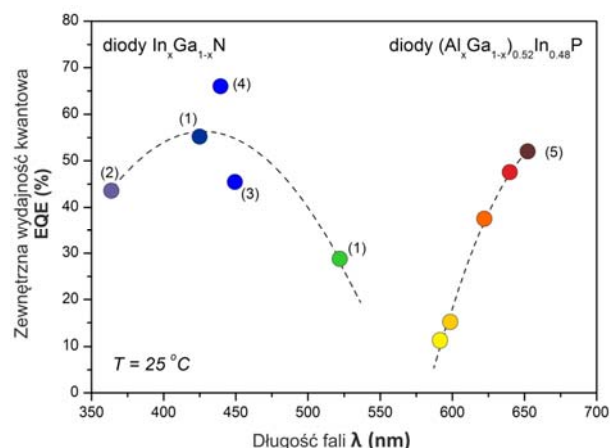
gdzie: Ψ_m i Ψ_n są funkcjami falowymi elektronu i dziury, a μ operatorem momentu dipolowego.

Średni czas życia elektronu w studni kwantowej ze względu na rekombinację z emisją fotonu jest proporcjonalny do odwrotności kwadratu momentu dipolowego przejścia $(M_{mn})^2$. Rekombinacja możliwa jest tylko wtedy, jeśli wartość M_{mn} nie jest zerowa. Niezerowa wartość M_{mn} wymaga, aby funkcje falowe elektronu i dziury nie były całkowicie rozseparowane. Problem separacji funkcji falowych występuje w przypadku studni kwantowej z polem piezoelektrycznym. Moment dipolowy M_{mn} jest wtedy zredukowany, a rekombinacja mniej wydajna.

We współczesnych diodach LED w celu zwiększenia prawdopodobieństwa rekombinacji promienistej i uzyskania lepszej wydajności stosuje się wielokrotne studnie kwantowe (z ang. *multi quantum wells* (MQWs)). Wartość energii fotonu emitowanego przez elektron w czasie rekombinacji promienistej jest w przybliżeniu równa różnicy energii między poziomem wzbudzenia a poziomem podstawowym. Wartość przerwy energetycznej jest wielkością charakterystyczną dla danego materiału półprzewodnikowego. Możliwe jest wytwarzanie materiałów półprzewodnikowych o przerwach energetycznych odpowiadających energiom fal świetlnych od ultrafioletu po głęboką podczerwień. Daje to możliwość budowy diod LED o praktycznie dowolnej barwie świecenia.

Do grupy związków półprzewodnikowych III-N oprócz związków „dwuskładnikowych” (jak GaN, AlN lub InN) należą związki potrójne, np. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, i poczwórne $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$. Przerwa energetyczna w tym przypadku zależy od stechiometrii związku. Przedział dostępnych wartości przerwy jest szeroki: od przerwy AlN ($E_g \approx 6,2$ eV, czyli $\lambda \approx 200$ nm), przez rosnący udział Ga w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ do GaN ($E_g \approx 3,4$ eV, czyli $\lambda \approx 365$ nm) i rosnący udział In w $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ do przerwy InN ($E_g \approx 0,7$ eV, czyli $\lambda \approx 1770$ nm). Teoretycznie możliwe jest wytwarzanie diod z materiałów III-N w pełnym zakresie światła widzialnego, jednak obecny

stan technologii nie pozwala na otrzymanie odpowiednio wysokiej jakości warstw o dużej zawartości Al w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ oraz In w $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Aktualnie produkowane diody świecą więc w kolorach od ultrafioletu po kolor zielony ($\lambda = 360-530$ nm), natomiast obszar dalszego ultrafioletu oraz barw żółtej, czerwonej i obszar podczerwieni nie są jeszcze z tych materiałów wytwarzane na skalę przemysłową. Do otrzymywania diod w tych barwach (żółtych, czerwonych i podczerwonych) wykorzystuje się inne półprzewodniki III-V, tzn. z grupy III-P i III-As, które z kolei w obszarze barwy żółtej ~ 600 nm również znacząco tracą na swojej wydajności. W przypadku tych materiałów spadek wydajności przy zbliżaniu się do barwy żółtej (tym razem od strony długofalowej) wiąże się z brakiem materiałów o szerokiej przerwie, odpowiednich do wykorzystania jako bariery dla studni kwantowych warstwy aktywnej. Studnie stają się zbyt płytkie, obniża się prawdopodobieństwo przejścia radiacyjnego, rosną straty w wycieku nośników i procesach nieradiacyjnych. Dobrze obrazuje to poniższy wykres, przedstawiający zewnętrzną kwantową wydajność w funkcji długości fali dla poszczególnych materiałów.



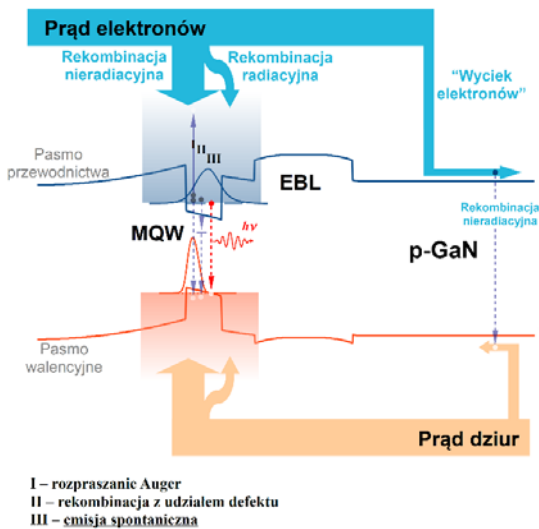
Rys.2. Ilustracja osiągnięć zewnętrznej wydajności kwantowej obecnie wytwarzanych diod LED w pełnym zakresie widzialnym: (1) InGaN TFFC LEDs, 350 mA [9], (2) InGaN VTF LED, 1A [10], (3) InGaN CC LEDs z użyciem szafiru o kształtowanej powierzchni [11], (4) InGaN LED, 1A Nichia Co. [12], (5) AlGaInP TIP LEDs Philips Lumileds Lighting Co. 350 mA [13]

Pełna rewolucja diod elektroluminescencyjnych ma jednak jedno istotne ograniczenie, jakim jest cena produkowanych lamp oświetleniowych na bazie LED. Ponieważ około 50% ceny lampy stanowią koszty dużej ilości pojedynczych diod LED zapakowanych do układu, logicznym byłoby zmniejszenie ilości diod i uzyskanie tej samej mocy świecenia poprzez zwiększenie natężenia prądu podawanego na te diody. Niestety tu napotykamy na problem, gdyż okazuje się, że w przypadku materiałów III-N wewnętrzna wydajność kwantowa znacząco spada wraz ze zwiększaniem natężenia prądu. Zjawisko to jest zwane spadkiem wydajności (z ang. *efficiency droop*) [14, 15], a określenie jednoznacznych przyczyn odpowiedzialnych za ten efekt do dnia dzisiejszego pozostaje tematem wielu badań naukowych i dyskusji. Zagadnienie to zostanie omówione w następnym akapicie.

Spadek sprawności w diodach III-N (*efficiency droop*)

Diody LED z materiałów III-N posiadają wysokie wewnętrzne sprawności zamiany prądu elektrycznego na fotony (IQE – *internal quantum efficiency*), sięgające 80% dla małych i średnich gęstości prądu. Są to wartości podobne do osiągniętych dla innych materiałów III-V, a często nawet lepsze. Zwiększanie gęstości prądu w

przypadku przyrządów III-N prowadzi jednak do gwałtownego obniżania IQE, co nie ma swojego odpowiednika w diodach wykonywanych z większości innych materiałów III-V. Ten spadek sprawności diod elektroluminescencyjnych III-N przy zwiększaniu prądu pobudzenia (tzw. *efficiency droop*) jest ważnym zjawiskiem będącym obecnie przedmiotem dyskusji i wyjaśnień. Dotychczas zaproponowano różne mechanizmy tłumaczące przyczyny tego efektu. Można je podzielić na dwie grupy: pierwsza odnosi się do wewnętrznych strat w postaci rekombinacji niepromienistej, druga – do wycieku elektronów pasma przewodnictwa poza obszar warstwy aktywnej. Poniżej, na rysunku 3 przedstawiono schemat obrazujący bilans procesów rekombinacyjnych prądu elektronowego i dziurowego w diodzie ze studnią kwantową InGaN/GaN.



Rys.3. Schemat obrazujący bilans procesów rekombinacyjnych prądu elektronowego i dziurowego w diodzie ze studnią kwantową InGaN/GaN

Międzypasmowa rekombinacja niepromienista w półprzewodnikach w związku z zasadami zachowania energii i pędu wymaga obecności lokalnego zaburzenia potencjału (poprzez np. obecność defektu lub powierzchni) lub jest procesem wielocząstkowym. Przypadkiem drugim jest rozpraszanie Auger. Polega ono na rekombinacji elektronu pasma przewodnictwa z dziurą pasma walencyjnego, przy czym nadmiar energii z tej rekombinacji przekazywany jest poprzez oddziaływanie nośnik-nośnik do innego elektronu (*eeh*) lub dziury (*hhe*) bez udziału fotonów. W przypadku materiałów szerokoprzerwowych w obszarze studni kwantowych, np. InGaN/GaN taki pobudzony elektron uzyskuje zwykle energię większą od energii ucieczki ze studni, co może dodatkowo obniżyć liczbę elektronów podlegających rekombinacji promienistej w warstwie aktywnej.

Rekombinacja Auger jest potencjalnie głównym powodem spadku wydajności przyrządów optoelektronicznych III-N przy wzroście pobudzenia [16, 17, 18]; dokładniejsza interpretacja ilościowa wymaga jednak włączenia wielu procesów. Z obliczeń Hadera, *et al.* [19] wynika, że straty rekombinacji Auger w jej podstawowej postaci są zbyt małe, aby w pełni mogły tłumaczyć spadek wydajności. Kioupakis, *et al.* [20], uwzględniając w swoim modelu rekombinację Auger z udziałem fononów (jest to tzw. złożona rekombinacja Auger), pokazał dość dużą zgodność z wynikami eksperymentalnymi. Przekonującą interpretację rekombinacji Auger jako dominującego czynnika odpowiedzialnego za *efficiency droop* przedstawił

ostatnio Iveland, *et al.* [21], powołując się na metodę detekcji elektronów wzbudzanych w rozpraszaniu Auger do wyższych stanów energetycznych [22].

Rozważa się także inne czynniki wpływające na wydajność przyrządów przy dużych gęstościach prądu. Pierwszym z nich jest osiągnięcie limitu wydajności rekombinacji promienistej w związku z ograniczoną liczbą stanów w studniach. Do sytuacji takiej dochodzi wtedy, jeśli czynna objętość warstwy aktywnej zostaje zmniejszona poprzez występowanie w studniach InGaN obszarów o istotnie większej od wartości średniej zawartości indu [23]. Obszary takie wywołują lokalizację lateralną nośników. Zredukowanie tą drogą objętości czynnej powoduje, że wszystkie dostępne stany w studniach wypełniane są już przy stosunkowo małych gęstościach prądu. Deficyt stanów oznacza wysycenie rekombinacji promienistej i wyciek nośników poza warstwę aktywną.

Do pozostałych czynników mogących wpływać na wydajność należą jeszcze: rekombinacja na dyslokacjach [24] i wzmocnienie upływu elektronów w związku z występowaniem dużego wewnętrznego pola piezoelektrycznego w półprzewodnikach III-N [25, 26, 27]. Znaczenie wymienionych wyżej procesów może być określone szczegółami struktury przyrządowej, przede wszystkim jej profilem. Jakkolwiek najczęściej najważniejszym czynnikiem jest kompleks zjawisk zawierających rozpraszanie Auger i wyciek elektronów, w niektórych przypadkach najistotniejsze może być wypełnienie wszystkich dostępnych stanów w studniach i osiągnięcie w ten sposób limitu rekombinacji promienistej oraz wycieku elektronów.

