



Instytut Fizyki
Polskiej Akademii Nauk

mgr inż. Łucja Marona

Mechanizmy degradacji półprzewodnikowych diod laserowych na azotku galu

Praca wykonana pod kierunkiem
Doc. dr hab. Piotra Perlina
W Instytucie Wysokich Ciśnień PAN

Podziękowania

Niniejsza praca nie powstałaby bez pomocy i współpracy wielu osób. Począwszy od osób zaangażowanych w wytwarzanie podłoży, epitaksjalnych struktur laserowych oraz procesowanie przyrządów. Szczególnie chciałabym podziękować za pomoc i cenną współpracę Przemkowi Wiśniewskiemu, Agacie Bering-Staniszeńskiej, Adamowi Preszowi, Gijssowi Franssenowi, Kasi Komorowskiej.

Część pomiarów wykonana została poza Instytutem Wysokich Ciśnień PAN we współpracy z :

Andrzejem Czerwińskim, Mariuszem Płuską - pomiary CL,

Bogdanem Kowalskim - pomiary CL,

Piotrem Kruszewskim i Jackiem Przybytkiem - pomiary I-V

za życzliwość, współpracę i cenne uwagi wszystkim bardzo dziękuję!

Szczególnie chciałabym podziękować mojemu promotorowi, Piotrowi Perlinowi za wprowadzenie mnie w świat niebieskich laserów, za liczne dyskusje, sugestie i bezcenną pomoc w mojej pracy naukowej. Dziękuję za poświęcony mi czas.

Serdecznie dziękuję prof. Tadeuszowi Suskiemu za stworzenie mi możliwości pracy w tak wyjątkowej grupie badawczej oraz za wszystkie cenne uwagi i dyskusje.

Dziękuję za cierpliwość i wyrozumiałość moim rodzicom, teściom a przede wszystkim Miłoszowi, Frankowi i Cyryłowi.

SPIS TREŚCI

Przedmiot i cel rozprawy.....	5
1. Wstęp	
1.1. Diody laserowe, historia, budowa i zasada działania.....	10
1.2. Niezawodność klasycznych diod laserowych.....	17
- degradacja wnętrza lasera	
- degradacja zwierciadeł	
- degradacja kontaktów elektrycznych	
- degradacja lutów	
1.3. Azotek galu -system materiałowy dla konstrukcji krótkofalowych laserów półprzewodnikowych.....	24
1.4. Defekty w GaN.....	32
1.5. Wytwarzanie laserowych diod na podłożach z azotku galu.....	34
1.5.1. Wzrost kryształów	
- metoda wysokociśnieniowa.....	37
- metoda HVPE.....	38
- metoda amonotermalna.....	39
1.5.2. Epitaksja struktur przyrządowych.....	40
1.5.3. Procesing.....	42
1.5.4. Montaż.....	45
1.5.5. Struktura i funkcje poszczególnych części lasera.....	46
2. Metodyka badań.....	48
3. Lasery I generacji i ich własności.....	52
4. Lasery typu NIF, II generacji.....	57
5. Charakterystyka niezawodnościowa laserów III generacji.....	66
5.1. Analiza obserwowanego modu degradacji.....	68
5.2. Zależność prędkości degradacji od czasu a dyfuzja domieszek....	74

5.3. Sprawność różniczkowa laserów.....	79
5.4. Pomiary rekombinacji niepromienistej w starzonych strukturach laserów InGaN.....	83
5.5. Pomiary fotoprądowe.....	86
5.6. Badanie zależności L-I (moc optyczna - prąd) w czasie.....	88
5.7. Temperatura charakterystyczna laserów a ich degradacja.....	90
5.8. Zależność degradacji od gęstości prądu i mocy optycznej.....	93
5.9. Testy w podwyższonych temperaturach - energia aktywacji.....	95
5.10. Degradacja kontaktów omowych lasera.....	97
5.11. Badania starzonych laserów przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej.....	98
5.12. Analiza prądów wstecznych i charakterystyk pojemnościowych.....	101
6. Podsumowanie.....	108
Referencje.....	110
Dodatek 1. Struktury diod laserowych opisanych w rozprawie.....	116

Przedmiot i cel rozprawy

Laserowe diody półprzewodnikowe są jednym z filarów współczesnej cywilizacji opartej na informacji. Czerwone i podczerwone diody laserowe służą do transmisji światłowodowej w obrębie Internetu, rozmów telefonicznych oraz do zapisu informacji optycznej i akustycznej na płytach CD i DVD. Od roku 1962 do roku 1996 wszystkie diody laserowe wykonywane były z tak zwanych klasycznych półprzewodników III-V to znaczy ze związków GaAlInAsP. Technologia i fizyka tych związków była dobrze opanowana, ale struktury z nich wytwarzane ze względów zasadniczych nie mogą emitować światła krótszego niż około 630 nm. Dopiero dzięki pracom japońskiego technologa Shujiego Nakamury w japońskiej firmie Nichia Chemical wytworzono pierwsze półprzewodnikowe krótkofalowe źródła światła niekoherentnego, czyli diody elektroluminescencyjne (LED) i koherentnego, czyli diody laserowe (LD) [1]. Przyrządy te oparte były o nową grupę materiałów jakimi były azotki metali grupy III, a zwłaszcza ich stop – GaAlInN. Półprzewodniki te choć należące do grupy III-V różnią się zasadniczo własnościami od konwencjonalnych arsenków i fosforków. Przede wszystkim ten system materiałowy umożliwił wytwarzanie laserów o krótkiej fali emisji 370-500 nm. Dzięki wysokiej energii kohezji i dobremu przewodnictwu termicznemu materiały te posiadają wiele cech niezwykle przydatnych dla przyrządów optoelektronicznych. Z drugiej strony wyzwaniem dla fizyków i inżynierów były w tych przyrządach niezwykle silne efekty polaryzacyjne, bardzo trudne domieszkowanie na typ *p* oraz charakterystyczne dla materiałów szerokoprzerwowych wysokie progi laserowania. Fioletowe i niebieskie diody laserowe znalazły zastosowanie w zapisie optycznym wysokiej gęstości (standard BluRay), urządzeniach drukarskich, litograficznych. Ostatnio coraz większe zainteresowanie budzą laserowe źródła światła typu RGB.

Niniejsza praca jest jedną z pierwszych prac poświęconych problemowi degradacji laserów azotkowych na podłożach z azotku galu. Tak jak i w diodach laserowych opartych o inne systemy materiałowe, niezawodność przyrządów jest jednym z największych wyzwań naukowo-technologicznych tej dziedziny. Dzieje się tak dlatego, że laserowe diody półprzewodnikowe pracują w warunkach przepływu ogromnej gęstości prądu, rzędu tysięcy amperów na centymetr kwadratowy. Tak ekstremalne warunki pracy stawiają wysokie wymagania wobec struktur półprzewodnikowych jak i warstw metalizacji doprowadzających prąd do lasera. Tematyka niezawodności azotkowych diod laserowych jest relatywnie słabo reprezentowana w literaturze światowej. Jedną z przyczyną jest to, że mimo iż w wielu laboratoriach przemysłowych (Nichia, Sony, Sharp, Samsung) są prowadzone badania nad mechanizmami degradacji laserów azotkowych, to niestety wyniki często nie są publikowane ze względu na ostrą walkę konkurencyjną w tej dziedzinie i potrzebę zachowania przewagi technologicznej. Z drugiej strony istnieją uniwersyteckie ośrodki zajmujące się kompleksowymi studiami nad degradacją laserów azotkowych, jednakże ich wnioski często mogą być mylne lub nie pełne ze względu na brak dostępu do wiedzy na temat szczegółów struktury laserowej – testy przeprowadzane są na urządzeniach komercyjnych. Dodatkowo, znaczna część dotychczas publikowanych prac poświęcona była urządzeniom skonstruowanych na podłożach z Al_2O_3 , SiC cechujących się ogromną koncentracją defektów niedopasowania. Prace te nie były dostatecznie konkluzywne ze względu na inherentnie niską

jakość struktur. Przedstawione tu badania wykonane zostały na przyrządach wytworzonych w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN, na wysokiej klasy podłożach z prawie bezdyslokacyjnego azotku galu. Lasery nowszej generacji wytwarzane były w kooperacji z firmą TopGaN będącej spółką spin-off IWC PAN. Prace tu przedstawione zmierzają do stworzenia względnie całościowego obrazu degradacji struktur laserowych poczynając od określenia symptomów degradacji poprzez pełną charakterystykę elektryczną i optyczną starzonych struktur kończąc na charakterystyce strukturalnej i chemicznej badanych przyrządów.

Wyniki przedstawione w tej rozprawie zostały przedstawione w następujących publikacjach (Łucja Marona *de domo* Gorczyca) :

1. **L. Marona**, P. Wiśniewski, P. Prystawko, I. Grzegory, T. Suski, S. Porowski, P. Perlin, R. Czernecki, M. Leszczyński,
„Degradation mechanisms in InGaN laser diodes grown on bulk GaN substrates”
Appl. Phys. Lett. **88**, 201111 (2006)
2. **L. Marona**, T. Riemann, J. Christen, T. Świetlik, G. Franssen, P. Wiśniewski, M. Leszczyński, P. Prystawko, I. Grzegory, T. Suski, S. Porowski, R. Czernecki, P. Perlin
“Towards identification of degradation mechanisms in InGaN laser diodes grown on bulk GaN crystals”
Physica Status Solidi A, **203**, 1778 (2006)
3. **L. Marona**, P. Wisniewski, T. Suski, M. Leszczyński, P. Prystawko, I. Grzegory, S. Porowski, R. Czernecki, P. Perlin, T. Riemann, J. Christen
„Reliability of InGaN laser diodes grown on low dislocation density bulk GaN substrates” Proc. SPIE **6184**, 61840G (2006)
4. **L. Marona**; M. Sarzyński, P. Wiśniewski; M. Leszczyński, P. Prystawko; I. Grzegory, T. Suski, S. Porowski, R. Czernecki, G. Kamler, A. Czerwinski, M. Pluska; J. Ratajczak; P. Perlin
“Comprehensive study of reliability of InGaN-based laser diodes”
Proceedings SPIE **6485**, 648504-1-12 (2007)
5. **L. Marona**; P. Wisniewski, M. Leszczyński, I. Grzegory; T. Suski, S. Porowski, R. Czernecki; A. Czerwinski, M. Pluska; J. Ratajczak; P. Perlin
“Why InGaN laser-diode degradation is accompanied by the improvement of its thermal stability” ,
Proceedings SPIE; **6894**, 68940R-1-10 (2008)
6. **L. Marona**; P. Wisniewski, M. Leszczyński, P. Prystawko, I. Grzegory, T. Suski; S. Porowski, R. Czernecki, A. Czerwinski, M. Pluska; J. Ratajczak, P. Perlin
“What is new in nitride laser diodes reliability study”
Physica Status Solidi C **6**, No.S2, S881-884 (2009)
7. P. Perlin , M. Leszczyński, P. Prystawko, P. Wiśniewski, R. Czernecki,

- C. Skierbiszewski, G. Nowak, W. Purgal, J. L. Weyher, G. Kamler, J. Borysiuk, M. Krysko, M. Sarzynski, T. Suski, E. Litwin-Staszewska, L. Dmowski, G. Franssen, S. Grzanka, T. Świetlik, I. Grzegory, M. Bockowski, B. Lucznik, S. Porowski, **L. Gorczyca**, A. Bering, W. Krupczynski, I. Makarowa, R. Wiśniewska, A. Libura.,
“Low dislocation density, high power InGaN laser diodes”
MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **9**, 3(2004).
8. P. Perlin, M. Leszczyński, P. Prystawko, R. Czernecki, P. Wiśniewski, J. L. Weyher, G. Nowak, J. Borysiuk, **L. Gorczyca**, T. Świetlik, G. Franssen, A. Bering, C. Skierbiszewski, I. Grzegory, T. Suski, S. Porowski
„High-power, pulse current operated violet light emitting lasers grown on bulk GaN substrates”
Proceedings SPIE **5365**, 288 (2004)
9. P. Perlin; **L. Marona**, T. Świetlik, M. Leszczyński, P. Prystawko; P. Wiśniewski, R. Czernecki; G. Franssen; S. Grzanka; G. Kamler; J. Borysiuk; J. Weyher; I. Grzegory; T. Suski; S. Porowski; T. Riemann; J. Christen
“Properties of violet laser diodes grown on bulk GaN substrates”
Proceedings SPIE **5738(1)**, 72 (2005)
10. G. Franssen, S. Grzanka, R. Czernecki, T. Suski, **L. Marona**, T. Riemann, J. Christen, H. Teisseyre, P. Valvin, P. Lefebvre, P. Perlin, M. Leszczyński, I. Grzegory,
„Efficient radiative recombination and potential profile fluctuations in low-dislocation InGaN/GaN multiple quantum wells on bulk GaN substrates”
J. Appl. Phys. **97** 103507 (2005)
11. P. Wiśniewski, R. Czernecki, P. Prystawko, M. Maszkowicz; M. Leszczyński; T. Suski; I. Grzegory; S. Porowski, **L. Marona**, T. Świetlik, P. Perlin,
“Broad-area high-power CW operated InGaN laser diodes”,
Proceedings SPIE **6133(1)**, 61330Q-1-10 (2006)
12. T. Świetlik; G. Franssen; P. Wiśniewski; S. Krukowski; SP. Łepkowski;
L. Marona, M. Leszczyński; P. Prystawko; I. Grzegory; T. Suski; S. Porowski; P. Perlin; R. Czernecki; A. Bering-Staniszevska, PG. Eliseev,
„Anomalous temperature characteristics of single wide quantum well InGaN”,
Appl.-Phys.-Lett. **88**: 71121 (2006)
13. K. Komorowska; P. Wiśniewski; R. Czernecki; P. Prystawko; M. Leszczyński; T. Suski; I. Grzegory; S. Porowski; S. Grzanka; T. Świetlik; **L. Marona**; T. Stacewicz; P. Perlin,
“16 nm tuning range of blue InGaN laser diodes achieved by 200 K temperature increase”,
Proceedings SPIE; **6894**, 68940Q-1-7 (2008)
14. P. Perlin, T. Świetlik, **L. Marona**, R. Czernecki, T. Suski, M. Leszczyński, I. Grzegory, S. Krukowski, G. Nowak, G. Kamler, A. Czerwiński, M. Plusa,

- M. Bednarek, J. Rybiński, S. Porowski
 „Fabrication and properties of GaN-based lasers”
 J. Cryst. Growth **310**, 3979 (2008)
15. S. Grzanka, P. Perlin, R. Czernecki, **L. Marona**, M. Boćkowski, B. Łucznik,
 M. Leszczyński, and T. Suski
 „Effect of efficiency “droop” in violet and blue InGaN laser diodes”
 Appl. Phys. Lett. **95**, 071108 (2009)
16. Piotr Perlin, Katarzyna Holc, Marcin Sarzyński, Wolfgang Scheibenzuber, **Łucja Marona**, Robert Czernecki, Mike Leszczyński, Michał Bockowski, Izabella Grzegory, Sylwester Porowski, Grzegorz Cywiński, Piotr Firek, Jan Szmidt, Ulrich Schwarz, and Tadek Suski
 „Application of a composite plasmonic substrate for the suppression of an electromagnetic mode leakage in InGaN laser diodes”
 Appl. Phys. Lett. **95**, 261108 ,(2009)
17. J. M. Pluska, A. Czerwiński, J. Ratajczak, J. Kącki, **L. Marona**, R. Czernecki, M. Leszczyński, P. Perlin,
 „New approach to cathodoluminescence studies in application to InGaN/GaN laser diode degradation”
 Journal of Microscopy, Vol. 236, Pt 2 2009, pp. 137–142
18. Piotr Perlin, **Łucja Marona**, Mike Leszczyński, Tadek Suski, Przemek Wisniewski, Robert Czernecki, Iza Grzegory
 „Degradation mechanisms of InGaN laser diodes”,
 Proceedings of the IEEE, PP, 99, pp 1-6 (2010)
19. Piotr Perlin, **Łucja Marona**, Bogdan Kowalski, Przemek Wisniewski, Mike Leszczyński, Michał Boskowski, Robert Czernecki, Irina Makarowa, Tadek Suski,
 „InGaN laser diodes degradation. Surface and bulk processes.” Reliability and Materials Issues of Semiconductor Optical and Electrical Devices and Materials, MRS Proceedings Volume 1195, 2009

Wyniki przedstawiane były w formie referatów na następujących konferencjach:

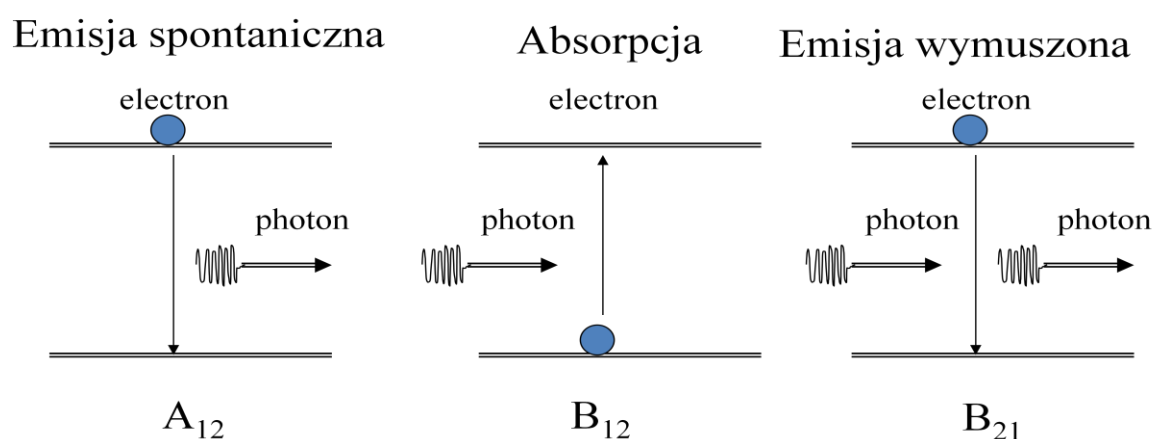
1. **5th International Conference on Nitride Semiconductors (ISNC –5), Bremen (Niemcy), 2005,**
 „Towards identification of degradation mechanisms in InGaN laser diodes grown on bulk GaN crystals”
2. **Photonics Europe 2005, Strasbourg (Francja), 2005**
 „Reliability of InGaN laser diodes grown on low dislocation density bulk GaN substrates”
3. **Photonics West 2006 , San Jose (USA), 2006**
 „Comprehensive study of reliability of InGaN-based laser diodes”

4. **XXXV International School on the Physics of Semiconducting Compounds**
“Jaszowiec 2006”, Jaszowiec 2006
“Changes in thermal stability of InGaN laser diodes associated with degradation of the device”
5. **I Warsztaty Laserowe, ITE, Warszawa 2007**
„Mechanizmy degradacji azotkowych diod laserowych”
6. **International Workshop of Nitride Semiconductors, (IWNS), Montreaux (Szwajcaria), 2008**
“What is new in nitride laser diodes reliability study”
7. **II Semiconductor Laser Workshop, Kazimierz Dolny 2008**
“Reliability of nitride laser diodes”

1. Wstęp

1.1. Diody laserowe historia, budowa i zasada działania.

Laser jest skrótem, który w rozwinięciu oznacza: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Nazwa ta zwięźle definiuje urządzenie, które wzmacnia światło poprzez emisję wymuszoną promieniowania. Światło jest generowane w ośrodku, jakim jest laser poprzez wzbudzenie elektronowe, optyczne pompowanie, reakcje chemiczne lub prąd w złączu p-n. Światło to jest wzmacniane w optycznej wnęce rezonansowej. Do podstawowych zalet półprzewodnikowych laserów w porównaniu z laserami gazowymi i ciała stałego należy zaliczyć jego małe rozmiary, wysoką wydajność, niezawodność i stabilność parametrów w czasie. Podwaliny do konstrukcji lasera dał Albert Einstein, publikując w roku 1917 pracę, w której wprowadza pojęcie emisji wymuszonej będącej podstawą działania lasera [2]. Einstein chcąc prawidłowo opisać widmo emisji ciała doskonale czarnego musiał szczegółowo rozważyć mechanizmy oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią. Zależność Plancka wymagała uwzględnienia trzech procesów: absorpcji, emisji spontanicznej i emisji wymuszonej.



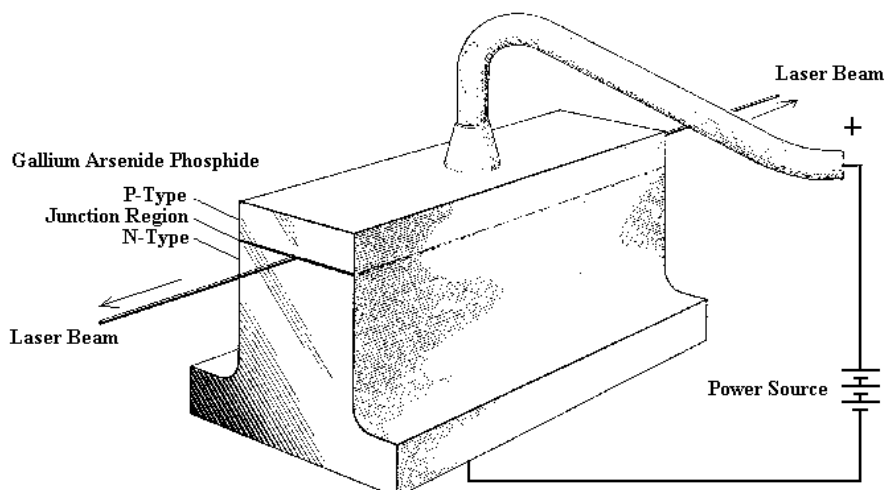
Rysunek 1. Schemat ideowy podstawowych przejść optycznych

Emisja wymuszona może prowadzić do wzmocnienia rezonansowego sygnału gdy liczba cząstek w stanie wzbudzonym będzie większa niż w stanie podstawowym. Jest to inwersja obsadzeń i jest ona warunkiem zaistnienia akcji laserowej. Jest to stan termodynamicznie niestabilny. Wyprowadzenie lasera ze stanu równowagi nazywa się pompowaniem.

Od czasu powstania teorii emisji wymuszonej do czasu zastosowania jej w generacji laserowej minęło ok. 30 lat. Pierwszy laser, skonstruowany przez Theodore H. Maimana, zaświecił w 1960 roku i był to laser rubinowy (świecił kryształ szafiru domieszkowany chromem) [3]. Rok później Amerykanin Ali Javan zbudował laser gazowy, helowo-neonowy [4].

W 1962 roku, równolegle trzy grupy amerykańskie demonstrują złączowe półprzewodnikowe diody laserowe [5, 6, 7, 8]. Akcja laserowa była uzyskiwana w strukturach ze złączem p-n w

GaAs lub w GaAsP. Pierwsze lasery pracowały w temperaturach 4-80 K oraz charakteryzowały się prądem progowym ok. 100 kA/cm^2 i długością fali emitowanego promieniowania 900 nm. Były to lasery z homozłączem *p-n*, czyli struktura składała się z podłoża typu *n*, i warstwy typu *p* (uzyskanego na drodze dyfuzji akceptorów).

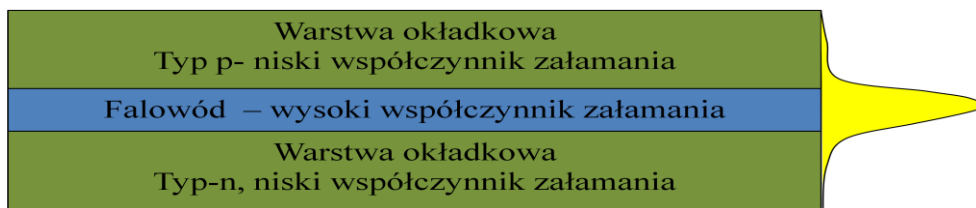


Rysunek 2. Schemat struktury homozłączowej opartej na GaAsP na której zrealizowano jeden z pierwszych laserów półprzewodnikowych – rysunek za Holonyack et al..[7].

Do głównych wad pierwszych laserów należała mała koherencja wypromieniowanej wiązki, niskie temperatury pracy (wymagane chłodzenie do temperatur ciekłego azotu), praca impulsowa oraz duża niestabilność i krótki czas życia. Te wady wynikały ze słabego ograniczenia przestrzennego wstrzykiwanych nośników jak i braku transversalnego i lateralnego ograniczenia modu promieniowania elektromagnetycznego (EM). Ówczesnie stosowana technologia konstrukcji lasera techniki nie dawała możliwości wykonania struktury spełniającej wyżej wymienione wymagania. Dopiero rozwój nowej techniki wzrostu bardzo cienkich warstw - techniki epitaksji pozwolił na skonstruowanie użytecznego technologicznie lasera półprzewodnikowego lasera w swej dzisiejszej formie .

Rok 1963 przyniósł nowy etap w rozwoju laserów: narodziła się koncepcja lasera opartego na heterostrukturze, która całkowicie wyparła wcześniejsze struktury homozłączowe. Idea heterozłącza została opracowana jednocześnie przez dwóch naukowców – Herberta Kroemera (Central Research Lab, Palo Alto, USA) [9] i Żoresa Ałfiorowa (Ioffe Instytut, Leningrad, ZSRR) [10]. Kolejnym krokiem było zastosowanie podwójnej heterostruktury w konstrukcji lasera (DH – double heterostructure). Podwójna heterostruktura zawiera warstwę wzmacniającą światło oraz dwie warstwy okładkowe (cladding layers). Warstwa aktywna jest umieszczona pomiędzy okładkami o większej energii przerwy wzbronionej. Warstwy okładkowe są domieszkowane. Przepływ prądu powoduje wstrzykiwanie elektronów i dziur z odpowiednio domieszkowanych okładek do warstwy aktywnej. Ograniczenie emitowanego promieniowania jest zapewnione przez skok wartości współczynnika załamania pomiędzy warstwą aktywną a okładkami. Warstwa aktywna

charakteryzuje się większym współczynnikiem załamania w porównaniu z okładkami. Pierwszy laser DH skonstruowano z GaAs/GaAlAs, równocześnie w laboratorium Bell [11,12] i w grupie Żoresa Alfiolowa.

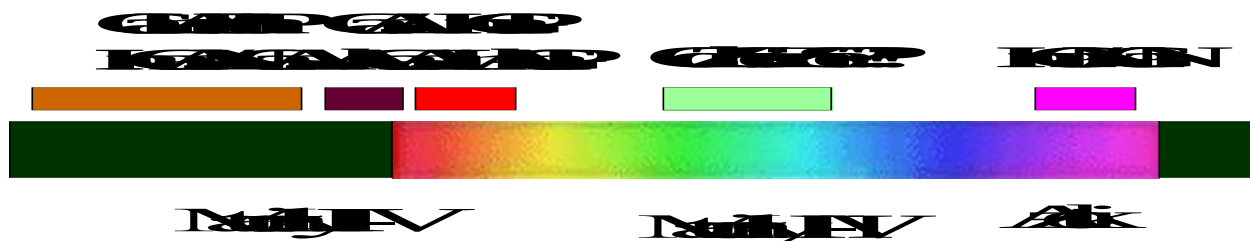


Rysunek 3. Schemat podwójnej hetero struktury z zaznaczonym poprzecznym rozkładem pola elektromagnetycznego w falowodzie lasera (żółta krzywa).

Również w laboratorium Bella powstał pierwszy komercyjny laser (w roku 1975) działający w temperaturze pokojowej.

Obecnie lasery półprzewodnikowe wykorzystywane są przede wszystkim do zapisu i odczytu informacji (CD, DVD) , telekomunikacja używa ich do światłowodowego przekazu informacji, lasery półprzewodnikowe używane są również spektroskopii, w różnego typu czytnikach i detektorach (np. czytniki kodu paskowego).

Aby zbudować laser oprócz znajomości konstrukcji należy posługiwać się właściwym systemem materiałowym. Cechy materiału są również cechami urządzenia. Do najważniejszych wymogów stawianych materiałom na półprzewodnikowe lasery są: prosta przerwa energetyczna, możliwość wykonania monokryształów podłożowych, tak aby struktura pozbawiona była defektów, odporność temperaturowa i chemiczna niezbędna dla procesowania lasera. Spełniającym praktycznie wszystkie wymogi, pierwszym i do dziś najpopularniejszym jest arsenek galu i jego stopy stałe z GaP , InAs i InP. Lasery oparte o wymienione związki półprzewodnikowe emitują promieniowanie z zakresu 610 –1600 nm, jest to światło pomarańczowe, czerwone i podczerwone.



Rysunek 4. Schemat pokazujący materiały półprzewodnikowe używane do konstrukcji diod laserowych emitujących światło w różnych zakresach spektralnych. Lasery na bazie półprzewodnikowych związków II-VI nigdy nie zostały skomercjalizowane.

Jak już wspomniałam poprzednio pod koniec lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, dzięki przełomowym pracom naukowców i inżynierów japońskich, przede wszystkim Hiroshi Amano i Isamu Akasaki [13,14] oraz Shuji Nakamury [1,15,16], stworzone zostały podstawy fizyczne i technologiczne dla zastosowania do wytwarzania laserów półprzewodnikowych

nowej grupy materiałów: azotków metali grupy III. Tego typu materiały i ich stopy cechuje możliwość doboru wielkości przerwy energetycznej a tym samym wielkości emisji w zakresie od 200 nm do 1.6 μm . Z różnych względów technicznych laserowanie uzyskano do tej pory w zakresie około 360 do 530 nm co i tak czyni ten system materiałowy jednym z najbardziej elastycznych jeśli chodzi o możliwość doboru długości fali emisji.

Dzięki krótszej fali promieniowania możliwe jest użycie takich laserów w systemach gęstego zapisu informacji na płytach DVD nowej generacji (limit dyfrakcyjny światła). Systemy takie pracujące w standardzie BluRay są obecnie masowo używane w np. konsolach gier Sony Play Station 3

Zasada działania lasera półprzewodnikowego

Działanie lasera półprzewodnikowego oparte jest na przejściach między pasmami energetycznymi w materiale. Istnieją trzy rodzaje przejść optycznych między pasmem przewodnictwa i walencyjnym półprzewodnika: absorpcja optyczna, emisja spontaniczna i emisja wymuszona.

W stanie równowagi pasmo przewodnictwa idealnego półprzewodnika samoistnego jest puste, a pasmo walencyjne wypełnione. Pod wpływem pompowania (optycznego lub elektrycznego) generowane są przejścia między stanami ale tylko w przypadkach gdy spełniona jest zasada zachowania energii i wektora falowego $\mathbf{k}$:

$$E_2 - E_1 = E_{21} = h\nu \quad (1)$$

$$\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1$$

gdzie:

E_2 – energia stanu górnego

E_1 – energia stanu dolnego

$\mathbf{k}_2$ – wektor falowy pasma górnego

$\mathbf{k}_1$ - wektor falowy pasma dolnego

Dozwolone są tylko przejścia ‘pionowe’ (o tej samej wartości $\mathbf{k}$), pomiędzy pasmami walencyjnym i przewodnictwa. Przejścia optyczne zachodzą z reguły w pobliżu ekstremów pasm (punkt Γ struktur blendy cynkowej i wurcytu).

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu górnego (2) i dolnego (1) opisywane jest rozkładem Fermiego:

$$f_1 = \frac{1}{e^{\left(\frac{E_1 - E_{Fv}}{KT}\right)} + 1} \quad (2)$$

$$f_2 = \frac{1}{e^{\left(\frac{E_2 - E_{Fc}}{KT}\right)} + 1} \quad (3)$$

gdzie:

E_{Fv} – quasi poziom Fermiego pasma walencyjnego

E_{Fc} – quasi poziom Fermiego pasma przewodnictwa

Stosunek szybkości przejść ‘w dół’ i ‘do góry’ można wyrazić następującym wzorem:

$$\frac{R_{21}}{R_{12}} = \frac{f_2(1-f_1)}{f_1(1-f_2)} = e^{\frac{\Delta E_F - E_{21}}{KT}} \quad (4)$$

R_{21} jest prawdopodobieństwem przejścia ze stanu górnego na dolny (emisja wymuszona), a R_{12} jest prawdopodobieństwem przejścia ze stanu dolnego na górny (absorpcja). Aby światło propagujące się w strukturze półprzewodnika było wzmacniane emisja wymuszona musi być większa od absorpcji. Zgodnie z powyższym równaniem zajdzie to tylko wtedy gdy różnica energetyczna między quasi poziomami Fermiego elektronów i dziur będzie większa od wartości przerwy energetycznej:

$$E_{Fc} - E_{Fv} \equiv \Delta E_F > E_{21} \quad (5)$$

Osiąga się tym samym warunek transparencji (przezroczystości) i uzyskuje się wzmocnienie g_{21} :

$$g_{21} \approx (h\nu_{21}/v_g) h B_{21}\rho_r(E_{21})(f_2 - f_1) \quad (6)$$

gdzie:

g_{21} – wzmocnienie dla przejścia ze stanu 1 do 2

B_{21} – współczynnik rekombinacji bimolekularnej między stanem 1 a 2

ρ_r - zredukowana gęstość stanów

E_{21} – energia przejścia między stanem 1 a 2

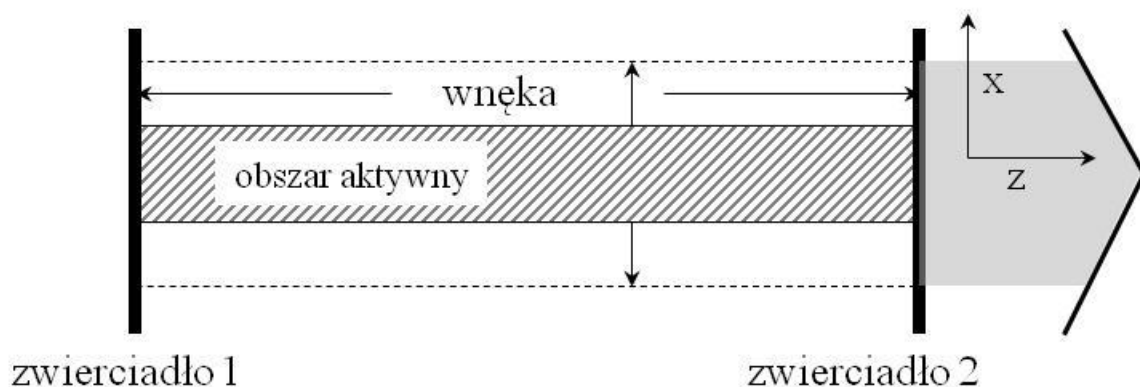
f_1 - prawdopodobieństwo obsadzenia stanu górnego

f_2 - prawdopodobieństwo obsadzenia stanu dolnego

h - stała Plancka

v_g – prędkość grupowa

$h\nu_{21}$ – energia między stanami 2 a 1



Rysunek 5. Wnęka lasera półprzewodnikowego

Uzyskanie generacji w laserze polega tak jak i we wszystkich innych generatorach na zrównoważeniu strat oscylatora z jego wzmocnieniem. Straty optyczne lasera dzielimy zasadniczo na straty rozłożone (np. straty rozproszeniowe w rezonatorze lub absorpcja na swobodnych nośnikach) oraz na straty wnęki związane z ucieczką światła przez zwierciadła. Te ostatnie straty nie zależą od długości wnęki toteż ich całkowity udział w absorpcji zmienia

się jak odwrotność długości wnęki. Warunek powstania fali stojącej w laserze formułujemy na ogół w postaci tzw „*round trip condition*” mówiącej że amplituda fali powracającej po dwukrotnym przebyciu wnęki się replikuje. Matematycznie ten warunek formułowany jest przy pomocy następującego wzoru:

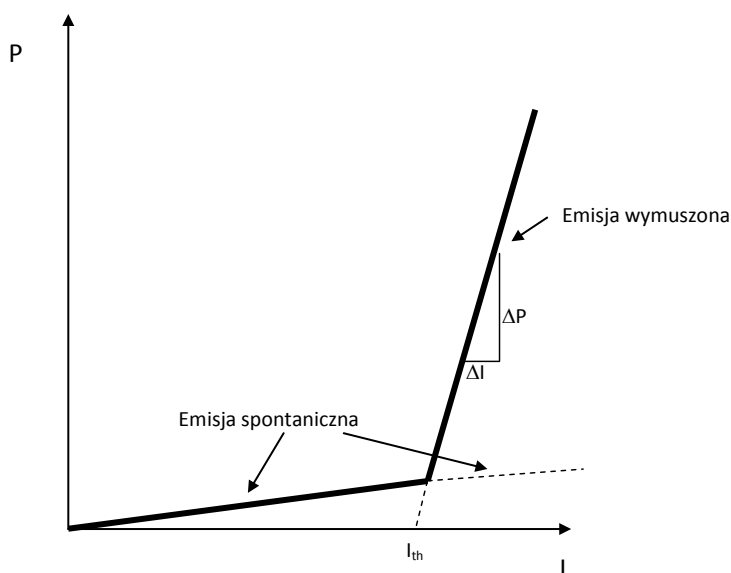
$$r_1 r_2 = e^{-2ikL} = 1 \quad (7)$$

r_1, r_2 są to współczynniki odbicia światła przez zwierciadła a L długość wnęki lasera. Jeśli powyższe równanie rozpiszemy w języku wzmocnienia i strat rezonatora dostaniemy znany warunek:

$$r_1 r_2 e^{2(\Gamma g - \alpha)L} = 1 \quad (8)$$

Gdzie Γ jest stosunkiem przykrycia się fali świetlnej z obszarem wzmocnienia (optical confinement factor) a α stratami wewnętrznymi rezonatora. Z powyższego wyrażenia łatwo jest przejść do powszechnie używanego wzoru na wzmocnienie progowe lasera:

$$\Gamma g = \alpha + \frac{1}{2L} \ln\left(\frac{1}{R_1 R_2}\right) \quad (9)$$



Rysunek 6. Schematycznie przedstawiona zależność mocy optycznej lasera od prądu. Zaznaczono prąd progowy (I_{th}), sprawność różniczkową ($\Delta P/\Delta I$) oraz obszary emisji spontanicznej i wymuszonej.

Podczas laserowania wzmocnienie ośrodka równoważy się ze stratami. W tej sytuacji moc emitowanego światła staje się liniowa w prądzie i może być wyrażona następującym równaniem:

$$P_0 = \eta_d \frac{h\nu}{q} (I - I_{thr}) \quad (10)$$

η_d to sprawność różniczkowa lasera, $h\nu$ to energia fotonu, a I_{thr} to prąd progowy lasera

Różniczkową sprawność lasera można związać z laserową sprawnością wewnętrzną oraz stratami następującym równaniem:

$$\eta_d = \frac{\eta_i \alpha_m}{\alpha_i + \alpha_m} \quad (11)$$

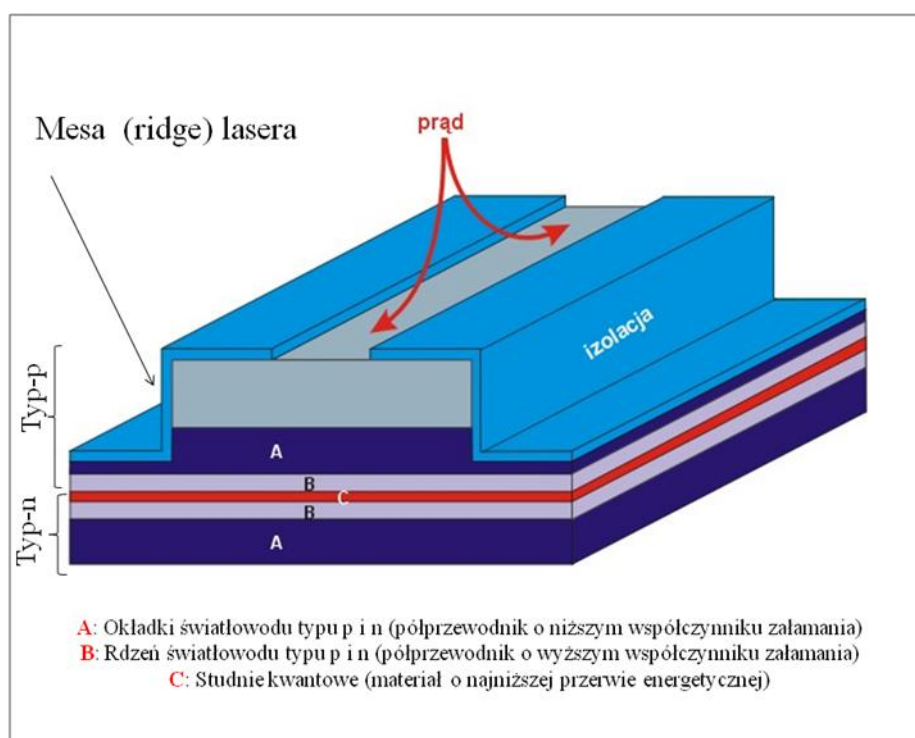
η_i to sprawność wewnętrzna lasera (czyli ilość nośników dostarczonej do warstwy aktywnej przyrządu) a α_m i α_i to odpowiednio straty zwierciadlane i straty wewnętrzne rezonatora.