Epitaksja struktury LED na bazie $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$

Typowa dioda elektroluminescencyjna LED wykonana z materiałów z grupy III-N pokazana jest na rysunku 4. Szczegóły tej struktury są przedmiotem prowadzonych od wielu lat udoskonaleń i optymalizacji [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]. Najważniejszym czynnikiem ukierunkowującym rozwój technologii diod LED III-N był brak podłoży dopasowanych sieciowo do samych struktur. Zanim objętościowe kryształy GaN stały się dostępne, diody azotkowe zostały opracowane na tzw. podłożach obcych, takich jak szafir lub węgiel krzemowy. Używanie podłoży obcych prowadziło do znacznych utrudnień i ograniczeń. Niedopasowanie sieciowe i różnice w rozszerzalności cieplnej pomiędzy podłożem a strukturą powodowały generację dużej ilości dyslokacji lub wręcz pęknięcia nawet bardzo cienkich warstw [35, 36]. Z biegiem lat, w wyniku udoskonalania procesów wzrostu epitaksjalnego gęstość dyslokacji w GaN została znacznie zredukowana – z $\sim 10^{10}$ do $\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ [37]. Bardziej skomplikowane rozwiązania, takie jak wieloetapowy wzrost GaN, poprzedzany dodatkowym maskowaniem powierzchni, np. SiO_2 lub Si_3N_4 , znany jako metoda ELO (*ang. epitaxial lateral overgrowth*) [38] oraz inne techniki [39, 40, 41, 42] umożliwiły dalszą redukcję dyslokacji. Wydajność emiterów III-N znacznie się pogorsza w wysokoprądowych zakresach pracy [43]. Następuje spadek wydajności oraz przyspieszenie degradacji struktur pracujących w dużych reżimach mocy. Szczególnie mocno objawiło się to w początkowych latach opracowywania niebieskich struktur laserowych, których czas życia był wyjątkowo krótki [44]. Obecnie również diody elektroluminescencyjne, tzw. diody wysokiej jasności LED (*z ang. high brightness LED*) projektuje się do pracy przy dużych natężeniach prądu, dlatego nadrzędnym celem wykonywania tych struktur jest ich wysoka jakość strukturalna.

Struktura epitaksjalna diody LED (rysunek 4) jest wykonywana na szafirze przy zastosowaniu dwuetapowej krystalizacji GaN [4] i zaczyna się od cienkiej $\sim 20 \text{ nm}$

niskotemperaturowej warstwy zarodkowej GaN, a następnie $\sim 2 \mu\text{m}$ wysokotemperaturowej warstwy buforowej GaN. Kolejne warstwy osadzone na buforze są bezpośrednio związane z działaniem diody, czyli jej warstwą aktywną wewnątrz złącza n - p . Pierwszą w strukturze jest warstwa GaN typu n . Ma ona zwykle grubość od 1 do 2 mikronów i jest domieszkowana krzemem w celu zwiększenia koncentracji donorów. Domieszkowanie na typ n nie przysparza dużych trudności i umożliwia uzyskiwanie wysokiej koncentracji $1\text{E}19 \text{ cm}^{-3}$ [31] oraz wysokiej ruchliwości elektronów $\mu \sim 200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Istotnym jest jednak utrzymanie własności elektrycznych tej warstwy w odpowiedniej równowadze z warstwą typu p , gdyż umożliwia to odpowiednie ułożenie złącza p - n względem warstwy aktywnej, jaką tworzy sekwencja studni kwantowych (z ang. *multi quantum wells* (MQWs)) [45]. Ponieważ domieszkowanie na typ p jest trudniejsze, poziom domieszkowania warstwy typu n jest zdefiniowany głównie poziomem domieszkowania, jaki można uzyskać w warstwach typu p .

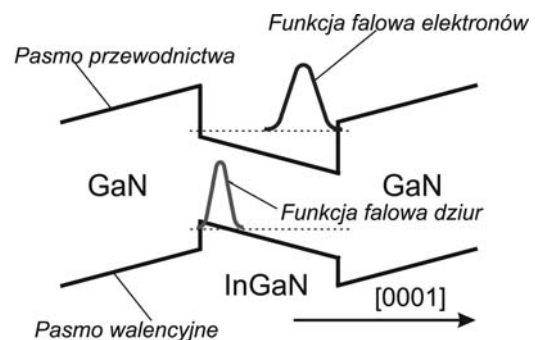


Rys.4. Schemat struktury epitaksjalnej diody elektroluminescencyjnej

Część aktywna niebieskiej diody LED składa się z układu studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, w którym materiał GaN tworzy bariery, natomiast $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ – studnie. O barwie emitowanego światła decyduje przede wszystkim zawartość indu x w studni $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ oraz grubość studni [46]. Innym czynnikiem wpływającym na barwę jest polarność w określonych kierunkach krystalograficznych, jaką charakteryzują się materiały III-N. W przypadku struktury wurcytu III-N polarność występuje wzdłuż kierunku [0001]. Jest to typowy, najczęściej stosowany kierunek epitaksji tych materiałów. Ze względu na duże różnice w ładunkach między atomami grupy III i azotem generowane jest silne spontaniczne pole elektryczne, tzw. polaryzacja spontaniczna. W warstwach silnie niedopasowanych sieciowo, np. w diodach w obszarze studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ skutkiem naprężenia jest duża polaryzacja piezoelektryczna [47]. Silne pole elektryczne prowadzi do zmian profilu potencjału studni kwantowych i w konsekwencji do przesunięcia widma emisji studni kwantowej w obszar długofalowy. Jest to tzw. kwantowy efekt Starka (ang. *quantum confined Stark effect* (QCSE)), schematycznie zobrazowany na rysunku 5. Skutkiem negatywnym efektu QCSE w diodach jest obniżenie wydajności rekombinacji promienistej [46]. Efekt piezoelektryczny można zniwelować lub wyeliminować poprzez stosowanie podłoży umożliwiających wzrost GaN w kierunkach półpolarnych lub niepolarnych, np. na podłożach szafirowych o orientacji R [48], profilowanych podłożach Si [49], czy też na objętościowych podłożach GaN wykonanych w odpowiedniej orientacji [50]. Zaobserwowano znaczne ograniczenie spadku wydajności dla diod wykonywanych na półpolarnych podłożach GaN [51, 52].

Wytwarzanie wysokiej jakości warstw $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ jest dużym wyzwaniem ze względu na odmienne optymalne

warunki krystalizacji warstw $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ oraz GaN, a także na dość wąskie okno parametrów dla warstw $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. W celu uniknięcia desorpcji indu temperatura krystalizacji InGaN odbywa się zwykle poniżej 800°C z jednoczesnym precyzyjnym zoptymalizowaniem prędkości krystalizacji tej warstwy [53]. Najbardziej istotnym problemem limitującym stochiometrię i jakość warstw studni $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ są trudności z wbudowywaniem się indu oraz jego jednorodnością. W znacznym stopniu determinują one także jakość wykonywanych diod [54, 55]. Za znaczące obniżenie wydajności wbudowywania się indu odpowiedzialny jest wodór, dlatego w przypadku warstw $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ powinno stosować się azot jako gaz nośny. Równocześnie optymalne parametry krystalizacji warstw GaN określone są temperaturą powyżej 1000°C i zastosowaniem wodoru jako gazu nośnego. Dlatego kluczem do wytwarzania wysokiej jakości wielokrotnych studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ (części aktywnej diody) jest znalezienie kompromisu oraz wykorzystywanie szczególnych metod technologicznych.



Rys.5. Efekt Starka w studni kwantowej InGaN/GaN

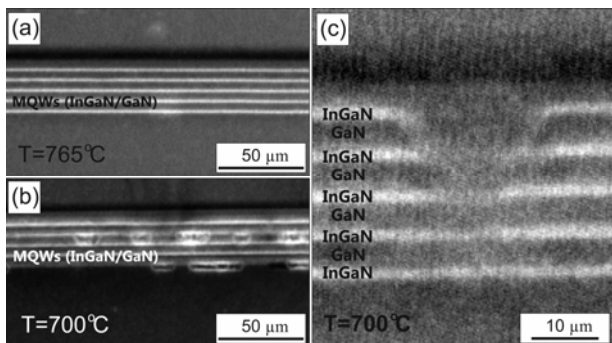
Skuteczne rozwiązanie stosowane w ITME polega na: (1) użyciu azotu jako gazu nośnego, (2) zastosowaniu takiej samej temperatury krystalizacji zarówno dla studni $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, jak i barier GaN, (3) kontroli ilości wbudowywanego indu w studni poprzez stosunkowo niewielkie zmiany temperatury wzrostu studni InGaN . Jak wynika z tabeli 1, jest to rozwiązanie umożliwiające sukcesywne wytwarzanie diod dla ograniczonego zakresu świecenia z przedziału od 390-460 nm. Dalsze obniżanie temperatury w celu przesunięcia emisji powyżej 460 nm powoduje pogorszenie jakości warstwy aktywnej i spadek fotoluminescencji (PL) oraz elektroluminescencji (EL) tych struktur.

Tabela 1. Wyniki pozycji i intensywności widma PL w zależności od temperatury krystalizacji studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$

Nr procesu	T_{kryst} MQWs ($^\circ\text{C}$)	λ (nm)	Intensywność PL (V)
#1	765	434	10,3
#2	765	433	10,3
#3	760	436	9,9
#4	750	444	10,1
#5	745	448	9,5
#6	730	454	6,9
#7	720	458	7,1
#8	700	473	4,3

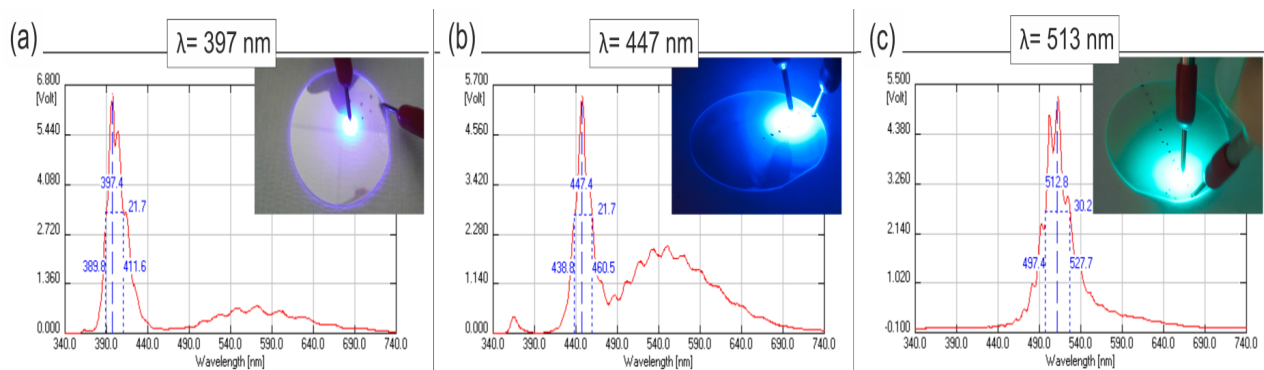
Zbyt niska temperatura krystalizacji barier GaN powoduje lokalne przejście do trójwymiarowego zarodkowania tej warstwy i pogorszenie jej morfologii. W konsekwencji podczas wzrostu kolejnej warstwy $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ w powstałych wcześniej zagłębieniach następuje krystalizacja klastrów bogatych w ind. Powstałe wydzielienia zaburzają lokalnie wzrost tych warstw (rysunek 6b), powodując pogorszenie ich jakości strukturalnej lub powodując przerwanie ciągłość wytwarzanych studni kwantowych (rysunek 6c). Efekt ten zobrazowany jest na przekrojach poprzecznych

wykonanych przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (rysunek 6).



Rys.6. Przekroje poprzeczne struktur LED, wykonane przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej: (a) wysokiej jakości studnie kwantowe $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, wykonane w temperaturze 765°C , (b) degradacja studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, wykonanych w temperaturze 700°C , (c) zaburzenie ciągłości studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, wykonanych w temperaturze 700°C ; (TEM: S. Kret, Instytut Fizyki PAN)

W związku z obniżeniem jakości studni kwantowych w takich przypadkach należy stosować inne rozwiązania, np.: (1) wyższą temperaturę krystalizacji dla bariery GaN [56], (2) przerywaną krystalizację po wykonaniu każdej studni $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [57, 58], (3) bariery GaN, krystalizowane przy zmiennym przepływie gazów nośnych H_2/N_2 [59, 58]. Najlepsze wyniki zostały uzyskane w wyniku wykorzystania kombinacji wymienionych rozwiązań przy dodatkowym zabiegu polegającym na tym, że przed zmianami warunków krystalizacji bariery GaN studnia $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ była przykrywana około 1-2-nanometrową warstwą GaN. Zastosowanie tych procedur umożliwiło poprawę jakości studni kwantowych i przesunięcie emisji diody w kierunku koloru zielonego, co obrazuje rysunek 7. Do rozwiązania pozostał jednak problem jednorodności świecenia tych struktur wzdłuż 2-calowej średnicy stosowanego podłoża. Jest to typowy problem dla małych (1-płytkowych) poziomych reaktorów MOCVD, w których trudno jest uzyskać jednorodność grubości warstw w zakresie, jaki jest wymagany w części aktywnej struktury, czyli w obszarze wielokrotnych studni kwantowych.

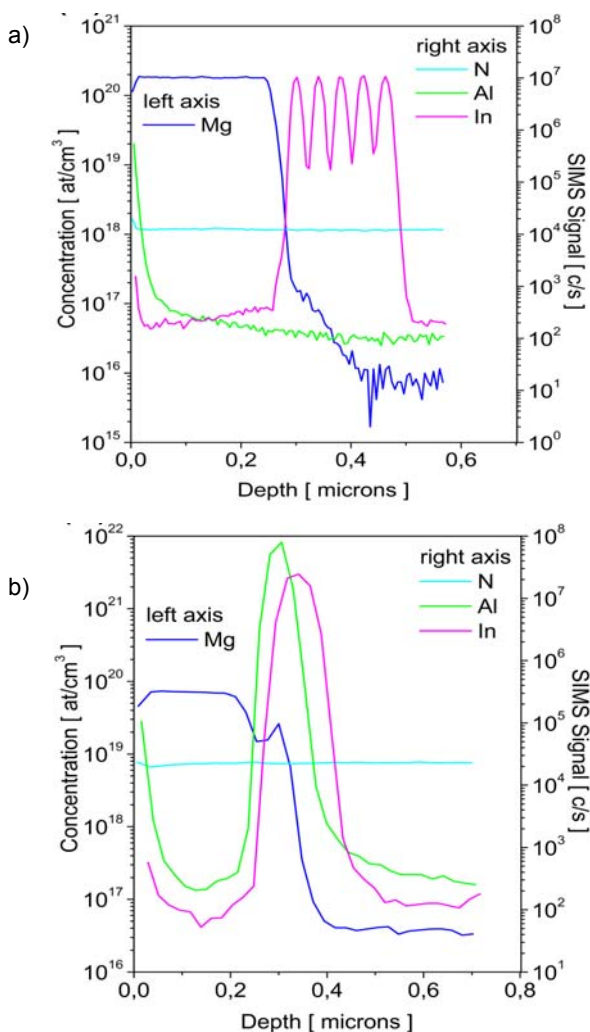


Rys.7. Widma PL oraz zdjęcia EL dla diody fioletowej $\lambda=397$ nm (a) niebieskiej $\lambda=447$ nm (b) i diody zielonej $\lambda=513$ nm (c)

W przypadku azotkowych diod elektroluminescencyjnych w celu zmniejszenia upływu elektronów z części aktywnej diody stosuje się warstwę z szeroką przerwą energetyczną (EBL, z ang. *electron blocking layer*). Warstwę tę umieszcza się pomiędzy strefą MQWs a warstwą p -GaN [60]. Wykonanie EBL wymaga odpowiednio wysokiego poziomu domieszkowania przy zachowaniu wysokiej jakości strukturalnej [60, 61, 62]. Ponadto należy pamiętać, że w celu uniknięcia spadku wydajności świecenia diody, studnie kwantowe InGaN/GaN wykonywane przed warstwą EBL muszą być chronione przed szkodliwym wpływem dyfuzji wstecznej Mg i środowiska wodoru, który jest wykorzystywany podczas wykonywania warstwy EBL [63, 64] jako gaz nośny. Istotę problemu podkreślają przeprowadzone eksperymenty porównawcze, sprawdzające wpływ wygrzewania studni kwantowych w środowisku wodoru i azotu. Pokazały one, że w czasie od 1 do 30 minut niezależnie od temperatury wygrzewania (700 - 1200°C) środowisko azotu nie ma istotnego wpływu na jakość studni kwantowych. Odmienne efekt dało wygrzewanie w wodrze w temperaturze 1050 - 1150°C w czasie 5 minut, czyli w warunkach odpowiadających krystalizacji wysokiej jakości warstw AlGaIn. Spowodowało ono drastyczne pogorszenie jakości studni kwantowych. Pomiar fotoluminescencji wykonany na próbkach przed i po wygrzewaniu pokazał ponad dziesięciokrotny spadek intensywności PL. W przypadku pełnych struktur diod elektroluminescencyjnych wygrzewanych w tych warunkach występował znaczący

spadek PL i spadek lub całkowity zanik elektroluminescencji. Nałożyły się w tym przypadku dwa efekty. Poza degradacją jakości krystalicznej studni kwantowych spowodowaną oddziaływaniem wodoru dochodziło dodatkowo do wstecznej dyfuzji magnezu z warstw typu p osadzanych powyżej studni. Dyfuzja atomów Mg była obserwowana wcześniej przez Gutta [65], jak również została potwierdzona analizą profilu chemicznego za pomocą spektrometrii masowej jonów wtórnych (SIMS), jak na rysunku 8b. Czynnicią skutecznie ograniczającą te niekorzystne efekty okazało się wykonywanie warstwy AlGaIn:Mg w atmosferze N_2 , oraz zastosowanie grubszej, ~ 50 nm warstwy GaN separującej MQWs od EBL. Pogorszenie jakości strukturalnej warstwy EBL nie zdominowało pozytywnych skutków ograniczenia dyfuzji. Podobne, a często bardziej skomplikowane rozwiązania są obecnie powszechnie stosowane podczas epitaksji LED [66, 67, 68], włącznie z całkowitym eliminowaniem warstwy EBL z wykonywanej struktury [69].

Kolejnym elementem występującym w strukturze LED jest warstwa GaN typu p . Trudności w otrzymywaniu tej warstwy spowodowały zatrzymanie rozwoju technologii materiałów III-N na dość długi okres [29, 30, 31]. Nadal jest to warstwa przysparzająca najwięcej problemów w realizacji wysokiej jakości diod elektroluminescencyjnych. W zasadzie jedynym do dzisiaj skutecznym sposobem domieszkowania GaN na typ p jest zastosowanie domieszki magnezu. Magnez ujawnia w GaN względnie głęboki poziom akceptorowy.



Rys.8. Profil składu poszczególnych warstw struktur LED przy użyciu SIMS: (a) dioda bez EBL-AlGaIn z grubszą warstwą GaN, separującą MQWs od warstwy GaN:Mg; (b) dioda z EBL-AlGaIn ze zbyt cienką warstwą GaN, separującą MQWs od warstwy GaN:Mg; (SIMS: R. Jakiela, Instytut Fizyki PAN)

Występujące jednak zjawisko tworzenia kompleksów Mg-H podczas krystalizacji *p*-GaN redukuje udział tych akceptorów w ogólnej liczbie atomów magnezu

wbudowanych w sieć. Poprawa tego udziału wymaga stosowania dodatkowej procedury aktywacji magnezu wykonywanej *in situ* lub po procesie [61]. Pomimo tych operacji otrzymywany materiał *p*-GaN odznacza się dziesięciokrotnie niższą koncentracją nośników w porównaniu do otrzymywanych materiałów GaN typu *n*. Mała jest także przy tym ruchliwość dziurowa. Niski limit dla domieszki typu *p* jest głównym powodem ograniczeń w organizacji złącza *p-n* w diodach i pogarszania parametrów przyrządowych [45], jest też jednym z powodów konieczności stosowania warstwy EBL-AlGaIn w tych strukturach [60].

W ramach opracowywania technologii otrzymywania warstw GaN typu *p* sprawdzono kilka rozwiązań umożliwiających domieszkowanie do poziomu $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Między innymi przetestowano skuteczność aktywacji magnezu dwoma sposobami: *in situ* bezpośrednio z procesem epitaksjalnym w atmosferze azotu i ciśnieniu 900 mbar oraz oddzielnie po procesie epitaksjalnym, w piecu w atmosferze azotu i tlenu przy ciśnieniu atmosferycznym. Przykładowe wyniki optymalizacji domieszkowania przedstawiono w tabeli 2.

Jak można zauważyć na podstawie przedstawionych wyników analiz SIMS i pomiarów elektrycznych przy użyciu metody Halla, mimo wygrzewania większość atomów magnezu pozostaje w warstwach GaN:Mg nieaktywna. Ponad dwa rzędy wielkości więcej atomów Mg zostaje wbudowanych w strukturę GaN niż jest aktywowanych po procesach wygrzewania. Magnez jest obecny w strukturze w postaci kompleksów Mg-H [70, 71, 72], które pogarszają jakość strukturalną materiału i jego parametry – między innymi koncentrację i ruchliwość dziur. Zarówno metoda ciągłego wygrzewania *in situ*, jak i wygrzewania po procesie nie jest wystarczająco skuteczna. Trudność ta stanowi problem powszechny, rozwiązywany na wiele sposobów, głównie poprzez ograniczenie ilości wodoru jako gazu nośnego i zastępowanie go azotem [73, 74] oraz dodatkowe domieszkowanie tej warstwy indem [75]. Próby innych sposobów aktywacji, polegające na wzroście warstwy GaN:Mg w kilku cyklach, np. po 50 nm, z jej wygrzewaniem po każdym cyklu nie przyniosły w ITME pożądanego efektu. Metoda cyklicznej aktywacji może nawet powodować efekt przeciwny i przemianę wykonywanych warstw GaN:Mg w materiał wysokooporowy, o parametrach niemierzalnych przy użyciu metody Halla.