Powyższy wywód przeprowadzony został na podstawie referencji 17.

Konstrukcja diody laserowej

a) Struktura epitaksjalna

Współczesne diody laserowe realizowane są jako przyrządy o rozdzielonym ograniczeniu przestrzennym fotonów i elektronów (ang: *separate confinement heterostructure*). Ideą tej struktury jest wytworzenie dwóch współśrodkowych obszarów, zawierających zasadniczo 3 typy materiałów: A, B i C, tak jak to jest zaznaczone na Rysunku 7.

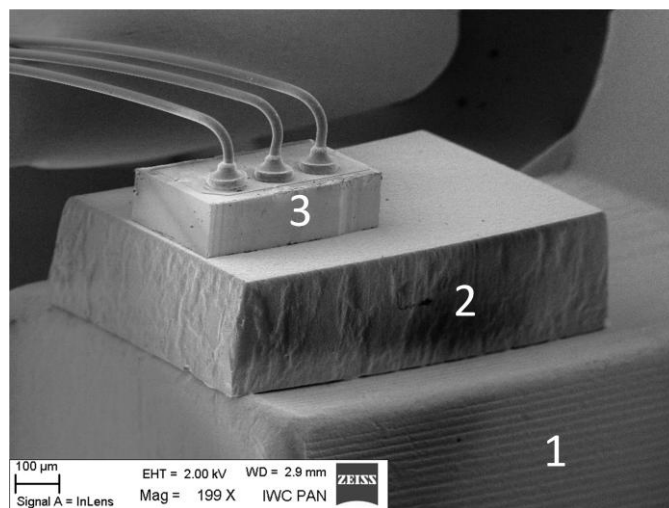


Rysunek 7. Schemat ideowy diody laserowej.

Materiał „B” o stosunkowo wysokim współczynniku załamania pełni rolę światłowodów. Łączna szerokość warstwy „B” jest rzędu λ/n (gdzie λ jest długością fali w próżni). Materiał „C” o największym współczynniku załamania i najmniejszej przerwie energetycznej tworzy studnię kwantową, warstwę ograniczającą przestrzennie rozkład elektronów. Typowe rozmiary studni kwantowej są rzędu 2-10 nm. Materiał „A” o najmniejszym współczynniku załamania buduje okładkę światłowodów. Cechą charakterystyczną takiej struktury jest szybkie

osiąganie inwersji obsadzeń ze względu na bardzo małą objętość obszaru studni kwantowej. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie bardzo małych prądów progowych w tego typu laserach. Wadą tej geometrii jest stosunkowo niewielkie przykrycie modu z obszarem wzmocnienia (definiowane przez współczynnik Γ). Wielkość ta jest typowo rzędu kilku procent co limituje wzmocnienie modalne i stawia wysokie wymagania wobec poziomu strat w rezonatorze.

b) Processing i montaż diody laserowej



Rysunek 8. Zmontowana dioda laserowa . 1- część obudowy lasera, 2 - podkładka z materiału o wysokim przewodnictwie termicznym np.: diament AlN, BeO.

Typowym, acz nie jedynym sposobem processingowego wykonania lasera jest nadanie mu geometrii ‘grzbietu o izolacji tlenkowej’ (ang.: *oxide isolated ridge*). Tego typu laser ma wytrawiony grzbiet (mesę) o wysokości równej w przybliżeniu grubości górnej warstwy okładkowej. Zadaniem tego grzbietu jest ograniczenie rozptyłu prądu oraz ograniczenie przestrzenne modu w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wzrostu. Po naniesieniu warstw izolujących oraz kontaktów metalicznych do typu n i p , przyrząd zostaje przylutowany do podkładki termoprzewodzącej i obudowy lasera. Po hermetyzacji laser gotowy jest do testów kwalifikujących przyrząd do użycia.

1.2 Niezawodność klasycznych diod laserowych.

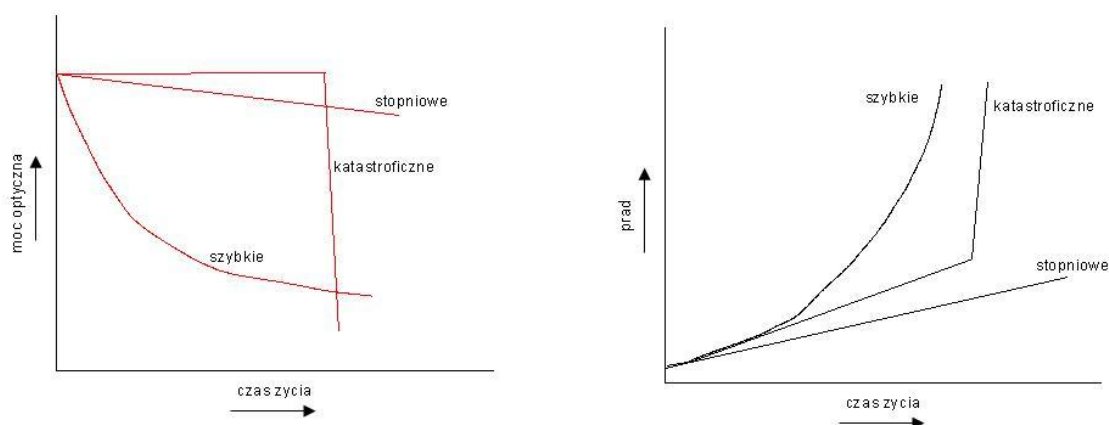
Wiedza na temat mechanizmów odpowiedzialnych za degradację laserów zbudowanych w oparciu o azotek galu jest ciągle bardzo ograniczona. Poszukując właściwego modelu autor Pracy przede wszystkim odwołał się w swoich badaniach do analogii między laserami azotkowymi a arsenkowymi. Mechanizmy degradacji laserów arsenkowych są bardzo dobrze

poznane i szeroko opisane w literaturze. Wiedza ta posłużyła jako baza do pierwszych badań degradacyjnych. W tym rozdziale opisywane są, znane z literatury przedmiotu, mechanizmy odpowiedzialne za degradację laserów arsenkowych. W następnych rozdziałach podjęto próbę analizy wyników doświadczalnych i porównanie ich z danymi literaturowymi dotyczącymi zarówno urządzeń bazujących na GaAs jak i na GaN, ale na podłożach szafirowych bądź z węgla krzemu.

Warto w tym miejscu przypomnieć, że zarówno diody laserowe (LD) jak i diody elektroluminescencyjne (LED) muszą spełniać odpowiednie wymagania technologiczne, w tym również muszą posiadać odpowiednio długą żywotność (czas życia). Dla LD i LED jest to minimum 10 000 godzin pracy, dla laserów stosowanych w telekomunikacji limitem jest 100 000 godzin pracy. Aby móc sprostać tym wymaganiom należy dobrze poznać mechanizmy degradacji laserów.

Ogólnie można podzielić mechanizmy degradacji występujące w laserach na:

- szybkie zniszczenie
- stopniowe zniszczenie
- katastroficzne zniszczenie



Rysunek 9. Typowe tryby degradacji laserów.

Klasyfikacja tych mechanizmów została przeprowadzona na podstawie przeprowadzonych testów na klasycznych laserach czerwonych i podczerwonych, czyli przede wszystkim bazujących na arsenku galu (GaAs) [18]. W związku z oczywistymi różnicami pomiędzy arsenkiem galu a azotkiem galu nie można powiedzieć, że te same mechanizmy są istotne w procesach degradacji laserów niebieskich (bazujących na GaN). Jednakże znajomość tych mechanizmów daje pewne ogólne rozeznanie i pojęcie o tym, gdzie można szukać przyczyn zniszczenia urządzenia.

Bardziej szczegółowo rozpatrując mechanizmy degradacji laserów należy dokonać innego podziału niż wcześniej wskazany. Nowa klasyfikacja mechanizmów zniszczenia bierze pod uwagę miejsce, które jest źródłem degradacji. Stosując to kryterium wyróżnia się sześć typów degradacji:

1. degradacja wewnątrz struktury lasera, związana z obecnością defektów struktury i jakością kryształu półprzewodnikowego,
2. COBD¹ – nowy mechanizm katastroficznego zniszczenia wnętrza lasera, związany z błyskawicznym propagowaniem specyficznego rodzaju defektów.
3. degradacja zwierciadeł, której przyczyną jest utlenianie w rejonie aktywnym na powierzchniach zwierciadeł oraz COMD², czyli katastrofalne zniszczenie spowodowane topieniem się powierzchni zwierciadeł na skutek absorpcji światła,
4. degradacja kontaktów, generalnie odnosi się do kontaktu typu *p*, ponieważ ten kontakt leży najbliżej obszaru aktywnego, zniszczenie jest powodowane elektrodyfuzją metalu w kierunku warstw aktywnych,
5. degradacja związana z użytym lutami i migracją metalu np. luty indowe
6. degradacja związana z montażem na podkładkach termoprzewodzących i chłodnicach (heat sink³)

Tabela I. Typy degradacji i główne czynniki powodujące zniszczenie w laserach

obszar lasera	przyczyna	główny czynnik
wnętrze lasera	dyslokacje, wtrącenia (defekty)	prąd, temperatura
zwierciadła	utlenianie	światło, wilgoć
kontakty	dyfuzja metalu, reakcje stopowe	prąd, temperatura
luty	niestabilność połączeń (reakcje i migracje)	prąd, temperatura
montaż (chłodnice)	separacja metalu	prąd, temperatura

Degradacja wnętrza lasera

Wnętrze lasera to przede wszystkim warstwa aktywna, czyli rejon studni kwantowych umiejscowionych w obszarze złącza *p-n*. Z tego miejsca emitowane jest światło dzięki rekombinacji promienistej wstrzykiwanych nośników. W pierwszych laserach AlGaAs/GaAs o pracy ciągłej problemem była szybka degradacja właśnie we wnętrzu przyrządu. Przyczyną okazały się defekty istniejące w kryształach GaAs i w półprzewodnikowych warstwach epitaksjalnych. Defekty to głównie dyslokacje i defekty punktowe (wtrącenia). Te dyslokacje wspinając się i ślizgając tworzą skomplikowane sieci, które prowadzą do powstania tzw. DLD⁴ w kierunku $\langle 100 \rangle$ i $\langle 110 \rangle$ [18,19,20].

Defekty struktury można podzielić na związane z interfejsem⁵ oraz istniejące wewnątrz kryształu. Rozróżnia się defekty punktowe, liniowe i planarne. Defekty często występujące w kryształach to:

- błędy ułożenia

¹ COBD [ang] Catastrophic optical bulk damage, katastroficzne zniszczenie optyczne objętościowe

² COMD [ang] Catastrophic optical mirror damage, katastroficzne zniszczenie optyczne zwierciadeł

³ heat sink [ang] materiał pochłaniający ciepło

⁴ DLD [ang] Dark Line Defects – ciemne linie defektów

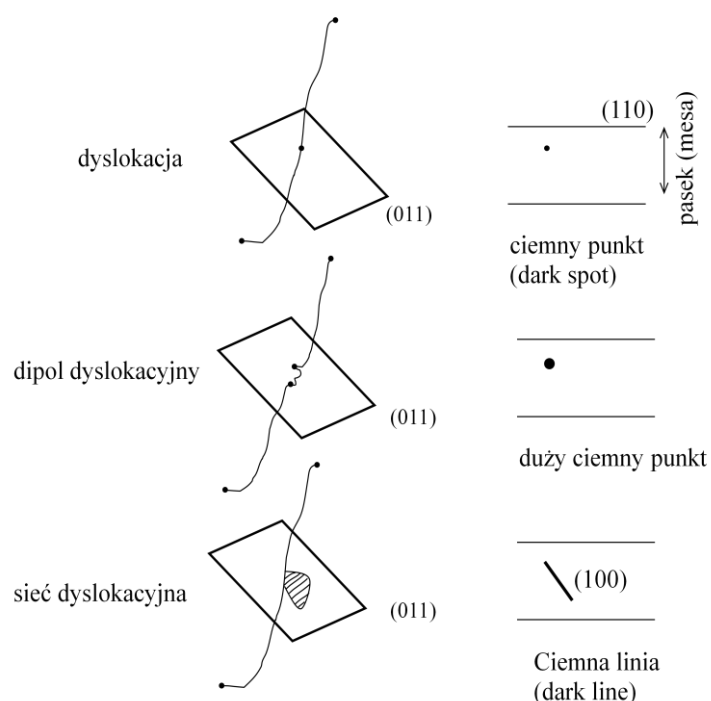
⁵ wszelkie połączenia pomiędzy poszczególnymi warstwami epitaksjalnymi oraz pomiędzy kontaktami a kryształem

- dyslokacje V
- klaster dyslokacji
- mikrobliźniaki
- inkluzje
- pętle dyslokacji

W krysztalach półprzewodnikowych typowymi defektami punktowymi są atomy międzywęzłowe i wakansje, planarnymi - błędy ułożenia. Dyslokacje są klasycznymi defektami liniowymi i to one są przyczyną największej ilości szkód w strukturach laserowych. Dyslokacje pod wpływem różnych czynników mogą się poruszać, a dokładniej mówiąc wspinać lub ślizgać. Ruch dyslokacji może być wywołany naprężeniami mechanicznymi (naprężenia ścinające) lub dyfuzją defektów punktowych – atomów międzywęzłowych lub wakancji.

W urządzeniach optoelektronicznych zbudowanych w układzie AlGaAs/GaAs zaobserwowano tworzenie się dwóch typów defektów liniowych [18,19] (czyli DLD) w zależności od kierunku krystalograficznego: $\langle 100 \rangle$ DLD i $\langle 110 \rangle$ DLD.

Pierwszy typ defektów jest rezultatem utworzenia się sieci dyslokacji wskutek ich wspinania się. Powstawanie DLD $\langle 100 \rangle$ przedstawiono na Rysunku 10 [18].



Rysunek 10. Tworzenie się DLD

Do zbadania przyczyn powstawania DLD w laserach zastosowano trzy podstawowe metody: PL (fotoluminescencja), EL (elektroluminescencja) i EBIC⁶. Na podstawie wyników powstała teoria tłumacząca powstawanie DLD. Przyczynkiem do tworzenia się DLD są dyslokacje krawędziowe widziane w doświadczeniach jako ciemne punkty (DS⁷), patrz Rys.10. Podczas pracy lasera część dyslokacji krawędziowej w obszarze aktywnym ulega deformacji i tworzy

⁶ EBIC [ang]: Electron Beam Induced Current;

⁷ DS. [ang] Dark spot: ciemne punkty

się tzw. dipol dyslokacji (patrz Rys 10 b). W czasie dalszej pracy tworzy się sieć dyslokacji widziane jako DL w kierunku $\langle 100 \rangle$ (patrz Rys 10 c).

Tworzenie się DL w kierunku $\langle 100 \rangle$ uważa się za główną przyczynę szybkiej degradacji laserów arsenkowych. Jednak nie tylko one przyczyniają się do śmierci lasera. Defekty punktowe również bardzo szkodzą tym urządzeniom. Są one centrami rekombinacji niepromienistej i tym samym są odpowiedzialne za stopniową degradację laserów.

a. zapobieganie powstawaniu DLD

Powstawanie DLD jest cechą charakterystyczną laserów opartych na AlGaAs/GaAs. Podstawą do wyeliminowania tego typu zniszczenia w tym systemie jest stosowanie podłoża o niskiej ilości dyslokacji (mniejszej niż 10^3 cm^{-2}) oraz eliminacja naprężeń wywołanych niedopasowaniem sieciowym warstw epitaksjalnych i podłoża.

Lasery azotkowe wydają się być bardziej odporne na powstawanie DLD ze względu na dużą twardość GaN, a tym samym małą ruchliwość dyslokacji. W strukturach laserowych na podłożach homoepitaksjalnych gęstość dyslokacji jest rzędu 10^5 cm^{-2} , natomiast w strukturach heteroepitaksjalnych najwyższej jakości typu ELOG⁸ dyslokacji jest ok. 10^7 cm^{-2} .

b. COBD

Katastroficzne zniszczenie w objętości lasera (COBD – catastrophic optical bulk damage) jest mechanizmem nowym, charakterystycznym dla laserów AlGaAs/GaAs [21]. Do tej pory nie był on obserwowany, przede wszystkim dlatego, że jako pierwsze zniszczeniu ulegały zwierciadła, nie dopuszczając tym samym do zniszczenia w objętości materiału. COBD objawia się powstawaniem linii dyslokacji/defektów w obszarze paska laserowego (mesy) układającej się pod kątem 16° . Jest to efekt związany z całkowitym wewnętrznym odbiciem w obrębie mesy. Linie dyslokacji pokrywają się z kątem granicznym dla całkowitego wewnętrznego odbicia.

Degradacja zwierciadeł

Drugim typem degradacji laserów jest degradacja bocznej powierzchni lasera (zwierciadeł). Jest to miejsce, z którego emitowane jest światło na zewnątrz i z tego względu jest szczególnie istotne. Cechą charakterystyczną dla obszaru zwierciadeł jest największa gęstość prądu i mocy optycznej, a tym samym wyższa temperatura. Może to prowadzić do wzrostu absorpcji światła na powierzchni, a tym samym do spadku efektywności świecenia.

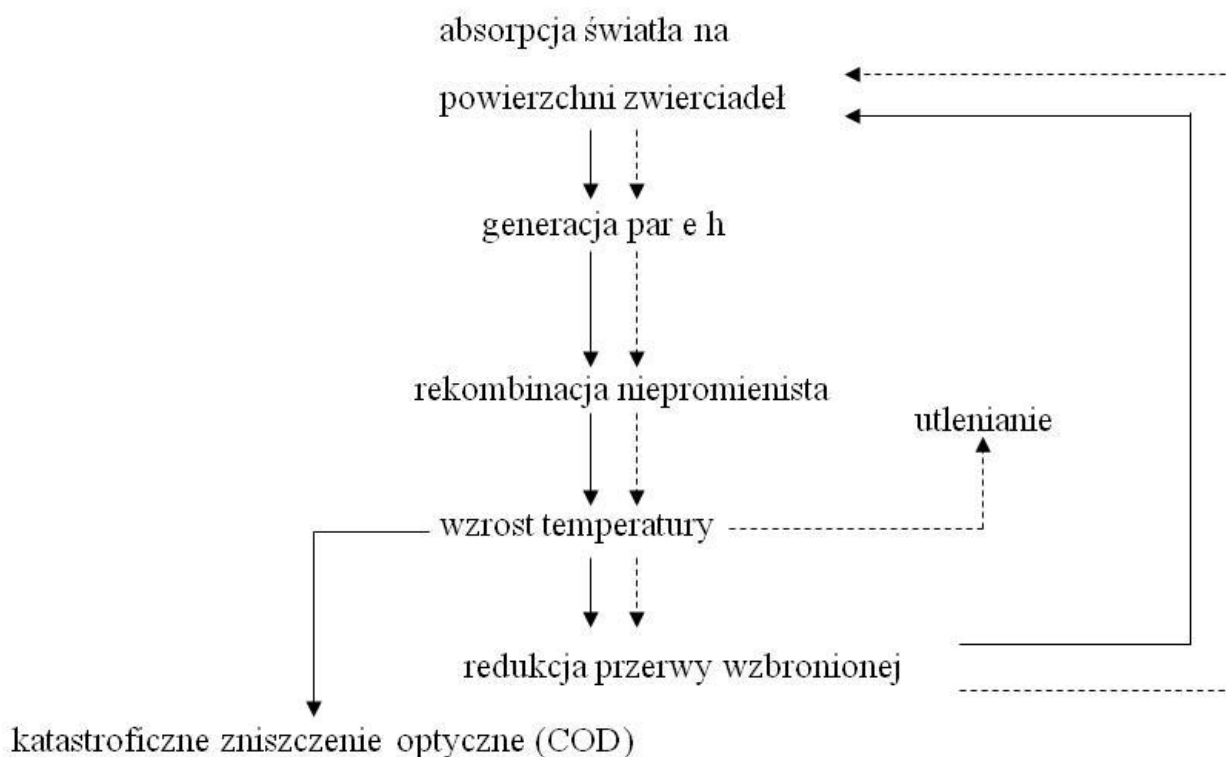
Wyróżnia się dwa mechanizmy prowadzące do zniszczenia w obszarze zwierciadeł: utlenianie powierzchni i katastroficzne zniszczenia (COMD)

a. utlenianie

Głównym czynnikiem prowadzącym do zniszczenia lasera w obszarze zwierciadeł jest utlenianie. Stopień utleniania jest proporcjonalny do gęstości mocy światła emitowanego. Tworzący się tlenek powoduje spadek odbicia, jednak nie jest to jedyna przyczyna pogarszania się własności urządzenia. W miejscu połączenia tlenku i półprzewodnika

⁸ ELOG – Epitaxial laterally overgrown [ang.] technika redukcji dyslokacji w strukturach heteroepitaksjalnych poprzez selektywny wzrost.

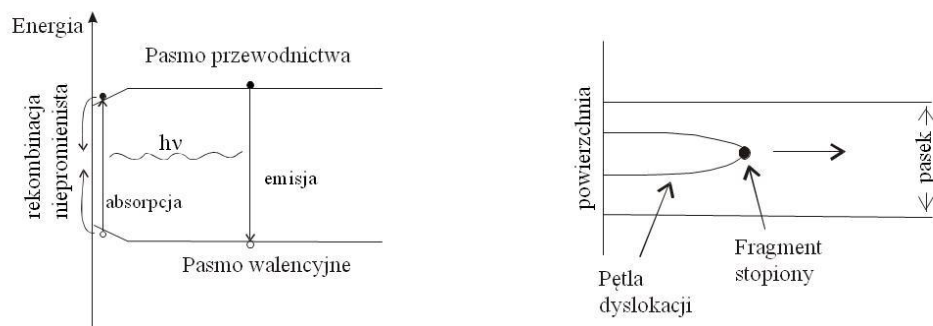
powstają defekty np. wakancje powstałe w wyniku nierównomiernego utleniania. Dlatego też proces utleniania może być rozpatrywany jako proces prowadzący do rozprzestrzeniania się defektów w obszarze aktywnym. Defekty te mogą być przyczyną powstawania dyslokacji, pętli dyslokacji i są źródłem rekombinacji niepromienistej. Mogą też być przyczyną powstawania DLD. Obecność defektów powierzchniowych powoduje też wzrost temperatury na skutek rekombinacji niepromienistej. Wzrost temperatury zaś przyspiesza proces utleniania oraz zmniejsza przerwę energetyczną, co prowadzi do wzrostu współczynnika absorpcji. (patrz Rys. 11)



Rysunek 11. Generacja mechanizmów utleniania i COD na powierzchniach zwierciadeł lasera

b. COMD

Katastroficzne zniszczenie optyczne zwierciadeł (COMD) występuje, gdy zaczyna rozwijać się pętla sprzężenia zwrotnego pomiędzy absorpcją światła na zwierciadłach a temperaturą (wyższa temperatura zwierciadeł – silniejsza absorpcja optyczna). Ten samo rozwijający się proces prowadzi do dramatycznego wzrostu temperatury na powierzchni tak, że materiał ulega topieniu, co powoduje nagły spadek emisji światła. Dla lasera AlGaAs/GaAs o gęstości mocy 5 MW/cm^2 temperatura topnienia (1500 K dla GaAs) jest osiągnięta w przeciągu 100ns. Ten typ zniszczenia pojawia się zarówno w laserach o pracy ciągłej jak i o pracy impulsowej. Typowym sposobem redukcji efektu COMD jest pasywacja stanów powierzchniowych w celu zmniejszenia absorpcji na zwierciadłach oraz wytworzenie w pobliżu zwierciadeł obszaru o szerszej przerwie energetycznej (tak zwana konstrukcja NAM – *non absorbing mirrors*).



Rysunek 12. Mechanizmy prowadzące do COD [18]

Degradacja kontaktów elektrycznych

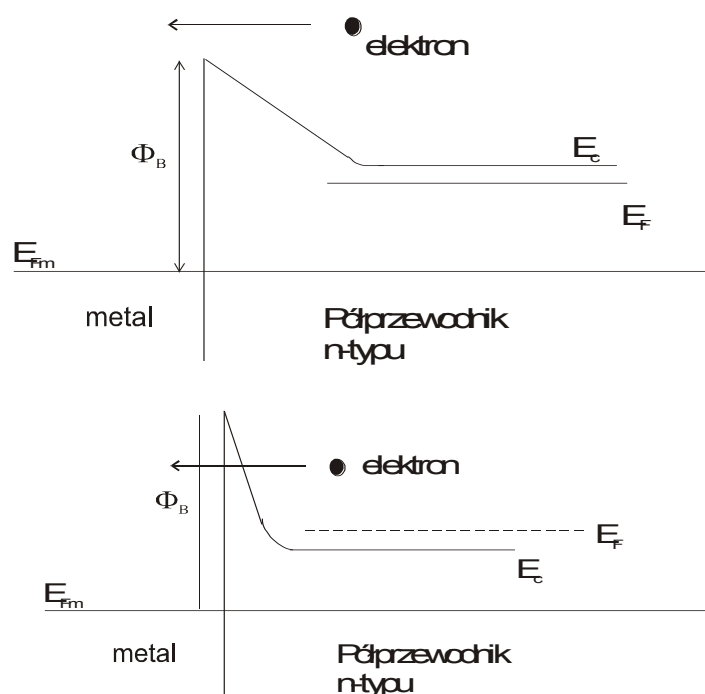
Kontakty są to metaliczne warstwy nakładane na strukturę laserową w celu zapewnienia przewodzenia prądu. Istnieje cała gałąź nauki poświęcona kontaktom, zaczynając od fizyki połączenia metalu z półprzewodnikiem, a kończąc na technologii wykonywania konkretnych kontaktów. Niestety mimo tej całej wiedzy ciągle jeszcze kontakty bywają główną przyczyną degradacji urządzenia.

Degradacja kontaktów, a tym samym całego lasera, związana jest z elektromigracją metalu kontaktu w kierunku obszaru aktywnego, co może doprowadzić do zwarcia lub zwiększenia stopnia rekombinacji niepromienistej [8]. Połączenia metalu z półprzewodnikiem są często źródłem defektów, które to również zwiększają stopień rekombinacji niepromienistej.

a. rodzaje kontaktów

W urządzeniach optoelektronicznych kontakty powinny mieć charakter omowy i posiadać mały opór elektryczny i termiczny. Kontakty omowe dzieli się zasadniczo na kontakty typu stopowego i typu Schottkiego.

Kontakt ma charakter omowy, gdy bariera energetyczna pomiędzy metalem a półprzewodnikiem jest stosunkowo mała (mniejsza niż 0,5 eV). Wysokość tej bariery jest wyznaczona przez różnicę między poziomem Fermiego metalu i krawędzią pasma przewodnictwa/walencyjnego półprzewodnika. W zależności od szerokości i wysokości bariery dominującymi efektami odpowiedzialnymi za przepływ prądu są: emisja termiczna lub tunelowanie.



Rysunek 13. Wykresy poziomów energetycznych dla połączenia metalu z półprzewodnikiem, a) efekt związany z emisją termiczną b) efekt tunelowania

Jeśli bariera jest szeroka głównym efektem odpowiedzialnym za przepływ prądu jest emisja termiczna. Przy zwężeniu bariery dominującym zaczyna być efekt tunelowania.

Kontakty typu stopowego są wygrzewane lub przetapiane, co powoduje zmniejszanie się grubości warstwy zubożonej, co prowadzi do zwężenia się bariery, a tym samym do tunelowania jako efektu dominującego w przepływie prądu - kontakt staje się kontaktem omowym.

Kontakt typu Schottkiego jest kontaktem uformowanym z metalu osadzonego na silnie domieszkowanym półprzewodniku. Grubość warstwy spada ze wzrostem poziomu domieszkowania warstwy półprzewodnikowej, co także zapewnia tunelowanie jako główny mechanizm przepływu prądu. Taki typ kontaktu ma też charakter omowy.

Metale stosowane na kontakty do urządzeń optoelektronicznych są podzielone na trzy grupy:

Grupa A: Ti, Cr, Mo, W: metale o małej elektroujemności, używane do kontaktów Schottkiego;

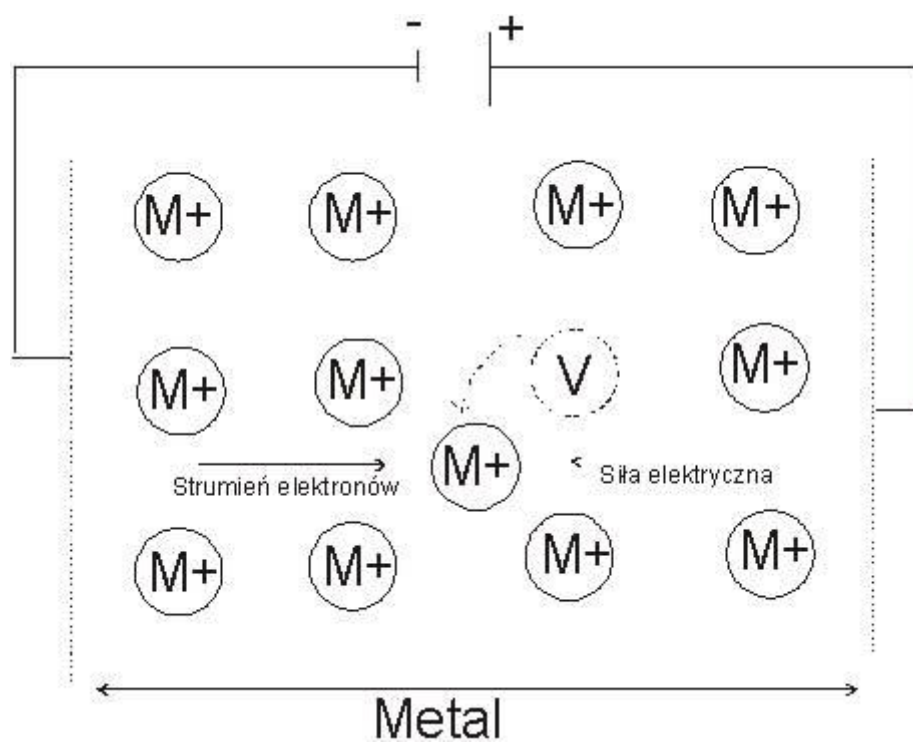
Grupa B: Ni, Pt: metale o umiarkowanej elektroujemności

Grupa C: Cu, Ag, Au: metale o bardzo dużej elektroujemności, łatwo reagują z półprzewodnikami z grup III-V, są stosowane do kontaktów typu stopowego.

Degradacja lutów

Degradacja lutów jest spowodowana przede wszystkim elektromigracją i reakcjami pomiędzy metalami. Oddziaływanie to prowadzi do zwiększania się oporu elektrycznego i wzrostu temperatury lasera [18]

Elektromigracja jest zjawiskiem polegającym na transporcie masy pod wpływem prądu.



Rysunek 14. Schemat mechanizmu elektromigracji na przykładzie metalu.

1.3 Azotek galu – system materiałowy dla konstrukcji krótkofalowych laserów półprzewodnikowych.

Azotek galu wraz ze swoimi kuzynami – azotkiem aluminium i azotkiem indu tworzy idealny system materiałowy dla konstrukcji półprzewodnikowych diod laserowych emitujących w zakresie zielonym, niebieskim, fioletowym i ultrafioletowym promieniowania elektromagnetycznego. Wszystkie trzy związki – GaN, AlN i InN są związkami o prostej przerwie energetycznej oraz o bardzo różnej jej wartości (od 0,7eV do 6 eV). Dzięki temu można uzyskać bardzo szerokie spektrum długości fali promieniowania diody laserowej (od ultrafioletu do zielonego).

W niniejszym rozdziale opisane zostaną własności materiałowe azotku galu i jego stopów. Poruszone zostaną problemy związane z naprężeniami w strukturach warstwowych. Omówione zostaną rodzaje istniejących defektów i dyslokacji oraz związane z tym problemy technologiczne.

Przez wiele lat powszechnie stosowanym materiał do wytwarzania diod laserowych był arsenek galu i jego stop z aluminium indem i fosforem AlInGaAsP. Lasery wykonane z arsenków charakteryzowały się niskimi prądami progowymi, i wysoką jakością struktury. Największym minusem tych laserów jest ich ograniczenia w długości emitowanego promieniowania. Lasery oparte na GaAs i jego związkach emitują promieniowanie w zakresie od 610 do 1600 nm. Dla szeregu zastosowań potrzebne są urządzenia emitujące krótsze fale (fotony o wyższej energii). Rozwiązaniem materiałowym dla półprzewodnikowych emiterów światła krótkofalowego (300-500 nm) może być wybór azotku galu i jego związków. Zarówno fizyka jak i technologia tych materiałów jest na porównywalnym stopniu rozwoju z GaAs piętnaście lat temu, co oznacza że wiele podstawowych problemów jest jeszcze ciągle nie rozwiązana. Na przykład, processing przyrządowy azotków jest znacznie trudniejszy niż arsenków co jest rezultatem, między innymi, ich znacznej odporności na trawienie chemiczne oraz problemów z wytworzeniem omowych kontaktów. W badaniach nad laserami azotkowymi wiedza dotycząca arsenkowych urządzeń jest zawsze naturalnym punktem odniesienia. Dlatego też rozdział ten poświęcony jest porównaniu obu systemów materiałowych i uzmysłowieniu różnic i podobieństw.

a. struktura krystaliczna

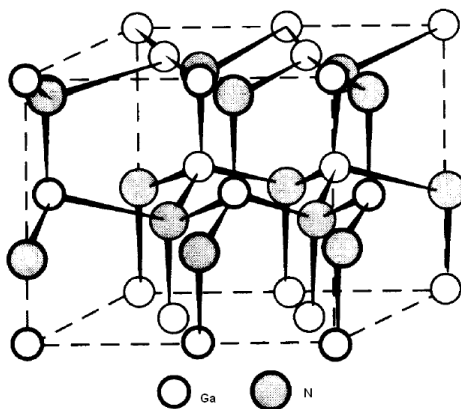
Azotki grupy III mogą krystalizować w dwóch strukturach krystalicznych: wurcytu lub blendy cynkowej. W warunkach nierównowagowych – np. w wyższym ciśnieniu, również w strukturze soli kuchennej (NaCl). W Tabeli II podano wartości parametrów sieciowych dla trzech omawianych materiałów.

Tabela II. Parametry sieciowe GaN, AlN i InN

	GaN - kryształ		AlN - kryształ	In - proszek
	Blenda cynkowa [22]	Wurcyt [22]	Wurcyt [23]	Wurcyt [24]
a [Å]	4,52	3,189	3,1106	3,538
c [Å]		5,1864	4,9795	5,703

W strukturze wurcytu komórka elementarna jest heksagonalna, zawiera 4 atomy, grupa przestrzenna to $P6_3mc$. W strukturze blendy cynkowej komórka elementarna jest sześcienna i zawiera dwa atomy. Grupa przestrzenna to $F43m$.

Podstawową różnicą między tymi strukturami jest sekwencja ułożenia kolejnych warstw atomowych. Dla wurcytu sekwencja dla płaszczyzny (0001) jest ABABAB. W blendzie cynkowej ułożenie jest ABCABC.



Rysunek 15. Struktura GaN w wurcycie, czarne kule to atomy azotu, białe galu

Cechą charakterystyczną opisywanych struktur krystalograficznych jest występowanie dwóch różnych kierunków polarnych: $(1,1,1)$ i $(\bar{1},\bar{1},\bar{1})$ w blendzie cynkowej i $(0,0,0,1)$, $(0,0,0,\bar{1})$ w wurcycie. Jeśli kryształ jest wzrastany w kierunku polarnym jego dwie przeciwległe powierzchnie różnią się własnościami chemicznymi. Strona Ga w azotku galu jest stabilna chemicznie podczas gdy strona azotowa jest znacznie bardziej chemicznie aktywna. Należy pamiętać, że nazwy strona azotowa lub galowa nie oznaczają, że są one jednorodnie pokryte galem lub azotem lecz informują o orientacji dodatniej lub ujemnej kierunku c . Warto pamiętać że klasyczne półprzewodniki krystalizujące w strukturze blendy cynkowej są prawie zawsze wzrastane w niepolarnym kierunku (001) podczas gdy naturalny kierunek wzrostu dla azotków to polarny kierunek (0001) równoważnym kierunkiem (111) struktury kubicznej. Warstwy azotku galu wzrastane są przeważnie tak że wierzchnia strona jest „galowa”. Ze względu na polarny kierunek wzrostu i relatywnie niską symetrię azotek galu jest półprzewodnikiem o silnych właściwościach piezoelektrycznych i piroelektrycznych. Oznacza to, że w materiałach azotkowych istnieje zawsze nieskompensowana polaryzacja elektryczna skierowana zasadniczo wzdłuż kierunku (0001).

Niezmiernie ważną cechą w technologii laserowej jest dopasowanie sieciowe stopów i związków binarnych. Kolejne warstwy epitaksjalne muszą do siebie pasować pod względem stałej sieci – inaczej międzypowierzchnie wprowadzać będą naprężenia i defekty (dyslokacje niedopasowania). W materiałach azotkowych niestety nie ma tak dobrego dopasowania jak w

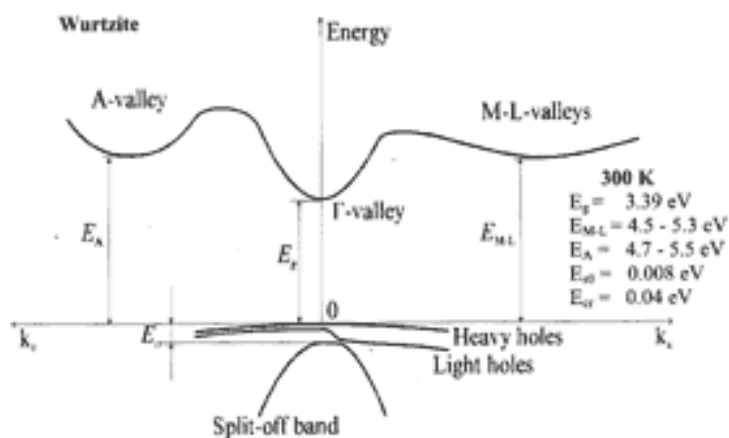
przypadku arsenków. Podstawowe potrójne związki stosowane w azotkowych strukturach laserowych to InGaN oraz AlGaN. Różnice w wartości stałej sieci między GaN a AlN i InN są dużo większe (patrz Tabela II) niż pomiędzy np. GaAs i AlAs, które to związki mają bardzo zbliżone stałe sieci. Wynikają stąd ograniczenia i problemy, których rozwiązanie stanowi klucz do uzyskania efektywnych emiterów światła.

b. struktura pasmowa

GaN i jego dwaj krewniacy – AlN i InN posiadają prostą przerwę energetyczną, jednak wartość przerw jest znacząco różna: dla GaN wynosi ona 3,42 eV (wurcyt) [25], 3,2 eV (blendy cynkowa) [25], dla AlN 6,026 [25] eV a dla InN 0,78 eV [25]. Wszystkie przerwy podano w temperaturze pokojowej.