Tabela 2. Wyniki ilości wbudowanego magnezu w warstwy GaN:Mg (pomiar SIMS) oraz wyniki pomiarów elektrycznych dla wykonywanych warstw (pomiar Halla)

Nr procesu	Typ aktywacji	Sposób aktywacji czas (min.) / temp. (°C)	SIMS (cm^{-3})	Hall		
				N_d (cm^{-3})	μ ($\text{V}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
#1	<i>in-situ</i> ciągła	30'/850	$1,7 \times 10^{19}$	$2,0 \times 10^{17}$	13	2
#2	<i>in-situ</i> ciągła	30'/850	$2,5 \times 10^{19}$	$1,8 \times 10^{17}$	11	3
#3	<i>in-situ</i> ciągła	30'/850	$3,4 \times 10^{19}$	$1,6 \times 10^{17}$	14	4
#4	<i>in-situ</i> ciągła	30'/850	$3,5 \times 10^{19}$	$1,1 \times 10^{17}$	17	3
#5	<i>in-situ</i> ciągła	30'/850	$8,5 \times 10^{19}$	$6,5 \times 10^{16}$	14	7
#6	<i>in-situ</i> cykliczna	5×10 '/850	4×10^{19} - 9×10^{19}	NM	NM	NM
#7	po procesie	10'/750	$4,5 \times 10^{19}$	$5,2 \times 10^{17}$	10	1
#8	po procesie	10'/750	$6,0 \times 10^{19}$	$3,4 \times 10^{17}$	11	2
#9	po procesie	10'/750	$3,5 \times 10^{19}$	$5,6 \times 10^{17}$	8	1
#10	po procesie	10'/750	$4,0 \times 10^{19}$	$2,5 \times 10^{16}$	10	3
#11	po procesie	10'/750	$3,5 \times 10^{19}$	$5,3 \times 10^{17}$	8	2

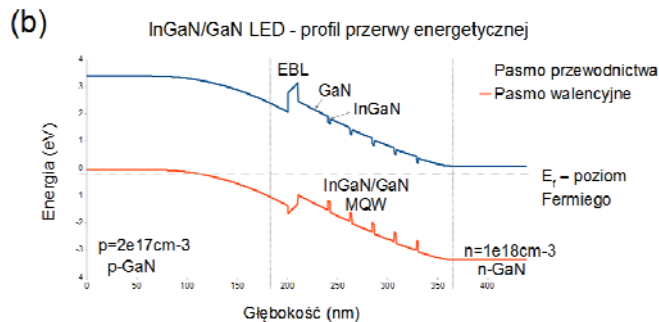
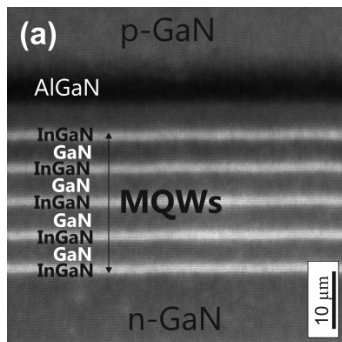
gdzie: NM – materiał niemierzalny metodą Halla

Maksymalną koncentrację dziur można otrzymać przy domieszkowaniu do poziomu $\sim 3,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Powyżej tej wartości, powstawanie złożonych kompleksów defektowych skutecznie hamuje dalszy wzrost koncentracji akceptorów. Wyniki pokazują, że zbyt wysokie domieszkowanie powoduje nawet spadek koncentracji nośników, przy jednoczesnym pogorszeniu jakości strukturalnej tej

warstwy. Wartości koncentracji dziur $1-5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ uzyskane metodą ciągłego wygrzewania podczas procesu epitaksjalnego są poziomem wystarczającym do skonstruowania przyrządów LED, jednak konieczne jest zachowanie odpowiednio dużej grubości warstwy *p*-GaN oraz korekta poziomu domieszkowania po stronie *n* złącza.

Ostatnim wyzwaniem związanym z warstwą *p*-GaN w diodzie LED jest konieczność wykonania kontaktów omowych o niskiej rezystywności. Powodem występujących trudności są wcześniej wspomniane ograniczenia w uzyskiwaniu wysokiej koncentracji dziur w *p*-GaN oraz brak metali z odpowiednio wysoką pracą wyjścia elektronów w odniesieniu do przerwy energetycznej i powinowactwa elektronowego GaN [76].

W Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych wytwarzane są struktury LED z warstwą aktywną MQW zawierającą 5 studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, z warstwą *n*-GaN, domieszkowaną krzemem na poziomie $1\text{e}18\text{ cm}^{-3}$, oraz warstwą *p*-GaN, domieszkowaną magnezem na poziomie $2\text{e}17\text{ cm}^{-3}$, tak jak to zobrazowano za pomocą przekrojów poprzecznych z transmisyjnej mikroskopii



ys.9. Przekrój poprzeczny diody elektroluminescencyjnej, uzyskany za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) (a) oraz profil przerwy energetycznej złącza *p-n* tej diody (b); (TEM: S. Kret, Instytut Fizyki PAN)

Dodatkowo przeprowadzono procesy porównawcze struktur LED, wykonanych na szafirze i objętościowych kryształach GaN produkowanych przez firmę Ammono S.A., w celu sprawdzenia wpływu znacznej redukcji gęstości dyslokacji w wyniku procesu homoepitaksjalnego. Aby dla lepszego porównania w tych samych procesach epitaksji wykonać jednocześnie struktury LED na jednocalowych podłożach objętościowych GaN i na dwucalowych podłożach szafirowych, prace przeprowadzono na większym reaktorze MOCVD we współpracy z Uniwersytetem Aalto (Finlandia). Dodatkowo konieczne było wstępne przygotowanie płytek szafirowych poprzez wykonanie na nich 3-mikronowej (podłożowej) warstwy GaN. W obu przypadkach wykorzystano podłoża o orientacji (0001), umożliwiające krystalizację GaN w kierunku [0001], otrzymano więc struktury polarne. Gęstość dyslokacji w warstwach buforowych GaN ustalono, wykonując odpowiednie struktury referencyjne na szafirze i podłożu GaN. Otrzymano wartości odpowiednio $2\text{e}8\text{ cm}^{-2}$ i $5\text{e}4\text{ cm}^{-2}$. Jak widać, różnica w liczbie defektów jest znacząco, bo aż o cztery rzędy wielkości, wyższa. Przyjęto założenie, że ilość defektów występujących w wytworzonych warstwach buforowych powoduje propagację takiej samej ilości defektów, odpowiednio $2\text{e}8\text{ cm}^{-2}$ i $5\text{e}4\text{ cm}^{-2}$, do kolejno wykonywanych warstw (patrz schemat struktury LED przedstawiony na rysunku 4). Ponadto w przypadku ewentualnej generacji dodatkowych dyslokacji wynikających z niedopasowania sieciowego i powstających naprężeń w kolejno wykonywanych warstwach epitaksjalnych również przyjęto ogólne założenie, że ilość generowanych defektów jest w obu przypadkach taka sama. Wyniki elektroluminescencji otrzymanych struktur LED przedstawiono w tabelach 3 i 4.

Przy tak dużej różnicy w gęstości dyslokacji pomiędzy wykonanymi strukturami należałoby się spodziewać znaczących różnic w parametrach pracy przyrządów na korzyść kryształów GaN. Wystąpiły jednak okoliczności,

elektronowej (rysunek 9a) oraz profilu przerwy energetycznej złącza *p-n* tej diody (rysunek 9b).

Moc tak skonstruowanej diody kształtuje się na poziomie około 2 mW, przy zasilaniu $U=5\text{ V}$, $I=20\text{ mA}$, co nie jest dużą wartością, podczas gdy komercyjnie wytwarzane diody osiągają wartości kilkukrotnie wyższe. Należy jednak pamiętać, że jest to podstawowe rozwiązanie bez dodatkowych ulepszeń konstrukcyjnych i optycznych umożliwiających zwiększenie wydajności oraz mocy. Sposoby optymalizacji diod elektroluminescencyjnych poprzez zwiększenie ekstrakcji światła i nowoczesne rozwiązania konstrukcyjne obecnie stosowane w produkcji przemysłowej zostaną omówione w dalszej części tego artykułu.

które spowodowały, że skuteczniejszą ekstrakcją światła i większą wyjściową moc optyczną zaobserwowano dla LED wykonanych na podłożach szafirowych: 1) układ pomiarowy elektroluminescencji rejestrował sygnał od strony podłoża, zatem więcej światła było absorbowane w podłożu GaN (współczynnik absorpcji rzędu $\sim 15\text{ cm}^{-1}$) niż w szafirze o dużo mniejszym współczynniku absorpcji ($\sim 0,2\text{ cm}^{-1}$). W przypadku zastosowania kryształów GaN o obniżonym poziomie domieszek nieintencjonalnych, a tym samym absorpcji obniżonej do poziomu $\sim 3\text{ cm}^{-1}$ zredukowano różnicę mocy do 3 w porównaniu z podłożem szafirowym, co jest bardzo obiecującym wynikiem, 2) powierzchnia podłożu GaN, chociaż ujawniała mniejszą liczbę dyslokacji, równocześnie była bardziej niejednorodna pod względem morfologii powierzchni, a tym samym również pod względem niejednorodności wykonywanych warstw w porównaniu do LED wykonanych na podłożach szafirowych, 3) zastosowany proces epitaksjalny był procesem zoptymalizowanym wcześniej dla podłożu szafirowych.

Tabela 3. Wyniki elektroluminescencji diody wykonanej na podłożu GaN/szafir

Zasilanie I (mA) dla 5V	Moc (mW)	Długość fali (nm)	FWHM (nm)
20	3.2	497	34
50	9.0	491	35
100	17.0	488	36

Tabela 4. Wyniki elektroluminescencji diody wykonanej na podłożu GaN

Zasilanie I (mA) dla 5V	Moc (mW)	Długość fali (nm)	FWHM (nm)
20	0.6	504	32
50	1.7	499	34
100	3.6	495	35

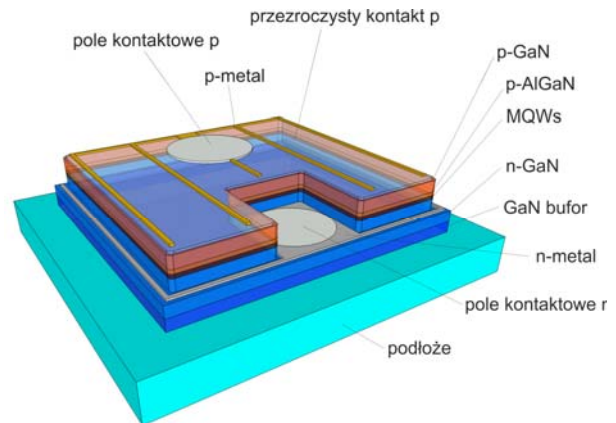
Otrzymane porównanie sugeruje więc, że straty rekombinacyjne wywołane obecnością dyslokacji mogą nie być głównym czynnikiem wyznaczającym sprawność przyrządów. Dalsza optymalizacja struktur LED na podłożu

GaN jest konieczna, zważywszy, że inne grupy badawcze wykazały poprawę pracy LED, wykonywanych na kryształach GaN [77] o współczynniku absorpcji 1 cm^{-1} . Dla diody emitującej 410 nm uzyskano moc około 2,5 mW dla $I=20 \text{ mA}$, o zewnętrznej wydajności kwantowej $\text{EQE}=73\%$ dla $I=24 \text{ A/cm}^2$ oraz 55% dla $I=1 \text{ kA/cm}^2$, obserwując mały spadek prądu oraz jego jednorodny rozptył. Jest to właściwy kierunek badań, jednak w przypadku kryształów amonotermalnych wytwarzanych przez firmę Ammono S.A. istotnym czynnikiem będzie dopracowanie odpowiedniego procesu epitaksjalnego z jednoczesnym zwiększeniem przezroczystości tych kryształów i/lub stosowanie odpowiednio zoptymalizowanej konstrukcji LED, np. opartej o technologię flip-chip i/lub technologię cienkiej folii (omówione w kolejnym rozdziale). Jednak należy pamiętać, że wszelkie tego typu operacje znacząco podwyższają koszty produkcji LED, które w przypadku zastosowania bardzo drogich (w porównaniu do szafiru, a także węgla krzemu) podłoży amonotermalnych i tak są już bardzo wysokie. Prawdopodobnie czynniki te spowodują ograniczenie zastosowania kryształów GaN do niszowych, dedykowanych produktów, gdzie z różnych względów zastosowanie tańszych podłoży, takich jak szafir, SiC, itp. będzie ograniczone. Ammono S.A. i ITME w ramach aktualnie realizowanego projektu poczyniły kroki w kierunku obniżenia kosztów wytwarzania przyszłych produktów poprzez zwiększenie skali produkcji oraz wielkości kryształów GaN i podłoży z nich wykonywanych do średnicy trzech cali.