Azotek galu posiada trzy pasma walencyjne – ciężkie i lekkie dziury rozszczepione polem krystalicznym (40 meV [26]) i pasmo odszczepione spin-orbitalnie (11 meV [27]). Rozszczepienie spin-orbita jest w GaN małe (11 meV) ze względu na małą masę anionu (N) w porównaniu np. z GaAs, gdzie to rozszczepienie jest znacznie większe (340 meV) [28]. Masa efektywna elektronów wynosi $0,2m_0$, [26] a dziur $0,8m_0$ [29] (obie wartości w temperaturze pokojowej).

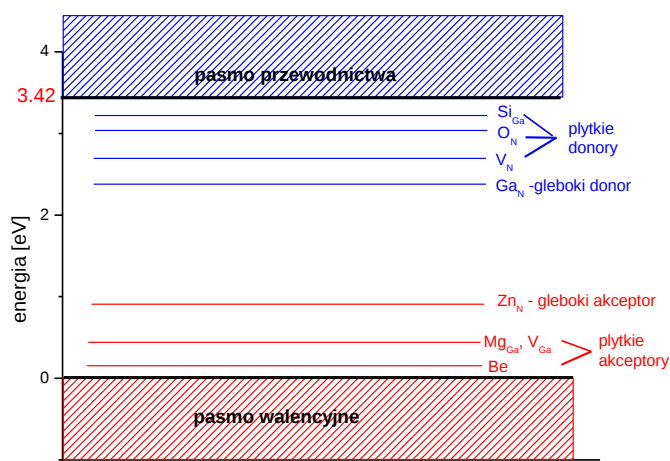
Problemem w arsenku galu jest struktura pasmowa stopów AlGaAs. Dla zawartości molowej Al przekraczającym 40 % półprzewodnik staje się skośnoprzernowy i przestaje emitować światło. Zupełnie inna sytuacja jest w AlGaIn gdzie struktura pasmowa stopu jest prosto-przerwna w całym zakresie składów.



Rysunek 16. Struktura pasmowa GaN w strukturze wurcytu

c. domieszkowanie na typ p i n

Jednym z ważniejszych warunków stawianych materiałom na lasery jest możliwość domieszkowania zarówno na typ p jak i na typ n . Arsenek galu spełnia znakomicie ten wymóg. Zarówno GaAs i GaN (jeśli niedomieszkowane) charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym typu n . Kontrolowane domieszkowanie na typ n uzyskuje się przy użyciu Si jako płytkiego donora. W przypadku GaAs domieszkowanie na typ p jest relatywnie to łatwe. Rolę akceptora pełni tu przeważnie cynk. W azotku galu rolę akceptora spełnia magnez. Jednak uzyskanie dobrej jakości warstw typu p w GaN, o odpowiednio wysokim stężeniu domieszki jest bardzo trudne i przez wiele lat było głównym problemem przy konstruowaniu lasera azotkowego.



Rysunek 17. Poziomy domieszki w GaN

Problemy z domieszkowaniem na typ p w azotku galu wynikają z jego dużej przerwy energetycznej. W półprzewodnikach znaczącym problemem jest zjawisko kompensacji, szczególnie istotne w związkach szerokoprzerwowych. Polega ono na kompensowaniu domieszek intencjonalnych defektami własnymi lub domieszkami nieintencjonalnymi. Zdolność do kompensacji maleje drastycznie ze spadkiem wartości przerwy wzbronionej, dlatego też ten problem nie jest tak dotkliwy w GaAs, półprzewodniku z relatywnie wąską przerwą. Defektami odpowiedzialnymi za kompensację w GaN są luki galowa i azotowa oraz wodór.

Innym problemem jest znalezienie odpowiedniego pierwiastka, który byłby płytkim donorem lub akceptorem, czyli jego poziom energetyczny leżałby jak najpłycej w przerwie energetycznej. W GaAs płytkimi akceptorami są cynk, german, donorami: krzem i cyna. Energia jonizacji cynku wynosi 30,4 meV [30]. W GaN i GaAlN problemem jest wysoko położony poziom akceptorowy (160-200 meV w zależności od zawartości Al [31,32,33,34,35]). W temperaturze pokojowej tylko ok. 1% atomów Mg jest zjonizowanych. Na drodze do uzyskania dobrego typu p w azotku galu stoją ponadto dwa problemy:

- obecność wodoru tworzącego z magnezem obojętny kompleks Mg-H [36]
- samokompensacja w silnie domieszkowanym GaN [37].

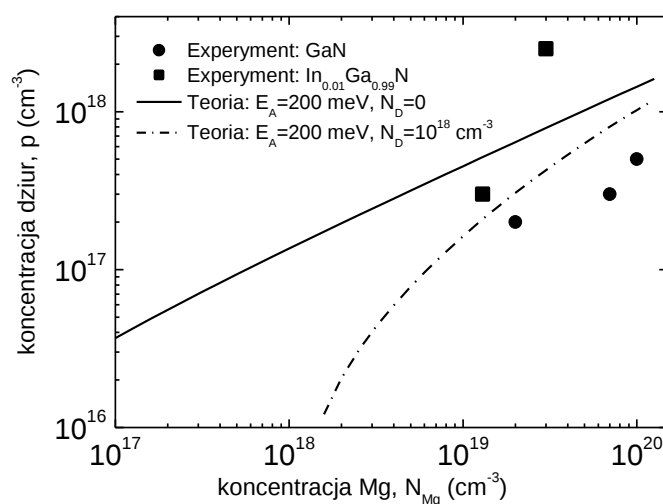
c. donory w GaN

Donorami w azotku galu są przede wszystkim tlen i krzem. Krzem jest stosowany jako intencjonalna domieszka, natomiast tlen jest domieszką niepożądaną. Obie domieszki są pojedynczymi donorami (analogicznie jak luka azotowa). Tlen podstawia azot i jest odpowiedzialny za przewodnictwo typu n w nieintencjonalnie domieszkowanym GaN. Tego typu przewodnictwo zaobserwowano w monokryształach GaN wzrastanych metodą wysokociśnieniową [38].

Intencjonalną domieszką dla przewodnictwa typu n jest krzem. Krzem w azotku galu podstawia gal. Jest to najkorzystniejsza energetycznie konfiguracja wynikająca z faktu, że krzem ma bardzo zbliżony promień do galu, natomiast znacznie różny od azotu. Energia jonizacji donora Si w GaN wynosi ok. 30,18 meV [39].

d. akceptory w GaN

Jedynym technologicznie istotnym akceptorem wykorzystywanym w azotku galu jest magnez. Niestety odpowiada mu poziom energetyczny dość głęboki (~ 160 - 200 meV) [31-35] co powoduje stosunkowo niską jonizację akceptorów w temperaturze pokojowej (rzędu procentów zależnie od poziomu kompensacji). Dodatkowym czynnikiem jest skłonność magnezu do tworzenia elektrycznie neutralnych kompleksów z wodorem. Materiał typu p wymaga na ogół termicznej aktywacji w celu rozbicia kompleksów Mg-H. Możliwe są dwa sposoby uzyskania przewodzącego typu p w GaN. Pierwszy sposób polega na wygrzewaniu warstwy domieszkowanej Mg w temperaturze powyżej 600°C [40]. Druga metoda (historycznie pierwsza) polega na aktywowaniu materiału wiązką elektronów (ang: *electron beam irradiation (LEEBI)*) [14].

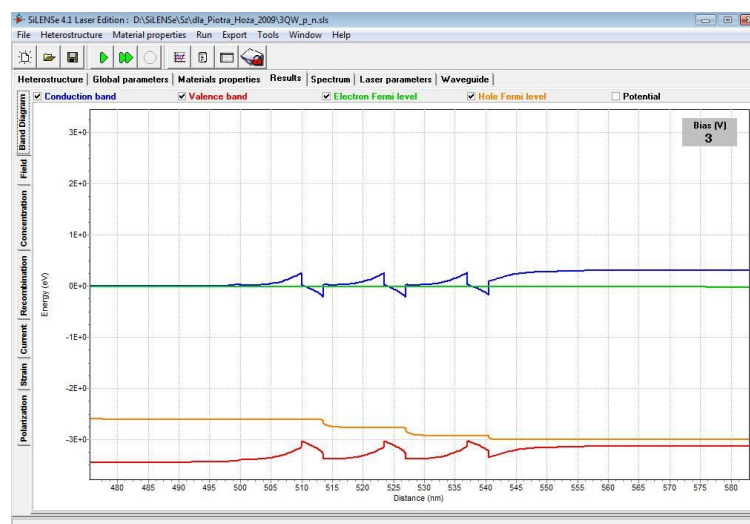


Rysunek 18. Zależność ilości swobodnych dziur od ilości Mg dla różnych poziomów kompensacji (krzywe ciągłe). Punktami zaznaczono wyniki eksperymentalne (rysunek udostępniony przez E. Litwin-Staszewską).

f. pole piezoelektryczne

Struktura wurcytu charakteryzuje się niższą niż blenda cynkowa symetrią krystaliczną. Powoduje to powstanie nieznikającej polaryzacji elektrycznej w objętości materiału nawet przy braku odkształceń sieci. Ta polaryzacja jest nazywana spontaniczną. Dodatkowo dwuosiowa deformacja materiału w płaszczyźnie x-y, prowadzi do powstania piezoelektrycznej polaryzacji o wektorze równoległym do kierunku z – osi c kryształu, Ze względu na znaczna jonowość azotku galu (znacznie większą niż arsenku galu) polaryzacja piezoelektryczna ma ogromne znaczenia dla własności naprężonych warstw azotków np.: InGaN na GaN, lub AlGaN na GaN [40].

W kwantowych strukturach azotkowych opartych o studnie kwantowe InGaN mamy do czynienia z silnym kwantowym efektem Starka. Polega on na przestrzennym rozdzielaniu funkcji falowych elektronów i dziur poprzez pole elektryczne istniejące w strukturze. Modyfikacja energii przejść optycznych jak i ich prawdopodobieństwa przez kwantowy efekt Starka jest fundamentalną cechą azotkowych struktur emitujących światło [40].



Rys 19. Przykładowy profil wielostudni kwantowej, o profilach pochylonych na skutek istnienia silnego pola piezoelektrycznego. Modelowanie przy pomocy programu SILENCE.

g. naprężenia w strukturach epitaksjalnych (Al, In, Ga)N

Sercem diody laserowej są studnie kwantowe. Wykonane są one najczęściej z potrójnych stopów np. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. W zależności od składu zmienia się wartość przerwy energetycznej stopu, a co za tym idzie długość fali emitowanego promieniowania. Zmieniając energię przerwy energetycznej zmienia się stała sieci stopu, a co za tym idzie wprowadza się niedopasowanie sieciowe pomiędzy warstwami epitaksjalnymi a podłożem. To niedopasowanie prowadzi do pojawienia się naprężeń niedopasowania, które mogą powodować wygięcie, pękanie, oraz relaksację sieci poprzez powstanie dyslokacji. Zjawiska te wpływają niekorzystnie na działanie lasera i za wszelką cenę należy dążyć do ich wyeliminowania.

W konwencjonalnych diodach laserowych opartych na arsenku galu i jego stopach problem niedopasowania sieciowego praktycznie nie istnieje – zarówno GaAs jak i AlAs mają bardzo

zblizoną stałą sieci (około $5,65\text{\AA}$) z niedopasowanie sieciowym ok. 0,2%. W przypadku azotków niedopasowanie sięga 10%. Dodatkowym problemem technologii azotków jest wysoka cena podłoży z monokrystalicznego GaN, na skutek czego znaczną część przyrządów azotkowych wykonuje się na szafirze, którego niedopasowanie sieciowe w stosunku do GaN wynosi aż 16%. Szafir posiada również znaczne niedopasowanie współczynnika rozszerzalności termicznej względem azotku galu.

Głównymi negatywnymi konsekwencjami istnienia naprężeń mechanicznych na skutek niedopasowania sieciowego są:

- wygięcie
- generacja defektów

Wygięcie ma miejsce gdy wzrastane są cienkie warstwy na niedopasowanym sieciowo dużo grubszy podłożu. Wygięcie jest charakteryzowane przez promień wygięcia R lub krzywizny κ ($\kappa=1/R$) i jest opisywany przez równanie Stoneya:

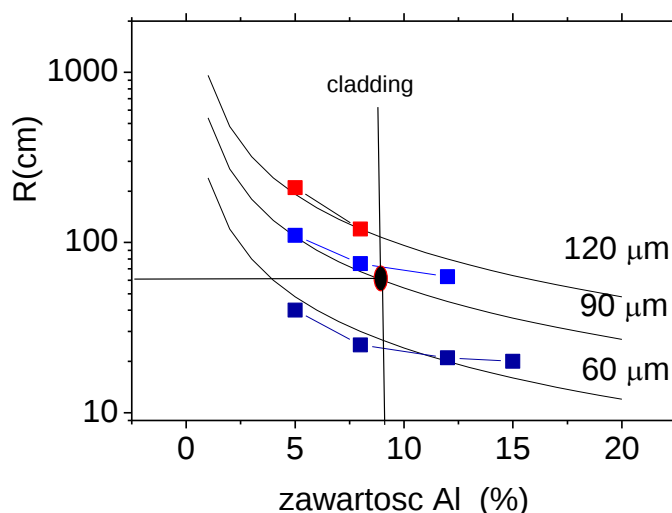
$$\kappa = 6\varepsilon h_f / h_s^2 \quad (12)$$

gdzie:

ε - niedopasowanie sieciowe pomiędzy warstwą a podłożem

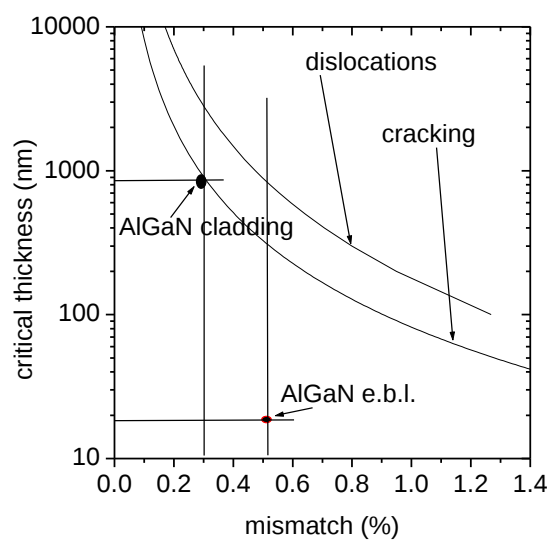
h_f – grubość warstwy

h_s – grubość podłoża



Rysunek 20. Promień wygięcia warstwy AlGaIn o grubości $1\text{ }\mu\text{m}$ w funkcji składu Al. I grubości podłoża GaN. Linie ciągłe przedstawiają obliczenia, a punkty dane eksperymentalne. Odstępstwo od danych teoretycznych wynika z relaksacji sieci poprzez generację dyslokacji i pękanie [41].

Generacja defektów a zwłaszcza dyslokacji następuje gdy przekroczona zostanie tzw. grubość krytyczna warstwy. Jest to grubość powyżej której uwolniona zostaje część energii odkształcenia plastycznego w postaci nowo powstałych defektów (dyslokacje, pęknięcia).



Rysunek 21. Pękanie i kreacja dyslokacji w warstwach AlGaN/GaN [41]

1.4 Defekty w GaN

Defekty istnieją w każdym kryształ. W zależności od jakości kryształu można mówić tylko o mniejszej lub większej ich ilości. Istnienie defektów prowadzi do wielu niekontrolowanych i niekorzystnych zjawisk. Od efektów mechanicznych – naprężeń warstw, pęknięcia warstw, trudności z wbudowywaniem domieszek, poprzez zjawiska chemiczne – reakcje między defektami, domieszkami, wtrąceniami – tworzenie się kompleksów, do efektów kwantowo-mechanicznych, w których będzie zawierać się przede wszystkim rekombinacja niepromienista. Problem z defektami rozciągłymi (dyslokacjami) jest w azotkach szczególnie istotny ze względu na wzrost heteroepitaksjalny generujący naprężenia wynikające z niedopasowania sieciowego (oraz niedopasowania współczynników rozszerzalności termicznej) między podłożem a warstwami. Jednak, co jest zaskakujące i wyróżniające azotki to fakt, że nawet przy obecności defektów rzędu 10^8 cm^{-2} azotkowe emiterzy światła są wciąż wydajne. Zjawisko to w stopach potrójnych InGaN tłumaczone jest z reguły poprzez efekt lokalizacji nośników na fluktuacjach potencjału co blokuje możliwość dyfuzji elektronów i dziur do centrów rekombinacji niepromienistej [42].

Badania nad defektami w materiałach azotkowych są utrudnione ze względu na bardzo małą dostępność dobrej jakości kryształów. Prowadzone są jednak liczne studia teoretyczne nad możliwymi defektami w GaN i jego stopach, które pozwalają na przewidzenie pewnych właściwości tych materiałów. Dotyczy to przede wszystkim defektów punktowych rodzimych i domieszek.

Znajomość fizyki defektów liniowych – dyslokacji i planarnych – np. błędów ułożenia, domen inwersyjnych, wzięła się z licznych badań strukturalnych przede wszystkim warstw epitaksjalnych wykonanych na strukturach azotkowych. Do głównych metod wykorzystywanych w badaniu defektów zalicza się mikroskopię elektronową – skaningową i transmisyjną.

W poniższym rozdziale zostaną pokrótce omówione istniejące w GaN defekty punktowe rodzime i podstawowe domieszki, oraz defekty liniowe i planarne.

a. defekty punktowe

Defekty punktowe są szczególnie istotne w materiałach półprzewodnikowych. Często decydują one o własnościach materiału, np. o przewodnictwie. Właściwe zaprojektowanie domieszkowania jest kluczowe do osiągnięcia urządzenia działającego w oparciu o złącze *p-n*. Aby móc w pełni kontrolować procesy domieszkowania należy dobrze poznać mechanizmy fizyczne odpowiedzialne za wbudowywanie się konkretnych domieszek.

W azotku galu rodzime defekty to luki: galowa (V_{Ga}) i azotowa (V_{N}), defekty międzywęzłowe: gal (Ga_T , Ga_O), azot (N_I) i defekty podstawieniowe: gal w miejscu azotu (Ga_N) i azot w miejscu galu (N_{Ga}) [43]. Najczęstszymi defektami są luki galowa i azotowa – charakteryzują się one najniższymi energiami tworzenia w porównaniu z pozostałymi typami defektów. Obie luki posiadają też niekorzystną cechę: kompensują intencjonalne domieszki. Luka galowa jest potrójnym akceptorem i kompensuje typ *n*, natomiast luka azotowa jest

pojedynczym, płytkim donorem i kompensuje typ *p*. Kompensacja może również pochodzić od obcych atomów – np. tlenu.

Luka galowa jest odpowiedzialna za tzw. żółtą luminescencję w GaN [44]. Jest to szeroki pik luminescencyjny ok. 2.2 eV. Obserwowana jest zarówno w monokryształach jak i cienkich warstwach.

Dla otrzymania odpowiedniego typu przewodnictwa wprowadza się defekty intencjonalne w postaci domieszek obcych atomów. W azotku galu i jego stopach są to magnez (akceptor) i krzem (donor), odpowiednio dla typu *p* i *n*.

b. defekty liniowe

W konwencjonalnych strukturach azotkowych na szafirze duże niedopasowanie sieciowe pomiędzy podłożem a azotkiem galu jak również niedopasowanie współczynników rozszerzalności termicznej prowadzi do generacji dyslokacji w strukturze warstwy. Typowo warstwy GaN na szafirze posiadają pomiędzy 10^8 a 10^{10} dyslokacji na centymetr kwadratowy, generowanych poprzez niedopasowanie sieciowe.

Niedopasowanie pomiędzy stopami azotkowymi powoduje również powstawanie dyslokacji na międzypowierzchniach. Dyslokacje można generalnie podzielić na dyslokacje niedopasowania i dyslokacje niciowe (ang: *threading*). Te ostatnie dzieli się na: krawędziowe, śrubowe i mieszane. W azotku galu występują oba typy dyslokacji: dyslokacje niedopasowania i dyslokacje niciowe.

Dyslokacje związane z niedopasowaniem powodują relaksację układu i często nie propagują się w głąb struktury.

Dyslokacje niciowe przechodzą przez całą strukturę (od miejsca generacji) aż do powierzchni. Wyjątkiem są dyslokacje, które się wzajemnie anihilują. Dyslokacje krawędziowe mają wektor Burgersa prostopadły do linii dyslokacji $[0\ 0\ 0\ 1]$, dyslokacje śrubowe charakteryzują się równoległym wektorem Burgersa w stosunku do linii dyslokacji $[0\ 0\ 0\ 1]$.

1.5 Wytwarzanie laserowych diod na podłożach z azotku galu.

Podłoża stosowane w epitaksji struktur laserowych muszą spełniać ściśle określone wymagania. Powinny charakteryzować się odpowiednim kierunkiem krystalograficznym, niską ilością dyslokacji, wysoką czystością, odpowiednią grubością i wielkością. Dodatkowo powierzchnia płytek podłożowych powinna zostać odpowiednio przygotowana – gładkość w skali atomowej, kontrolowana dezorientacja powierzchni. Dlatego do wytwarzania płytek podłożowych używa się wyłącznie wysokiej jakości monokryształów, co zapewnia zminimalizowanie ilości dyslokacji i defektów oraz uzyskanie odpowiedniego kierunku krystalograficznego ważnego dla wzrostu warstw. Tradycyjnie do produkcji monokryształów stosuje się przede wszystkim dwie metody: Czochralskiego i Bridgmana. Polegają one na wyciąganiu i przechładzaniu kryształu z roztworu. Metody te świetnie sprawdzają się w produkcji monokryształów arsenku galu, nie można jednak ich zastosować w technologii azotku galu. Przyczyną jest bardzo wysoka temperatura topnienia GaN i towarzyszące jej ogromne równowagowe ciśnienie azotu. Wzrost monokryształów GaN wymaga więc mniej konwencjonalnych metod wzrostu. Obecnie znane są następujące metody otrzymywania podłoży z GaN:

1. metoda wysokociśnieniowa, wzrostu z roztworu azotu w galu (*solution growth metod*) opracowana w laboratoriach IWC PAN [45]. Istotą tej metody jest wzrost azotku galu w wysokiej temperaturze rzędu 1500 °C. Osiągnięcie takiej temperatury jest możliwe dzięki istnieniu wysokiego ciśnienia azotu stabilizującego azotek galu. Zaletą metody jest bardzo niska gęstość dyslokacji (10^2 cm^{-2}) hodowanych kryształów i wysokie przewodnictwo elektronowe materiału. Wadami metody jest niska prędkość wzrostu i stosunkowo niewielkie grubości podłoży (rzędu 100 μm).

2. metoda HVPE (*Hydride Vapour Phase Epitaxy*) – polegająca na wzroście grubej warstwy GaN na obcym podłożu. Tym podłożem jest przede wszystkim GaAs i ta technologia, skomercjalizowana przez japońską firmę Sumitomo dominuje na świecie. Podłożem może być też szafir i tego typu podłoża wytwarzane są przez firmy: Lumilog, Mitsubishi Cable, Hitachi, Kyma.

We wszystkich przypadkach na jednym z następnych etapów wytwarzania płytki podłożowej, obce podłoże jest usuwane. Zaletą metody HVPE jest spory rozmiar płytek (obecnie 2-3 cale) i w niektórych przypadkach dość niska gęstość dyslokacji (10^6 cm^{-2} – Sumitomo). Wadą metody jest wygięcie płaszczyzn atomowych w tych podłożach oraz nierównomierny rozkład defektów.

3. metoda amonothermalna - polegająca na otrzymywaniu kryształów azotku galu w obecności nadkrytycznego amoniaku w specjalnych autoklawach. Jest to również metoda wysokociśnieniowa ale ciśnienie procesu jest niższe, rzędu 4 000 atm. Metoda amonothermalna została opracowana w polskiej firmie Ammono [46,47]. . Otrzymywane przez nią kryształy są obecnie uznawane za najlepsze w świecie o wysokiej przydatności dla produkcji laserów półprzewodnikowych.

Diody laserowe wykorzystywane w badaniach wykonanych w ramach tej Pracy były konstruowane na podłożach wysokociśnieniowych (*solution growth metod*), HVPE lub mieszanych. Poniżej pokrótce zostaną opisane w/w metody otrzymywania objętościowego azotku galu.

1.5.1 Metoda wysokociśnieniowa wzrostu z roztworu

Wzrost następuje w warunkach wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury w specjalnie do tego celu skonstruowanej komorze.

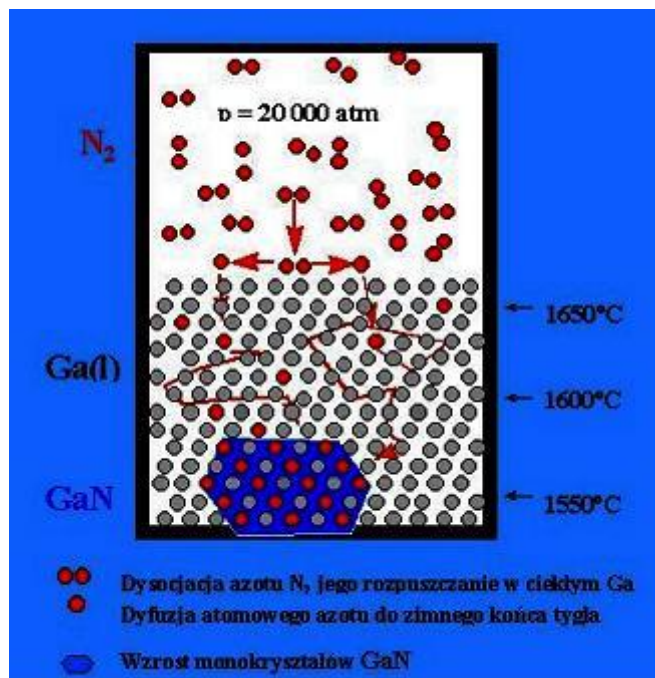


Rysunek 22. Zdjęcie komory wysokociśnieniowej, do wzrostu monokryształów GaN

Tabela III Podstawowe parametry wysokociśnieniowego wzrostu GaN z roztworu.

Objętość robocza komory	4500 cm ³
Maksymalne ciśnienie	15 000 at (± 10 atm)
Temperatura	1550 °C (± 0,2 °C)
Czas procesu	300 h

Komora wysokociśnieniowa zawiera tygiel z grafitu lub azotku boru wypełniony galem. Temperatura wewnątrz komory kontrolowana jest przy pomocy trójstrefowego pieca grafitowego. Przy ciśnieniu 10-20 kbar i temperaturze ok. 1500 K azot rozpuszcza się w ciekłym galu. Istniejący wewnątrz komory gradient temperatury powoduje dyfuzję azotu w kierunku zimniejszej części tygla i powstanie warunków nasycenia. Prędkość wzrostu azotku galu jest rzędu 1 μm/h. Wzrost jest prowadzony albo w modzie spontanicznym (spontaniczny wzrost kryształów na polikrystalicznej otoczce wytworzonej na powierzchni galu) albo na umieszczonych w komorze zarodkach. W ostatnim czasie dzięki tej technologii uzyskano kryształy o rozmiarze 2 cali i grubości 300 μm.



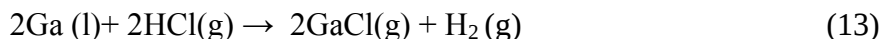
Rysunek 23. Schemat procesu wzrostu monokryształów GaN

Kryształy otrzymywane w IWC PAN charakteryzują się bardzo niską gęstością dyslokacji, ok. $10^2\text{-}10^3\text{ cm}^{-2}$ i bardzo wysokim przewodnictwem typu n (10^{19} cm^{-2}) spowodowanym obecnością nieintencjonalnej domieszki, tlenu.

1.5.2 Metoda HVPE

Pierwsza historycznie, z technik wzrostu azotku galu, opracowana w latach sześćdziesiątych 20 wieku przez Jacquesa. Pankove i Herberta Maruskę [48].

Technika tawycorzystuje ciekły gal, który przereagowuje do chlorku galu poprzez reakcję z kwasem solnym (HCl) w temperaturze ok. 900°C . Na powierzchni podłoża powstaje GaN po przereagowaniu chlorku galu z amoniakiem w temperaturze ok. 1050°C .

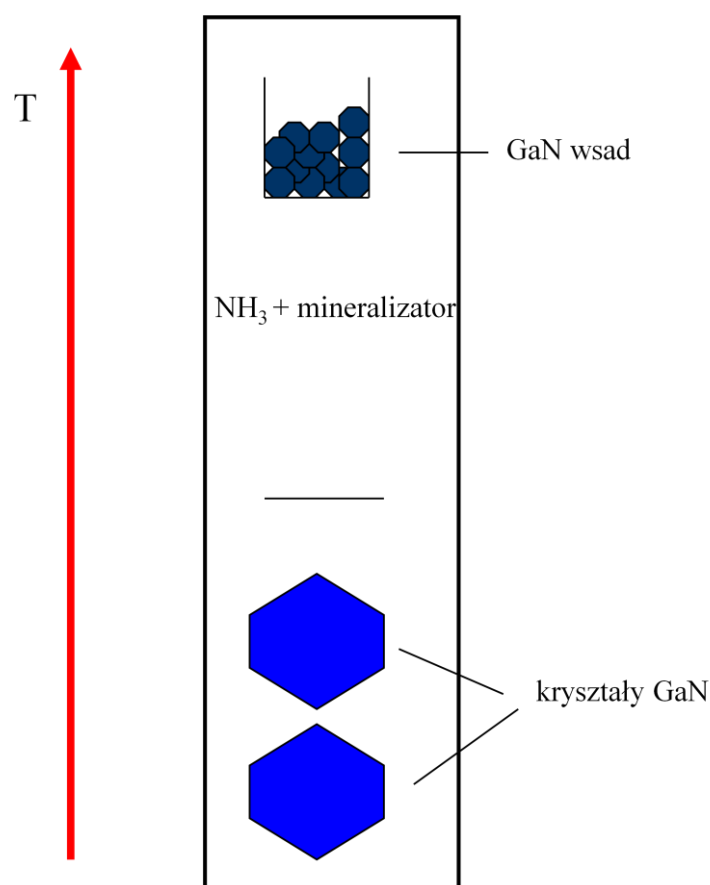


Gdzie l, g, s to odpowiednio faza ciekła, gazowa i stała.

GaN rośnie na „obcym” podłożu (SiC , szafir, GaAs). Następnie warstwa GaN jest oddzielana od podłoża metodą trawienia lub techniką laserowego lift-off. Zaletą metody jest szybki wzrost warstwy w kierunku c - nawet $100\text{-}200\text{ }\mu\text{m/h}$ [49,50,51].

1.5.3. Metoda amonotermalna.

Metoda amonotermalna pozwala na uzyskanie monokryształów GaN o dużych rozmiarach i bardzo dobrej jakości. Gęstość dyslokacji jest rzędu $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ [47]. Metoda polega na reakcji galu z nadkrytycznym amoniakiem. Reakcja chemiczna ma miejsce w specjalnym autoklawie w temperaturze ok. 550°C i ciśnieniu rzędu 4-5 kbar [47]. Autoklaw jest napełniany odpowiednią ilością amoniaku. Następnie autoklaw jest grzany i utrzymywany w stałej temperaturze przez 3-21 dni [47]. Oprócz amoniaku konieczny jest mineralizator – jonowa substancja konieczna dla zwiększenia rozpuszczalności GaNu w amoniaku.



Rysunek 24. Schemat urządzenia do krystalizacji GaN metodą amonotermalną.

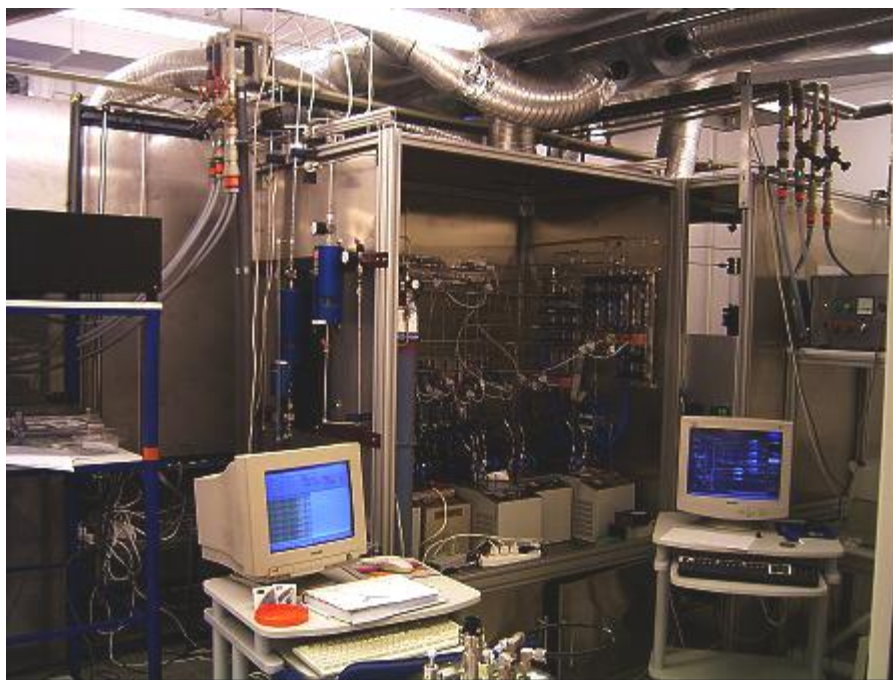
Krytycznym dla metody jest dobór odpowiedniego mineralizatora.

Mineralizatory dzieli się na: a) zasady (amonozasady), wprowadzające jony NH_2 , b) kwasy (amono kwasy), wprowadzające jony NH_4 , c) neutralne, nie wprowadzające żadnych jonów [47].

Jak już było wspomniane obecnym liderem na rynku produkcji kryształów GaN metodą amonotermalną jest firma Ammono, która może się wykazać produkcją 2" podłoży GaN o gęstości dyslokacji poniżej 10^4 cm^{-2} .

1.5.4. Epitaksja struktur przyrządowych.

Do wzrostu półprzewodnikowych struktur stosuje się różne odmiany epitaksji. Epitaksja jest ukierunkowanym wzrostem monoatomowych warstw. Jest wiele możliwości nakładania warstw epitaksjalnych. Do najstarszych należy LPE (*liquid phase epitaxy*) – epitaksja z fazy ciekłej. Inne odmiany to: CIVPE (*chloride vapour phase epitaxy*) – epitaksja z chlorków z fazy gazowej, HVPE (*hydride vapour phase epitaxy*) – z wodorków z fazy gazowej, MBE (*molecular beam epitaxy*) epitaksja z wiązek molekularnych, CBE (*chemical beam epitaxy*) epitaksja z wiązek chemicznych oraz MOVPE (*metal-organic vapour phase epitaxy*).



Rysunek 25. Układ do MOVPE, IWC PAN

Epitaksja z fazy gazowej jest metodą dzięki której można otrzymać warstwy bardzo jednorodne i powtarzalne. Prosty w budowie reaktor zapewnia wysoki stopień czystości. Można kontrolować wzrastane warstwy podczas procesu. Do minusów należą przede wszystkim drogie reagenty i konieczność kontrolowania wielu parametrów jednocześnie.

Epitaksja metodą MOVPE polega na wzroście monokrystalicznych warstw z reagentów gazowych. W reakcję najczęściej wchodzi następujące reagenty: trójmetylek galu (TMG), TEGa, TMAI, TMIIn, CP₂Mg, SiH₄ i amoniak (NH₃). Podłoże jest grzane do temperatury ok. 1000 °C, przy normalnym ciśnieniu.

Wzrost warstw następuje wg reakcji:



gdzie A to pierwiastki z III kolumny układu okresowego.

Proces wzrostu warstwy można podzielić na cztery etapy:

1. reakcje zachodzące w fazie gazowej z dala od podłoża
2. transport reagentów gazowych w pobliże podłoża
3. adsorpcja reagentów na powierzchni kryształu podłożowego, reakcje chemiczne, powstawanie zarodków krystalizacji, wzrost i desorpcja
4. transport lotnych produktów reakcji chemicznych do wylotu reaktora.

Tabela IV Schemat typowej struktury laserowej produkowanej w IWC PAN

Warstwa nr.	Krotność	Rodzaj warstwy	Grubość [nm]	x [%]	Koncentracja n[Si]	Koncentracja p[Mg]
9		GaN	30			$1E^{20}$
8		$Al_xGa_{1-x}N$	350	8		$6E^{19}$
7		GaN	90			$2E^{19}$
6		$Al_xGa_{1-x}N$	21	20		
	4	$In_xGa_{1-x}N$	8	2	$1E^{18}$	
5	3	$In_xGa_{1-x}N$	3.5	9		
4		$In_xGa_{1-x}N$	40	2	$1E^{19}$	
3		GaN	100		$3E^{18}$	
2		$Al_xGa_{1-x}N$	600	8	$5E^{18}$	
1		GaN	500		$3E^{18}$	

Do głównych problemów wzrostu warstw epitaksjalnych należą: niskie temperatury wzrostu oraz segregacja indu. Niskie temperatury wzrostu są wymuszone przez niską temperaturę rozkładu GaN (1300 K, w ciśnieniu azotu 1bar) w porównaniu do temperatury topnienia (2800 K w ciśnieniu $N_2=45$ kbar). Wzrastanie warstw epitaksjalnych w warunkach bardzo odległych od temperatury wzrostu może mieć i ma negatywny wpływ na jakość krystalograficzną warstw. Innymi istotnymi problemami w epitaksji struktur azotkowych jest kontrola wbudowywania się domieszek, przede wszystkim akceptorowego magnezu. Koncentracja magnezu w warstwach typu p struktury musi sięgać $10^{20}cm^{-3}$ przy zachowaniu wysokiej jakości krystalicznej struktury. Istotny wpływ na wbudowywanie się magnezu ma mod wzrostu azotku galu określony przez przepływ stopni atomowych.

Dodatkowym zagadnieniem wzrostu warstw epitaksjalnych jest kontrola fluktuacji indu w obszarze aktywnym lasera.

1.5.5 Processing⁹

Gotowe struktury laserowe poddawane są processingowi. Jest to etap końcowy produkcji lasera, podczas którego powierzchnia jest kształtowana w taki sposób aby zapewnić przyrządową funkcjonalność struktury. W skład działań processingowych wchodzi:

- Nakładanie warstw metalicznych kontaktów elektrycznych
- Nakładanie warstw izolacyjnych
- Fotolitografia
- Trawienie mesy
- Łupanie lasera na linijki
- Nanoszenie warstw odbiciowych na zwierciadła
- Podział linijek na kostki (chipy)
- Montaż i hermetyzacja przyrządów.