Projektowanie przyrządu i sposoby ekstrakcji światła z części aktywnej diody

Kolejnym ważnym zagadnieniem w nowoczesnych diodach LED jest ich odpowiednia konstrukcja, pozwalająca uzyskać jak największą zewnętrzną wydajność kwantową (ang. *external quantum efficiency* (EQE)). EQE jest iloczynem wewnętrznej kwantowej wydajności (ang. *internal quantum efficiency* (IQE)) i wydajności wyprowadzania światła z przyrządu (ang. *light extraction efficiency* (LEE)). Szybki rozwój różnych technik krystalizacji, poprawiających jakość strukturalną LED pozwolił na uzyskanie IQE na poziomie 80% [78], natomiast wartość LEE dla konwencjonalnej diody III-N jest bardzo niska. W najprostszej geometrii przyrządu światło emitowane jest przez jedną górną powierzchnię, a pozostałe promieniowanie, tzn. trafiające do ścian bocznych oraz części dolnej diody, nie jest wykorzystywane. Skuteczność wyprowadzenia światła wynosi wtedy tylko ok. 4% [79]. Przyczyną tak niskiej wartości jest duża różnica we współczynnikach odbicia dla GaN ($n \sim 2.5$) i powietrza ($n \sim 1$), co powoduje powstanie efektu falowodowego w kierunku horyzontalnym i utrudnia efektywną ekstrakcję światła powierzchnią górną diody. Dodatkowymi czynnikami zwiększającymi straty są absorpcja w podłożu oraz absorpcja na kontaktach *p* i *n*.

Do wytwarzania diod w ITME, gdzie nacisk jest położony głównie na optymalizację struktury epitaksjalnej, wykorzystuje się rutynowe metody technologiczne obróbki przyrządów po epitaksji; wykonywana jest struktura „mesy” i kontakty nanoszone są tylko z jednej strony struktury. Do wytwarzania struktur epitaksjalnych wykorzystuje się podłoża jednostronnie polerowane, które pozwalają zwiększyć ekstrakcję światła odbitego i rozproszonego na dolnej powierzchni przyrządu. Na rysunku 10 przedstawiony jest kształt mesy oraz sposób rozłożenia kontaktów do części *p* i *n* złącza. W przypadku kontaktu strony *p* stosuje się przezroczysty kontakt wykonany ze stopu Ni-Au na całej powierzchni warstwy typu *p*. Jest to jedno z najprostszych i stosunkowo tanich rozwiązań, niezapewniających jednak wysokiej wydajności ekstrakcji światła (rysunek 11a).



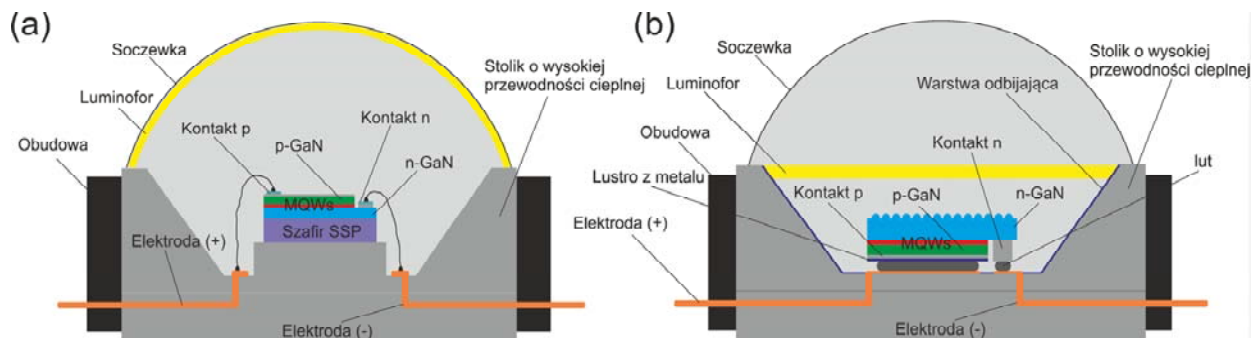
Rys.10. Schemat przyrządu LED wykonywanego w ITME (konstrukcja przyrządu we współpracy z Uniwersytetem Bilkent w Ankarze)

Obecnie większość komercyjnych firm produkujących LED stosuje szereg wyszukanych rozwiązań zwiększających LEE, które skutecznie rozwijano przez minione lata. Do najbardziej popularnych zalicza się: konstrukcję odwróconego elementu diody (ang. *flip-chip*) [80, 81], użycie przezroczystych kontaktów na bazie tlenków [82, 83], użycie kryształów fonicznych [84], podtrawianie ścian bocznych diody [85], tworzenie pustych przestrzeni na interfejsie GaN/podłoże [86, 87], technologię cienkich folii [79, 80] oraz odpowiednie kształtowanie geometrii przyrządu [13, 77]. Zwykle wymienione metody łączone są z zastosowaniem mocno odbijających warstw lustrzanych [88] lub dodatkowym modelowaniem morfologii zarówno dolnej, jak i górnej powierzchni LED [89, 90, 91] i umożliwiają dodatkową ekstrakcję światła. Efektywnym rozwiązaniem jest stosowanie kryształów fonicznych pozwalających na bardziej precyzyjne ukierunkowanie promieniowania wewnątrz diody [92]. Jednak w przypadku materiałów III-N problem stanowi mała długość emitowanej fali, co oznacza konieczność projektowania kształtów o bardzo małych rozmiarach, które są trudne do uzyskania w technologii opartej na fotolitografii. W przypadkach tych stosowana jest technologia nanostemplowania (*nanoimprint*) [92] lub metoda bezmaskowa [93, 94]. Zaletą stosowania metody bezmaskowej w porównaniu z wytwarzaniem wzorów na powierzchni podłoża metodą *nanoimprintu* jest to, że obiekty rozpraszania powstają w metodzie bezmaskowej w sposób nieregularny. W konsekwencji uzyskuje się korzystną organizację promieniowania w przyrządzie, a przy okazji unika się niekorzystnej periodyzacji struktury wzoru. Co więcej, procesy bezmaskowe implikują oszczędność kosztów. Równie skutecznym rozwiązaniem jest zastosowanie maskowania podłoża wzorem ograniczającym obszary wzrostu (tzw. *patterning*). Dla tej metody zaproponowano wiele różnych rozwiązań kształtu wykonywanych wzorów oraz metod ich wykonania [95, 96, 97]. Ceną zaletą tej metody jest możliwość redukcji ilości dyslokacji generowanych w warstwie GaN, co dodatkowo przyczynia się do podniesienia wewnętrznej sprawności wykonywanych diod [98]. Obecnie dostępne są już komercyjne podłoża szafirowe o odpowiednio ukształtowanej powierzchni i przy ich zastosowaniu nie ma konieczności wykonywania dodatkowego procesu maskowania przed procesem epitaksjalnym, co obniża koszty. Ponadto cena takiego profilowanego szafiru jest niewiele wyższa od podłoża o standardowo przygotowanej powierzchni. Dzięki temu, przy niewielkim dodatkowym nakładzie finansowym oraz bez konieczności modyfikacji procesu epitaksjalnego można z powodzeniem poprawiać

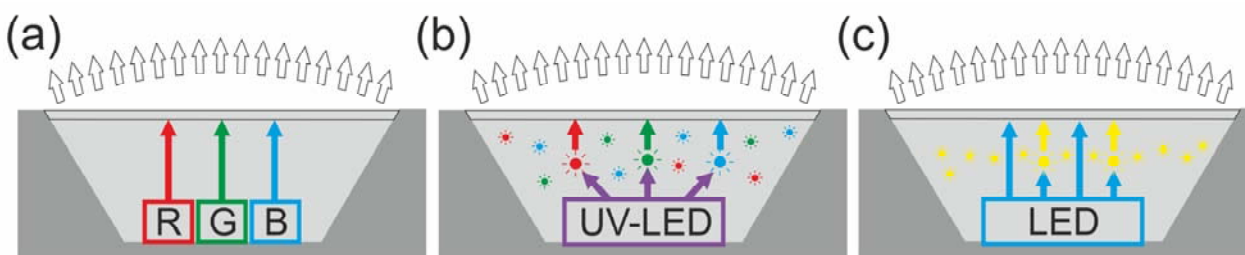
parametry warstw epitaksjalnych i elementów LED [99, 100].

Podsumowując, najbardziej optymalną konstrukcją wysokiej mocy diody, obecnie stosowaną w przemyśle przedstawiono na poniższym schemacie (rysunek 11b). Opracowana została w Philips Lumileds i opiera się o technologię flip-chip, umożliwiającą umieszczenie kontaktów po jednej stronie diody, bez konieczności doprowadzania połączeń drutowych (ang. *wire bonding*), które ograniczają ekstrakcję światła. Dodatkowo zastosowano technologię cienkiej foli poprzez usunięcie podłoża szafirowego separującą wiązką laserową, tzw.

laser lift-off. Następnie powierzchnie warstwy n-GaN dodatkowo kształtowano za pomocą foto-elektrochemicznego trawienia. Odpowiednie ukształtowanie powierzchni n-GaN osłabia efekt falowodowy w tej warstwie, zwiększając tym samym emisję światła i znacząco podnosząc zewnętrzną kwantową wydajność. Odpowiednia konstrukcja stolika umożliwia skuteczne odprowadzanie generowanego ciepła, a dodatkowe lustro umieszczone bezpośrednio pod diodą oraz na ściankach bocznych wokół diody umożliwiają odpowiednie ukierunkowanie wiązki bez dodatkowych strat.



Rys.11. Schematy konstrukcji diody LED: konstrukcja diody zastosowana w ITME (a), konstrukcja wysokiej mocy diody, obecnie stosowana w przemyśle (b)



Rys. 12. Schemat obrazujący konstrukcje diod umożliwiających otrzymanie światła białego [101]

Struktury elektroluminescencyjne *p-n* diod LED emitują promieniowanie w wąskim zakresie widma, czyli światło monochromatyczne. Natomiast światło, które ludzkie oko odbiera jako białe, zawiera fale świetlne z całego widma widzialnego od 380 nm do 780 nm. Uzyskanie światła białego z pojedynczego złącza półprzewodnikowego *p-n*, emitującego najczęściej widmo o szerokości półwłokowej nieprzekraczającej kilkunastu nanometrów, nie jest możliwe. Zazwyczaj w celu wykonania białej diody LED miesza się podstawowe barwy światła, z których każda generowana jest w określony sposób. Warunkiem uzyskania barwy białej jest wtedy dobór odpowiednich proporcji natężeń poszczególnych barw. Stosuje się przy tym dwie główne metody otrzymywania barw składowych białej diody: (1) poprzez mieszanie podstawowych kolorów światła z trzech oddzielnych diod, lub (2) konwersję światła jednego typu diody LED w luminoforach [101]. Ta druga metoda może być realizowana na dwa różne sposoby, dlatego przyjęło się rozróżnianie trzech sposobów uzyskiwania białego światła z wykorzystaniem diod LED. Schematycznie przedstawiono to na rysunku 12.

Diody emitujące światło białe

Pierwsza metoda polega na umiejscowieniu w jednej obudowie trzech diod emitujących trzy podstawowe kolory: czerwony, zielony i niebieski (RGB, ang. *Red Green Blue*). Niebieskie i zielone światło uzyskuje się z diody InGaN, a czerwone z diody AlGaInP. W wyniku nałożenia się barw

powstaje kolor biały. Ponieważ nie ma w tym rozwiązaniu elementu pośredniego w postaci procesu konwersji światła za pomocą luminoforu, nie występują związane z tym straty energetyczne i rozwiązanie to charakteryzuje się największą wydajnością. Tak konstruowane diody białe dają także duże możliwości kontroli emitowanego widma, między innymi pod względem temperatury światła białego oraz współczynnika oddawania barw CRI (z ang. *Color Rendering Index*). Wadami są duże koszty wytwarzania i komplikacja systemu zasilającego. Będąc elementem składowym diody krótkofalowe (InGaAlP) wymagają znacznie wyższego napięcia zasilania niż diody długofalowe będące drugim elementem (InGaN). Inaczej także przebiega z czasem proces degradacji różnych rodzajów diod składowych. Cechy te muszą być uwzględniane podczas projektowania i wykonywania systemu sterującego.