W laserach wytwarzanych w IWC PAN, we współpracy z firmą TopGaN, lasery przechodzą kolejno (w pewnym uproszczeniu) następujące etapy procesowania:

1. po nałożeniu warstw epitaksjalnych, próbki poddawane są myciu w celu pozbycia się zanieczyszczeń organicznych i usunięciu tlenków.
2. Wykonywana jest fotolitografia pasków definiująca obszar przez który będzie płynął prąd lasera
3. Przy pomocy reaktywnego trawienia jonowego wykonuje się mesę (grzbiet) lasera
4. Nakłada się warstwę izolatora (SiO_2 lub ZrO_2)
5. Otwiera się okna w izolatorze eksponując szczyt mesy
6. Nakłada się kontakt metaliczny (omowy) wykonany alternatywnie na bazie niklu, palladu platyny i złota.
7. Przeprowadza się temperaturową obróbkę kontaktu do typu *p*.
8. Kształtuje się pola kontaktowe z grubego złota.
9. Ścienia się płytkę do docelowej grubości (np. 120 μm).
10. Nakłada się kontakty omowe do strony *n* na bazie np. : tytanu, aluminium i złota
11. Dzieli się płytkę na linijki
12. Nakłada się zwierciadła metodą próżniowego naparowywania, warstwy ćwierćfalowe SiO_2 i np. ZrO_2
13. Dzieli się linijkę na chipy

Zasadnicze elementy processingu i zdjęcia procedur pokazane są na Rysunkach 26-30

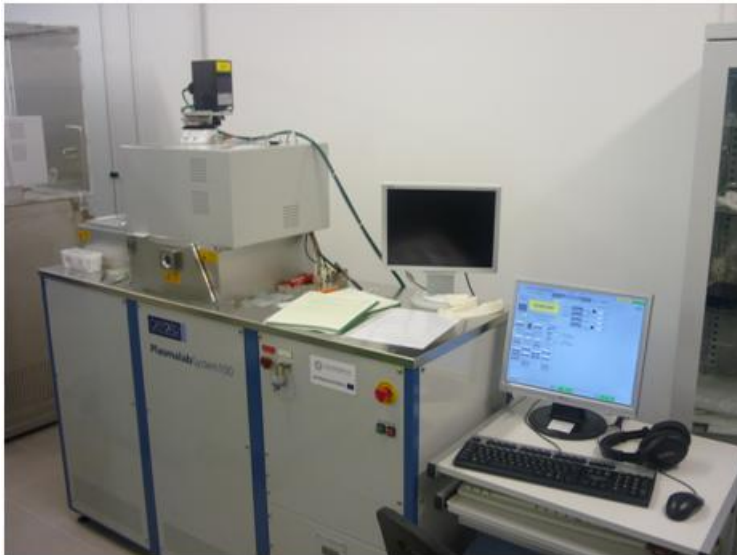
⁹ Grupa procesów prowadzących do powstania końcowego urządzenia



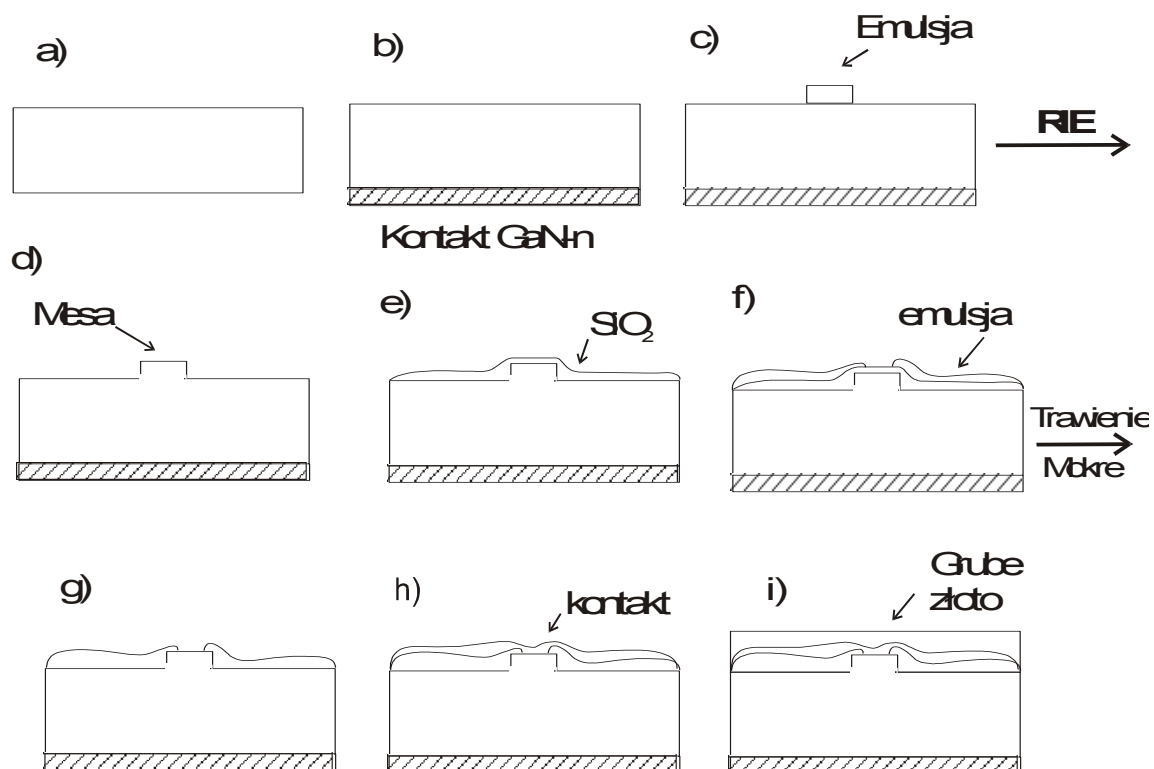
Rysunek 26. Mycie próbek przed dalszymi operacjami



Rysunek 27. Napylarka służąca do nanoszenia metalu



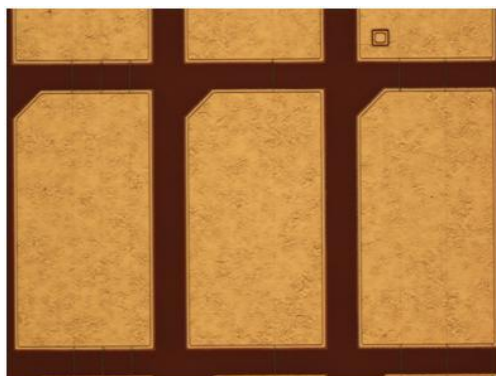
Rysunek 28 Urządzenie do trawienia jonowego (RIE)



Rysunek 29. Schemat poszczególnych operacji procesingu.

Processing laserów azotkowych nie jest pryncypialnie zbyt odległy od tego używanego w arsenkach i fosforkach. Podstawową różnicą jest brak efektywnej metody trawienia chemicznego azotku galu. Z tego względu struktury typu „ridge” są zawsze wytwarzane na drodze reaktywnego trawienia jonowego (*Reactive Ion Etching*). Ze względu na relatywnie niską czułość tej metody trawienia na skład chemiczny warstw lasera istnieje problem uzyskania właściwej głębokości trawienia. Problemem z punktu widzenia processingu laserów azotkowych jest również typowa szerokość paska (mesy) lasera. W celu uzyskania

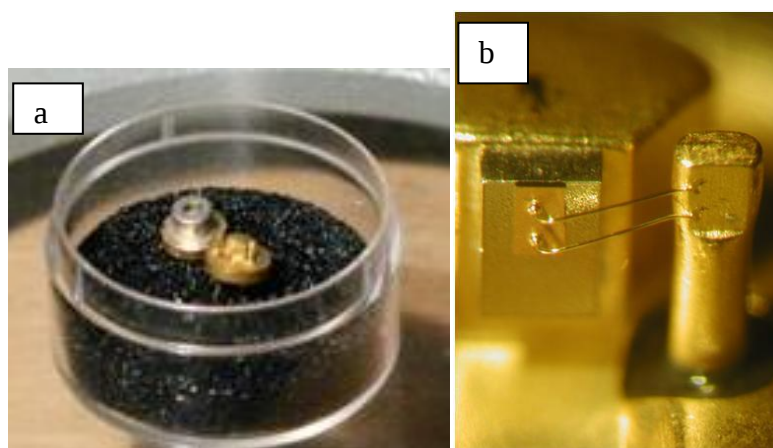
emisji jednomodowej szerokość paska nie powinna przekraczać $1.7\text{ }\mu\text{m}$. Klasyczne systemy fotolitografii kontaktowej (maski chromowe) z reguły nie dają rozdzielczości dużo lepszej niż $2\text{ }\mu\text{m}$. Dodatkowo płytki azotkowe, po epitaksji laserowej, są prawie zawsze wygięte ze względu na naprężenie rozciągające istniejące w warstwach okładkowych z AlGaIn. To wygięcie struktury stanowi znaczny problem w prowadzeniu bardzo precyzyjnych procesów fotolitograficznych.



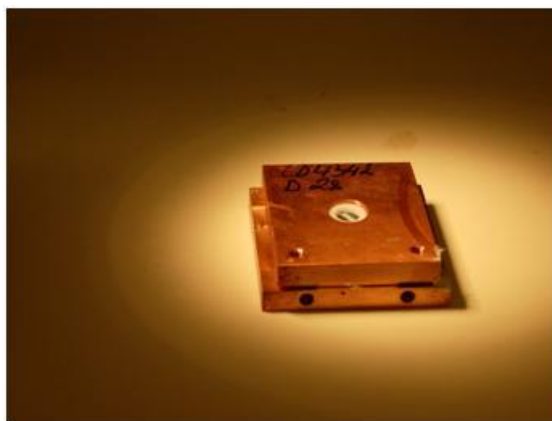
Rysunek 30. Fragment sprocesowanej struktury laserowej

1.5.6. Montaż

Lasery wytwarzane w IWC PAN/TopGaN lutowane są eutektycznie przy pomocy lutu twardego Au/Sn do podstawek diamentowych. Stosowany jest zarówno montaż w konfiguracji złącze do góry (*p-up*) jak i złącze do dołu (*p-down*). Lasery takie montowane są albo w obudowach TO56 (Rysunek 31) lub w specjalnie zaprojektowanej w IWC PAN obudowie przeznaczonej do odprowadzania wysokich mocy (Rysunek 32).



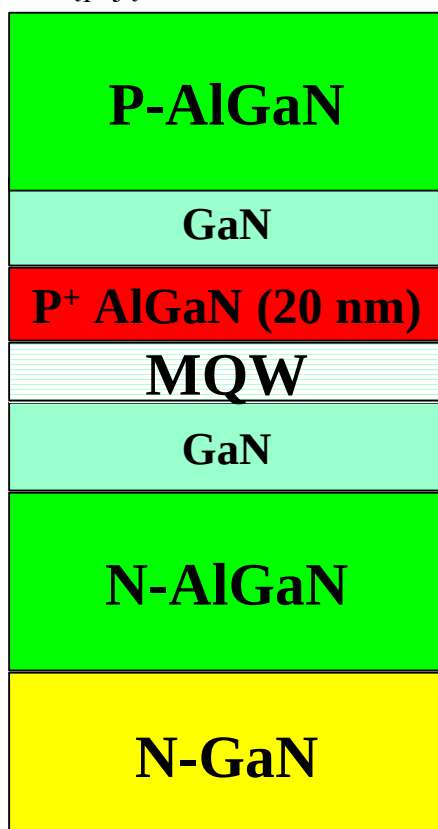
Rysunek 31. Widok obudowy TO56, a) wygląd zewnętrzny, b) szczegóły wnętrza z widocznymi połączeniami drutowymi.



Rysunek 32. Konstrukcja obudowy wysokiej mocy. Dioda laserowa jest zmontowana w konfiguracji „złącze do dołu” na podkładce diamentowej. Diament i chip laserowy skontaktowane są termicznie z dwoma chłodnicami miedzianymi.

1.5.7 Struktura i funkcje poszczególnych części lasera

Jak już było wspomniane we wstępie do Rozprawy, współczesne laserowe diody półprzewodnikowe konstruowane są jako przyrządy zbudowane w geometrii „*separate confinement heterostructure*” ze studniami kwantowymi jako warstwą aktywną lasera. Lasery na bazie InGaN/GaN nie są tu wyjątkiem. Warstwy lasera w kolejności wzrostu są następujące :



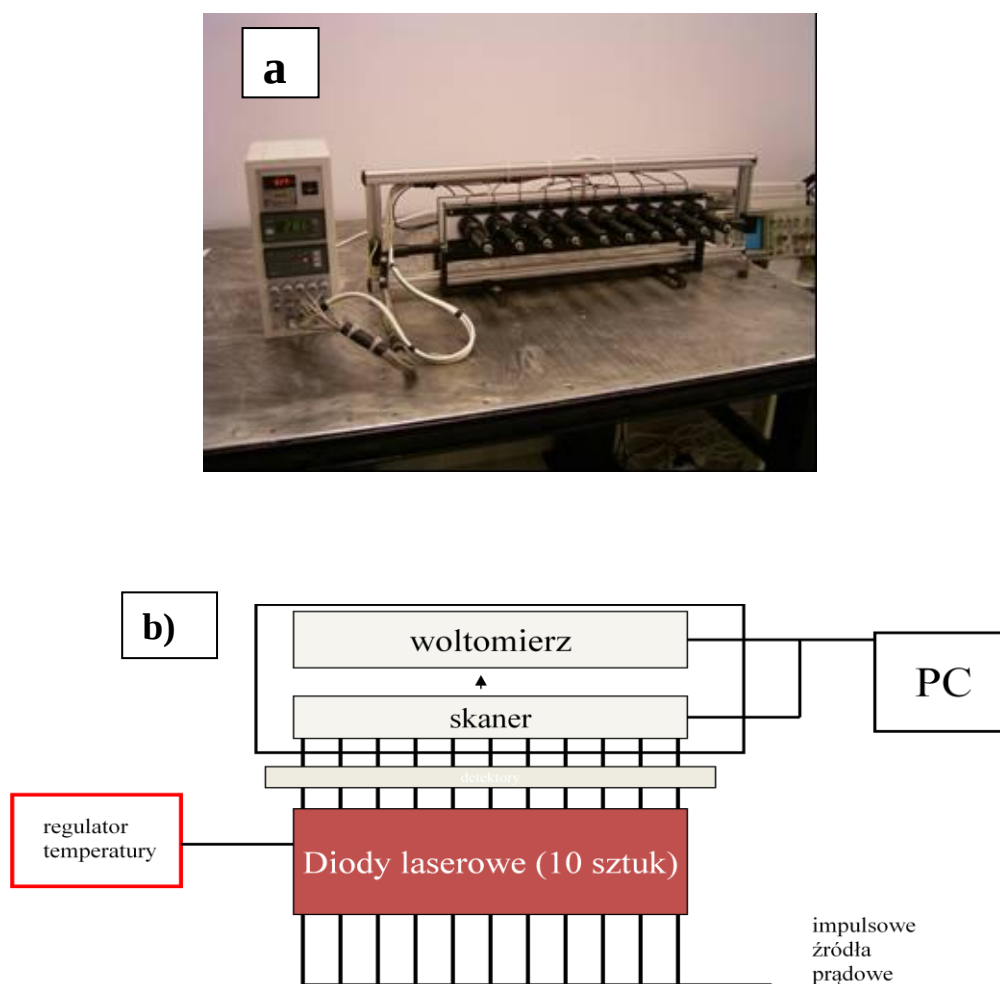
Rysunek 33. Schemat struktury epitaksjalnej lasera azotkowego

1. warstwa 500-3000 nm AlGaN o zawartości Al od 5 do 8 % domieszkowana krzemem na poziomie $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Warstwa okładkowa światłowodu, zapobiegająca wypływowi modu do podłoża.
2. Ok. 50-100 nm GaN domieszkowanego lub nie krzemem. Warstwa ta pełni funkcję światłowodu.
3. Ok. 50 nm InGaN o zawartości In na poziomie 2-8 % domieszkowane krzemem. Warstwa ta jest injektorem elektronów.
4. 1-3 powtórzeń studni kwantowych zbudowanych z InGaN o zawartości In od 5 do 20 % i grubości 3,5-5 nm z barierami z InGaN o zawartości In od 2 do 10 %. Bariery mogą być domieszkowane krzemem.
5. Warstwa przykrywkowa GaN o szerokości od 5 do 50 nm. Ma na celu ochronę studni kwantowych przed rozkładem w dalszej części wzrostu
6. Warstwa AlGaN silnie domieszkowana magnezem o zawartości Al około 20%. Celem tej warstwy jest blokowanie wypływu elektronów z warstwy aktywnej (Electron Blocking Layer-EBL)
7. Warstwa GaN o szerokości od 50 do 150 nm, mająca funkcję górnego falowodu.

8. Warstwa AlGaIn o szerokości od 300 do 600 nm i silnie domieszkowana na typ *p*, o zawartości Al ok. 8%. Warstwa ta pełni funkcję górnej warstwy okładkowej światłowodu i zmniejsza penetrację modu górnego kontaktu a tym samym straty optyczne rezonatora.
9. Warstwa GaIn-*p* o szerokości ok. 30 nm, pełni rolę warstwy podkontaktowej.

2. Metodyka badań

Testy niezawodnościowe laserów były prowadzone zarówno w modzie krótkich impulsów (wczesna faza działalności) jak i w reżimie pracy ciągłej. Wyniki pomiarów impulsowych zostały częściowo opisane w mojej pracy magisterskiej (WIMiC, AGH, Kraków, 2004) i będę się do nich odnosiła tylko sporadycznie. Testy prowadzone były w modzie impulsowym tzn.: przy częstotliwości od 10 do 100 kHz i długości impulsu 50 ns. Pomiary charakterystyk elektrycznych i optycznych były prowadzone ex-situ po zakończeniu pomiarów. Układ do charakteryzacji impulsowej laserów pokazany jest na rysunku 34.



Rysunek 34. a) zdjęcie układu do testów impulsowych laserów, b) schemat funkcjonalny systemu

Każdemu z dziesięciu laserów zamontowanych w układzie odpowiada jeden kanał detekcji (fotodetektor krzemowy). Napięcie na detektorach poprzez skaner kierowane jest na multimetr cyfrowy a następnie do komputera.

Do przeprowadzania testów niezawodnościowych laserów w reżimie pracy ciągłej zbudowano wyspecjalizowany moduł laserowy o następujących funkcjach:

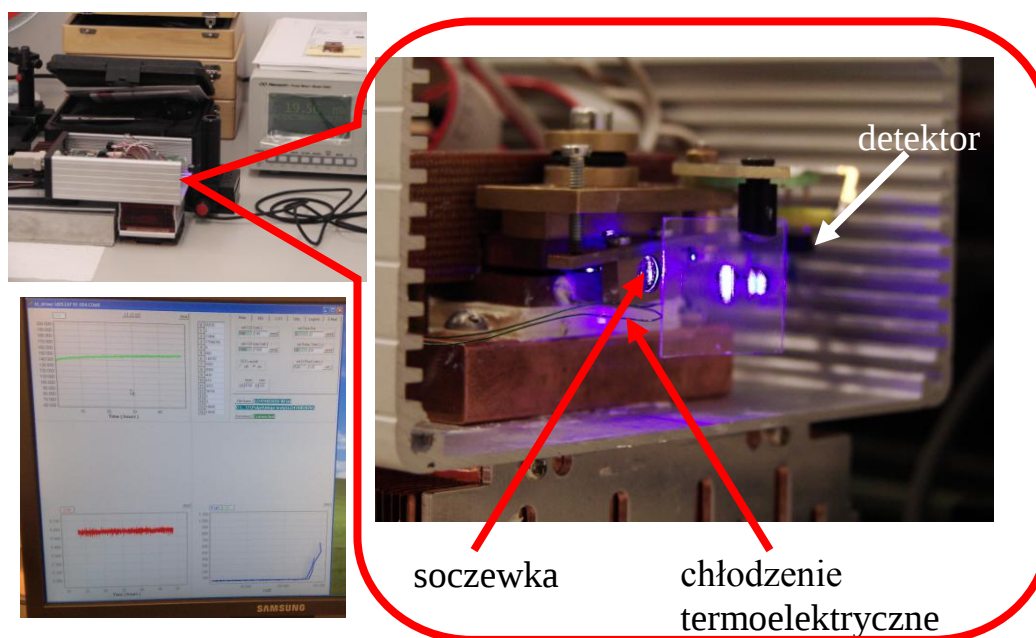
1. Pomiar i kontrola temperatury chłodnicy lasera
2. Pomiar i kontrola mocy optycznej lasera
3. Możliwość pracy w trybie stały prąd, lub stała moc optyczna
4. Możliwość rejestracji napięcia, prądu pracy, temperatury i mocy optycznej lasera w trakcie długotrwałych pomiarów (tysiące godzin)
5. Możliwość dowolnie częstego wykonywania pomiarów charakterystyk L-I (moc optyczna – prąd pracy) oraz I-V (prąd pracy – napięcie na przyrządzie)

W wyniku prowadzonych testów otrzymywano:

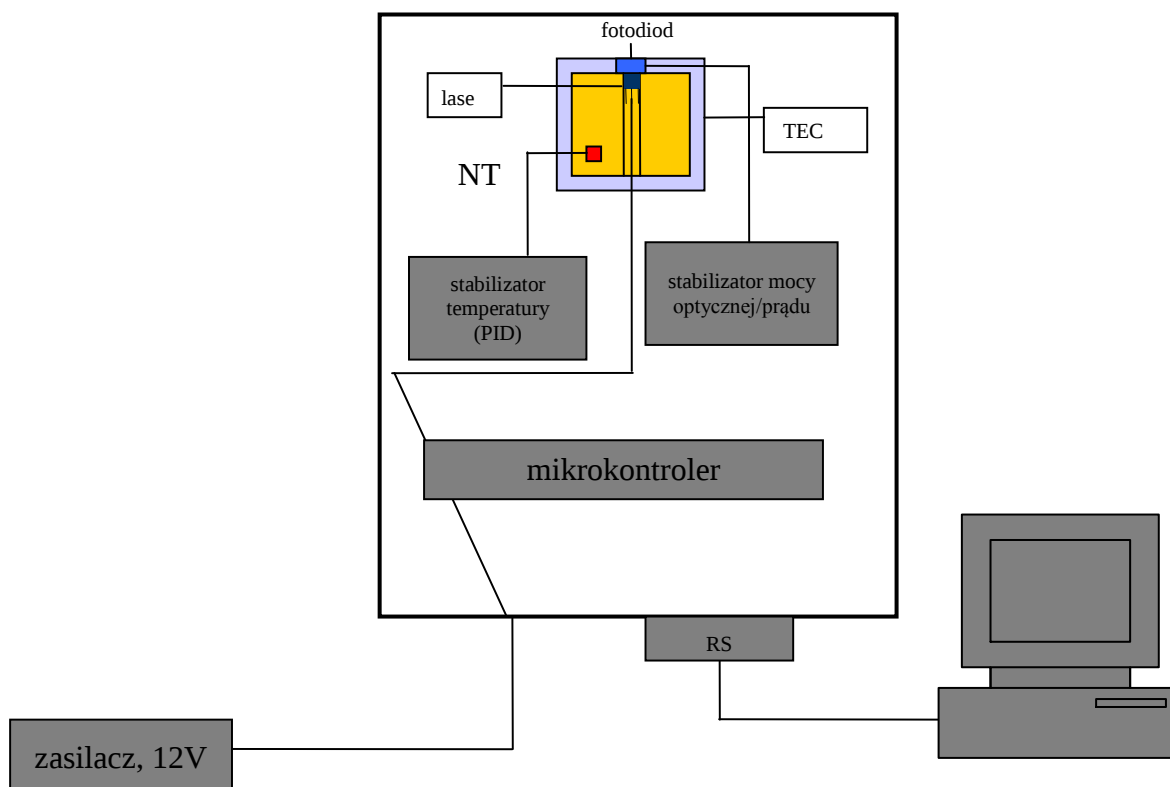
- Zależność mocy optycznej od czasu (dla pomiarów w reżimie stałoprądowym)
- Zależność prądu pracy od czasu (dla pomiarów w reżimie stałej mocy optycznej)
- Zależność prądu progowego od czasu.
- Zależność sprawności (zbocza) lasera od czasu.
- Zależność napięcia pracy lasera od czasu.

Dodatkowo wykonywano następujące pomiary ex-situ:

1. Pomiary charakterystyk zaporowych lasera.
2. Pomiary pojemności złącza.



Rysunek 35 . Zdjęcie układu do testów stałoprądowych azotkowych diod laserowych.



Rysunek 36. Schemat układu do testów stałoprądowych azotkowych diod laserowych.

Kluczowym elementem badań niezawodnościowych laserów były badania mikroskopowe zdegradowanych laserów. Obejmowały one:

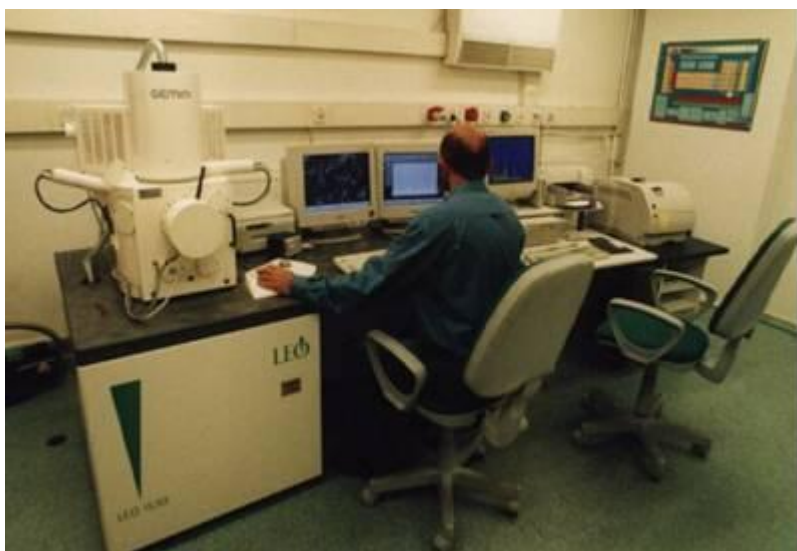
- Ogląd przy pomocy mikroskopu optycznego z kontrastem Nomarskiego
- Analizę zniszczeń na zwierciadłach przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM):
- Poszukiwanie miejsc rekombinacji niepromienistej przy pomocy katodoluminescencji (CL)
- Poszukiwanie defektów wewnątrz objętości lasera przy pomocy tunelowego mikroskopu elektronowego (TEM):
- Określenie możliwości dyfuzji domieszek, przede wszystkim magnezu i metali kontaktów przy pomocy spektroskopii masowej jonów wtórnych (SIMS)

Podstawowy sprzęt mikroskopowy użyty w pomiarach laserów pokazany jest na rysunkach 37 i 38, jest to:

- mikroskop Nikon z kontrastem Nomarskiego z powiększeniem do 1000 razy
- skaningowy mikroskop elektronowy Siemens- LEO z powiększeniem do 300 000 razy



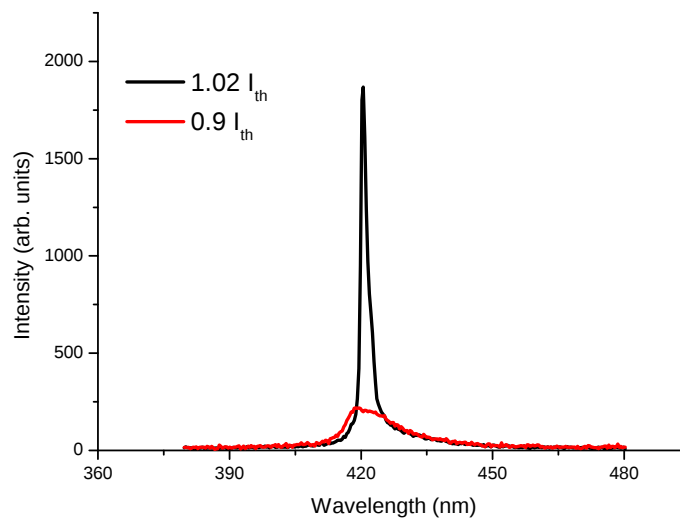
Rysunek 37. Mikroskop optyczny Nikon z kontrastem fazowym Nomarskiego



Rysunek 38. Skaningowy mikroskop elektronowy, LEO IWC PAN

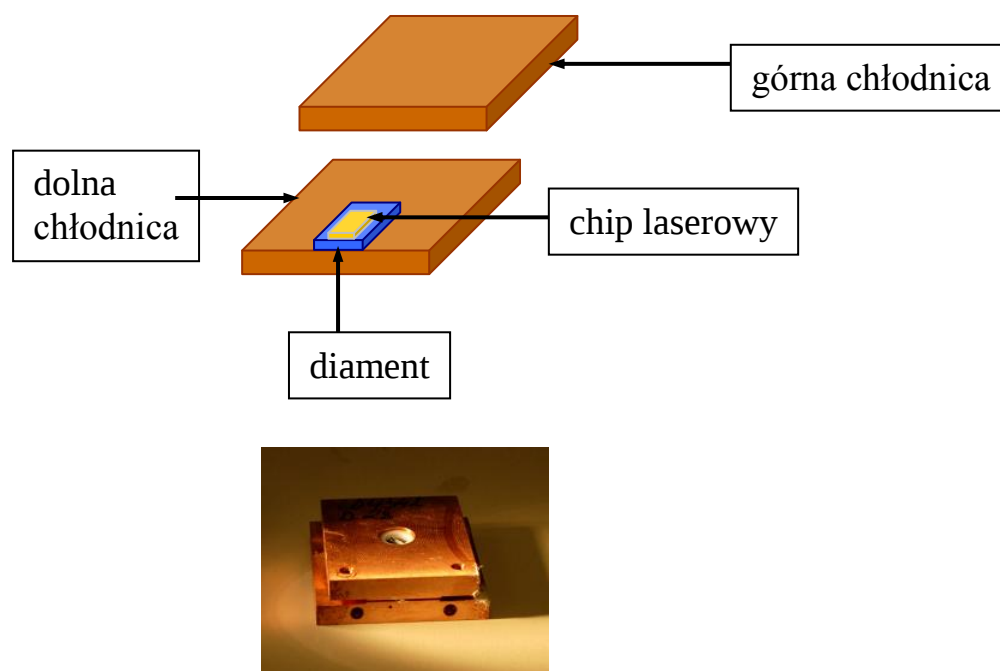
3. Lasery I generacji i ich własności.

Praca laserów azotkowych przy zasilaniu stałoprądowym została osiągnięta w IWC PAN w roku 2004. Podstawą ówczesnego sukcesu był montaż laserów poprzez eutektyczne lutowanie kostek na podstawkach diamentowych. Pierwsze lasery pracy ciągłej produkowane w IWC PAN w latach 2004-2007 nazywamy laserami I-wszej generacji.



Rysunek 39. Jedna z pierwszych demonstracji lasera pracy ciągłej w IWC PAN.

Laser zamontowany na diamentcie montowany był później w specjalnie zaprojektowanej obudowie opartej o dwie masywne chłodnice miedziane skontaktowane termicznie z diamentem i stroną „n” struktury laserowej.



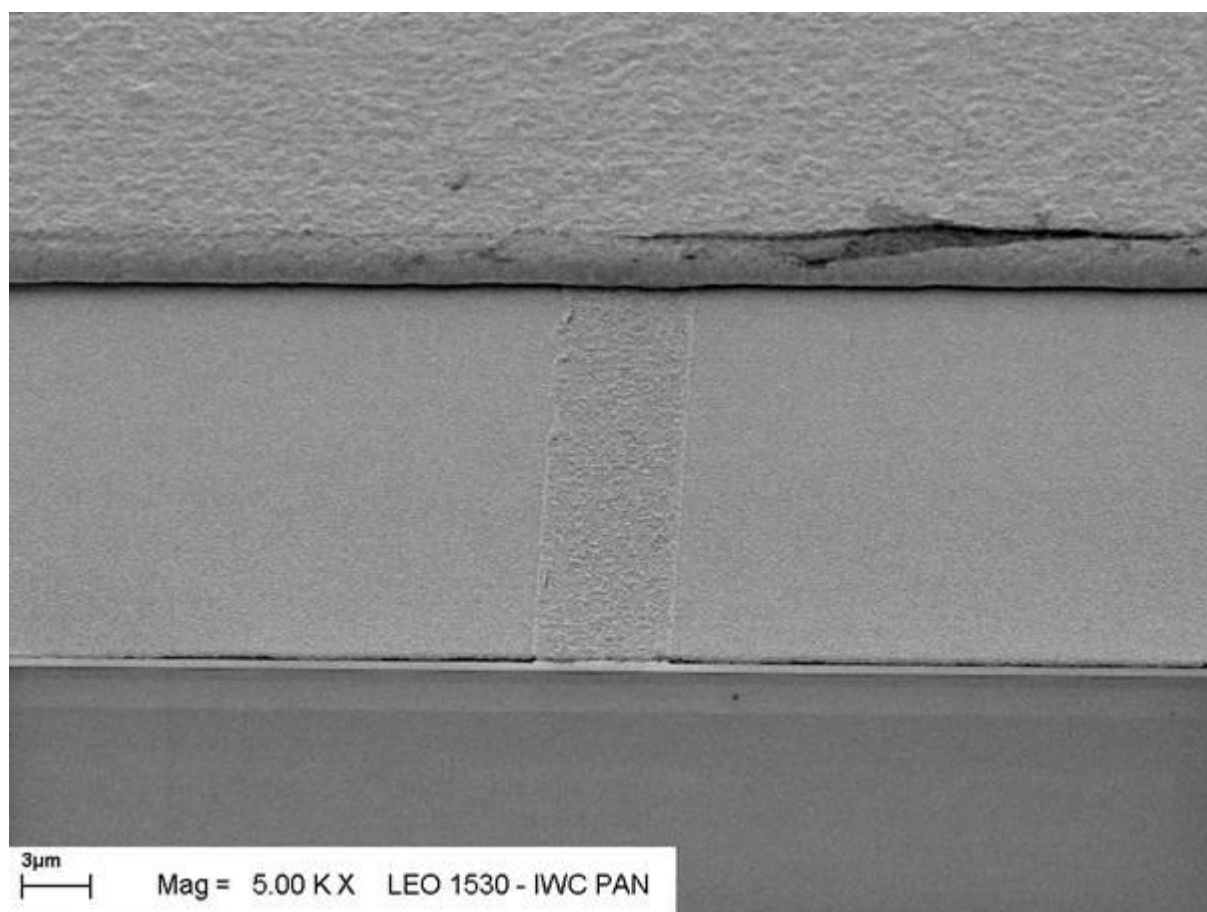
Rysunek 40. Szczegóły obudowy laserów opracowanej w IWC PAN.

Obudowa opracowana w IWC PAN posiada istotną zaletę stosunkowo niewielkiego oporu termicznego (ok. 12 K/W). Wadą jest brak łatwej możliwości hermetyzacji przyrządu. Jako przykład lasera montowanego w takiej obudowie podajemy laser LD 3290. Podstawowe parametry tego lasera podane są w tabeli V a struktura w Dodatku 1.

Wymiary rezonatora	Prąd progowy	Napięcie progowe	Sprawność	Długość fali emisji
700 μm x 5 μm	275 mA	8.5 V	0.5 W/A	406 nm

Tabela V. Parametry lasera LD3290

Laser był wykonany w konwencjonalnej geometrii (*oxide isolated ridge*). Głębokość mesy wynosiła ok. 150 nm.

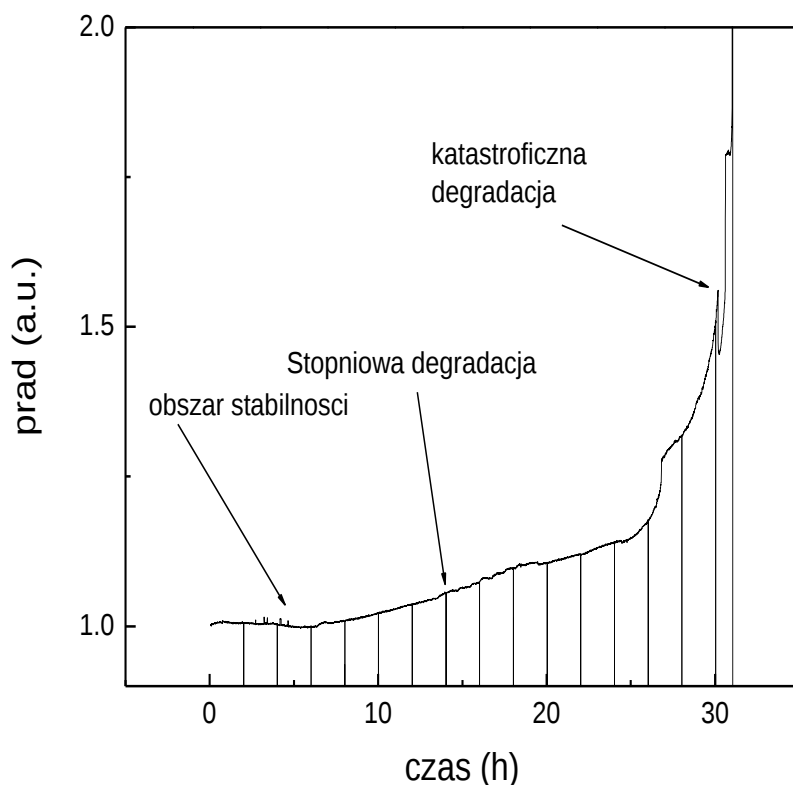


Rysunek 41. Mikroskopowy obraz lasera LD3290. Szerokość paska 5 μm . W głębi zdjęcia widoczny obszar grubego złota nakładanego elektrolitycznie o grubości około 3 μm .

Rysunek 41 pokazuje wynik dla lasera LD3290 testu niezawodnościowego wykonanego w modzie stałej mocy optycznej 10 mW. Wynik jest zasadniczo reprezentatywny dla laserów wykonywanych według ówczesnej technologii, choć w pojedynczych przypadkach obserwowano zarówno wyraźnie lepsze jak i wyraźnie gorsze rezultaty.

Dla potrzeb tej pracy przyjmujemy, że czas życia to czas po którym prąd pracy potrzebny do utrzymania odpowiedniej mocy optycznej wzrasta o połowę. W przemyśle, zależnie od aplikacji stosowane są rozmaite kryteria – częstym jest użycie kryterium 20% wzrostu prądu.

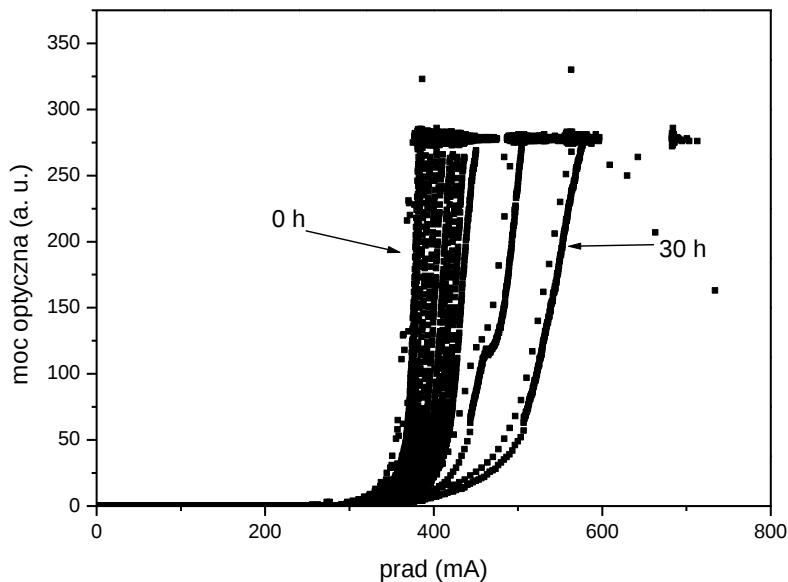
Rysunek 42 pokazuje, że 50% wzrost prądu osiągnąć jest po czasie około 30 godzin co można uznać za czas życia przyrządu.



Rysunek 42. Zależność prądu pracy lasera LD3290 od czasu pracy.