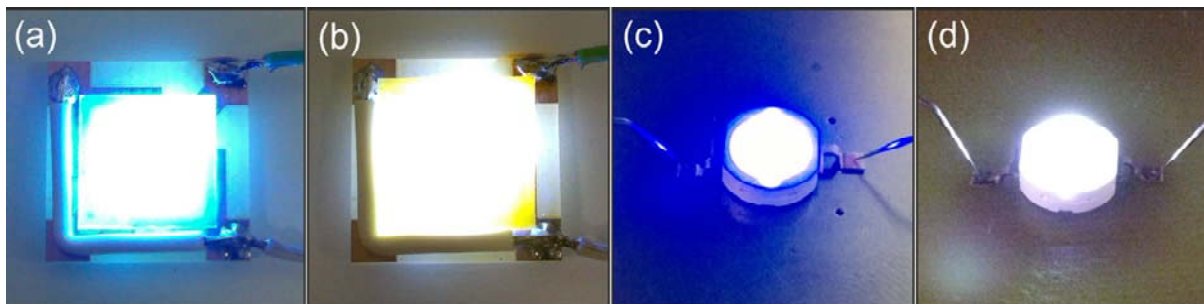
W metodzie konwersji światła poprzez zastosowanie luminoforów rozróżnia się dwa rozwiązania określone pośrednio długością fali emitowanej bezpośrednio przez strukturę epitaksjalną. W pierwszym przypadku stosuje się najczęściej diodę ultrafioletową przykrytą układem lub mieszaniną trzech lub więcej różnych luminoforów, z których każdy dokonuje konwersji światła UV na jedną z trzech barw podstawowych. Emitowane przez luminofory barwy dają w sumie kolor biały. Rozwiązanie to cechuje prosta technologia produkcji i nieskomplikowany układ zasilania diod w oprawie oświetleniowej. Niskie koszty są

zdecydowanie atutem stosowania tej metody. Jednak ze względu na konwersję całości światła emitowanego przez złącze *p-n* w luminoforach dochodzi do sporych strat energetycznych, przez co metoda nie jest szczególnie efektywna. W niektórych aplikacjach wadą okazuje się szczątkowe promieniowanie UV, które przedostaje się poprzez warstwę luminoforu. Obecnie produkcja diod białych na drodze wzbudzenia luminoforu światłem UV jest rzadka przez wzgląd na słabą odporność materiałów obudowy na promieniowanie ultrafioletowe oraz jego szkodliwe działanie na zdrowie, a także trudności z otrzymaniem odpowiedniej wydajności diod.

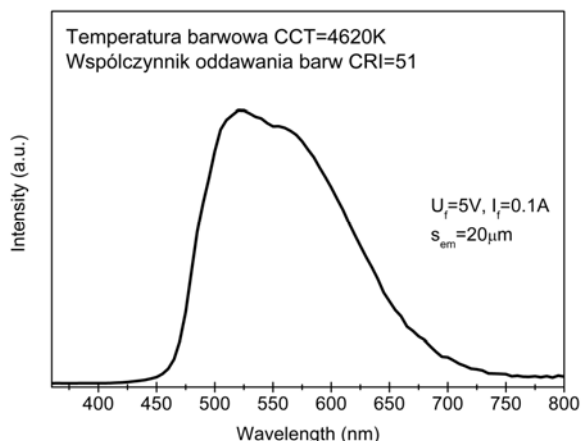
Drugim rozwiązaniem jest wzbudzenie luminoforu za pomocą światła diody niebieskiej lub granatowej, czyli o barwie widzialnej, którą można częściowo wykorzystać bez pośrednictwa luminoforu. Tak więc światło niebieskie jest częściowo przepuszczane, a pozostała część jest pochłaniana przez luminofor, który konwertuje je w światło o barwie żółtej o możliwie szerokim widmie. Barwy niebieska i żółta mieszają się, w efekcie czego zostaje uzyskana barwa biała [102]. Schemat tej metody przedstawiono na rysunku 12 c, a jej praktyczne wykorzystanie obrazuje rysunek 13 b. To rozwiązanie jest proste do realizacji, zwłaszcza z punktu widzenia systemu zasilania. Dzięki zastosowaniu diod niebieskich o różnej długości fali oraz odpowiedniemu doborowi luminoforu możliwe jest precyzyjne kontrolowanie

temperatury światła białego oraz współczynnika oddawania barw. Metoda ta odznacza się także zwiększoną wydajnością energetyczną i brakiem promieniowania w paśmie UV, co przesądza o dużej jej popularności. Rozwiązanie to jest obecnie najczęściej wykorzystywaną konstrukcją diody emitującej światło białe.

W ITME przetestowano pod kątem funkcjonalności jako luminofora dla LED różne związki chemiczne. Testowane były: $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $ZnS:Mn$, $Y_2O_3:Pr$, Sr_2CeO_4 . Najlepszym okazał się luminofor $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ z 2% domieszką ceru, otrzymywany w postaci proszku za pomocą zmodyfikowanej metody zol-żel. Nie jest on jednak wydajny w takim samym stopniu jak luminofor dostępny komercyjnie ($Y_{1-a}Gd_a)_3(Al_{1-b}Ga_b)_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce³⁺), w którym obecność Gd oraz Ga powoduje rozszerzenie widma luminescencyjnego luminoforu w kierunku dłuższych fal. Ten dodatkowy atut pozwala na uzyskanie białej diody o barwie cieplejszej niż w przypadku $Y_3Al_5O_{12}:Ce$. Dlatego w konstrukcji diod w ITME posłużono się luminoforem komercyjnym. Luminofor umieszczano nad diodą, stosując trzy różne rozwiązania: metodę nasypową, bezpośrednie klejenie do powierzchni diody oraz wtapianie badanego proszku w dwuskładnikową gumę termoutwardzalną i dopiero w takiej postaci umieszczano luminofor na diodzie



Rys.13. Przykład konwersji poprzez wykorzystanie luminoforu żółtego, realizowanej w ITME: (a) dioda niebieska $\lambda=480$ nm, (b) ta sama dioda $\lambda=480$ nm z naniesionym luminoforem YAG:Ce³⁺, (c) dioda niebieska $\lambda=440$ nm, zabudowana w komercyjny stolik typu SMD, (d) ta sama dioda $\lambda=440$ nm z naniesionym pod soczewką diody SMD luminoforem YAG:Ce³⁺



Rys.14. Widmo światła emitowane przez gotowy przyrząd, czyli złącze *p-n* z luminoforem. Temperatura barwowa CCT jest równa 4620 K, natomiast współczynnik oddawania barw CRI ma wartość 51 (pomiar wykonano w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Gdańskiego)

Metoda przy wykorzystaniu gumy termoutwardzalnej jest bardzo przydatna w optymalizacji barw, gdyż umożliwia wygodne i szybkie testy na diodach o różnej długości

emitowanej fali, jak również daje możliwość przygotowywania gum silikonowych o różnej grubości i różnej zawartości luminoforu, co pozwala precyzyjnie dobrać finałowy kolor diody. Przykład pracujących diod niebieskich (w dwóch wersjach kolorystycznych: $\lambda=440$ nm i $\lambda=480$ nm) oraz odpowiedniki tych samych diod z nałożonym na ich powierzchnie luminoforem obrazują odpowiednio rysunki 13 a-d. Natomiast na rysunku 14 przedstawiono wyniki widma gotowego przyrządu wraz z wartościami określającymi temperaturę barwową dla białej diody wykonanej na bazie niebieskiej ($\lambda=480$ nm) diody.

Należy wspomnieć, że sposób rozmieszczenia luminoforu ma duży wpływ na wydajność LED. Np. umieszczenie luminoforu tuż nad diodą, czy też jego równomierne rozmieszczenie w całej objętości warstwy przykrywającej diodę, obniża wydajność. Jest to spowodowane tym, że luminofor emituje światło jednorodnie we wszystkich kierunkach, czyli także wstecz, w kierunku elementu elektroluminescencyjnego. Sam element LED (struktura epitaksjalna z kontaktami) ma rozbudowaną powierzchnię i silnie rozprasza oraz pochłania takie światło. Jeśli więc luminofor bezpośrednio przykrywa lub jest bardzo blisko diody, to duża część światła emitowanego przez ten luminofor trafi na element i może zostać zaabsorbowana. Skutecznym rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie luminoforu we względnie dużej odległości od powierzchni

diody [103]. Przyrząd montuje się przy tym na podłożu odbijającym światło luminoforu (reflektorze), przez co na element elektroluminescencyjny trafia mała część promieniowania emitowanego przez luminofor. Konfiguracja taka pozwala także na obniżenie temperatury pracy luminoforu, co zwiększa niezawodność diody. Część światła odbija się jednak od ścian pojemnika, w jakim zabudowana jest dioda i wraca do reflektora oraz diody, zwiększając udział strat przez absorpcję na powierzchni diody. Można temu zapobiec poprzez zastosowanie pojemników o specjalnie skonstruowanej powierzchni ścian wewnętrznych rozpraszających padające światło. Kim, *et al.* wykazali, że tego typu rozwiązania umożliwiają zwiększenie LEE o około 15%.

Podsumowanie

W artykule przedstawiono status obecnie wytwarzanych diod elektroluminescencyjnych na bazie związków III-N, których wydajność ekstrakcji światła kształtuje się obecnie na poziomie 80%. Komercyjnie produkowane HB-LED osiągają obecnie około 200 lm/W, co stanowi najwyższą wartość spośród wszystkich obecnie dostępnych białych źródeł światła.

W ITME zbudowano platformę technologiczną wytwarzania struktur epitaksjalnych LED oraz demonstratorów przyrządowych, niezbędną do dalszych zaawansowanych prac nad wytwarzaniem nowoczesnych emiterów. Wykonane badania i opracowania technologiczne umożliwiają poszukiwanie niszowych obszarów do komercjalizacji, wymagających wysokiego poziomu zaawansowania. Jednym z tego typu atrakcyjnych kierunków jest technologia wytwarzania diod emitujących w zakresie głębokiego ultrafioletu (tzw. *deep UV-LEDs*).

Autorzy dziękują prof. E. Ozbayowi (Uniwersytet Bilkent), dr D. Caliskanowi (Uniwersytet Bilkent), dr O. Svenskiemu (Uniwersytet Aalto), Prof. M. Grinbergowi (Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Gdański), dr S. Kretowi (Instytut Fizyki PAN), dr R. Jakiele (Instytut Fizyki PAN), oraz Ammono S.A. za owocną współpracę, cenne uwagi oraz badania uzupełniające.

Prezentowane wyniki badań były częściowo finansowane przez: Ministerstwo Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka POIG.01.03.01-00-015/09 oraz POIG. 01.01.02-0.2-006/09, jak również przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektów LIDER/14/192/L-1/09/NCBIR/2010, INNTECH-K2/IN2/85/182066/NCBR/13 i PBS1/B5/23/2013.