Zasadniczo degradację lasera można podzielić na trzy obszary. Obszar stabilnej pracy przyrządu, obszar stopniowej degradacji przyrządu i obszar degradacji katastroficznej. Interesującą i typową cechą wyników jest pojawianie się oscylacji prądu pracy. Tego typu wyniki będą bardziej szczegółowo omówione w następnej części tej pracy.

Rysunek 43 pokazuje rodzinę charakterystyk L-I (moc optyczna – prąd) zmierzona w czasie testu lasera. Widać że w okresie stopniowej degradacji lasera krzywe L-I zachowują swój kształt przy stopniowym wzroście prądu progowego (choć sprawność lasera mierzona jako pochodna mocy optycznej po prądzie stopniowo maleje). Odmienną sytuację spotykamy w przypadku krótkiego okresu degradacji katastroficznej, oprócz szybkiego wzrostu prądu progowego obserwujemy znaczną zmianę kształtu krzywej L-I (spadek sprawności) lasera.

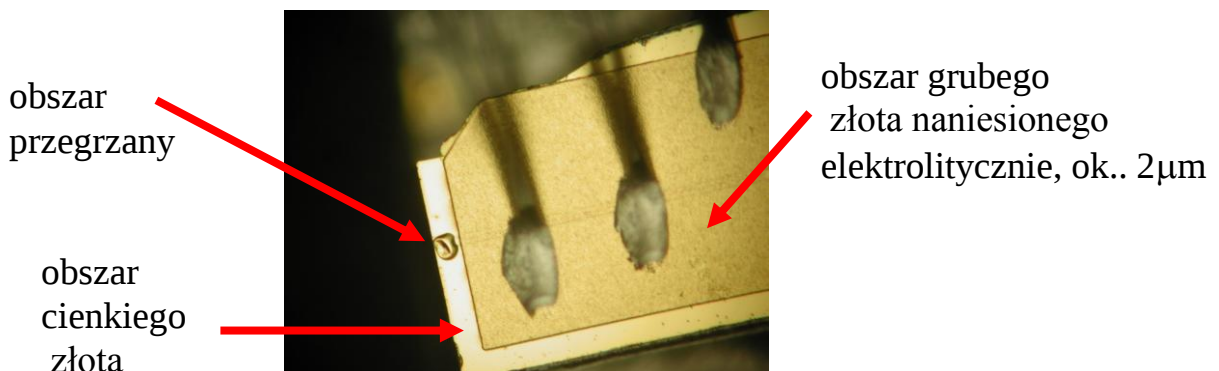


Rysunek 43. Rodzina charakterystyk L-I zmierzonych podczas degradacji lasera LD3290 w zakresie czasów od 0 do 30 h.

a. zewnętrzna ocena uszkodzeń lasera

W laserach typu LD3290, omawianych powyżej, obserwacja mikroskopowa ujawniała z reguły dwa typy uszkodzeń:

1. Przegrzanie obszaru paska lasera przylegającego do zwierciadła



Rysunek 44. Bąbel złota powstały wokół wylotu paska laserowego . Widok od góry lasera zamontowanego w tym wypadku w konfiguracji „złącze do góry”.

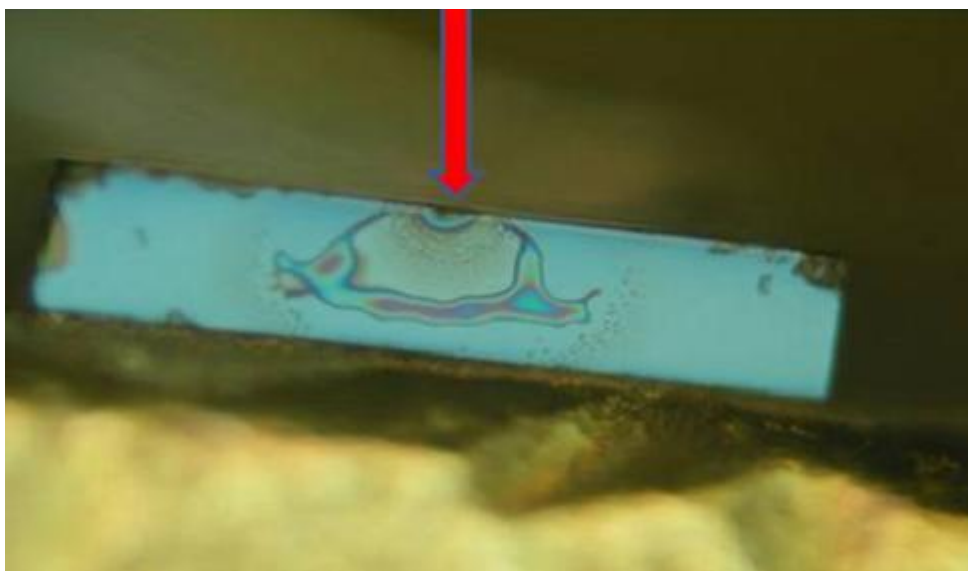
Ślady wysokiej temperatury prowadzącej od delaminacji złota obserwowane były w okolicach końca paska laserowego i krawędzi chipu (rysunek 44). Niektóre fragmenty metalizacji noszą ślady przetopienia świadczącej o istnieniu temperatury nawet około 1000 °C. Tak wysoka temperatura może być związana ze stosunkowo dużym oporem kontaktów stosowanym w tym czasie w laserach. I tak np. przy oporze kontaktów na ówczesnym poziomie $10^{-3} \Omega \text{cm}^2$,

kontakt o powierzchni $3500\text{ }\mu\text{m}^2$ daje opór około 28Ω . Przy prądzie 0.5 A ilość wydzielanego ciepła na kontakcie jest rzędu 7 W , co przelicza się z kolei na gęstość mocy wydzielanej w postaci ciepła na poziomie 200 kW/cm^2 .

2. Przegrzanie zwierciadła

Ogląd mikroskopowy (mikroskop optyczny Nomarskiego) ujawnia zniszczenia na powierzchni zwierciadeł, tak jak to jest pokazane na Rysunku 45 poniżej.

położenie paska laserowego



Rysunek 45. Widok zwierciadła lasera z zaznaczonym położeniem paska laserowego.

Widok powierzchni lasera pokazuje semi-koncentryczny wzór wokół wylotu paska laserowego. Badania przy pomocy mikroskopii sił atomowych (AFM) pokazuje, że tego typu wzór powodowany jest delaminacją i uwypukleniem się tlenku tworzącego warstwę refleksyjną lub antyrefleksyjną na wyjściowym zwierciadle lasera. W tym konkretnym przypadku jest to półfalowa warstwa Al_2O_3 . Kształt wzoru odpowiada rozkładowi temperatury wokół punkowego źródła ciepła umieszczonego na skraju półpłaszczyzny (obszar wylotu paska laserowego). Jak widać przy grubości lasera około $60\text{ }\mu\text{m}$, obszar uszkodzeń objął prawie całą grubość podłoża.

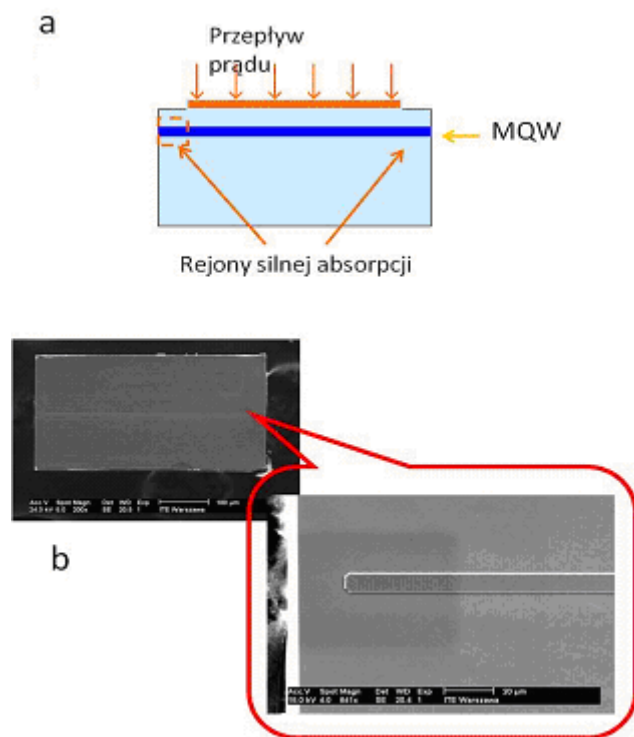
Czas życia laserów I generacji nie przekraczał z reguły 50 h .

4. Lasery typu NIF, II generacji

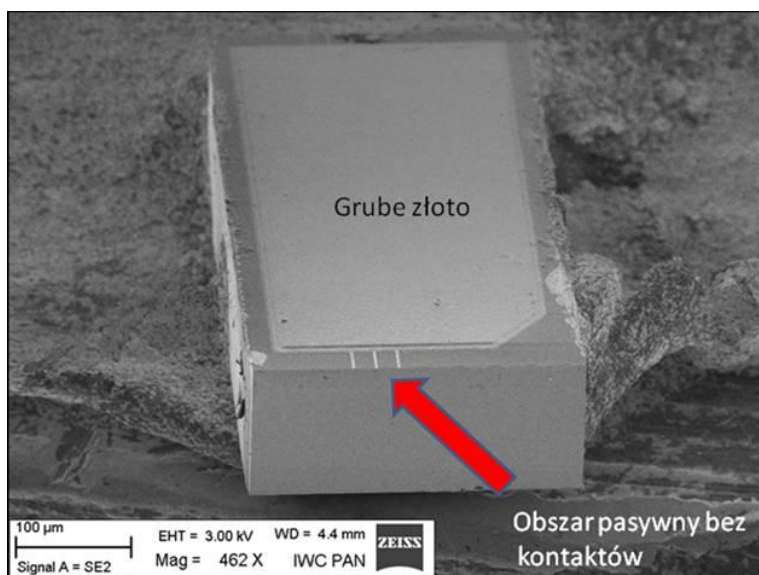
W celu wyeliminowania obszarów charakteryzujących się zbyt wysoką temperaturą postanowiono zastosować tak zwaną konfigurację NIF (ang. *Non Injected at Facet*). Tego typu geometria lasera polega na usunięciu metalizacji z okolicy zwierciadeł lasera oddalając tym samym obszar wstrzykiwania prądu od krytycznego rejonu zwierciadeł. Idea taka stosowana jest w wielu laserach i ma na celu między innymi:

1. Osłabienie pętli COMD poprzez wyeliminowania generacji ciepła Joule'a w okolicy zwierciadeł.
2. Eliminację warstw cienkiego złota z okolic zwierciadła (cienkie złoto przy znacznych oporach kontaktów nie jest w stanie odprowadzić dużych ilości ciepła).

Technologia laserów typu NIF polega na całkowitym usunięciu złota z obszaru zwierciadła. Wadą takich laserów jest stworzenie obszarów pasywnych, które działają jak częściowo nasycalne absorbery. Detale takiego rozwiązania pokazane są m rysunkach 46 i 47.



Rysunek 46. a). Schemat ideowy lasera typu NIF, b) zdjęcie SEM lasera w konstrukcji NIF.



Rysunek 47. Kostka lasera a raczej trópastkowej matrycy laserów wykonanej w geometrii NIF.

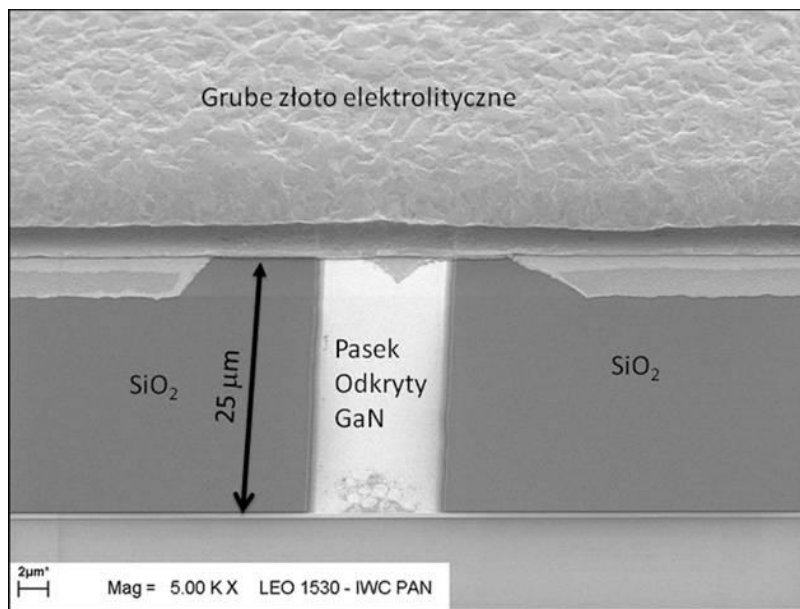
Laser wykonany w geometrii NIF ma obszary bierne szerokości ok. 25 μm (tzn. odległość metalizacji od brzegu lasera wynosi około 25 μm). Lasery typu NIF były podstawą dla wszystkich wykonywanych od tej pory laserów.

Lasery II generacji typu NIF różniły się od laserów wcześniej opisanych usunięciem złota z obszarów przylegających do krawędzi chipu laserowego. Oznacza to że ostatecznie 25 μm paska laserowego jest niepompowane. Przykładem takiego lasera jest laser LD4060 o podstawowych parametrach przedstawionych w tabeli VI i strukturze podanej w Dodatku 1.

Tabela VI Parametry lasera LD4060

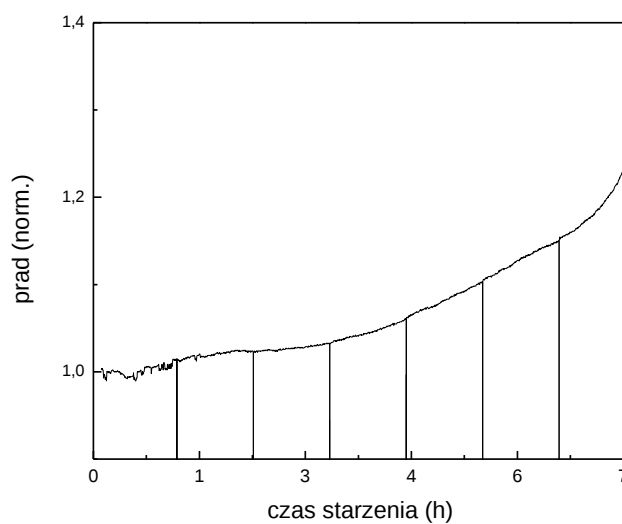
Wymiary rezonatora	Prąd progowy	Napięcie progowe	Sprawność	Długość fali emisji
500 μm x 10 μm	350 mA	7.5 V	0.35 W/A	397 nm

Na rysunku 48 przedstawiono schemat metalizacji lasera II generacji.



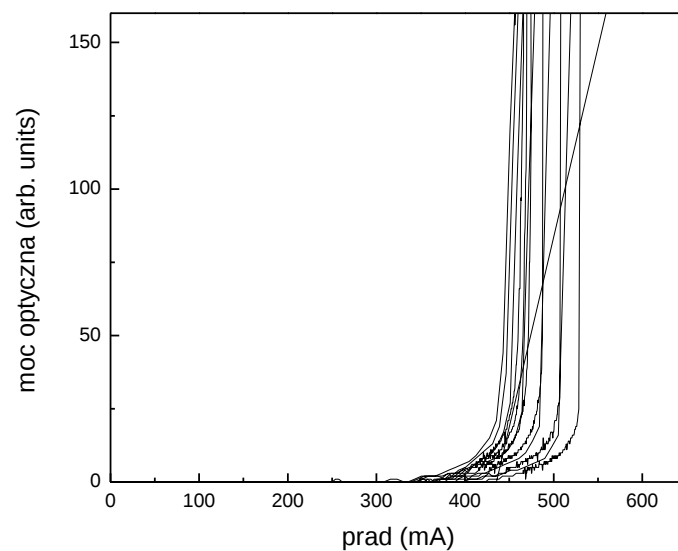
Rysunek 48. Schemat metalizacji w strukturze lasera II generacji

Poniżej przedstawione są wyniki testów stałoprądowych lasera LD4060.



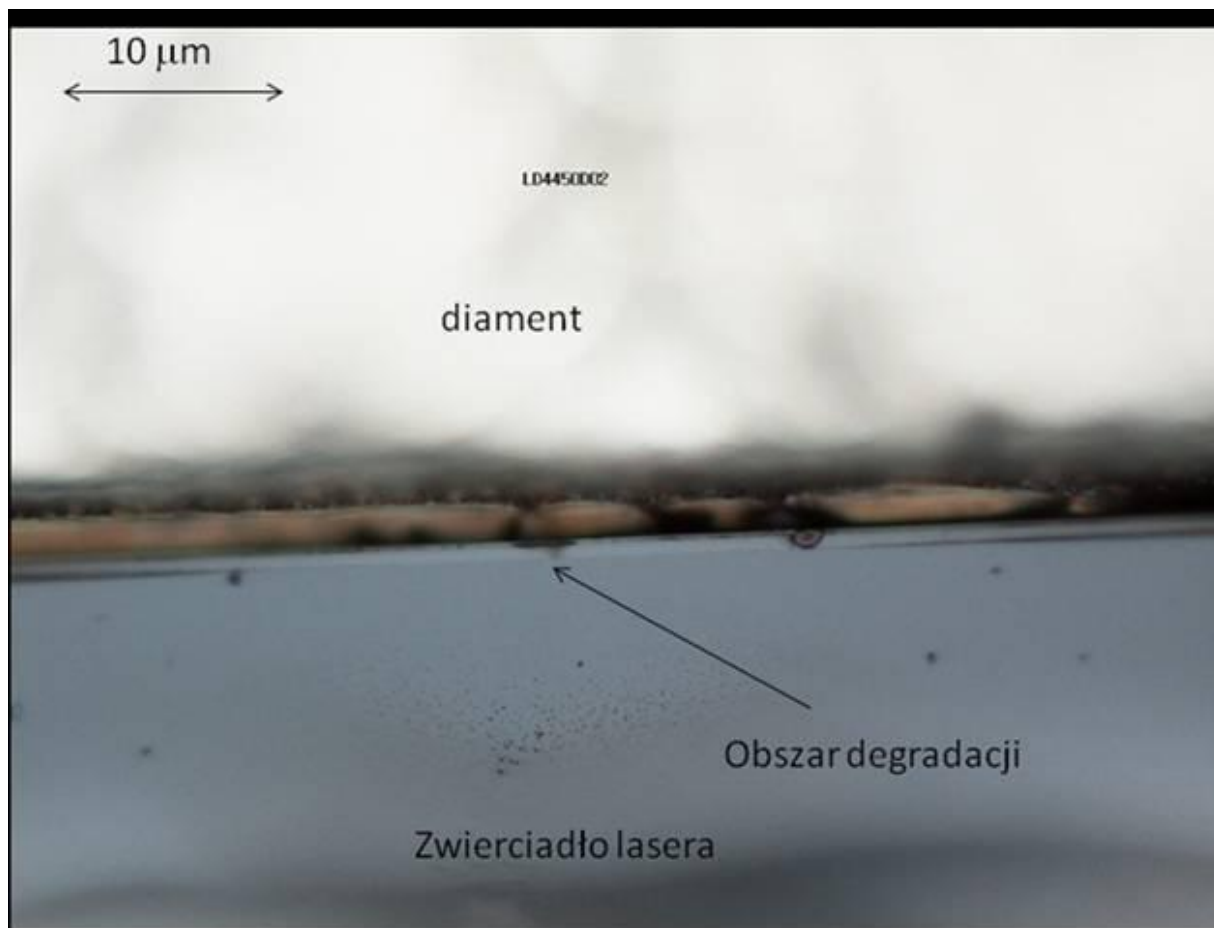
Rysunek 49. Zależność prądu pracy lasera LD4060 od czasu pracy przy stałej mocy optycznej 10 mW.

Charakter zmian prądu pracy podobny jest do poprzednio demonstrowanego dla lasera LD3290. Widzimy obszar szybkiego starzenia i degradacji zachodzącej po mniej więcej 7 godzinach pracy.



Rysunek 50. Charakterystyki L-I lasera LD4060 w przedziale czasu od 0 do 7 godzin.

Decydującym elementem degradacji laserów jest wzrost prądu progowego. W przyrządach tych wydaje się, że sprawność laserów (nachylenie krzywej L-I) jest relatywnie stabilne. Lasery NIF-owe II generacji poddane zostały standardowej inspekcji zwierciadeł. Wykryto znaczne uszkodzenia zwierciadeł (pokazane na rysunku 51), choć o nieco innym charakterze i mniejszej rozległości niż te charakterystyczne dla laserów I generacji.



Rysunek 51 Widoczna degradacja zwierciadła (cienki czarny pasek) w obrazie mikroskopowym – laser II generacji

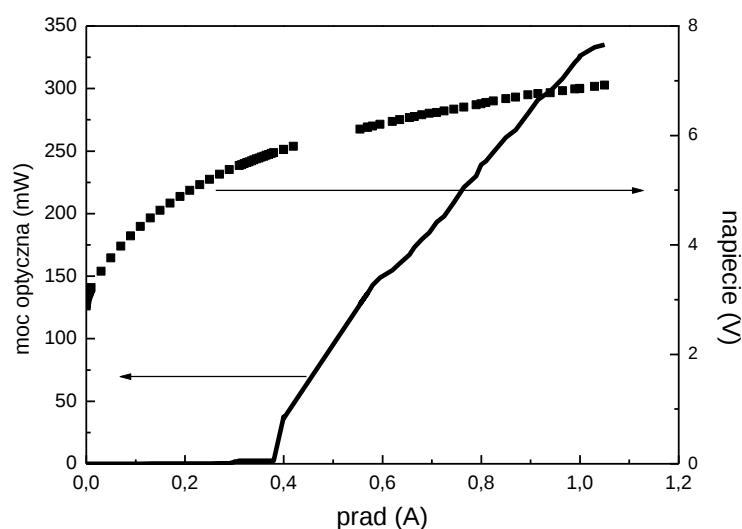
W laserach typu NIF degradacja ma z reguły charakter bardziej zlokalizowany i jej obserwacja wymaga staranniejszej techniki mikroskopowej.

Aby lepiej zidentyfikować przyczynę degradacji powierzchni skonstruowano moduł testowy umożliwiający prace lasera w przepływie gazu o wybranym składzie. Zakładaliśmy, że eliminacja z atmosfery w której pracuje laser pary wodnej powinna zdecydowanie zmniejszyć prędkość degradacji lasera. Widok modułu testowego z przepływem gazu pokazany jest na rysunku 52.



Rysunek 52. Moduł laserowy do testów w warunkach kontrolowanego przepływu gazu. Widoczne wloty i wyloty gazu (niebieskie rurki).

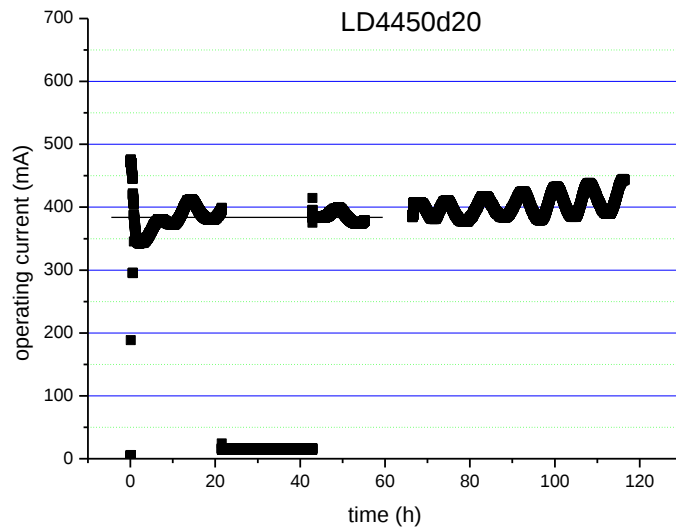
Przykładem lasera testowanego w warunkach kontrolowanej atmosfery jest laser LD4450. Laser ten posiadał charakterystyki elektryczne i optyczne pokazane na rysunku 53.



Rysunek 53. Parametry lasera LD4450 (rezonator $700 \times 10 \mu\text{m}^2$)

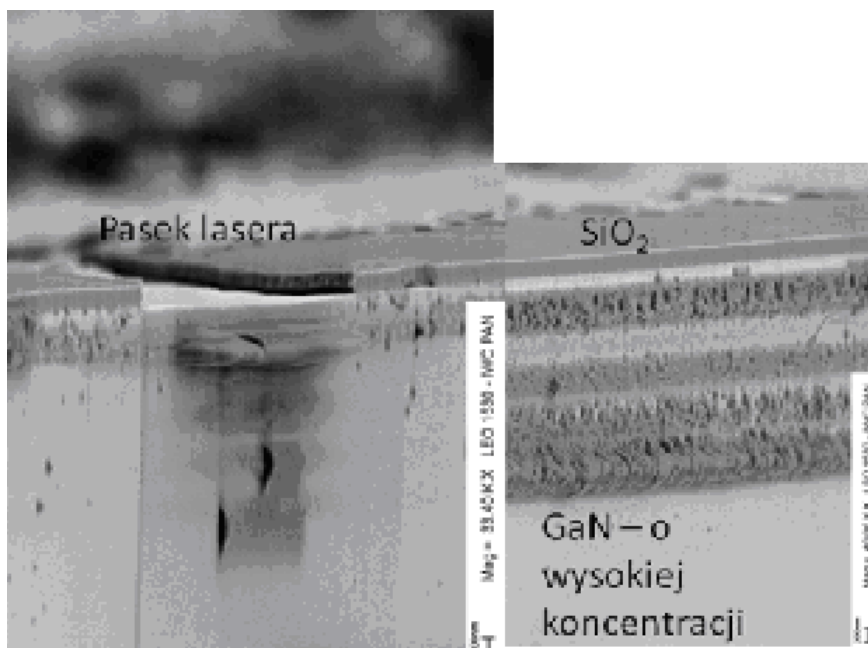
Warto zwrócić uwagę, że laser ten cechuje się wysoką mocą maksymalną i niskim napięciem progowym rzędu 5.5 V.

Rysunek 54, poniżej, pokazuje wyniki testu przeprowadzonego dla lasera LD4450, w module w którym zapewniono przepływ czystego argonu.



Rysunek 54. Zależność prądu pracy lasera (stała moc optyczna 10 mW) od czasu degradacji.

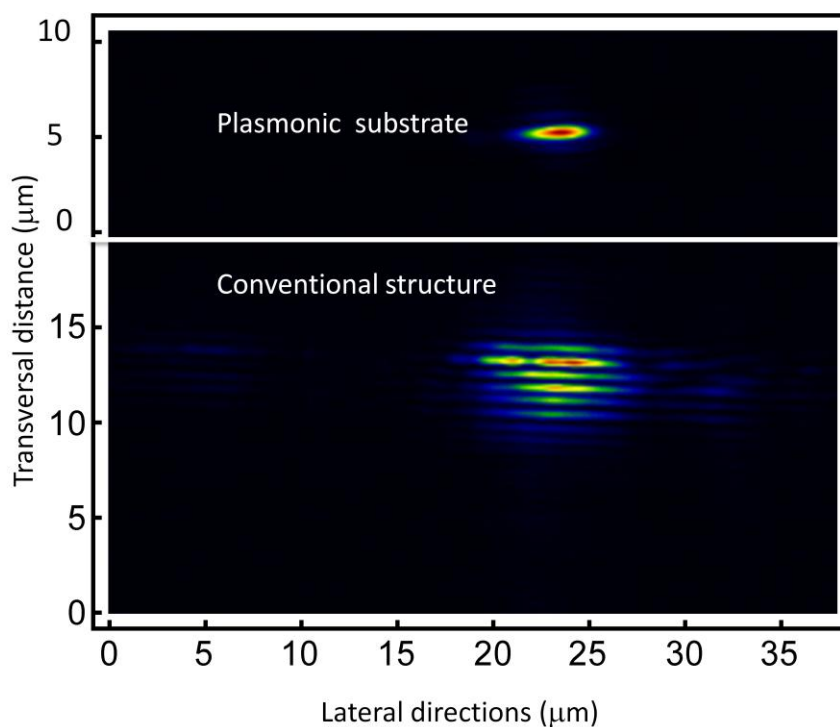
Charakterystycznymi cechami lasera LD4450 są bardzo silne oscylacje prądu pracy lasera. Przekładają się one na analogiczne oscylacje prądu progowego lasera który maleje i rośnie w pewnych okresach czasu. Ten typ degradacji jest odmienny od typowej degradacji objętościowej laserów na GaAs, która nigdy nie ma charakteru odwracalnego [18]. To oczywiście kieruje uwagę na procesy degradacji powierzchniowej. Zwierciadła zdegradowanego lasera zostały zbadane przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej.



Rysunek 55. Depozyty na powierzchni zwierciadła. Obraz ze skaningowej mikroskopii elektronowej

Jak widać na mikrozdjęciach (rysunek 55) degradacja związana jest z powstawaniem depozytów w rejonie zwierciadeł.

Rozkład depozytów jest nierównomierny i ma charakter periodyczny licząc od powierzchni w stronę podłoża. Depozyty znikają poniżej interfejsu pomiędzy strukturą epitaksjalną lasera i podłożem. Ten fakt początkowo niezrozumiały stał się jasny w kontekście modelowania kształtu modu optycznego prowadzonego przez falowód lasera. W kierunku wzrostu struktury epitaksjalnej mod optyczny ograniczony jest przez obszary AlGaIn o niższym niż GaIn współczynniku załamania. Jest znanym faktem, że używane typowo warstwy okładkowe AlGaIn nie zapewniają odpowiednio silnego ograniczenia wypływu światła w stronę podłoża. Dzieje się tak gdyż nadmierne zwiększenie zawartości aluminium lub zbyt duże powiększenie grubości warstw okładkowych prowadzi do pęknięcia struktury lasera lub generacji dyslokacji niedopasowania. Eliseev, Osinski i Smolyakov [52] oraz Schwarzwald ze współpracownikami [53] pokazali, że cechą laserów azotowych jest tendencja modu optycznego do wnikania i propagacji w przezroczystym podłożu. Mody takie zostały nazwane „ghost modes” albo „substrate modes”. Obraz pola bliskiego w naszych laserach pokazany jest na rysunku 56, poniżej [54].

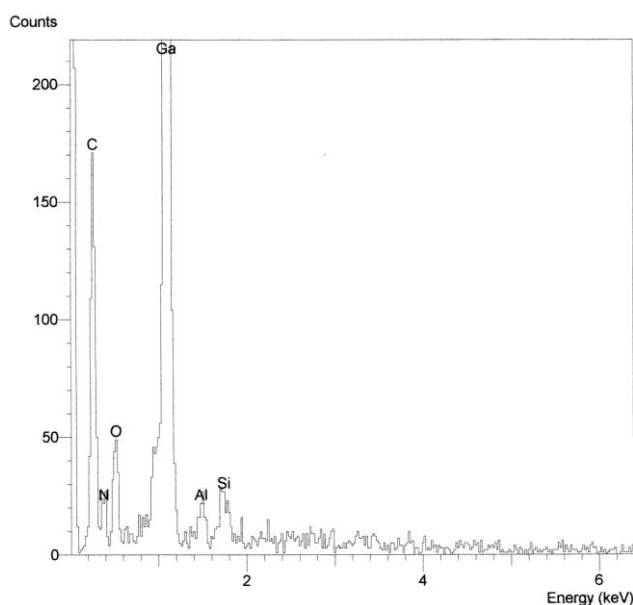


Rysunek. 56. Obraz pola bliskiego laserów. Część dolna rysunku przedstawia konwencjonalną strukturę, część górna - nowe rozwiązanie wykorzystujące plazmonowy charakter podłoża wysokociśnieniowego [54].

Charakterystyczny okres przestrzennej zależności intensywności pola elektromagnetycznego dobrze odpowiada obrazowi depozytów. Przyczyna zanikania depozytu na skraju podłoża wysokociśnieniowego związana jest z obniżeniem współczynnika załamania podłoża przez efekt plazmonowy wywołany obecnością wysokiej koncentracji elektronów ($5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) [54]. Takie podłoże pełni rolę okładki światłowodu nie pozwalając światłu na wnikanie w głąb materiału.

Podstawowym wnioskiem jaki możemy wyciągnąć z powyższych obserwacji jest to, że proces powstawania depozytów jest reakcją fotochemiczną.

Ważnym problemem w tym momencie było zbadanie składu chemicznego depozytu. Ze względu na jego nieznaczną masę pomiar taki wykonano przy pomocy sondy rentgenowskiej (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) zainstalowanej w mikroskopie skaningowym LEO w IWC PAN.



Rysunek 57. Analiza składu depozytu. Pik węglowy obok piku galowego zdecydowanie dominuje.

Tego typu wyniki poparte były również wynikami opartymi na spektroskopii Auger.

Podsumowując badania,, które przeprowadziliśmy nad tworzeniem się depozytów węglowych, stwierdziliśmy następujące cechy tego procesu:

1. Depozyt składa się zasadniczo z węgla.
2. Proces jest fotoaktywowany ale nie wymaga bardzo wysokiego natężenia światła gdyż depozytu powstają również poza bezpośrednią bliskością chipu.
3. Obecność tlenu w gazie prowadzi do spowolnienia albo nawet czasowego odwrócenia procesu.
4. Proces budowy depozytów jest częściowo odwracalny, czasami dochodzi do gwałtownej delaminacji depozytu, czasami do jego stopniowego rozpuszczania.

W literaturze światowej istnieją doniesienia na temat powstawiania depozytów węglowych na laserach azotkowych. I tak Schoedl et al. [55], testując lasery wytworzone w firmie Osram OS, donosił, że w przypadku laserów testowanych w atmosferze suchego azotu pojawiają się depozyty węglowe. Zgodnie z doniesieniami Schoedl'a rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie dielektrycznych pokryć na zwierciadła laserowe. W przypadku pokrytych

zwierciadeł niemiecka grupa nie zarejestrowała tworzenia się depozytów. W naszym przypadku depozyty pojawiają się również na powłokach dielektrycznych. Nasze rezultaty nie zależą od obecności dielektryków na powierzchni zwierciadeł. Bardzo zbliżone do naszych są wyniki uzyskane przez grupę koreańską LG [56]. Grupa LG przedstawiła wyniki niezawodnościowe diod laserowych (Al, In)GaN zapakowanych w standardowe oprawki TO-18 w atmosferze argonu. Lasery uległy bardzo szybkiej degradacji już w początkowej fazie testu. Prąd progowy drastycznie wzrósł, przy znacznie mniejszym spadku sprawności. Naukowcy z laboratorium LG wytłumaczyli degradację powstawaniem węglowych depozytów na powierzchni wyjściowego zwierciadła laserowego. Węgiel pochodził ze związków węglowodorowych, które uległy rozkładowi pod wpływem fotonów o odpowiedniej energii.

Mechanizm degradacji poprzez formowanie depozytów węglowych na powierzchni zwierciadeł jest znany z literatury i z klasycznych materiałów laserowych opartych o GaAs. W przypadku laserów dużej mocy o długości fali emisji 980 nm, zaobserwowano szybką degradację laserów zamkniętych w hermetycznych obudowach i wypełnionych suchym neutralnym gazem pomimo, że przyrządy te były trwale podczas testowania na otwartych stanowiskach testowych. Badania takich laserów ujawniały depozyty węglowe na zwierciadłach. Julia Sharps i współpracownicy wprowadzili pojęcie PIF (*Package Induced Failure*) na oznaczenie tego typu degradacji [57]. Stwierdzono, że degradacja ta może być wyeliminowana poprzez właściwe oczyszczenie obudowy i chipu laserowego oraz przez dodanie w odpowiedniej proporcji tlenu do gazu wypełniającego obudowę. Tego typu wyniki zostały w pełni potwierdzone przez pracę Jongwoo Parka [57]. Źródłem węglowodorów były w opisanych przypadkach materiały obudowy i resztki post-processingowe.

Wspomniane prace zainspirowały nas do następujących kroków mających na celu wyeliminowania degradacji typu „PIF”.

1. Zastosowanie hermetycznej obudowy pozbawionej części klejonych i wypełnionej mieszkanką gazów zawierającą tlen.
2. Wprowadzenie systemu czyszczenia zarówno płytki laserowej jak i obudowy poprzez procedury takie jak dopalanie w plazmie tlenowej lub ozonie.

Tak przygotowane lasery będziemy określać w dalszej części rozprawy jako lasery III generacji.

5. Charakterystyka niezawodnościowa laserów III generacji

Przypomnijmy, że jako lasery III generacji określamy przyrządy o następujących cechach:

1. Lasery o konfiguracji NIF - to znaczy takie w których prąd nie jest wstrzykiwany w bezpośredniej bliskości zwierciadeł.
2. Struktura jest poddana wieloetapowemu czyszczeniu w celu usunięcia pozostałości związków organicznych i zahermetyzowana z atmosferą gazu zawierającego tlen.

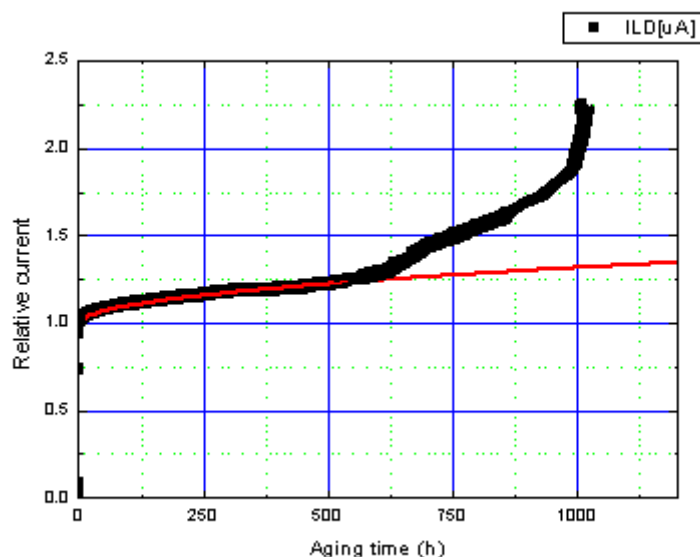
Przykładem takiego lasera, tu analizowanego, będzie laser LD4760 (struktura przyrządu jest podana w Dodatku 1) .

Tabela VII parametry lasera LD4760

Wymiary rezonatora	Prąd progowy	Napięcie progowe	Sprawność	Długość fali emisji
700 μm x 3 μm	80 mA	5.5 V	0.35 W/A	406 nm

Laser ten skonstruowany był na podłożu hybrydowym wykonanym łączoną techniką niskociśnieniową (HVPE) i wysokociśnieniową (HP). Część podłoża wysokociśnieniowego pełniła rolę plazmonowej okładki falowodu. Koncepcja plazmonowego falowodu lasera została w szczególności opisana w Referencji 54. Zwraca uwagę niski prąd progowy i napięcie progowe lasera.

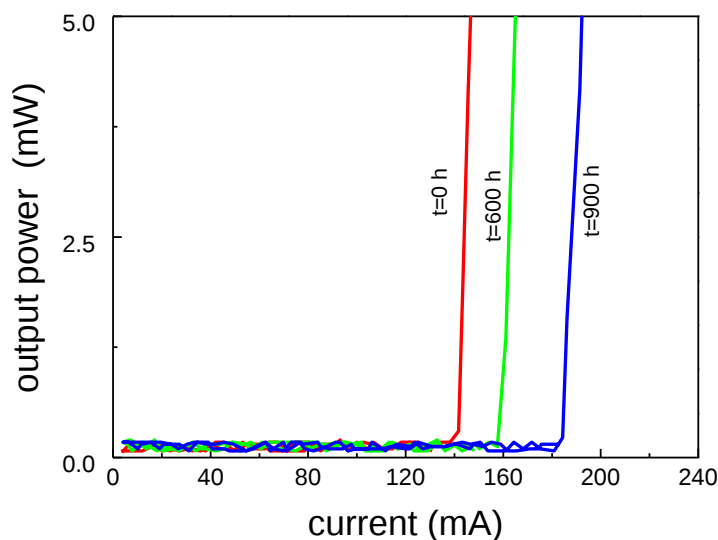
Poniżej pokazujemy przykłady charakterystyk niezawodnościowych.



Rysunek 58. Prąd pracy lasera w modzie utrzymywania stałej mocy optycznej 10 mW w funkcji czasu

Jak pokazuje Rysunek 58, czas życia takiego lasera jest znacznie dłuższy niż laserów badanych poprzednio. Według kryterium 50% przyrostu prądu pracy czas życia lasera wynosił 750 h. Od strony praktycznej akcja ciągła lasera była utrzymana przez około 1050 h. Starzenie lasera możemy podzielić na 3 okresy: czas 0 do 600 h - charakterystyka pierwiastkowa, czyli prąd pracy przyrasta proporcjonalnie do pierwiastka z czasu, 600-800h - stała szybka degradacja, 800-1000h - degradacja katastroficzna.

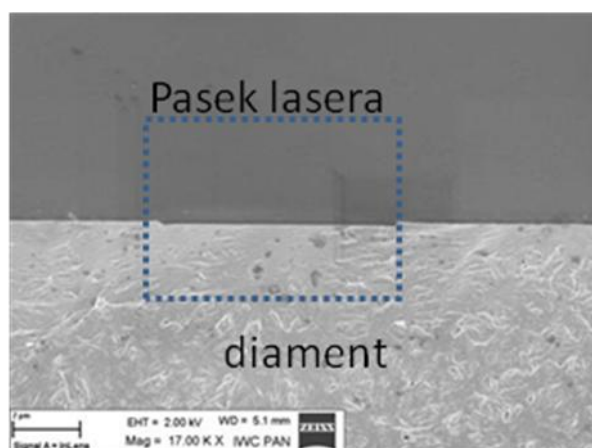
Charakterystyki prąd moc optyczna lasera są pokazane na rysunku 59, poniżej:



Rysunek 59. Charakterystyki moc optyczna prąd dla lasera z procesu LD4760 (III – generacja).

Jak widać na rysunku, podobnie jak w poprzednich eksperymentach, obserwujemy znaczną zmianę prądu progowego i na pozór stosunkowo dużą stabilność nachylenia (sprawności) lasera. Ta kwestia będzie dyskutowana szczegółowo w dalszej części rozprawy.

Znacznie lepsze parametry niezawodnościowe laserów III generacji spowodowały naturalnym sprawdzenie czy opisany wcześniej mod degradacji typu PIF występuje również w tego typu laserach.



Rysunek 60. Zwierciadło lasera LD4760 po ponad 1000 h teście.

Obraz ze skaningowej mikroskopii elektronowej przedstawiony na rysunku 60 pokazuje, że w obszarze paska laserowego powierzchnia przyrządu jest całkowicie czysta. Ten rezultat dowodzi, że zastosowanie odpowiednich metod czyszczenia struktury i hermetyzacji prowadzi do całkowitej eliminacji uszkodzeń zwierciadeł typu PIF.

5.1. Analiza obserwowanego modu degradacji laserów.

Eliminacja degradacji powierzchni poprzez proces typu PIF i uzyskanie znaczących czasów życia przyrządów umożliwia wykonanie szczegółowej analizy charakteru degradacji w celu wykonania próby identyfikacji odpowiedzialnych procesów fizycznych. Jako pierwszy czynnik wpływający na degradację laserów rozpatrzmy zależność prędkości degradacji od ilości defektów w strukturze lasera.

a) Prędkość degradacji a ilość dyslokacji w strukturze lasera.

Historycznie największym ograniczeniem rozwoju technologii laserów azotkowych była znaczna ilość dyslokacji (na poziomie 10^8 - 10^{10}cm^{-2}) istniejącej w strukturach azotkowych wzrastanych na obcych podłożach, przede wszystkim na szafirze [59]. Dopiero odpowiednie metody filtrowania dyslokacji w strukturach laserowych na szafirze (np. ELOG – *Epitaxial Lateral Overgrowth*) wprowadzone przez S. Nakamurę [60] a później użycie podłoży z azotku galu do wzrostu struktur azotkowych doprowadziło do przełomu w niezawodności diod laserowych. W późniejszych badaniach grupa z Sony usystematyzowała wiedzę na temat zależności czasu życia przyrządów od ilości dyslokacji w strukturze. Wyniki te można ująć w następujący sposób: pomiędzy gęstością dyslokacji 10^7cm^{-2} a gęstością dyslokacji 10^6 czas życia rośnie około 100 razy ze stu godzin do 10000 godzin [61].

Badane przez nas lasery III generacji wytworzone zostały na podłożu hybrydowym o następującej konstrukcji:

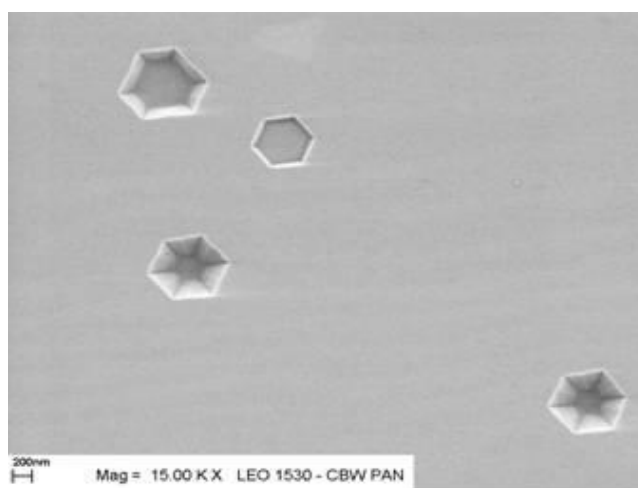


Rysunek 61. Struktura podłoża użyta w badanych laserach.

Podłoże takie jest uzyskane na drodze dwóch procesów. W pierwszym niskociśnieniowym, HVPE, uzyskany jest kryształ GaN o średnicy do dwóch cali i grubości około 300 μm. Po obustronnym wypolerowaniu powierzchni i jej orientacji pod niewielkim kątem do płaszczyzny c, kryształ jest umieszczony w reaktorze wysokociśnieniowym gdzie nakładana jest warstwa około 10 μm materiału o bardzo wysokiej koncentracji elektronów. Gęstość dyslokacji w takim podłożu określona jest przez dyslokacje w materiale uzyskanym z procesu HVPE (10^6 - 10^7cm^{-2}). Ze względu na niejednorodne rozłożenie dyslokacji w obrębie lasera, ilość defektów w obszarze lasera zmienia się znacznie. Aby ustalić zależność pomiędzy

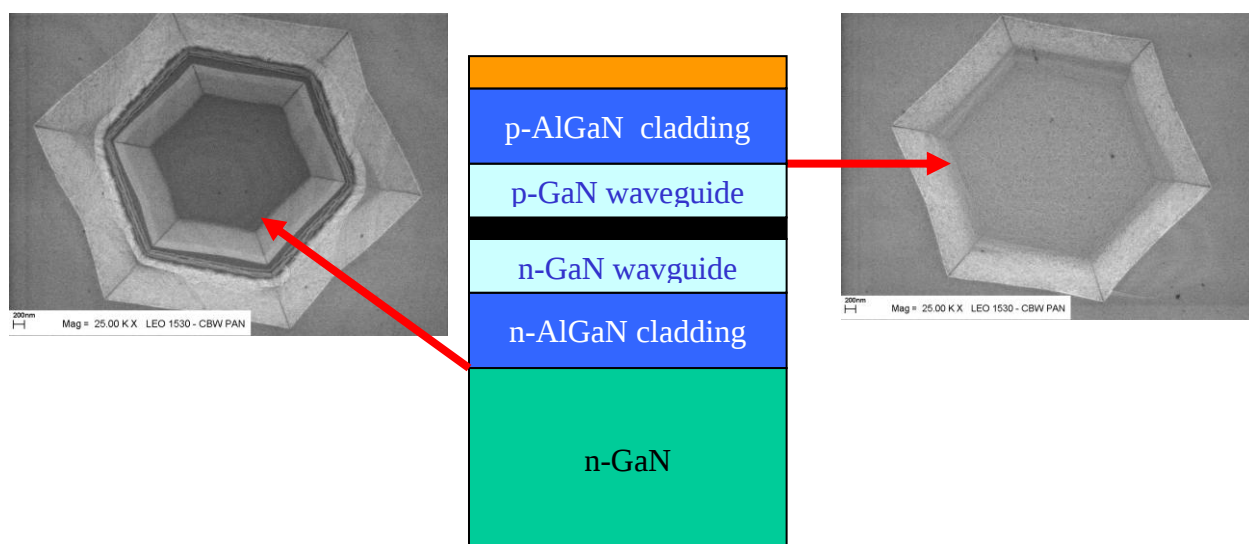
czasem życia lasera a ilością dyslokacji należy ujawnić i policzyć wszystkie dyslokacje na konkretnie zmierzonym chipie.

Najprostszym i najszybszym sposobem określenia ilości defektów w strukturze lasera jest trawienie selektywne defektów w roztworze KOH i następnie liczenia pod mikroskopem optycznym lub elektronowym ilości odkrytych jamek trawienia (ang. EPD – etch pit density). W opisywanych badaniach wykorzystujemy metodę trawienia selektywnego opracowaną w IWC PAN przez Grzegorza Kamlera i Janusza Weyhera [62]. Cechuje się ona ogromną skutecznością w ujawnianiu dyslokacji i jej wskazania były wielokrotnie potwierdzone przez mikroskopię elektronową (rysunek 62).



Rysunek 62. Widok powierzchni GaN po trawieniu selektywnym

Takie trawienie ujawnia tylko dyslokacje niciowe (*threading*). W zależności od kształtu dna jamki można wyróżnić typ dyslokacji (krawędziowa, śrubowa lub mieszana). W jamkach trawienia uwidocznione są również poszczególne warstwy epitaksjalne i można tym samym oszacować miejsce gdzie dana dyslokacja zaczyna została zainicjowana. Schemat poniżej pokazuje obserwowane w warstwach laserowych dyslokacje i sposoby określenia warstw w których powstały.



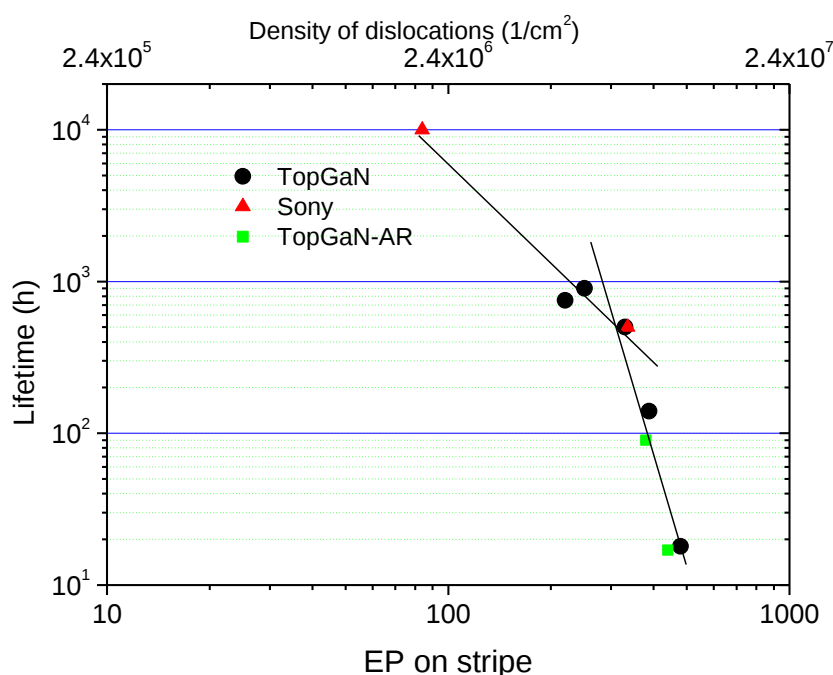
Rysunek 63. Dwie jamki trawienia odpowiadające dyslokacjom zaczynającym się w różnych warstwach lasera. Bardzo istotne jest określenie typu dyslokacji jakiej odpowiada jamka trawienia. Naukowcy z Sony zbadali trzy typy dyslokacji niciowych istniejących w GaN i ich wpływu na procesy rekombinacji [63]. Miarą wpływu na procesy rekombinacji niepromienistej były pomiary intensywności fotoluminescencji. Wraz ze wzrostem ilości dyslokacji śrubowych i mieszanych spadała intensywność fotoluminescencji. Natomiast zmiana ilości dyslokacji krawędziowych nie miała wpływu na intensywność fotoluminescencji. Wynik ten wskazuje, że tylko dyslokacje śrubowe i mieszane są centrami nieradiacyjnymi (ang. – NRC *non radiative recombination center*). Analiza dyslokacji w warstwach GaN (HVPE) na GaN (HP) wzrastanych w IWC PAN przeprowadzona została przez Martina Albrechta z Institut für Kristallzüchtung, w Berlinie [64]. Jego badania oparte są na pomiarach katodoluminescencji w w/w. warstwach. Wyróżnił on trzy typy dyslokacji, którym odpowiadały różne rozmiary jamek trawienia: śrubowe (największe jamki), mieszane (średniej wielkości jamki) i krawędziowe (najmniejsze jamki). Albrecht konkluduje swoją pracę stwierdzeniem, że aktywnymi dyslokacjami są dyslokacje krawędziowe i mieszane, a nie śrubowe. Przykład ujawnienia defektów w strukturze lasera o czasie życia ok. 1000 h pokazany jest na rysunku 64, poniżej:



Rysunek 64. Kolaż zdjęć SEM struktury laserowej po trawieniu selektywnym. Ilość znalezionych dyslokacji w obrębie paska laserowego 220.

Badanie czasu życia przyrządów w funkcji realnej gęstości dyslokacji charakterystycznej dla konkretnego paska lasera, a nie średniej dla struktury, zostało wykonane na 7 laserach. Pomiary trwały od tygodnia do około dwóch miesięcy na przyrząd.

Rysunek 65 pokazuje zależność czasu życia liczonego według kryterium 50% wzrostu prądu od ilości dyslokacji. Lasery wytworzone w firmie TopGaN pochodziły z jednego procesu, ale różniły się rodzajem pokryć zwierciadeł wyjściowych. Konwencjonalna struktura posiadała pokrycia warstwami ćwierćfalowymi $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ tworzącymi zwierciadło Bragga o współczynniku odbicia 90%/20 % dla tylnego i przedniego zwierciadła, odpowiednio. Przyrządy oznaczone jako AR posiadały powłokę antyrefleksyjną z Al_2O_3 na przednim zwierciadle lasera. Powodem wprowadzenia dwóch rodzajów zwierciadeł były doniesienia, że współczynnik odbicia światła przez wyjściowe zwierciadła może wpływać na tempo degradacji przyrządów [65].



Rysunek 65. Zależność czasu życia laserów od ilości dyslokacji na pasku laserów. Górna skala pokazuje przeliczoną średnią ilość dyslokacji. Na czerwono zaznaczono dane literaturowe z grupy Sony [61].

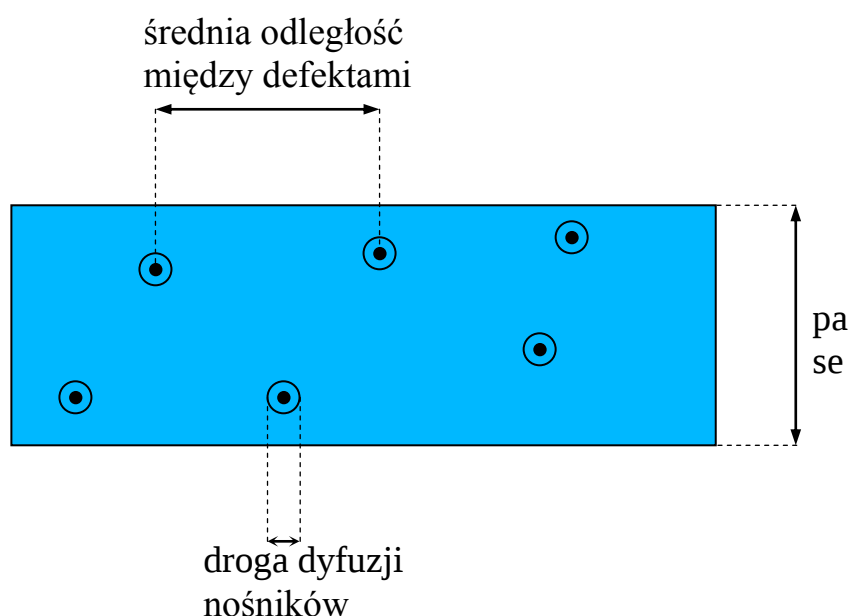
Jak widać z rysunku 65, czas życia laserów zależy bardzo silnie od ilości defektów. Ta zależność jest w dobrym przybliżeniu eksponentialna. Nasze dane są ilościowo zbliżone do wyników Sony zaznaczonych na wykresie czerwonymi punktami. Do uzupełnienia danych potrzebne jest wytworzenie struktur na podłożach łączących cechę niskiej gęstości dyslokacji z odpowiednimi rozmiarami, grubością i właściwą dezorientacją powierzchni. Tego typu struktury zaczynają obecnie proces testowania, ale na wyniki trzeba poczekać jeszcze kilka miesięcy. Związek ilości dyslokacji z prędkością degradacji, choć intuicyjny, nie jest jednak tak łatwo wytłumaczalny, szczególnie na poziomie ilościowym ze względu na to, że dyslokacje nie mają tendencji w GaN do multiplikacji czy rozrastania [66]. Dyslokacje mogą być i prawdopodobnie są drogą łatwej dyfuzji domieszek.

Przedyskutuję teraz problem wpływu ilości dyslokacji na procesy rekombinacji niepromienistej. W Tabeli VIII zamieszczono przykładowe gęstości dyslokacji na pasku laserowym i odpowiadające temu ilości defektów przypadające na tenże pasek.

Gęstość dyslokacji [cm ⁻²]	Ilość dyslokacji (pasek 700μm×3μm)	Średnia odległość między dyslokacjami	Procent powierzchni niepromienistej [%]
10 ⁸	2100	1 μm	3
10 ⁷	210	3 μm	0,3
10 ⁶	21	10 μm	0,03

Tabela VIII parametry dyslokacji na pasku laserowym

Jeżeli założymy, że dyslokacje są rozłożone równomiernie, wtedy średnia odległość między nimi będzie się wahać między $1\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$, w zależności od ilości dyslokacji (dla charakterystycznej dla struktur laserowych gęstości dyslokacji). Jeżeli droga dyfuzji nośników mniejszościowych (dziur w MQW) w GaN jest ok. $200\ \text{nm}$ [67], wówczas tylko w takim promieniu od centrum rekombinacji niepromienistej nośniki mogą być „wyjadane”. Wytlumaczeniem wzrostu rekombinacji niepromienistej w trakcie starzenia mógłby być rozrost obszarów nieradiacyjnych. Jednak na obrazach CL nie widać propagujących się ściemnień – ciemnych obszarów wokół dyslokacji. Podczas starzenia laserów możliwy jest oczywiście transport wertykalny np. domieszek wzdłuż dyslokacji, ale nie znamy sposobu ich lateralnej dystrybucji. Dodatkowo procent jaki zajmuje powierzchnia odpowiadająca procesom nieradiacyjnym wynosi odpowiednio 3; 0,3 i 0,03 % (dla 10^8 , 10^7 , 10^6 EPD) i w związku z tym powierzchnia ta nie powinna mieć znaczącego wpływu na pracę przyrządu. Ten paradoks należy ciągle do kluczowych sekretów przyrządów na GaN.



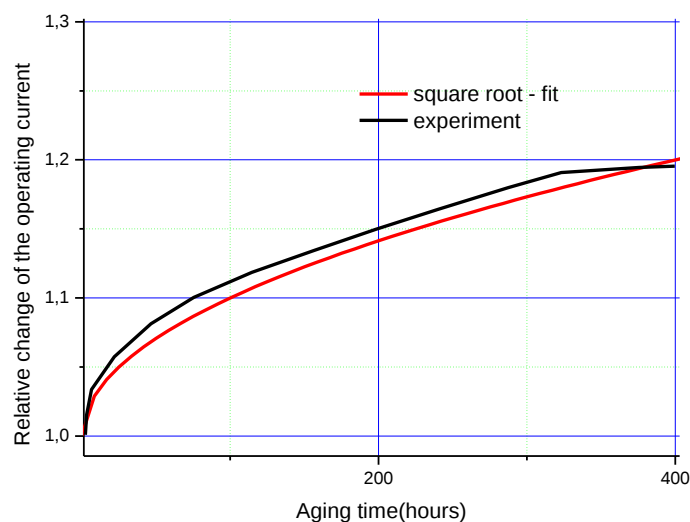
Rysunek 66. Szkic struktury z dyslokacjami i drogą dyfuzji nośników ograniczoną przez dyfuzję dziur

5.2. Zależność prędkości degradacji od czasu – a dyfuzja domieszek.

Ja już było wcześniej wspomniane większość laserów w okresie co najmniej pierwszych kilkaset godzin pracy wykazuje degradację (definiowaną np. jako przyrost prądu pracy lasera przy stałej mocy optycznej) jako wielkość proporcjonalną do pierwiastka z czasu.

$$I_{op} \sim \sqrt{t}$$

Rysunek 67, poniżej, pokazuje dokładność z jaką eksperyment odwzorowuje tę matematyczną zależność.

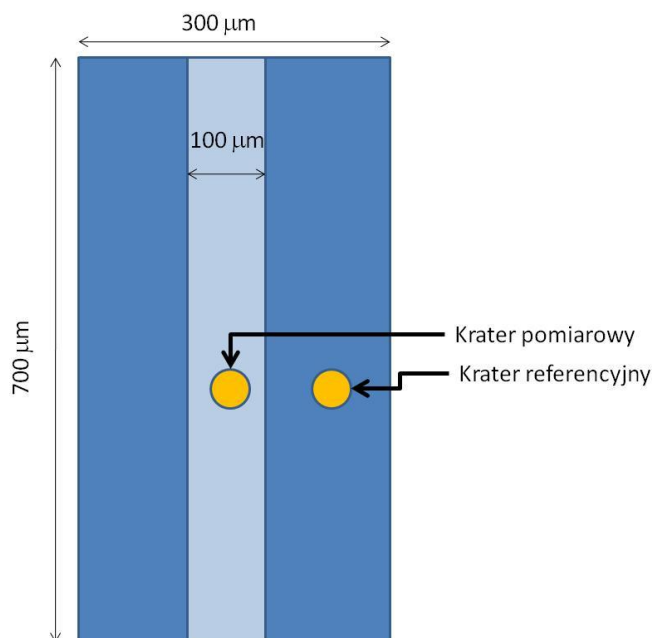


Rysunek 67. Zależność prądu pracy lasera od czasu degradacji w porównaniu z zależnością pierwiastkową.

Odejście degradacji od zależności pierwiastkowej świadczy o zmianie modu degradacji na szybszy, przechodzący później w katastroficzny. Pierwiastkowy charakter degradacji był raportowany przez naszą grupę już podczas badań impulsowych laserów [68], jak też przez grupę Sony [69] [70]. Grupa Sony wiązała pierwiastkowy charakter degradacji z dyfuzją domieszek. Degradacja związana z dyfuzją akceptorów jest znanym mechanizmem w fizyce przyrządów opartych na arsenkach i fosforkach. Jednakże, w przypadku azotków azotków jedynym wynikiem popierającym tę tezę są wyniki Nam et al. [71] z grupy badawczej Samsunga. Przeprowadzili oni pomiary profili SIMS akceptora magnezowego przez i po starzeniu diody LED o strukturze epitaksjalnej lasera. Wyniki grupy koreańskiej wskazywały na niewielkie rozmycie profili magnezu które autorzy uznali za fakt potwierdzający teorie związku degradacji z dyfuzją magnezu. By potwierdzić, lub zaprzeczyć tej hipotezie, zdecydowaliśmy się wykonać specjalną strukturę na której można byłoby w wiarygodny sposób przetestować hipotezę dyfuzji domieszek w laserze. W typowych laserach azotkowych o szerokości paska 1.5-3 μm zbadanie profilu SIMS w obrębie paska laserowego jest praktycznie niemożliwe ze

względem na rozmiary krateru. Użycie metody Nano-SIMS jest z kolei niepraktyczne, gdyż, choć sam krater pozostaje mały, to rozdzielczość pionowa metody jest niewielka ze względu na wysoką energię jonów.

Do eksperymentu użyto typowej struktury lasera wykonanego w geometrii planarnej (bez mesy) z szerokim paskiem 100 μm umożliwiającym dokładny pomiar SIMS. Eliminacja mesy była ważna dla łatwiejszego porównania pomiędzy profilami rejestrowanym na pasku i poza paskiem.



Rysunek 68. Schemat struktury testowej przeznaczonej do pomiarów profili SIMS.

Ze względu na szerokość paska lasera, przyrządy nie mogły laserować przy zasilaniu stałoprądowym. Zdecydowaliśmy się jednak na pracę tych laserów w trybie stałoprądowym (CW) przy gęstości prądu 3 kA/cm^2 , bliskiej tej przy której pracują zwykle lasery azotkowe. Przyrządy zostały zamontowane w testerze laserów i pracowały w stabilizowanej temperaturze 20°C. Podczas pomiaru monitorowano moc optyczną laserów. Eksperyment kontynuowano przez około 14 miesięcy (10 000 h). Moc emisji spontanicznej (EL) emitowanej przy stałym prądzie spadła w tym czasie o około 40%. Po zakończeniu eksperymentu lasery zostały wymontowane, zdeprocesowane i poddane badaniom SIMS. Ze względu na potrzebę uzyskania maksymalnej dokładności pomiary SIMS wykonano w najlepszym światowym laboratorium Evans Analytical Group – laboratorium kalifornijskim. Wykonano analizę następujących pierwiastków:

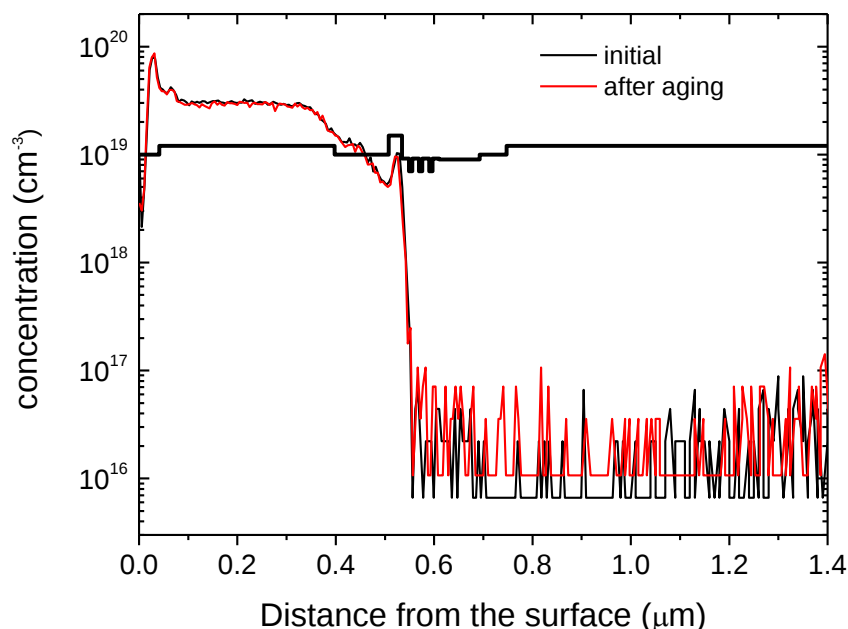
Ga, In, Al, Si, Mg, C, O, Ni, Au, H

Mg - jest tu akceptorem, Si - domieszką donorową, O - typowym nieintencjonalnym donorem, C - domieszką amfoteryczną a Ni i Au tworzą kontakty do typu *p*, wodór jest istotnym czynnikiem pasywacji centrów akceptorowych w GaN.

Struktura epitaksjalna testowego przyrządu składała się z następujących warstw:

1. 535 nm $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}:\text{Si}$ (zawartość Al 8%) – okładka światłowodowa
2. 40 nm $\text{GaN}:\text{Si}$ – światłowod

3. 60 nm $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ – światłowod
4. 3 powtórzenia studni kwantowej 5 nm $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ z barierami 10 nm $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$
5. 20 nm $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}:\text{Mg}$ - Electron Blocking Layer
6. 80 nm GaN – światłowod
7. 365 nm $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}:\text{Mg}$ – okładka światłowodu
8. 30 nm GaN:Mg – warstwa podkontaktowa

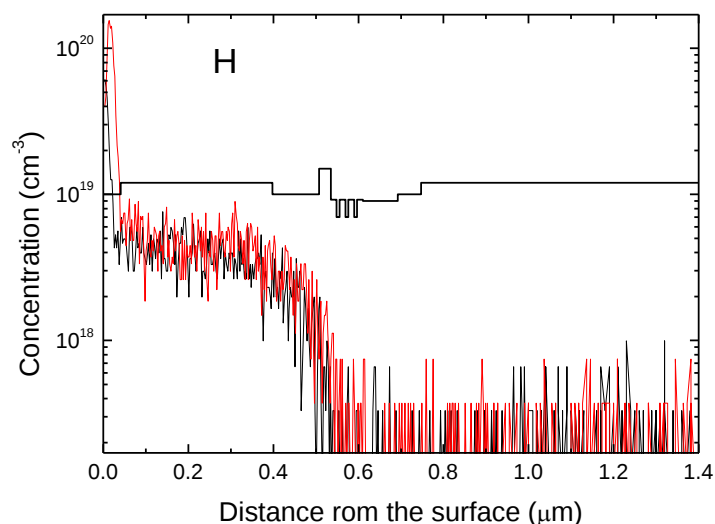


Rysunek 69. Profile magnezu zmierzone przy pomocy metody jonów wtórnych SIMS. Krzywa czarna pokazuje początkowy rozkład magnezu mierzony poza paskiem (w miejscu gdzie nie płynie prąd) a krzywa czerwona po degradacji na pasku. Czarna linia pokazuje profil potencjału w strukturze.

Jako pierwszy przeanalizujemy rozkład magnezu w strukturze. Domieszkowanie magnezem rozpoczyna się w warstwie blokującej elektrony zbudowanej z $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$. Po niej następuje znacznie słabiej domieszkowany falowód GaN i stosunkowo silnie domieszkowana warstwa okładkowa z AlGaIn . Krzywe czarne i czerwone pokazują profil wyjściowy i po degradacji. Oba profile są mierzone oczywiście po degradacji – z oczywistych względów technicznych. Jako profil wyjściowy przyjęto rozkład przestrzenny magnezu zmierzony poza paskiem czyli w obszarze nie podlegającym starzeniu (prąd płynie tylko przez pasek lasera). Jak widać, z dokładnością eksperymentalną, nie ma różnic w kształcie obu profili co oznacza, że w okresie 10 000 h, nie obserwowano dyfuzji magnezu.

Następną istotną domieszką, której dyfuzja jest nie tylko prawdopodobna, ale może mieć bardzo negatywne skutki dla przyrządu jest wodór. Małe atomy wodoru stosunkowo łatwo poruszają się w sieci azotku galu i mogą pozostawać również w międzywęzłach sieci.

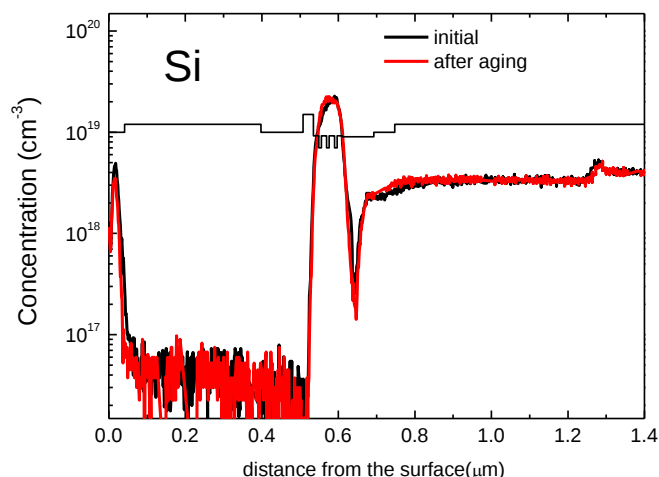
Dodatkowo, wodór jest domieszką tworzącą kompleksy z magnezem, wspólnie tworząc centrum elektrycznie neutralne i nieaktywne w azotku galu.



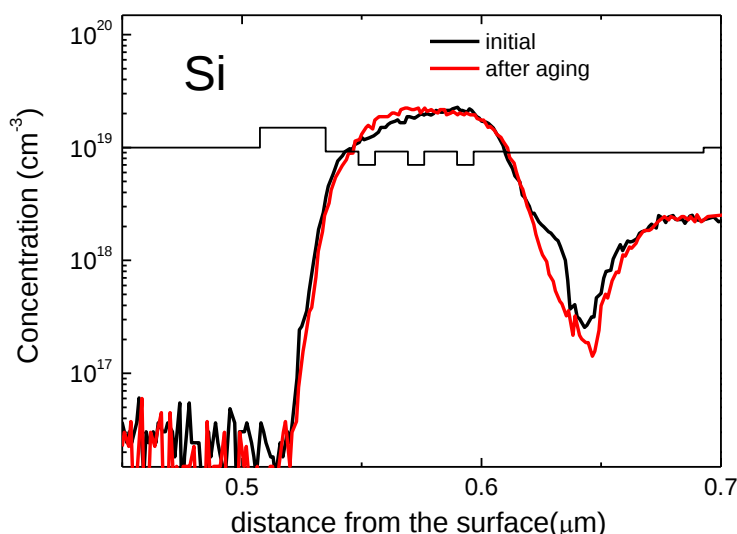
Rysunek 70. Profile wodoru zmierzone przy pomocy metody jonów wtórnych SIMS. Krzywa czarna pokazuje początkowy rozkład wodoru mierzony poza paskiem (w miejscu gdzie nie płynie prąd) a krzywa czerwona po degradacji na pasku. Czarna linia pokazuje profil potencjału w strukturze.

Jak widać na Rysunku 70 profil wodoru jest podobny do rozkładu magnezu. Powodem jest silna korelacja domieszkowania Mg i H; magnez wbudowuje się dobrze tylko w obecności wodoru, gdyż wprowadzony jako centra neutralne (Mg-H) ma wyraźnie niższą energię tworzenia [72]. Tak jak w przypadku magnezu nie widać żadnej zmiany w rozkładzie wodoru po degradacji.

Kolejną ważną domieszką w strukturach laserowych diod azotkowych jest krzem będący podstawowy donorem w GaN. Krzem jest atomem podstawiającym gal w azotku galu. Profile krzemu pokazane są na Rysunku 71, poniżej.



Rysunek 71. Profile krzemu zmierzone przy pomocy metody jonów wtórnych SIMS. Krzywa czarna pokazuje początkowy rozkład krzemu mierzony poza paskiem (w miejscu gdzie nie płynie prąd) a krzywa czerwona po degradacji na pasku. Czarna linia pokazuje profil potencjału w strukturze.



Rysunek 72. Szczegóły rozkładu krzemu wokół studni kwantowych. Oznaczenia jak na poprzednim rysunku.

Domieszkowanie krzemem jest stosowane oprócz uformowania złącza *p-n*, do ekranowania wysokiego pola piezoelektrycznego w studniach kwantowych [73]. W przypadku omawianej struktury studnie są domieszkowane na poziomie 10^{19}cm^{-3} . Profile krzemu są jedynymi profilami w których rozkład pierwiastka różni się nieznacznie w części starzonej i niestarzonej. Kształt piku Si związanego z domieszkowaniem barier ulega niewielkiemu odkształceniu w stronę typu *p*. Fakt ten może być znaczący gdyż migracja krzemu w stronę EBL-u może wpływać na kompensację akceptorów a tym samym pogorszenie się działania przyrządów. Z drugiej strony efekt wydaje się niewielki a zmiana koncentracji krzemu w rejonie EBL mała.

Zmierzone zostały również profile niklu i złota czyli metali budujących kontakt omowy do strony *p* struktury. Migracja metali kontaktów bywa przyczyną degradacji przyrządów arsenkowych gdyż złoto w GaAs jest pułapką o wydajnej rekombinacji niepromienistej. Jednak w naszym przypadku przy pomocy metody SIMS nie wykryto dyfuzji metali w głąb struktury epitaksjalnej lasera.

Podsumowując:

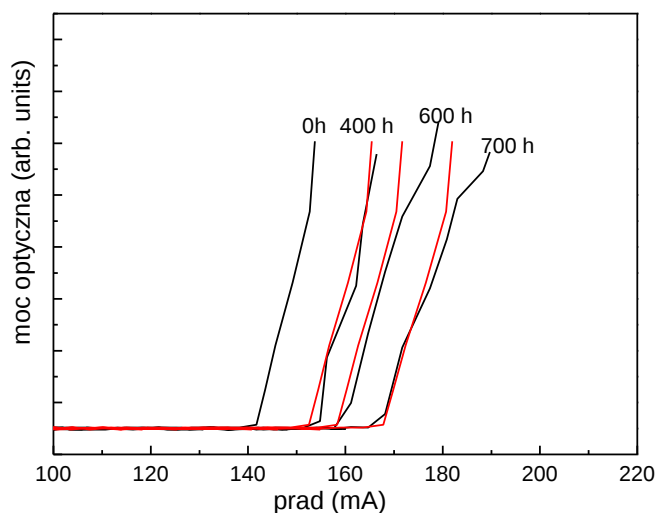
Możemy z bardzo dużym prawdopodobieństwem założyć, że dyfuzja magnezu nie jest przyczyną degradacji laserów. To samo dotyczy dyfuzji wodoru i metali kontaktów. Obserwujemy pewną dyfuzję krzemu w obszarze studni kwantowych i efekt ten może być, choć z całą ostrożnością dalej brany pod uwagę.

5.3. Sprawność różniczkowa laserów

Jak już pisałam we wstępie, różniczkową sprawność lasera można związać z laserową sprawnością wewnętrzną oraz stratami następującym równaniem:

$$\eta_d = \frac{\eta_i \alpha_m}{\alpha_i + \alpha_m} \quad (15)$$

gdzie η_i to sprawność wewnętrzna lasera, a α_m i α_i to odpowiednio straty zwierciadlane i straty wewnętrzne rezonatora. Jak widać wielkość ta zależy od sprawności wewnętrznej mówiącej o stosunku ilości nośników lokalizowanych w warstwie aktywnej do ilości wszystkich wstrzykiwanych nośników oraz od strat rezonatora i wypływu światła przez zwierciadła. Ważnym jest to, że wielkość ta nie zależy w konwencjonalnym modelu diody laserowej od strat na rekombinację niepromienistą. Przyczyną tego braku zależności jest fakt, że rekombinacja na progu laserowania ulega wysyceniu ze względu na przyszpilenie poziomu Fermiego. Zmiana sprawności różniczkowej może mieć dwie przyczyny: pogorszony wychwyty elektronu w warstwie aktywnej oraz zwiększone straty optyczne rezonatora. Przyjrzyjmy się wynikom otrzymanym na laserach III-generacji. Poniższy rysunek 73, pokazuje wykres L-I (moc optyczna w funkcji prądu).