LITERATURA

- [1] Holonyak N., Is the light emitting diode (LED) an ultimate lamp?, *American Journal of Physics*, 68 (2000), 864–866
- [2] Craford M.G., Holonyak N., Kish F.A., In pursuit of the ultimate lamp, *Scientific American*, 284 (2001), n.2, 83–88
- [3] Amano H., Sawaki N., Akasaki I., Toyoda Y., Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer, *Applied Physics Letters*, 48 (1986), 353–355
- [4] Nakamura S., GaN Growth Using GaN Buffer Layer, *Japanese Journal of Applied Physics*, 30 (1991), L1705–L1707
- [5] Nakamura S., Senoh M., Mukai T., High-Power InGaN/GaN Double-Heterostructure Violet Light Emitting Diodes, *Applied Physics Letters*, 62 (1993), 2390–2392
- [6] Nakamura S., Senoh M., Iwasa N., Nagahama S.-I., High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 67 (1995), 1868–1870
- [7] Nakamura S., Senoh M., Nagahama S., Iwasa N., Yamada T., Matsushita T., Kiyoku H., Sugimoto Y., InGaN-based multi-quantumwell-structure laser diodes, *Japanese Journal of Applied Physics*, 35 (1996), L74–L76
- [8] Uchida Y., Taguchi T., Lighting theory and luminous characteristics of white light-emitting diodes, *Optical Engineering*, 44 (2005), 124003
- [9] Krames M.R., Shchekin O.B., Mueller-Mach R., Mueller G.O., Ling Zhou, Harbers G., Craford M.G., Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting, *Journal of Display Technology*, 3 (2007), n.2, 160–175
- [10] Morita D., et al., Watt-class high-output-power 365 nm ultraviolet light-emitting diodes, *Japanese Journal of Applied Physics*, 43 (2004), 5945–5950
- [11] Narukawa Y., Narita J., Sakamoto T., Deguchi K., Yamada T., Mukai T., Ultra-high efficiency white light-emitting diodes, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45 (2006), L1084–L1086
- [12] Narukawa Y., Ichikawa M., Sanga D., Sano M., Mukai T., White light emitting diodes with super-high luminous efficacy, *Journal of Applied Physics D: Applied Physics*, 43 (2010), 354002
- [13] Krames M.R., Ochiai-Holcomb M., Hofler G.E., Carter-Coman C., Chen E.I., Tan I.-H., Grillot P., Gardner N.F., Chui H.C., Huang J.-W., Stockman S.A., Kish F.A., Craford M.G., High-power truncated-inverted-pyramid (Al_xGa_{1-x})_{0.52}In_{0.48}P=GaP light-emitting diodes exhibiting >50% external quantum efficiency, *Applied Physics Letters*, 75 (1999), 2365–2367
- [14] Mukai T., Yamada M., Nakamura S., Characteristics of InGaN-Based UV/Blue/Green/Amber/Red Light-Emitting Diodes, *Japanese Journal of Applied Physics*, Part 1, 38 (1999), 3976–3981
- [15] Piprek J., Efficiency droop in nitride-based light-emitting diodes, *physica status solidi (a)*, 207 (2010), 2217–2225
- [16] Shen Y.C., Mueller G.O., Watanabe S., Gardner N.F., Munkholm A., Krames M.R., Auger recombination in InGaN measured by photoluminescence, *Applied Physics Letters*, 91 (2007), 141101
- [17] David A., Gardner N.F., Droop in III-nitrides: comparison of bulk and injection contributions, *Applied Physics Letters*, 97 (2010), 193508
- [18] Brinder M., Nirschl A., Zeisel R., Hager T., Lugauer H.J., Sabathil M., Bougeard D., Wagner J., Galler B., Identification of nnp and npp Auger recombination as significant contributor to the efficiency droop in (GaIn)N quantum wells by visualization of hot carriers in photoluminescence, *Applied Physics Letters*, 103 (2013), 071108
- [19] Hader J., Moloney J.V., Pasenow B., Koch S.W., Sabathil M., Linder N., Lutgen S., On the importance of radiative and Auger losses in GaN-based quantum wells, *Applied Physics Letters*, 92 (2008), 261103
- [20] Kioupakis E., Rinke P., Delaney K.T., Van de Walle C.G., Indirect Auger recombination as a cause of efficiency droop in nitride light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 98 (2011), 161107
- [21] Iveland I., Martinelli L., Peretti J., Speck J.S., Weisbuch C., Direct Measurement of Auger Electrons Emitted from a Semiconductor Light-Emitting Diode under Electrical Injection: Identification of the Dominant Mechanism for Efficiency Droop, *Physical Review Letters*, 110 (2013), 177406
- [22] Deppner M., Romer F., Witzigmann B., A unified theory for LED droop, *Compound Semiconductor Magazine*, 19 (2013), n.5, 45–49
- [23] Shim J.-I., Kim H., Shin D.-S., Yoo H.-Y., An Explanation of Efficiency Droop in InGaN-based Light Emitting Diodes: Saturated Radiative Recombination Rate at Randomly Distributed In-Rich Active Areas, *Journal of the Korean Physical Society*, 58 (2011), n.3, 503–508
- [24] Hangleiter A., Hitzel F., Netzel C., Fuhrmann D., Rossow U., Ade G., Hinze P., Suppression of Nonradiative Recombination by V-Shaped Pits in GaInN/GaN Quantum Wells Produces a Large Increase in the Light Emission Efficiency, *Physical Review Letters*, 95 (2005), 127402
- [25] Xu J., Schubert M.F., Noemaun A.N., Zhu D., Kim J.K., Schubert E.F., Kim M.H., Chung H.J., Yoon S., Sone C., Reduction in efficiency droop, forward voltage, ideality factor, and wavelength shift in polarization-matched GaInN/GaN multi-quantum-well light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 94 (2009), 011113
- [26] Kim M.H., Schubert M.F., Dai Q., Kim J. K., Schubert E.F., Piprek J., Park Y., Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 91 (2007), 183507
- [27] Schubert M.F., Xu J., Kim J.K., Schubert E.F., Kim M.H., Yoon S., Lee S.M., Sone C., Sakong T., Park Y., Polarization-matched GaInN/AlGaInN multi-quantum-well light-emitting

- diodes with reduced efficiency droop, *Applied Physics Letters*, 93 (2008), 041102
- [28] Steigerwald D.A., Bhat J.C., Collins D., Fletcher R.M., Holcomb M.O., Ludowise M.J., Martin P.S., Rudaz S.L., Illumination with solid state lighting technology, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 8 (2002), 310-320
- [29] Akasaki I., Key inventions in the history of nitride-based blue LED and LD, *Journal of Crystal Growth*, 300 (2007), 2-10
- [30] Keller S., DenBaars S.P., Metalorganic chemical vapor deposition of group III nitrides – a discussion of critical issues, *Journal of Crystal Growth*, 248 (2003), 479-486
- [31] Nakamura S., Parton S., Fasol G., *The Blue Laser Diode*, Springer, (2000), 181
- [32] Jain S.C., Willander M., Narayan J., Overstraeten R.V., III-nitrides: Growth, characterization, and properties, *Journal of Applied Physics*, 87, (2000), 965-1006
- [33] Humphreys C. J., Solid-state lighting, *MRS Bulletin*, 33 (2008), n.4, 459-470
- [34] Yam F.K., Hassan Z., Innovative advances in LED technology, *Microelectronics Journal*, 36 (2005), 129-137
- [35] Wu X.H., Fini P., Tarsa E.J., Heying B., Keller S., Mishra U.K., DenBaars S.P., Speck J.S., Dislocation generation in GaN heteroepitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 189-190 (1998), 231-243
- [36] Kukushkin S., Osipov A., Bessolov V., Medvedev B., Nevolin V., Tcarik K., Substrates for epitaxy of gallium nitride: New materials and techniques, *Journal of the Korean Physical Society*, 17 (2008), 1–32
- [37] Nagarajan S., Svensk O., Ali M., Naresh-Kumar G., Trager-Cowan C., Suihkonen S., Sopanen M., Lipsanen H., Stress distribution of GaN layer grown on micro-pillar patterned GaN templates, *Applied Physics Letters*, 103 (2013), n.1, 012102
- [38] Gibart P., Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth, *Reports on Progress in Physics*, 67 (2004), 667-715
- [39] Hiramatsu K., Nishiyama K., Onishi M., Mizutani H., Narukawa M., Motogaito A., Miyake H., Iyechika Y., Maeda T., Fabrication and characterization of low defect density GaN using facet-controlled epitaxial lateral overgrowth (FACELO), *Journal of Crystal Growth*, 221 (2000), 316-326
- [40] Sakai A., Sunakawa H., Usui A., Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density, *Applied Physics Letters*, 71 (1997), 2259-2261
- [41] Roskowski A.M., Miraglia P.Q., Preble E.A., Einfeldt S., Davis R.F., Surface instability and associated roughness during conventional and pendeo-epitaxial growth of GaN(0 0 1) films via MOVPE, *Journal of Crystal Growth*, 241 (2002), 141-150
- [42] Lang T., Odnoblyudov M.A., Bougrov V.E., Suihkonen S., Sopanen M., Lipsanen H., Morphology optimization of MOCVD-grown GaN nucleation layers by the multistep technique, *Journal of Crystal Growth*, 292 (2006), 26-32
- [43] Miskys C.R., Kelly M.K., Ambacher O., Stutzmann M., Freestanding GaN-substrates and devices, *physica status solidi (c)*, 0 (2003), n.6, 1627–1650
- [44] Nakamura S., The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes, *Science*, 281 (1998), n.5379, 956–961
- [45] Schubert E.F., *Light-emitting diodes*, Cambridge University Press, (2003)
- [46] Chichibu S.F., et al., Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al,In,Ga)N alloy semiconductors, *Nature Materials*, 5 (2006), 810-816
- [47] Takeuchi T., Wetzell H., Yamaguchi S., Sakai H., Amano H., Akasaki I., Kaneko Y., Nakagawa S., Yamaoka Y., Yamada N., Determination of piezoelectric fields in strained GaInN quantum wells using the quantum-confined Stark effect, *Applied Physics Letters*, 73 (1998), n.12, 1691-1693
- [48] Hongbo Y., Mustafa O., Demirel P., Cakmak H., Ozbay E., MOCVD growth and optical properties of non-polar(11–20) a-plane GaN on (1 0–12) r-plane sapphire substrate, *Journal of Crystal Growth*, 312 (2010), 3438–3442
- [49] Sawaki N., Hikosaka T., Koide N., Tanaka S., Honda Y., Yamaguchi M., Growth and properties of semi-polar GaN on a patterned silicon substrate, *Journal of Crystal Growth*, 311 (2009), 2867–2874
- [50] Rudziński M., Kudrawiec R., Janicki L., Serafińczuk J., Kucharski R., Zając M., Misiewicz J., Doradziński R., Dwiliński R., Strupiński W., Growth of GaN epilayers on c-, m-, a-, and (20.1)-plane GaN bulk substrates obtained by ammonothermal method, *Journal of Crystal Growth*, 328 (2011), 5-12
- [51] Zhao Y., Tanaka S., Pan C.-C., Fujito K., Feezell D., Speck J.S., DenBaars S.P., Nakamura S., High-Power Blue-Violet Semipolar (2021) InGaN/GaN Light-Emitting Diodes with Low Efficiency Droop at 200 A/cm², *Applied Physics Express*, 4 (2011), 082104
- [52] Zhao Y., Tanaka S., Yan Q., Huang C.-Y., Chung R.B., Pan C.-C., Ujito K., Feezell D., van de Walle C.G., Speck J.S., DenBaars S.P., Nakamura S., High optical polarization ratio from semipolar (20-2-1) blue-green InGaN/GaN light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 99 (2011), 051109
- [53] Nakamura S., Growth of In/sub x-Ga/sub (1-x)-N compound semiconductors and high-power InGaN/AlGaIn double heterostructure violet-light-emitting-diodes, *Microelectronics Journal*, 25 (1994), 651-659
- [54] McCluskey M.D., Romano L.T., Krusor B.S., Bour D.P., Johnson N.M., Brennan S., Phase separation in InGaN/GaN multiple quantum wells, *Applied Physics Letters*, 72 (1998), n.14, 1730-1732
- [55] Torma P.T., Svensk O., Ali M., Suihkonen S., Sopanen M., Odnoblyudov M.A., Bougrov V.E., Effect of InGaN underneath layer on MOVPE-grown InGaN/GaN blue LEDs, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008), n.23, 5162-5165
- [56] Scholz F., Off J., Fehrenbacher E., Grförer O., Brockt G., Investigations on Structural Properties of GaInN–GaN Multi Quantum Well Structures, *physica status solidi (a)*, 180 (2000), 315-320
- [57] Van Daele B., Van Tendeloo G., Jacobs K., Moerman I., Leys M.R., Formation of metallic In in InGaN/GaN multiquantum wells, *Applied Physics Letters*, 85 (2004), 4379-4381
- [58] Moon Y.T., Kim D.J., Song K.M., Choi C.J., Han S.H., Seong T.Y., Park S.J., Effects of thermal and hydrogen treatment on indium segregation in InGaN/GaN multiple quantum wells, *Journal of Applied Physics*, 89 (2001), 6514-6518
- [59] Ting S.M., Ramer J.C., Florescu D.I., Merai V.N., Albert B.E., Lee D.S., Lu D., Christini D.V., Liu L., Armour E.A., Morphological evolution of InGaN/GaN quantum-well heterostructures grown by metalorganic chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003), 1461-1467
- [60] Grzanka S., Franssen G., Targowski G., Krowicki K., Suski T., Czernecki R., Perlin P., Leszczyński M., Role of the electron blocking layer in the low-temperature collapse of electroluminescence in nitride light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 90 (2007), 103507
- [61] Svensk O., Suihkonen S., Lang T., Lipsanen H., Sopanen M., Odnoblyudov M.A., Bougrov V.E., Effect of growth conditions on electrical properties of Mg-doped p-GaN, *Journal of Crystal Growth*, 298 (2007), 811-814
- [62] Feduniewicz A., Skierbiszewski C., Siekacz M., Wasilewski Z., Sproule I., Grzanka S., Jakiela R., Borysiuk J., Kamler G., Litwin-Staszewska E., Czernecki R., Bockowski M., Porowski S., Control of Mg doping of GaN in RF-plasma molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 278 (2005), 443-448
- [63] Kaufmann U., Kunzer M., Obloh H., Maier M., Manz C., Ramakrishnan A., Santic B., Origin of defect-related photoluminescence bands in doped and nominally undoped GaN, *Physical Review B*, 59 (1999), 5561-5567
- [64] Stephan T., Köhler K., Kunzer M., Schlotter P., Wagner J., Electroluminescence efficiency of InGaN light emitting diodes: dependence on AlGaIn:Mg electron blocking layer width and Mg doping profile, *physica status solidi (c)*, 0 (2003), 2198-2201
- [65] Gutt R., Kohler K., Wiegert J., Kirste L., Passow T., and Wagner J., Controlling the Mg doping profile in MOVPE-grown GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N light-emitting diodes, *physica status solidi (c)*, 8 (2011) 2072-2074
- [66] Svensk O., Törmä P.T., Suihkonen S., Ali M., Lipsanen H., Sopanen M., Odnoblyudov M.A., Bougrov V.E., Enhanced electroluminescence in 405 nm InGaN/GaN LEDs by optimized electron blocking layer, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008), 5154-5157
- [67] Kuo Y.-K., Chang J.-Y., Tsai M.-C., Enhancement in hole-injection efficiency of blue InGaN light-emitting diodes from reduced polarization by some specific designs for the electron blocking layer, *Optics Letters*, 35 (2010), 3285-3287
- [68] Zhang Y.Y., Yin Y.A., Performance enhancement of blue light-emitting diodes with a special designed AlGaIn/GaN