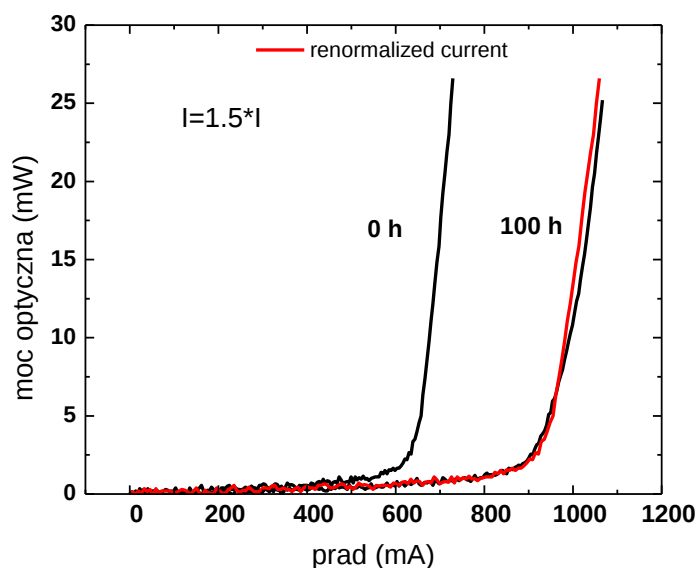
Rysunek 73. Wykres charakterystyk L-I lasera serii LD4760 mierzonych po różnych okresach starzenia. Czerwone krzywe są powtórkami charakterystyki L-I dla czasu $t=0$ przetransformowanej zgodnie z równaniem $I' = I \cdot c$.

Stwierdziłam już wcześniej, że sprawność laserów wydaje się nie ewoluować zbyt szybko. Rysunek 73 pokazuje że nie jest było to stwierdzenie ściśle. Są na nim przedstawione wykresy L-I (krzywe czarne) mierzone w różnych momentach procesu degradacji. Przeprowadzona procedura polega na transformacji wykresu L-I zmierzonego dla czasu $t=0$ w taki sposób, aby prąd transformował się w następujący sposób $I' \rightarrow I \cdot c$. Jak widać poprzez zmianę stałej c można odtworzyć dobrze nie tylko położenie progów, co jest faktem

trywialnym, ale również nachylenie krzywej. Jak widać, w dobrym przybliżeniu zmiana prądu progowego i zmiana nachylenia krzywej L-I są proporcjonalne, a stabilność nachyleń jest efektem bardziej wizualnym niż rzeczywistym.

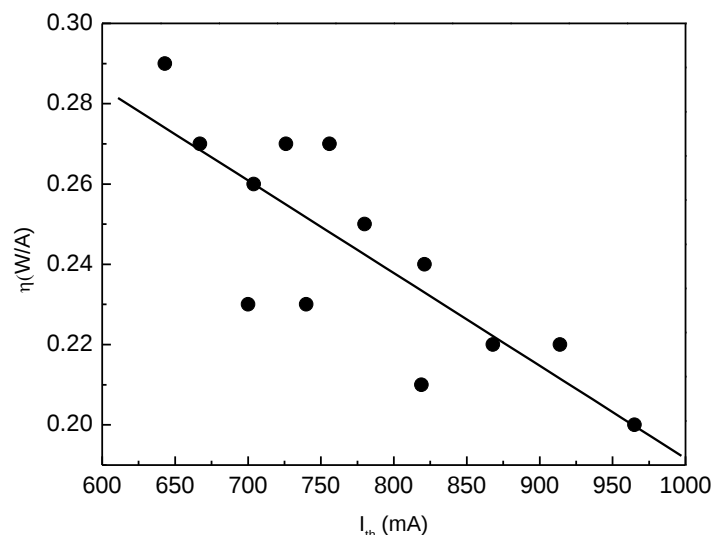
Sens opisanej transformacji jest następujący. Prąd $I = I_{\text{leak}} + I_{\text{act}}$ gdzie I_{leak} jest prądem ucieczki a I_{act} jest prądem docierającym do warstwy aktywnej. W nomenklaturze laserowej $I_{\text{act}} = \eta_i I$, gdzie η_i jest sprawnością wewnętrzną lasera. Jeśli sprawność wewnętrzna lasera spada - proporcjonalnie mniejsza część prądu dociera do lasera. Jak widać nasza transformacja polega na pomnożeniu prądu przez czynnik $1/\eta_i$. Istnienie proporcjonalności między zmianą prądu progowego a zmianą sprawności różniczkowej ($\Delta I_{\text{thr}} \sim \Delta \eta_d$) lasera jest silną implikacją że degradacja może mieć przyczynę w stopniowym spadku sprawności lasera, a nie w zwiększonej rekombinacji niepromienistej. Ta ostatnia nie powinna zmieniać sprawności różniczkowej, chyba, że przez zwiększenie strat optycznych rezonatora. W tym ostatnim przypadku nie powinno być jednak obserwowanej proporcjonalności: $\Delta I_{\text{thr}} \sim \Delta \eta_d$.

Aby uwiarygodnić tę tezę pokazujemy poniżej inny przykład degradacji lasera, gdzie opisana wcześniej transformacja prądu daje jeszcze bardziej spektakularne wyniki.



Rysunek 74 Szczegółowy przykład degradacji lasera w którym zmiana prądu progowego jest proporcjonalna do zmiany nachylenia.

Dla lasera tej grupy została wykonana też liczbowa korelacja prądu progowego i sprawności wskazując na tą samą zależność.



Rysunek 75. Korelacja między sprawnością lasera i jego prądem progowym

Rozpatrując możliwe drogi pogarszania się sprawności lasera można wyróżnić następujące mechanizmy:

1. Wzrost ucieczki (*przelotu nad*) nośników z rejonu studni kwantowych (*vertical leakage, current overflow*)
2. Wzrost bocznego rozptywu nośników w płaszczyźnie złącza.

Co do pierwszego wspomnianego tu punktu to ucieczka elektronów pojmowana, zarówno jako przelot nad obszarem studni jak i ucieczka z obszaru studni jest jednym z najbardziej charakterystycznych efektów emiterów azotkowych. Ze względu na silną asymetrię koncentracji swobodnych dziur i elektronów oraz ich ruchliwości, naturalną tendencją w przyrządach azotkowych jest wypływ elektronów do warstwy typu *p* przyrządu z ominięciem warstwy aktywnej patrz referencja 74 (i referencje do niej). Dlatego też tak istotną rolę konstrukcyjną pełni tak zwana warstwa blokująca elektrony (EBL- *Electron Blocking Layer*) umieszczona bezpośrednio za studniami kwantowymi od strony *p* i silnie domieszkowana magnezem. EBL jest zbudowany z AlGaIn o zawartości około 20 % aluminium i tworzy barierę dla elektronów przewodnictwa.

Stopień domieszkowania EBL magnezem i jego kompensacja ma bezpośredni wpływ na prąd ucieczki elektronów ze studni kwantowych. Można spekulować, że jeśli efekty dyfuzji prowadzą do częściowej kompensacji akceptorów w EBL, prąd ucieczki, a tym samym sprawność diody laserowej, spadnie. Stopniowa utrata funkcjonalności przez EBL potrafiłaby wyjaśnić bardzo dobrze obserwowany mod degradacji. Jednak, musimy pamiętać, że obserwowana przez nas dyfuzja krzemu w stronę EBL jest bardzo nieznaczna i jest dyskusyjnym czy mogłaby prowadzić do tego typu efektów.

Dyskutując kwestię bocznego rozptywu nośników należy pamiętać że w warstwach typu *p* ruchliwość dziur jest niewielka 1-3 cm/(Vs), a lateralny opór warstw na poziomie kΩ. Tak więc choć kwestia rozptywu nośników była poruszana w literaturze [75], model zwiększania się rozptywu budzi naturalny sprzeciw, również dla tego, że typ *p* lasera jest cienki, z reguły nie przekracza 0.5 μm.

Grupa z Osram OS, dyskutując pierwszą fazę degradacji laserów (tak zwany „*burn in*”), zaobserwowała, że degradacja laserów o wąskim pasku zachodzi znacznie szybciej niż w przypadku pasków szerszych [76]. Dodatkowo, z analizy stałych rekombinacji promienistej i niepromienistej wywnioskowano, że poziom rekombinacji niepromienistej nie rośnie, a obserwowane efekty dają się wytłumaczyć w modelu lateralnego rozptywu nośników. Autorzy spekulują, że potencjalnie istniejące na interfejsach GaN/AlGaIn obszary gazu dwuwymiarowego (dziur czy elektronów) mogą być ścieżkami rozptywu nośników. Autorzy jednak nie formułują modelu, który by tłumaczył wzrost efektywności rozptywu nośników z czasem degradacji.

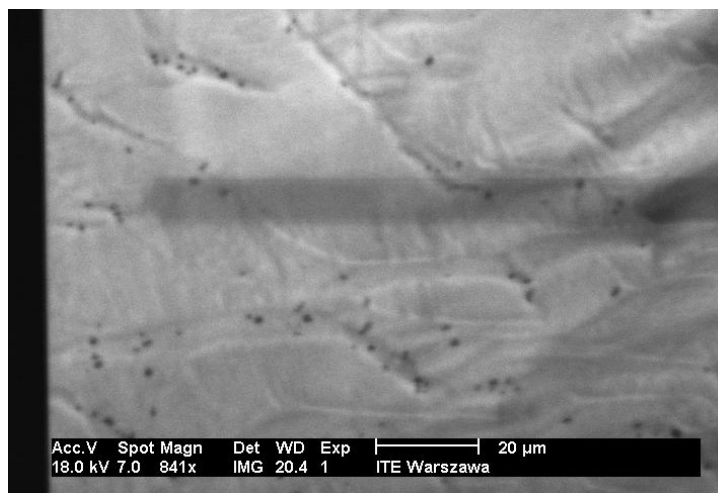
W obecnej chwili trudno jest rozstrzygnąć, który z modeli ucieczki: lateralny czy wertykalny może odpowiadać za obserwowane procesy degradacyjne. Nie wiadomo też do końca czy mechanizmy rekombinacji niepromienistej w warstwie aktywnej są całkowicie zaniedbywalne. Następny rozdział dyskutuje możliwość udziału tego procesu w mechanizmach degradacji.

5.4. Pomiary rekombinacji niepromienistej w starzonych strukturach laserów InGaN.

Nie jest rzeczą oczywistą, jak w realnym przyrządzie optoelektronicznym oszacować wielkość rekombinacji niepromienistej i odseparować ten efekt od zjawisk ucieczki i rozptyłu nośników. W prezentowanej pracy użyłam kilku metod dających pogląd na wielkość zmian rekombinacji niepromienistej w starzonych strukturach laserowych. Pierwszą metodą pomiarową tu prezentowaną jest badanie obrazu katodoluminescencyjnego uzyskanego w skaningowym mikroskopie elektronowy. Katodoluminescencja jest emisją światła uzyskaną przez pobudzenie badanego materiału wiązką elektronów. Elektrony wnikają w materiał na głębokość nawet 1 μm , w zależności od swej energii kinetycznej i gęstości materiału. Wysokoenergetyczne elektrony termalizują w materiale dając w końcowej części kaskady początek parom elektron-dziura. Pary te rekombinują promieniście w podobny sposób jak zachodzi to w procesie fotoluminescencji. Zaletą katodoluminescencji jest duża głębokość wnikania wiązki i wysoka przestrzenna rozdzielczość ograniczona z reguły drogą dyfuzji nośników mniejszościowych

Pomiary katodoluminescencji laserów prowadzone były we współpracy z Instytutem Technologii Elektronowej w Warszawie (grupa doc. A. Czerwińskiego) i Instytutem Fizyki w Warszawie (grupa doc. B. Kowalskiego). W obu przypadkach badania prowadzono w temperaturze pokojowej.

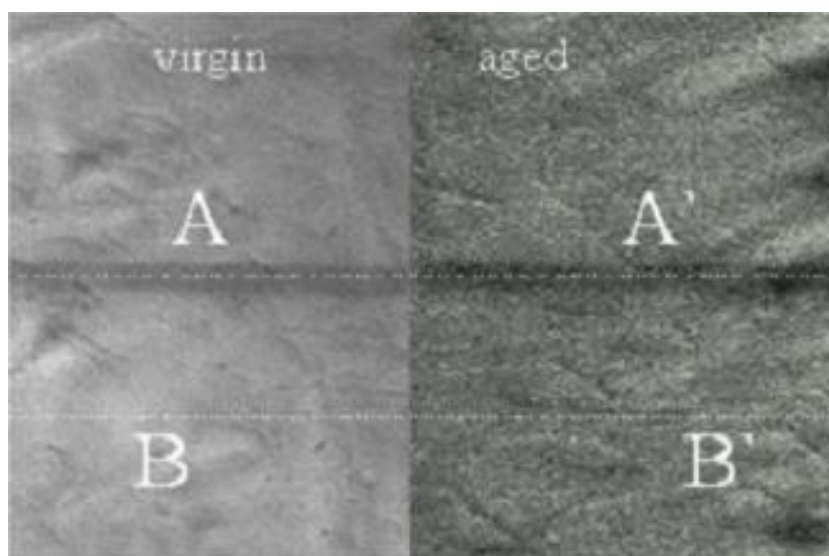
Pierwszym celem pomiarów była sprawdzenie czy starzona struktura posiada defekty typowe dla konwencjonalnych laserów typu „dark lines”. Wszystkie defekty dające silną rekombinację niepromienistą powinny powodować lokalny spadek intensywności katodoluminescencji ze względu na konkurencję procesów rekombinacji niepromienistej. Przykładowy obraz katodoluminescencji ze starzonego lasera II generacji pokazany jest na rysunku poniżej.



Rysunek 76. Katodoluminescencyjny obraz lasera II generacji typu NIF zarejestrowany dla długości fali 410 nm odpowiadającej emisji ze studni kwantowych. Widoczny obszar bliski zwierciadłu (lewa strona zdjęcia). Zdjęcie wykonane w grupie A. Czerwińskiego ITE, Warszawa.

Rysunek 76 przynosi wiele interesujących informacji. Tego typu pomiary były reprodukowane na dziesiątkach struktur. Pierwszą informacją jest to, że gęstość czarnych punktów odpowiadających przecięciu się dyslokacji niciowych z warstwą aktywną jest tak

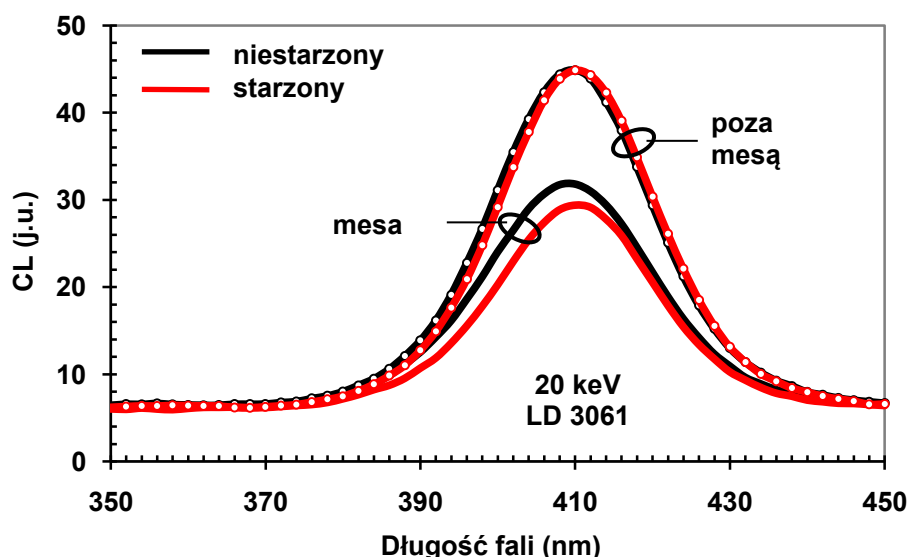
samo dużo na pasku jak i poza paskiem lasera. Przypomnijmy, że prąd płynie tylko przez pasek lasera, resztę obszaru możemy traktować jako referencję. Oznacza to, że nie tworzymy nowych dyslokacji w obszarze degradowanym. Drugim wnioskiem jest że, nie obserwujemy poszerzenia ciemnych punktów odpowiadających dyslokacjom, oznacza to, że nie widzimy lateralnego rozrostu obszarów odpowiadających silnej degradacji niepromienistej. Drzewiasta struktura widoczna na zdjęciu związana jest ze specyfiką wzrostu przez płynięcie stopni. Analizując zdjęcie katodoluminescencyjne trzeba pamiętać, że ciemniejszy kontrast paska laserowego bierze się z topografii powierzchni, a dokładnie rzecz biorąc z istnienia mesy podniesionej około $0.3\ \mu\text{m}$ ponad resztą powierzchni chipu. Do studni kwantowych pod mesą, dociera mniej elektronów a światło tam emitowane jest silniej absorbowane. Stąd pasek lasera wydaje się ciemniejszy. Istnienie tego naturalnego kontrastu utrudnia ocenę świecenia studni kwantowych w sensie porównania obszarów referencyjnych i zdegradowanych. Aby przezwyciężyć tę trudność zaplanowano wraz z grupą z ITE eksperyment polegający na porównaniu obszarów na mesie i poza mesą na chipie starzonym i chipie referencyjnym [77]. Poniższy rysunek pokazuje powierzchnie obu struktur użytych w eksperymencie.



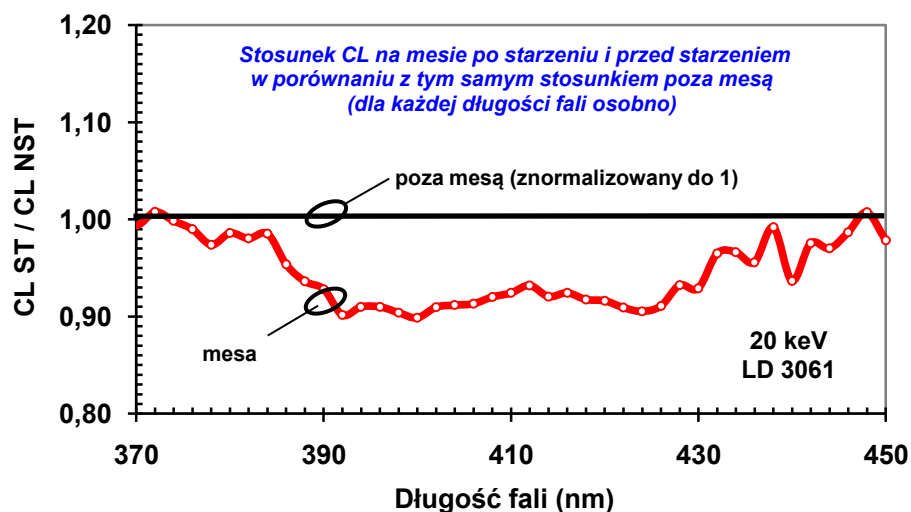
Rysunek 77. Dwa chipy laserowe użyte w porównawczym eksperymencie katodoluminescencyjnym. Chip lewy referencyjny, chip prawy starzony. Centralnie studnie kwantowe są wzdłuż linii AA'. Punkty referencyjne zmierzone są na osi BB'. Różnice w charakterze obrazu związane są z lokalną zmianą dezorientacji powierzchni kryształu.

Pomiary polegały na porównaniu sygnału CL na mesie i poza mesą (czyli miejscem nie starzonym). Aby wyeliminować topograficzny kontrast zastosowano następującą procedurę. Wyznaczono widmo katodoluminescencji dla punktu B i B' i wielkości te unormowano. Następnie identycznie znormalizowane widma pokazano dla punktów A i A' leżących w obrębie mesy. Wyniki uśredniono po długości mesy. Na rysunku 78 widzimy, że katodoluminescencja na starzonym laserze jest nieco słabsza. Musimy niestety założyć, że początkowy kontrast mesy był oryginalnie identyczny dla obu chipów, co oczywiście jest nieweryfikowalne. Na Rysunku 79 widzimy porównanie dla różnych długości fali. Rzeczywiście wydaje się, że osłabienie emisji dotyczy głównie długości fali emitowanych przez studnie kwantowe.

Jak widać istnieją pewne przesłanki do stwierdzenia, że obserwujemy około 10% spadek emisji promienistej. Ściemnienie jest jednorodne i obejmuje cały obszar przyrządu.



Rysunek 78. Widma katodoluminescencji na mesie i poza mesą dla dwóch przyrządów referencyjnego i zdegradowanego. Widma poza mesą zostały unormowane do wspólnego poziomu.

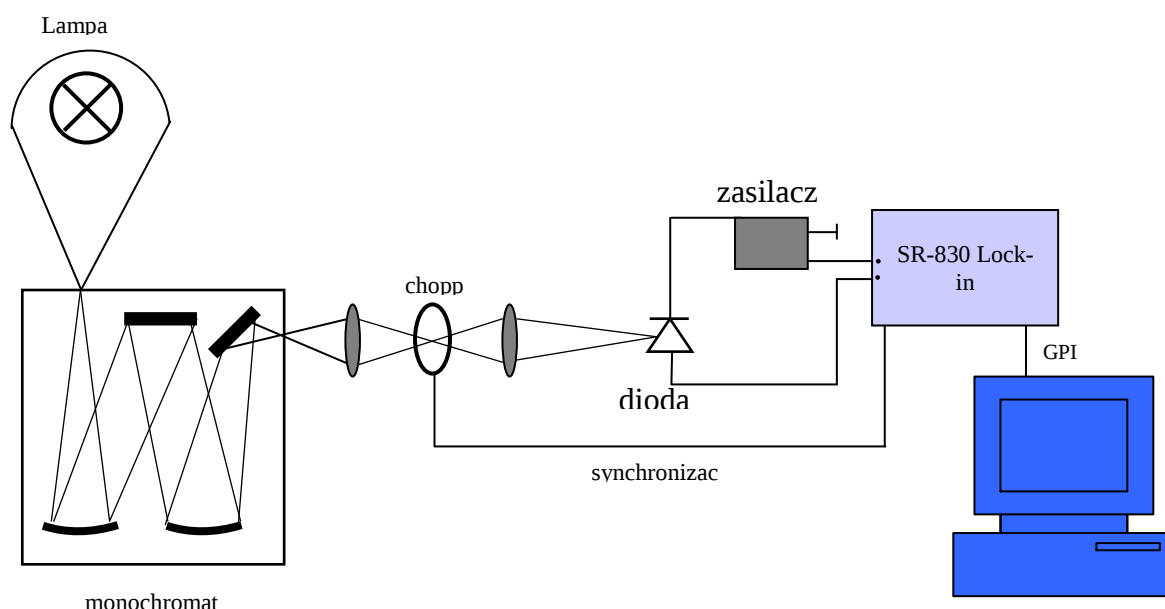


Rysunek 79. Zależność spektralna emisji na i poza mesą. Długość fali emisji studni kwantowych około 410 nm.

Podsumowując, obserwowane wyniki wskazują na możliwość pewnego spadku rekombinacji promienistej w obszarach starzonych, acz słabość efektu nie czyni tego wyniku 100% pewnym

5.5. Pomiary fotoprądowe

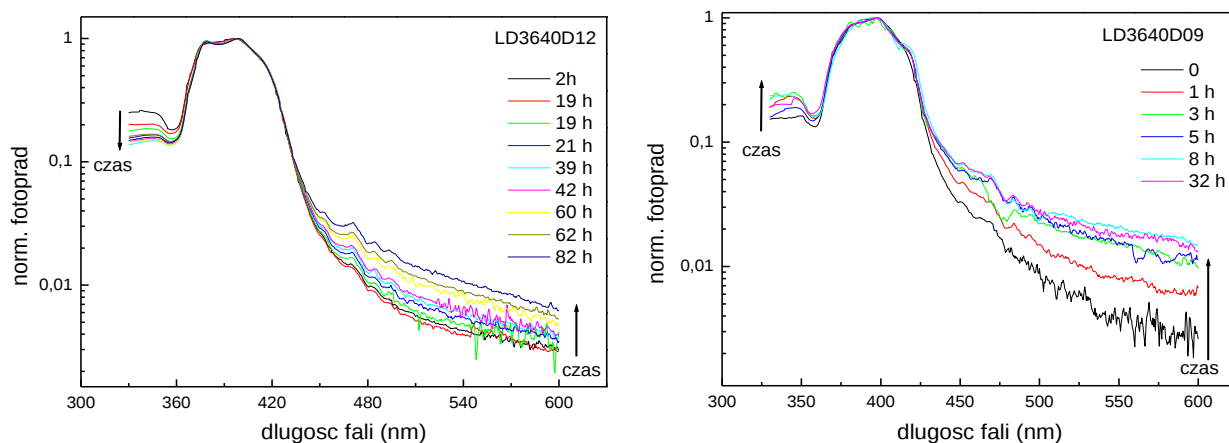
Kolejną metodą czułą na wielkość rekombinacji niepromienistej są pomiary fotoprądu polegające na pomiarze prądu generowanego w strukturze laserowej pod wpływem oświetlenia próbki lampą. Metoda pomiarowa bazuje na zjawisku fotoelektrycznym wewnętrznym, tym samym wykorzystywanym w fotodiodach. Spektroskopia fotoprądowa jest bardzo przydatna w badaniach nad degradacją diod laserowych. Informacje, jakie można uzyskać z pomiarów to efektywność kreacji par elektron-dziura w różnych miejscach struktury oraz czas życia nośników mniejszościowych. Zmiana (spadek) fotoprądu w trakcie starzenia w obszarze studni kwantowych wskazywałaby na wzrost procesów rekombinacji niepromienistej.



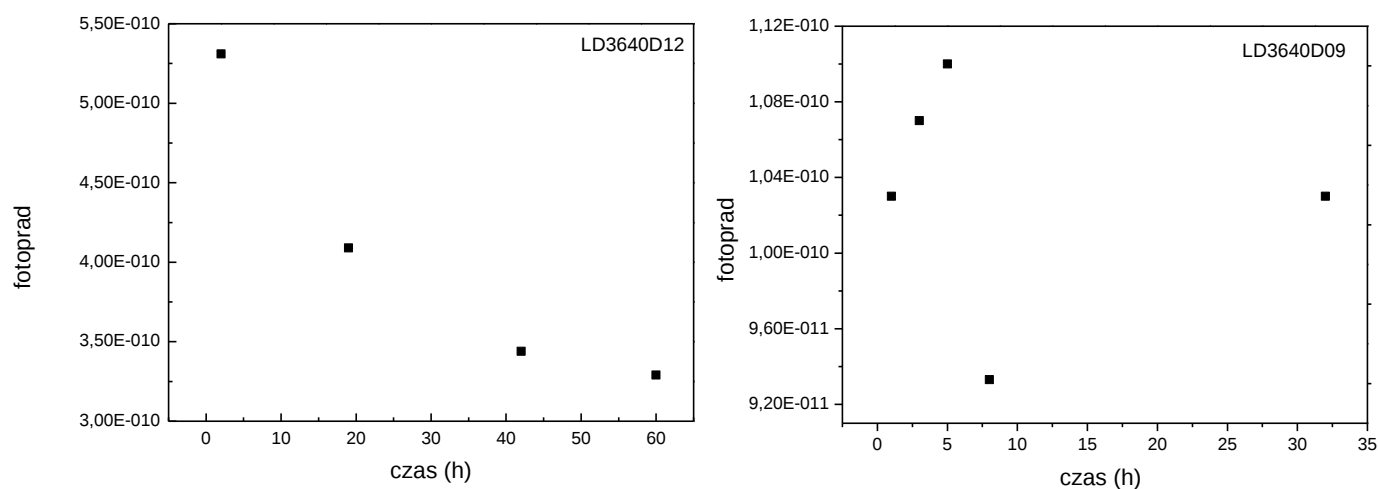
Rysunek 80. Schemat układu pomiarowego do pomiarów fotoprądu w diodach laserowych.

Spektralne pomiary fotoprądu przeprowadzono na dwóch laserach prowadząc degradację do momentu wzrostu prądu progowego o około 50%. Charakterystyczny pik sygnału fotoprądu jest wynikiem istnienia krawędzi absorpcji InGaN z jednej strony a GaN z drugiej. Dla krótkich fal, światło jest absorbowane całkowicie we wierzchnich warstwach GaN lasera i nie dochodzi do obszaru złącza a tym samym nie bierze udziału w tworzeniu fotoprądu. Na podstawie rysunków 81 i 82 możemy wyciągnąć następujące wnioski:

Starzeniu laserów towarzyszy powstawanie stanów w przerwie InGaN wizualizowanych przez rozmycie krawędzi absorpcji w fotoprądzie, w jednym przypadku obserwujemy dość znaczący spadek maksimum fotoprądu z czasem degradacji, w drugim przypadku tego typu korelacji nie obserwujemy.



Rysunek 81. Zmiana widm fotoprądu w diodzie laserowej w czasie starzenia na przykładzie dwóch laserów. Widma zostały unormowane.



Rysunek 82. Ewolucja sygnały fotoprądu zmierzonego w maksimum w funkcji czasu starzenia.

5.6. Badanie zależności L-I (moc optyczna – prąd w czasie degradacji)

W tym paragrafie omówię zastosowanie metody wyznaczania czasu rekombinacji niepromienistej (τ_{nr}) metodą Opdorpa-Hoofta i zastosowanie jej do analizy zdegradowanych laserów.

Czas rekombinacji niepromienistej, τ_{nr} , jest wyznaczany z krzywej: prąd – moc, pod progiem laserowania. Jest to metoda zaproponowana przez Opdorpa i Hoofta [78]. W metodzie tej najpierw wyznaczana jest sprawność zewnętrzna emisji spontanicznej, wyrażana równaniem:

$$\frac{1}{\eta_{ext}} = \frac{1}{C} + \frac{1}{\tau_{nr}} \left(\frac{V}{CB L_{ext}} \right)^{1/2} \quad (16)$$

gdzie:

B – współczynnik rekombinacji bimolekularnej,

η_{ext} – sprawność zewnętrzna

V- objętość studni kwantowych,

C – stała proporcjonalna do wydajności ekstrakcji światła (η_{ext}) pod progiem, $C = L_{ext}/L = \eta_{ext}/\eta$

Zgodnie w powyższym równaniem, wykreślając zależność $1/\eta_{ex}$ w funkcji $1/\sqrt{L}/h\nu$ otrzyma się prostą o nachyleniu odpowiadającym sprawności wewnętrznej i czasowi rekombinacji niepromienistej. Dla $1/\sqrt{L}/h\nu = 0$ (punkt odcięcia na osi y) otrzymuje się wartość C. Zakładając, że sprawność wewnętrzna jest stała w trakcie starzenia, przy wykorzystaniu otrzymanego C, wyznacza się τ_{nr} . Grupa z Matsushita –Panasonic pokazała, że po starzeniu czas rekombinacji niepromienistej zmalał, tak samo jak i sprawność zewnętrzna [79]. Ten wynik wg. autorów jasno wskazuje na wzrost ilości defektów nieradiacyjnych, co prowadzi do zwiększenia strat wewnętrznych.

Dodatkowo spadek czasu rekombinacji niepromienistej skutkuje proporcjonalnym wzrostem prądu progowego, zgodnie z równaniem:

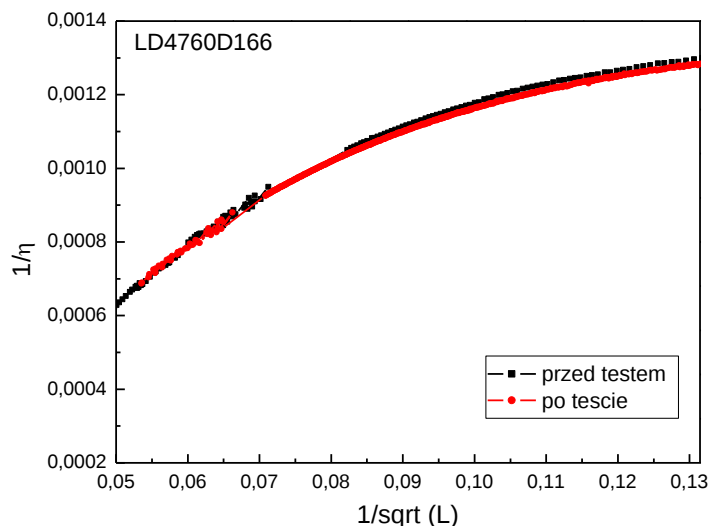
$$I_{th} = \left(\frac{qV}{\eta_i} \right) \left(B N_{th}^2 + \frac{N_{th}}{\tau_{nr}} \right) \quad (17)$$

gdzie:

I_{th} – prąd progowy

N_{th} – gęstość nośników na progu laserowania

η_i – sprawność wewnętrzna



Rysunek 83. Zależność odwrotności sprawności diody laserowej od odwrotności pierwiastka z mocy optycznej mierzone poniżej progu laserowania. Jeśli sprawność wewnętrzna lasera i czas rekombinacji niepromienistej jest stały otrzymana zależność powinna być prostoliniowa.

Rysunek 83 pokazuje krzywe L-I przetworzone zgodnie z równaniem (16). Charakterystyki zostały zmierzone na początku i po procesie degradacji prowadzonym do momentu podwyższenia prądu progowego o 50%. Krzywe zostały znormalizowane o czynnik 0.9. Czynnik ten może być związany z niedokładnością w uzyskaniu absolutnych wartości intensywności światła przy każdorazowym montażu w układzie pomiarowym (samo starzenie odbywało się w innym układzie eksperymentalnym). Jak widać nachylenie krzywych proporcjonalne do $1/\tau_{nr}$ w praktyce się nie zmienia co jest mocnym argumentem za tym, że niepromienisty czas życia nośników pozostaje stały.

5.7. Temperatura charakterystyczna laserów a ich degradacja.

Stabilność temperaturowa diod laserowych jest istotnym czynnikiem jakości tych przyrządów ze względu na duże obciążenia termiczne w których muszą pracować. Podwyższanie temperatury prowadzi z reguły do podwyższenia prądu progowego i spadku sprawności lasera. Miarą stabilności lasera na zmiany temperatury jest tzw. temperatura charakterystyczna (T_0). Wyraża się ją następującą, zasadniczo empiryczną, zależnością:

$$I_{th} = I_0 \exp (T/T_0) \quad (18)$$

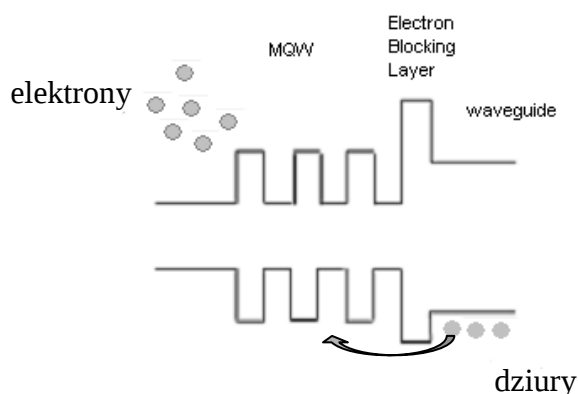
gdzie:

I_{th} - prąd progowy

T_0 - temperatura charakterystyczna

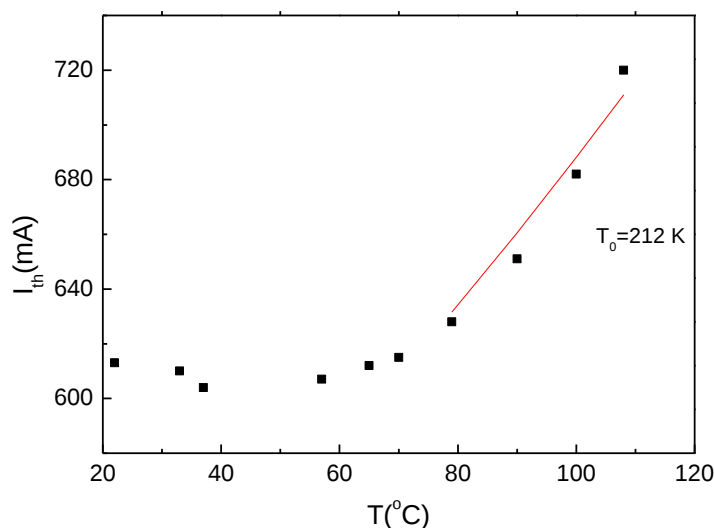
T - temperatura

Wysoka wartość T_0 wskazuje, że prąd progowy mało wzrasta z temperaturą. Laser jest wtedy bardziej stabilny termicznie. Pomiar wartości T_0 polega na zarejestrowaniu krzywych L-I w różnych temperaturach (zwykle w przedziale 20 °C - 80°C) i wyznaczenia wartości prądu progowego dla każdej z temperatur. Następnie stosując zależność (18) wylicza się wartość T_0 . Konwencjonalne lasery oparte o AlGaAs charakteryzują się wartością T_0 ok. 100K [17]. W laserach azotkowych raportowane wartości T_0 wynoszą 100K [80], 146 [81], 190K [61] i rekordowa 302K [82]. Grupa Samsung opublikowała dane pokazujące ujemną wartość temperatury charakterystycznej dla InGaN lasera [83]. Swoje wyniki tłumaczą nierównomiernym wstrzykiwaniem dziur do studni, co powoduje, że zwykle tylko jedna (pierwsza) studnia produkuje wzmocnienie w akcji laserowej. Dziury mają trudności z dostaniem się do studni kwantowych ze względu na ich niską ruchliwość w InGaN oraz na barierę energetyczną pochodzącą od EBL i barier kwantowych. Dziury potrzebują więc dodatkowej energii, aby pokonać tę barierę. Jest im ona dostarczana wraz ze wzrostem temperatury.



Rysunek 84. Szkic profilu potencjału studni kwantowych (MQW) i warstwy blokującej elektrony (EBL).

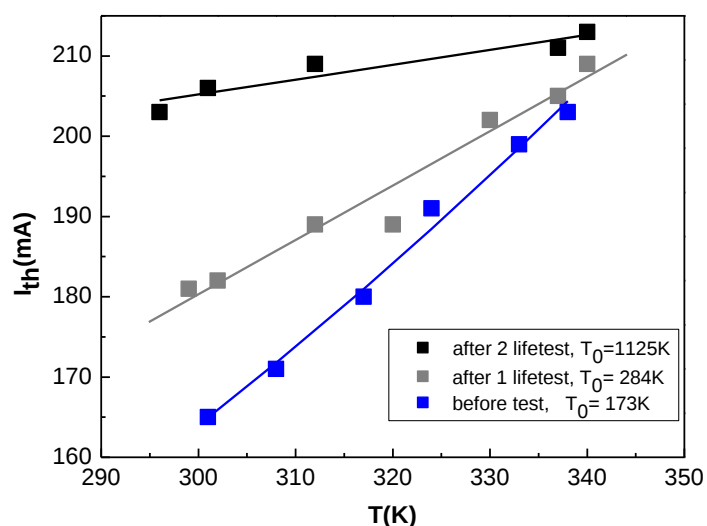
Wyniki uzyskane na laserach skonstruowanych w IWC PAN są podobne do rezultatów grupy Samsung. Rysunek 85 przedstawia zależność prądu progowego od temperatury



Rysunek 85. Prąd progowy w funkcji temperatury [82]

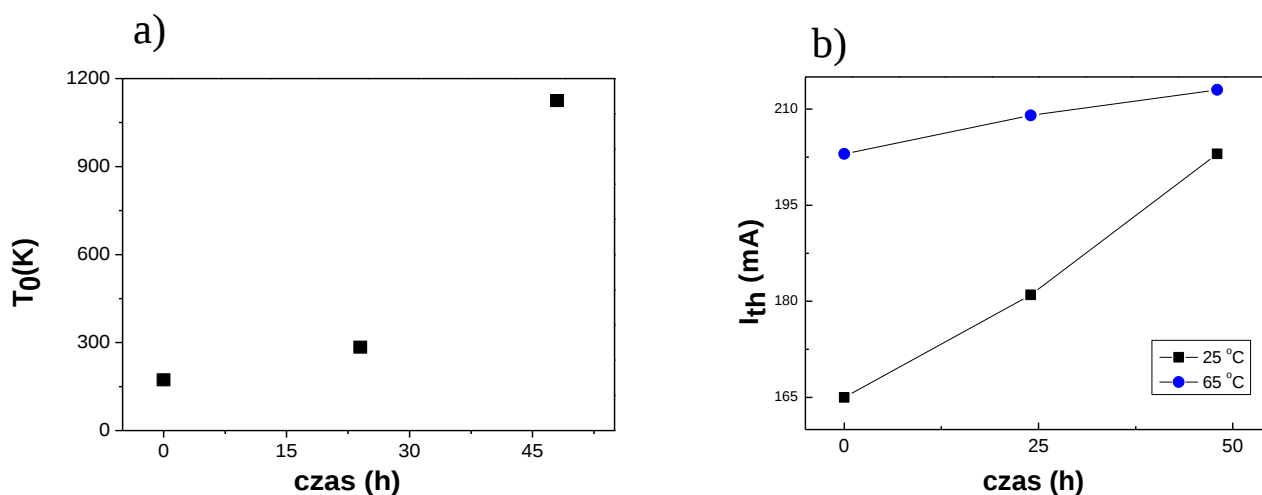
Widoczny jest początkowy spadek prądu progowego, czyli ujemna wartość T_0 . Dla wyższych temperatur T_0 osiąga wartość 212K.