- superlattice electron-blocking layer, *Applied Physics Letters*, 99 (2011), 221103
- [69] Han S.-H., Lee D.-Y., Lee S.-J., Cho C.-Y., Kwon M.-K., Lee S. P., Noh D. Y., Kim D.-J., Kim Y. C., Park S.-J., Effect of electron blocking layer on efficiency droop in InGaN/GaN multiple quantum well light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 94 (2009), 231123
- [70] Fischer S., Wetzel C., Haller E.E., On p-type doping in GaN – acceptor binding energies, *Applied Physics Letters*, 67 (1995), n.9, 1298-1300
- [71] Pearton S.J., Lee J.W., Yuan C., Minority-carrier-enhanced reactivation of hydrogen-passivated Mg in GaN, *Applied Physics Letters*, 68 (1996), n.19, 2690-2692
- [72] Chadi D.J., Atomic origin of deep levels in p-type GaN: Theory, *Applied Physics Letters*, 71 (1997), 2970-2971
- [73] Sugiura L., Suziki M., Nishio J., Itaya K., Kokubun Y., Ishikawa M., Characteristics of Mg-doped GaN and AlGaIn grown by H₂-ambient and N₂-ambient Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, 37 (1998) 3878–3881
- [74] Yamaguchi S., Kariya M., Kosaki M., Yukawa Y., Nitta S., Amano H., Akasaki I., Control of strain in GaN by a combination of H-2 and N-2 carrier gases, *Journal of Applied Physics*, 89 (2001), 7820-7824
- [75] Yamaguchi S., Iwamura Y., Watanabe Y., Kosaki M., Yukawa Y., Nitta S., Kamiyama S., Amano H., Akasaki I., Electrical and crystalline properties of as-grown p-type GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 248 (2003), 503–506
- [76] Ho J.-K., Jong C., Chiu C.C., Chen C.-Y., Shih K.-K., Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN, *Applied Physics Letters*, 74 (1999), 1275
- [77] Cich M.J., Aldaz R.I., Chakraborty A., David A., Grundmann M.J., Tyagi A., Zhang M., Steranka F.M., Krames M.R., Bulk GaN based violet light-emitting diodes with high efficiency at very high current density, *Applied Physics Letters*, 101 (2012), 223509
- [78] Kim J.-Y., Kwon M.-K., Kim J.-P., Park S.-J., Enhanced light extraction from triangular GaN-based light-emitting diodes, *IEEE Photonics Technology Letters*, 19 (2007), 1865–1867
- [79] Fujii T., Gao Y., Sharma R., Hu E.L., DenBaars S.P., Nakamura S., Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening, *Applied Physics Letters*, 84 (2004), 855–857
- [80] Shchekin O.B., Epler J.E., Trottier T.A., Margalith T., Steigerwald D.A., Holcomb M.O., Martin P.S., Krames M.R., High performance thinfilm flip-chip InGaIn/GaN light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 89 (2006), 071109–3
- [81] Wierer J.J., Steigerwald D.A., Krames M.R., O’Shea J.J., Ludowise M.J., Christenson G., Shen Y.C., Lowery C., Martin P.S., Subramanya S., Gotz W., Gardner N.F., Kern R.S., Stockman S.A., High-power AlGaInN flip-chip light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 78 (2001), 3379–3381
- [82] Chang S. J., Chang C. S., Su Y. K., Highly Reliable Nitride-Based LEDs With SPS+ITO Upper Contacts, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 39 (2003), 1439-1443
- [83] Lim J.-H., Hwang D.-K., Kwon M.-K., Park I.-K., Na S.-I., Park S.-J., Highly transparent ZnO spreading layer for GaN based LED, *physica status solidi (c)*, 2 (2005), 2533-2535
- [84] McGroddy K., David A., Matioli E., Iza M., Nakamura S., DenBaars S., Speck J.S., Weisbuch C., Hu E.L., Directional emission control and increased light extraction in GaN photonic crystal light emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 93 (2008), 103502–3
- [85] Kuo D. S., Chang S. J., Shen C. F., Ko T. C., Ko T. K., Hon S. J., Nitride based LEDs with oblique sidewalls and a light guiding structure, *Semiconductor Science and Technology*, 25 (2010), n.5, 055010
- [86] Huang Y.-C., Lin C.-F., Chen S.-H., Dai J.-J., Wang G.-M., Huang K.-P., Chen K.-T., Hsu Y.-H., InGaIn-based light-emitting diodes with an embedded conical air-voids structure, *Optics Express*, 19 (2011), A57–A63
- [87] Ali M., Svensk O., Riuttanen L., Kruse M., Suihkonen S., Romanov A.E., Törmä P.T., Sopanen M., Lipsanen H., Odnoblyudov M.A., Bougrov V.E., Enhancement of near-UV GaN LED light extraction efficiency by GaN/sapphire template patterning, *Semiconductor Science and Technology*, 27 (2012), 082002
- [88] Hibbard D.L., Jung S.P., Wang C., Ullery D., Zhao Y.S., Lee H.P., So W., Liu H., Low resistance high reflectance contacts to p-GaN using oxidized Ni/Au and Al or Ag, *Applied Physics Letters*, 83 (2003), 311-313
- [89] Tsai P., Chen W., Su Y., Huang C., Enhanced light output of InGaIn leds with a roughened p-GaN surface using different TMGa flow rates in p-AlGaIn layer, *Applied Surface Science*, 256 (2010), 6694–6698
- [90] Chan C.-H., Hou C.-H., Tseng S.-Z., Chen T.-J., Chien H.-T., Hsiao F.-L., Lee C.-C., Tsai Y.-L., Chen C.-C., Improved output power of GaN-based light-emitting diodes grown on a nanopatterned sapphire substrate, *Applied Physics Letters*, 95 (2009), 011110–3
- [91] Pan S.-M., Tu R.-C., Fan Y.-M., Yeh R.-C., Hsu J.-T., Improvement of InGaIn-GaN light-emitting diodes with surface-textured ITO transparent ohmic contacts, *IEEE Photonics Technology Letters*, 15 (2003), n.5, 649–651
- [92] Kim S. H., Lee K.-D., Kim J.-Y., Kwon M.-K., Park S.-J., Fabrication of photonic crystal structures on light emitting diodes by nanoimprint lithography, *Nanotechnology*, 18 (2007), 055306
- [93] Franz G., Surface roughening of SiC and Ga-containing semiconductors in reactive plasmas, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2 (1999), 349-357
- [94] Torma P.T., Svensk O., Ali M., Suihkonen S., Sopanen M., Odnoblyudov M.A., Bougrov V.E., Maskless roughening of sapphire substrates for enhanced light extraction of nitride based blue LEDs, *Solid State Electronics*, 53 (2009), 166-169
- [95] Song J.-C., et al., Characteristics comparison between GaN epilayers grown on patterned and unpatterned sapphire substrate (0 0 0 1), *Journal of Crystal Growth*, 308 (2007), 321–324
- [96] Hsu Y.P., Chang S.J., Su Y.K., Sheu J.K., Lee C.T., Wen T.C., Wu L.W., Kuo C.H., Chang C.S., Shei S.C., Lateral epitaxial patterned sapphire InGaIn/GaN MQW LEDs, *Journal of Crystal Growth*, 261 (2004), 466-470
- [97] Lee Y.J., Hwang J.M., Hsu T.C., Hsieh M.H., Jou M.J., Lee B.J., Lu T.C., Kuo H.C., Wang S.C., Enhancing the output power of GaN-based LEDs grown on wet-etched patterned sapphire substrates, *IEEE Photonics Technology Letters*, 18 (2006), 1152-1154
- [98] Wu D.S., Wang W.K., Wen K.S., Huang S.H., Lin S.H., Huang S.Y., Lin C.F., Horng R.H., Defect reduction and efficiency improvement of near-ultraviolet emitters via laterally overgrown GaN on a GaN/patterned sapphire template, *Applied Physics Letters*, 89 (2006), 161105-3
- [99] Huang X.-H., et al., Improving InGaIn-LED performance by optimizing the patterned sapphire substrate shape, *Chinese Physics B*, 21 (2012), n.3, 037105
- [100] Gao H., et al., Improvement of the performance of GaN-based LEDs on sapphire substrates patterned by wet and ICP etching, *Solid State Electronics*, 52 (2008), 962–967
- [101] Bessho M., Shimizu K., Latest trends in LED lighting, *Electronics and Communications in Japan*, 95 (2012), 1-7
- [102] Bando K., Sakano K., Noguchi Y., Shimizu Y., Development of High-bright and Pure-white LED Lamps, *Journal of Light and Visual Environment*, 22 (1998), 2-6
- [103] Kim J.K., et al., Strongly Enhanced Phosphor Efficiency in GaInN White Light-Emitting Diodes Using Remote Phosphor Configuration and Diffuse Reflector Cup, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (2005), n.21, L 649–L 651

Autorzy: dr inż. Mariusz Rudziński, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, E-mail: mariusz.rudzinski@gmail.com; dr Marek Wesolowski, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, E-mail: marek.wesolowski@itme.edu.pl; dr inż. Włodzimierz Strupiński, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, E-mail: wlodeks@orange.pl.