Kolejnym krokiem było sprawdzenie ewolucji temperatury charakterystycznej w czasie pracy lasera. Wykonano pomiary T_0 przed starzeniem, w trakcie, i po degradacji. Wyniki pokazano na rysunku 86.



Rysunek 86 Zmiana wartości T_0 w trakcie starzenia lasera.

Wraz z upływem czasu starzenia temperatura charakterystyczna zwiększała się.



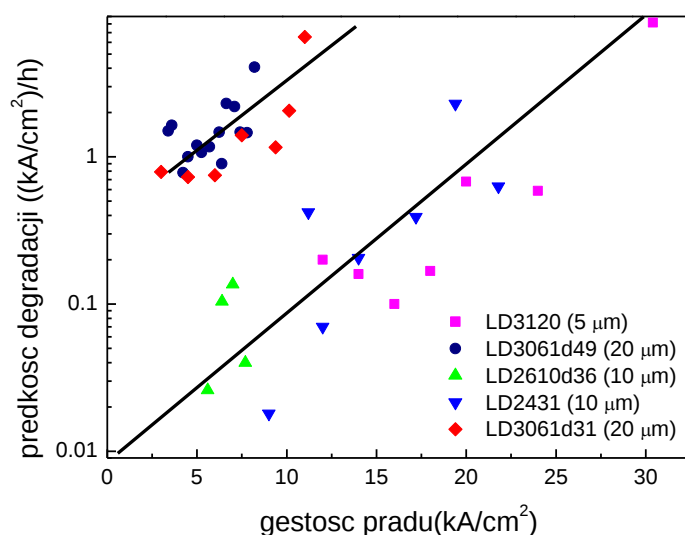
Rysunek 87 a) zmiana T_0 w czasie pracy lasera, b) zmiana prądu progowego w czasie dla dwóch temperatur: 25°C i 65 °C

Rysunki 87a i 87b pokazują ciekawą tendencję. Degradacja obserwowana dla niższych temperatur jest znacznie mniejsza niż dla temperatury pokojowej. Podczas gdy w 25°C prąd progowy w okresie degradacji przyrósł o 30% to w temperaturze 65°C tylko o około 5%. Interpretować to można w następujący sposób: degradacja modyfikuje barierę na wstrzykiwanie dziur, w wyższych temperaturach istnienie tej bariery ma mniejsze znaczenie ze względu na większą energię kinetyczną nośników i degradacja staje się mniej widoczna.

5.8. Zależność degradacji od gęstości prądu i mocy optycznej

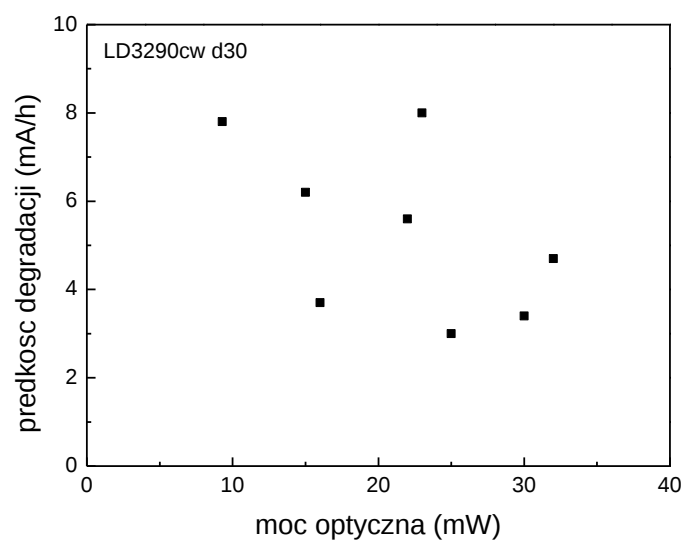
Procesy degradacji w laserowych diodach półprzewodnikowych są indukowane przepływem prądu, temperaturą oraz niezwykle silnym polem optycznym istniejącym w materiale a przede wszystkim na powierzchni zwierciadeł lasera. Jeśli chodzi o lasery azotkowe, poszukiwania literaturowe pozwalają zauważyć, że pierwszy wspomniany czynnik (przepływ prądu) jest uważany za odpowiedzialny za degradację. Schoedl et al. zauważa, że na starzenie ich urządzeń nie ma wpływu ilość światła (fotonów) [55]. Lasery degradują się w takim samym tempie zarówno pod, jak i nad progiem laserowania. Grupa Samsunga wskazuje na napięcie pracy jako główną przyczynę degradacji [71]. Grupa z Uniwersytetu w Padwie jest przekonana, że główną siłą napędową procesów degradacji jest prąd płynący przez urządzenie [84].

W ramach niniejszej pracy wykonano testy zależności czasu życia laserów od prądu pracy (i gęstości prądu pracy) i od mocy optycznej. Badano czas życia dla różnych prądów pracy i również dla różnych gęstości prądów pracy. Poniższy rysunek przedstawia zależność czasu życia od gęstości prądu - testy przeprowadzono dla laserów o różnej szerokości paska laserowego, czyli różnej powierzchni wstrzykiwania prądu.



Rysunek 88. zależność czasu życia od gęstości prądu

Jak pokazuje rysunek 88 prędkość degradacji lasera zdefiniowana jako zmiana gęstości prądu progowego na jednostkę czasu zmienia się eksponentalnie z gęstością prądu. Jednakowoż, wyniki można rozbić na dwie grupy: lasery z wąszym paskiem degradujące się szybciej i lasery z szerszym paskiem (20 μm) degradujące się znacznie wolniej. Wynik taki można interpretować dwojako: w kategoriach lateralnego rozptyłu prądu podobnie to obserwacji przeprowadzonych przez grupę z Osram OS [76] lub biorąc pod uwagę możliwe różnice w rozkładzie temperatury w obszarze wstrzykiwania prądu w przyrządzie.



Rysunek 89. Zależność prędkości degradacji od wyjściowej mocy optycznej lasera. Na osi pionowej tempo wzrostu prądu potrzebnego do podtrzymania stałej mocy optycznej.

Kolejnym pomiarem była próba znalezienia korelacji pomiędzy prędkością degradacji a wyjściową mocą optyczną lasera. W tym celu przeprowadzono testy starzeniowe utrzymując stałą wartość mocy. Wykonano pomiary dla kilku wartości mocy. Rysunek 89 pokazuje otrzymane wyniki. Choć obarczone stosunkowo dużym błędem pokazują brak zauważalnej zależności degradacji od mocy optycznej lasera.

5.9. Testy w podwyższonych temperaturach – energia aktywacji

Fakt, że tempo procesów degradacyjnych zależy od temperatury ma znaczenie zarówno poznawcze jak i praktyczne. Z punktu widzenia poznawczego, sposób aktywacji termicznej procesów degradacji może mówić o charakterze mechanizmów fizycznych za nią stojących. Z punktu widzenia praktycznego, biorąc pod uwagę to że, czasy życia dobrych diod laserowych, spełniających wymogi rynku komercyjnego sięgają tysięcy godzin, istnieje potrzeba opracowania metodologii szybkich testów. Podwyższenie temperatury daje taką możliwość pod warunkiem ustanowienia prostego związku pomiędzy temperaturą a czasem życia przyrządu. Istnieje szeroko stosowana empiryczna formuła określająca tę zależność:

$$\tau = C \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (19)$$

gdzie:

τ – czas życia

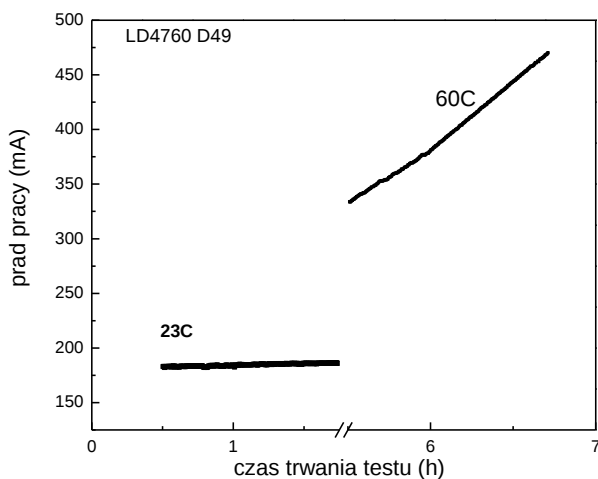
E_a – energia aktywacji degradacji

k stała Boltzmana

T – temperatura

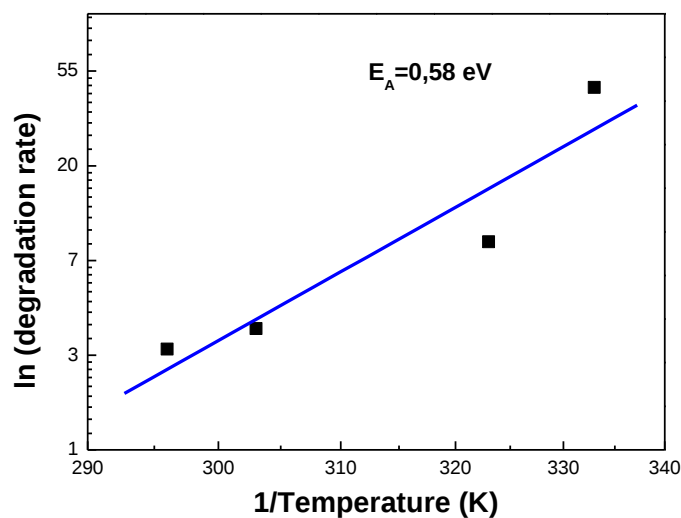
C – stała zależna od urządzenia w jednostkach czasu

Z otrzymanych wyników krzywa ekstrapolowana jest do temperatur pokojowych i w ten sposób wyznaczany jest czas życia lasera. Lasery starzone były przez 2 godziny w czterech różnych temperaturach: 23 °C, 30°C, 50°C, 60°C.



Rysunek 90. Zmiana prądu pracy lasera podczas testu przeprowadzonego w dwóch wybranych temperaturach

W każdej temperaturze otrzymaną zależność prądu progowego od czasu przybliżono zależnością liniową otrzymując prędkość degradacji. Z otrzymanych wartości sporządzono wykres 91. Wyznaczona energia aktywacji wynosi 0,58 eV. Jest to wartość niemal identyczna z wartościami otrzymanymi przez inne grupy badawcze. Grupa Xerox podaje wartość energii aktywacji procesów degradacyjnych dla swoich laserów 0,5 eV [80], grupa Sony 0,32 eV [61], grupa LG 0,81 eV [56].

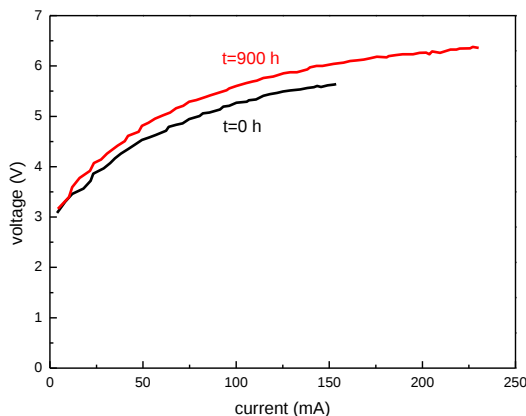


Rysunek 91. Zależność prędkości degradacji od temperatury.

Nie istnieje obecnie teoria opisująca związek E_a z procesami fizycznymi w półprzewodnikach np. z dyfuzją. Nie jest też obecnie jasne czy stała E_a jest niezależna od temperatury. Wyjaśnienie tych problemów wymaga dalszych badań.

5.10. Degradacja kontaktów omowych lasera.

Degradacja kontaktów zwykle związana z dyfuzją metalu do półprzewodnika jest zjawiskiem często występującym w konwencjonalnych laserach arsenowych i fosforkowych [18]. Jednak informacje na ten temat prawie nie występują w literaturze dotyczącej laserów azotkowych.



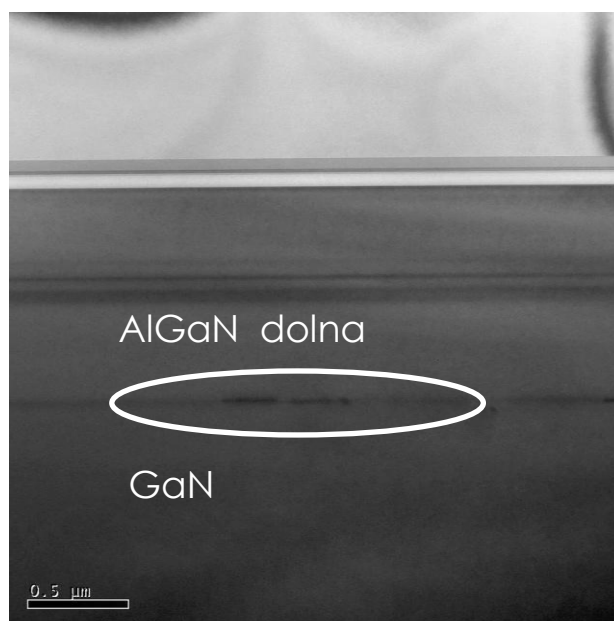
Rysunek 92. Zależności prąd-napięcie dla lasera przed i po starzeniu. Laser III- generacji.

Na rysunku 92 widzimy krzywe I-V (prąd–napięcie) zarejestrowane dla lasera przed, i po 900 h starzenia. Widzimy niewielki wzrost napięcia przy tym samym prądzie. Wyniki te są nieomal charakterystyczne dla naszych laserów, aczkolwiek skala zmian napięcia się waha, od ułamków wolta do woltów. Pomiary SIMS stwierdziły całkowity brak dyfuzji zarówno Ni jak i Au budujących kontakt omowy. W tej chwili skłaniamy się do opinii, że stopień degradacji kontaktu zależy krytycznie od staranności przygotowania powierzchni przed depozycją metali – jej czystością i stopniem utlenienia.

5.11. Badania starzonych laserów przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Trawienie selektywne, o którym była wcześniej mowa niestety nie ujawnia wszystkich istotnych defektów. Dla dokładnej analizy defektów w strukturze lasera należało przeprowadzić bardziej wnikliwsze badania. Na laserach starzonych i nie starzonych wykonano więc serię pomiarów przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Tu przedstawione wyniki pochodzą z pomiarów naszych laserów w firmie TEM Analysis Services.

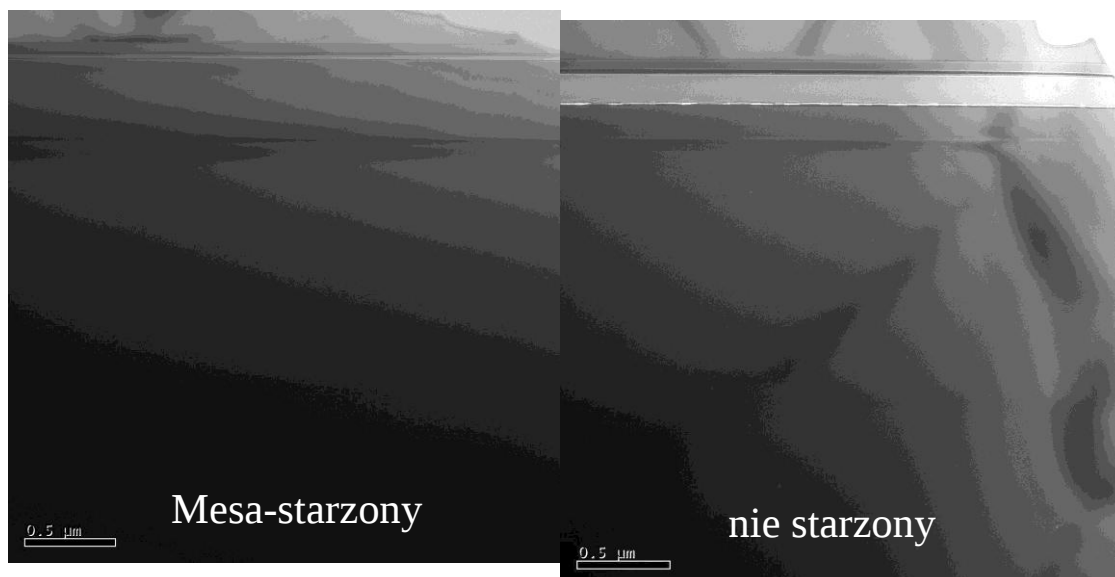
Zdjęcia z mikroskopu elektronowego (rysunek 93) ujawniły obecność defektów niewidocznych po trawieniu selektywnym. Są to pętle dyslokacyjne leżące w płaszczyźnie interfejsów na granicy dolnej okładki AlGaIn/GaN. Występują one w części laserów wytwarzanych na prawie bezdyslokacyjnych kryształach GaN. Przyczyną pojawiania się pętli dyslokacyjnych jest prawdopodobnie naprężenie mechaniczne związane z niedopasowaniem stałych sieci AlGaIn i GaN.



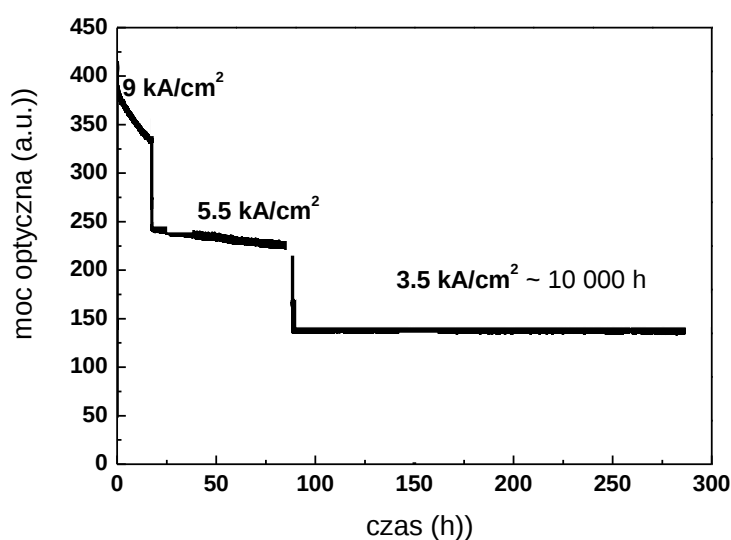
Rysunek 93. Zdjęcie TEM struktury laserowej. Widoczne pętle dyslokacji na granicy GaN/AlGaIn.

Widoczne na obrazie TEM pętle dyslokacyjne nie propagują się w trakcie starzenia lasera, wyniki takie uzyskaliśmy porównując obrazy TEM mesa lasera na urządzeniach referencyjnych i starzonych. Defekty takie nie zmieniają swojego położenia – nie migrują. Wpływ tego typu defektów na procesy degradacyjne nie jest jeszcze poznany.

Rysunek 94 pokazuje obraz paska laserowego i obszaru poza paskiem. Laser był bardzo zdegradowany i wykazywał 100% przyrostu prądu progowego, ale pozbawiony był defektów planarnych. Po raz wtóry stwierdzamy, że TEM nie ujawnia nowych defektów w obrębie paska lasera. Ze względu na niewielki obszar pokryty przez zdjęcie TEM, taki wynik może być przypadkowy. Nie mniej jednak wszystkie badane przypadki (ok. 10 zdjęć i obszarów) pokazują ten sam obraz braku nowych defektów w warstwie aktywnej przyrządu.



Rysunek 94. Zdjęcia TEM dla paska i po zaaskiem w laserze, w którym nie występują defekty planarne.



Rysunek 95. Struktura quasi-laserowa (warstwy okładkowe bez aluminium) starzone przy różnych wartościach prądu. Rejestrowana jest moc optyczna emisji.

Aby przetestować wpływ defektów planarnych na degradację lasera azotowego wytworzono strukturę lasera pozbawioną Al w warstwach okładkowych. Taka struktura, choć nie może laserować ze względu na słabe własności światłowodowe, była przetestowana pod progiem laserowania, ale przy gęstościach prądu typowych dla lasera.

Mimo absencji planarnych defektów degradacja jest widoczna (Rys. 95) i silnie zależy od gęstości prądu płynącego przez strukturę tak jak i dla innych laserów.

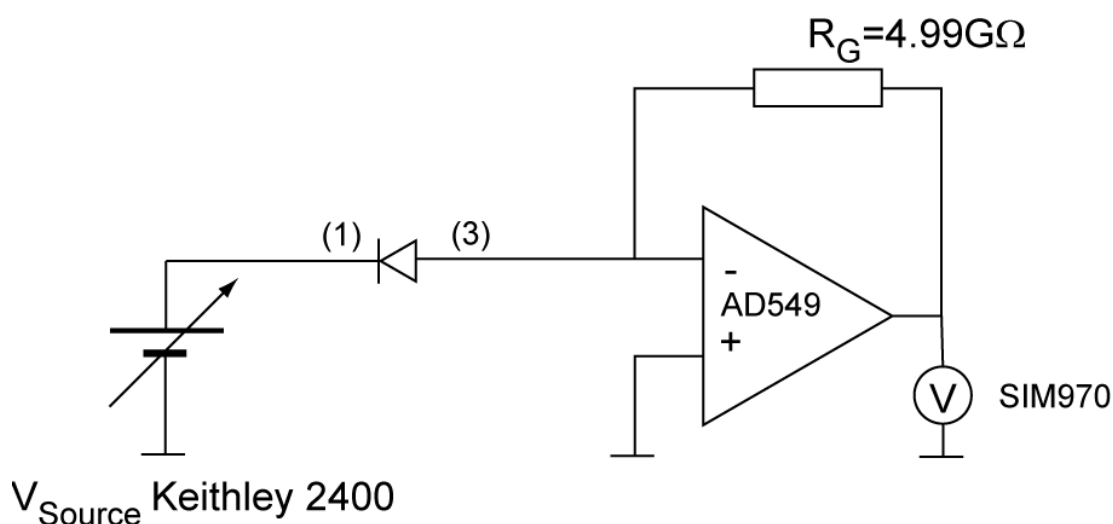
Podsumowując, defekty w GaN się nie propagują. Charakterystycznym typem defektów dla struktur laserowych na prawie bezdyslokacyjnym GaN są pętle dyslokacyjne na granicy GaN/AlGaIn. Wydaje się jednak, że nie mają one wpływu na degradację lasera.

Wyniki nasze zgodne są zasadniczo z rezultatami badań grupy japońskiej z Sony (Tomiya et al. [85], w których nie widzieli oni żadnej ewolucji defektów rozciągłych w starzonych laserach. Wyjątkiem były obserwowane in-situ, w przy napromieniowaniu elektronami w mikroskopie SEM, ruchy dyslokacji opisane jako przykład mechanizmu *Recombination Enhanced Dislocation Glide* (REDG). Chodziło tu o pętle dyslokacyjne w bazowej płaszczyźnie (0001) przypominające defekty w naszych strukturach. Jednak japońscy autorzy uważają, że ten mechanizm nie może mieć związku z procesami dyslokacyjnymi. Jedyne przykłady pojawiania się dyslokacji w starzonych strukturach raportowane w literaturze to obserwacje przeprowadzone przez grupę Sharp UK [86,87]. Były to struktury otrzymane przy pomocy metody MBE z amoniakiem jako źródłem azotu. Nietypowość metody wzrostu i unikatowość wyników utrudnia ocenę wagi tych wyników dla struktur otrzymanych np. metodą MOVPE.

5.12. Analiza prądów wstecznych i charakterystyk pojemnościowych.

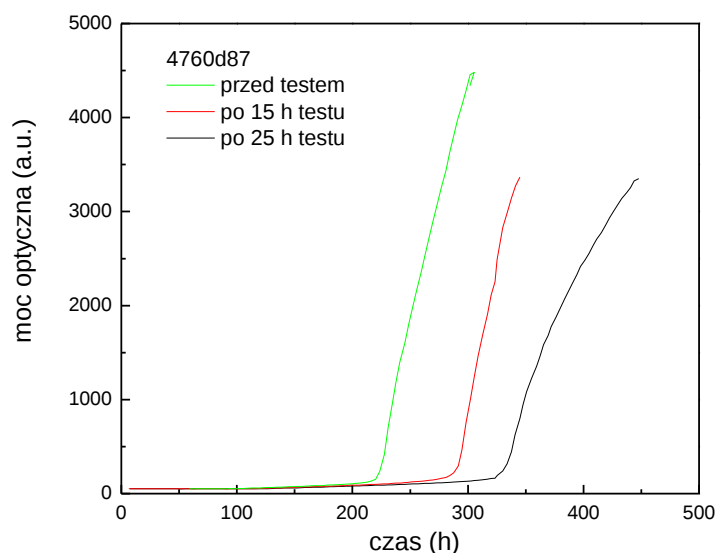
Analiza ewolucji krzywych I-V w kierunku zaporowym jest bardzo przydatna w celu określenia zmian w prądach upływnościowych i tunelowych, gdyż procesy tunelowania są z reguły czułe na pojawienie się defektów w rejonie złącza struktury półprzewodnikowej. Wyniki pomiarów charakterystyk I-V w trakcie degradacji lasera, również z uwzględnieniem prądów wstecznych opublikowała grupa z Uniwersytetu w Padwie. Badania wykonano na komercyjnych laserach przeznaczonych dla systemu BluRay [88]. Po 280h testu w podwyższonej temperaturze (70°C) prąd dla napięcia 6V wzrósł o cztery rzędy wielkości. Jednocześnie należy zaznaczyć, że charakterystyka w kierunku przewodzenia praktycznie się nie zmieniła. Podobne badania wykonali naukowcy z OSRAM, z tą różnicą, że porównali oni dwa typy laserów – na podłożu SiC i podłożu GaN [89]. Znacznemu pogorszeniu uległa wsteczna charakterystyka lasera z niedopasowanym sieciowo podłożem SiC (prąd zwiększył się o ok. dwa rzędy wielkości). Autorzy tłumaczą ten efekt wzrostem ilości centrów rekombinacji niepromienistej w rejonie aktywnym. Równocześnie I-V lasera na podłożu GaN nie uległo zmianie.

Dokładne zmierzenie prądów na poziomie 10^{-10} A i mniejszych, wymaga specjalnego układu pomiarowego wyposażonego w aparaturę niedostępną w IWC PAN. Pomiary prądów zaporowych wykonano w dwóch miejscach, poza IWC PAN. Część urządzeń została zmierzona na Wydziale Fizyki UW w pracowni prof. Michała Baja na układzie skonstruowanym przez dr. Jacka Przybytkę. Poniżej przedstawiono schemat tego układu.



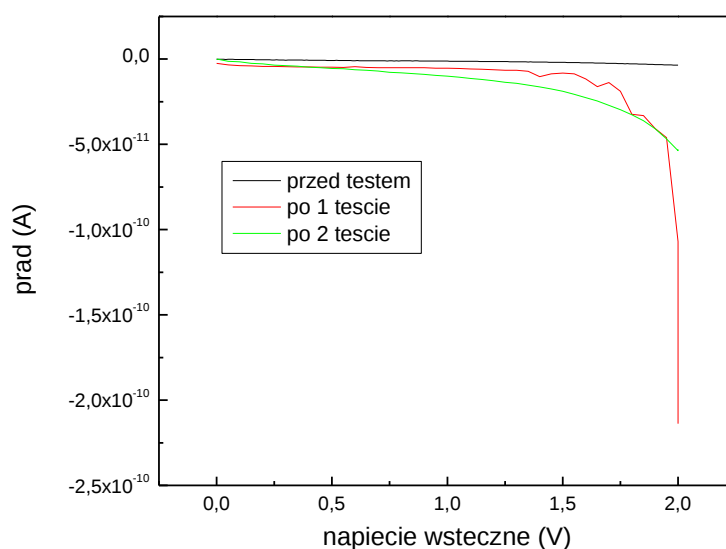
Rysunek 96. Układ do pomiarów prądów wstecznych skonstruowany na Wydziale Fizyki UW przez dr. Jacka Przybytkę.

W takim układzie możliwe są pomiary prądów rzędu 10^{-12} A. Przeprowadzono pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych w zakresie 0 – 2V przed i w trakcie starzenia lasera. Mierzony laser uległ znacznej degradacji. Na poniższym rysunku (97) przedstawiono wynik standardowego testu na czas życia dla w/w. lasera.

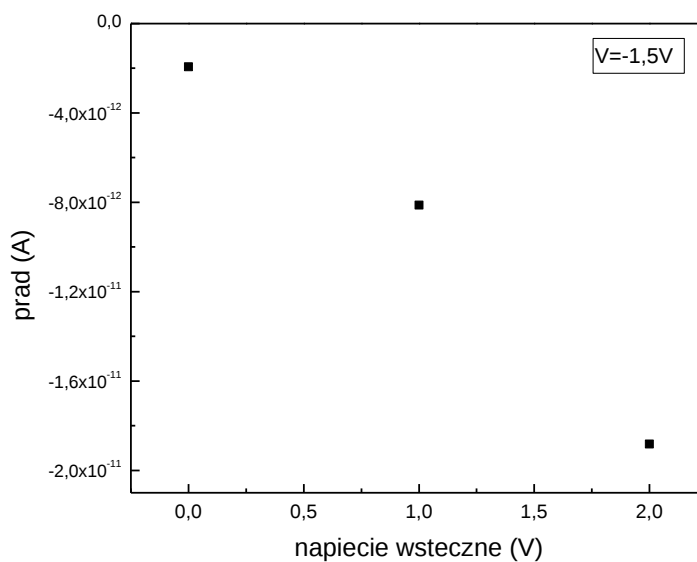


Rysunek 97. Lifetest lasera 4760D87, a) ewolucja krzywych L-I w czasie, b) wzrost prądu pracy

Badany laser uległ znacznej degradacji. Zarówno prąd progowy jak i sprawność uległy znacznemu pogorszeniu. Jednak analiza charakterystyk zaporowych nie pokazała znaczących zmian w I-V diody (rysunki 98 i 99). Wskazuje to na fakt odporności diody laserowej na efekty związane z upływnością i tunelowaniem.

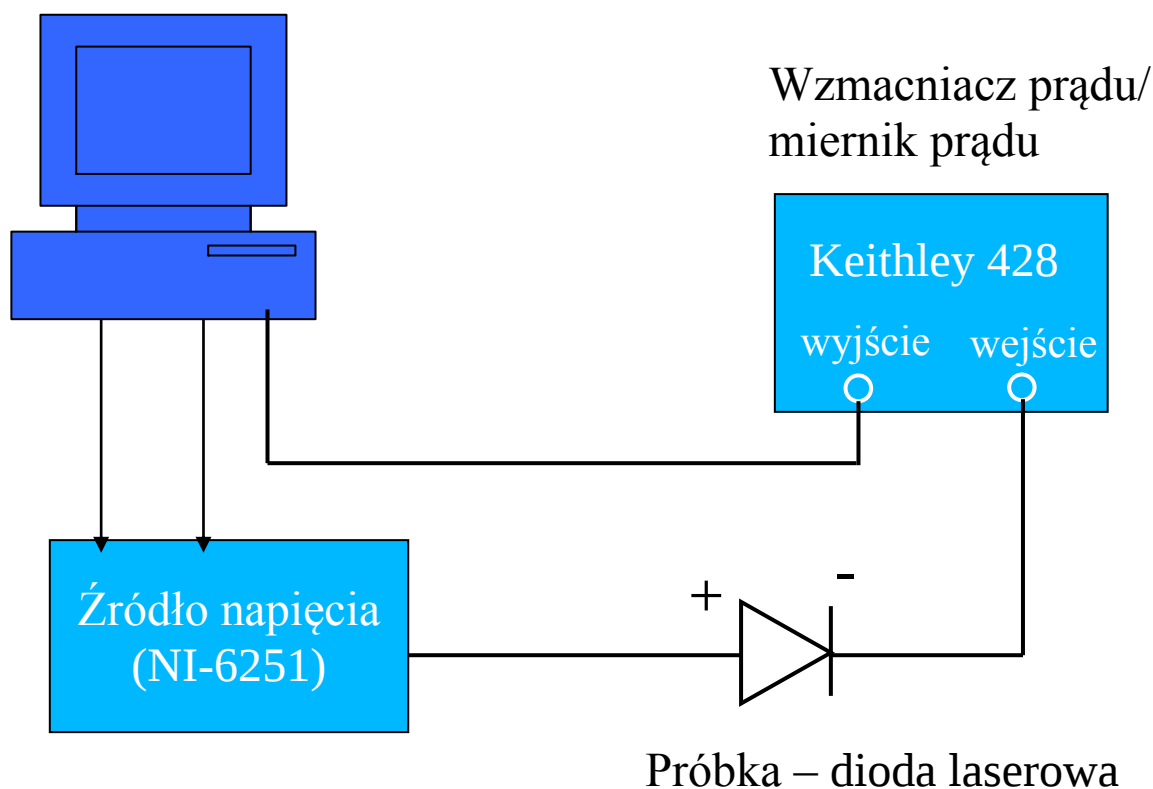


Rysunek 98. Ewolucja prądów wstecznych lasera 4760d87



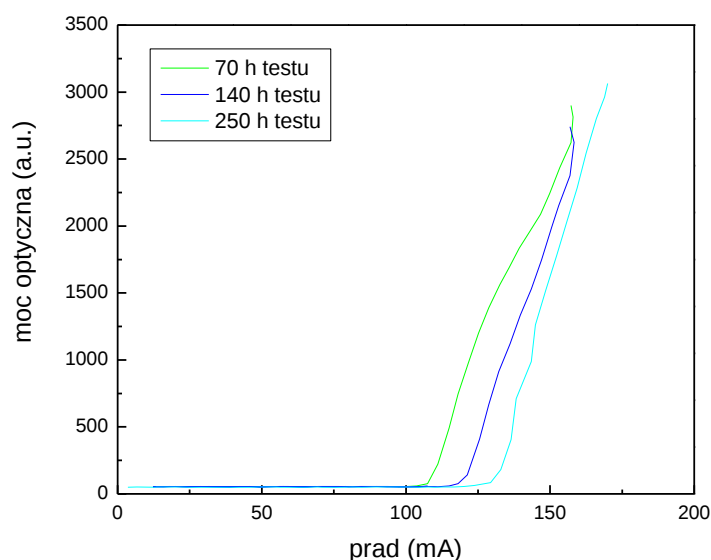
Rysunek 99. Zmiana prądu wstecznego w czasie dla napięcia $V = -1.5V$.

Drugą partię laserów zmierzono w Instytucie Fizyki PAN w pracowni prof. Leszka Dobaczewskiego we współpracy z Piotrem Kruszewskim. Zastosowano analogiczny schemat pomiarów jak w przypadku wcześniejszym. Początkowo zmierzone zostały charakterystyki I-V laserów niestarzonych, a następnie przeprowadzono kolejne pomiary po starzeniu. Na Rysunku 99 przedstawiono schemat układu pomiarowego.



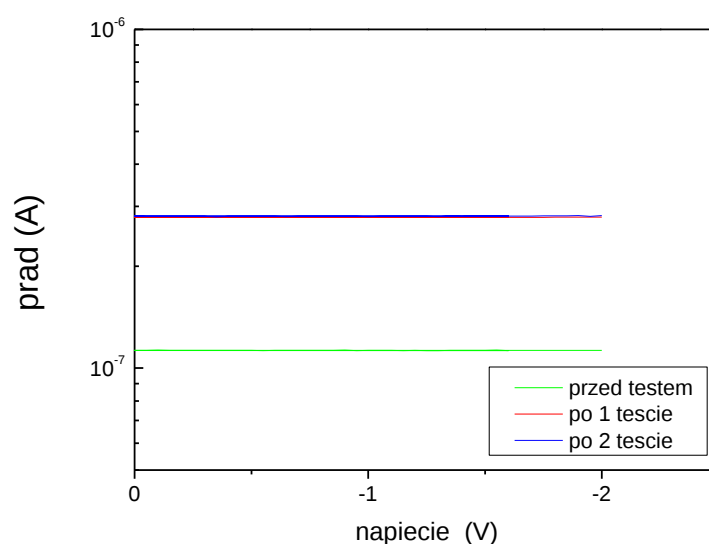
Rysunek 100. Układ pomiarowy w IF PAN

Diody laserowe, które były mierzone w tym układzie pomiarowym wykazywały większą odporność na procesy degradacyjne i były poddawane dłuższemu starzeniu. Również ich czas życia był znacznie dłuższy, a charakter degradacji znacząco różny. Urządzenia były testowane przy zachowaniu stałej mocy optycznej. Prąd pracy wzrastał powoli, miejscami nie zmieniał się aż do nagłego wzrostu powodującego katastroficzne zniszczenie.

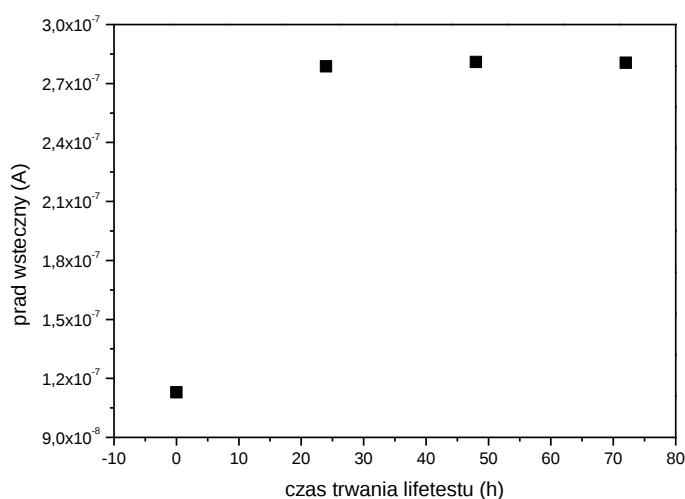


Rysunek 101. Lifetest lasera 4760D69, a) ewolucja krzywych L-I w czasie, b) wzrost prądu pracy

Przeprowadzone pomiary charakterystyk zaporowych, tak samo jak w pierwszym przypadku, nie pokazały znaczących zmian w prądzie wstecznym (rysunki 102, 103).



Rysunek 102. Ewolucja prądów wstecznych lasera ld4760d69



Rysunek 103. Zmiana prądu wstecznego w czasie dla lasera LD4760D69.

Na układzie pomiarowym w IF PAN wykonano również pomiary pojemnościowe. Pojemność złącza p - n składa się z pojemności warstwy zubożonej oraz pojemności dyfuzyjnej złącza (ta ostatnia tylko w kierunku przewodzenia). Pojemność warstwy zubożonej określona jest zależnością:

$$C = \frac{(q\epsilon N_d)^{1/2}}{\sqrt{2}\left(\frac{\Delta E}{q} - V\right)^{1/2}} \quad (20)$$

gdzie:

q – ładunek

V – napięcie polaryzacji

N_d – koncentracja donorów

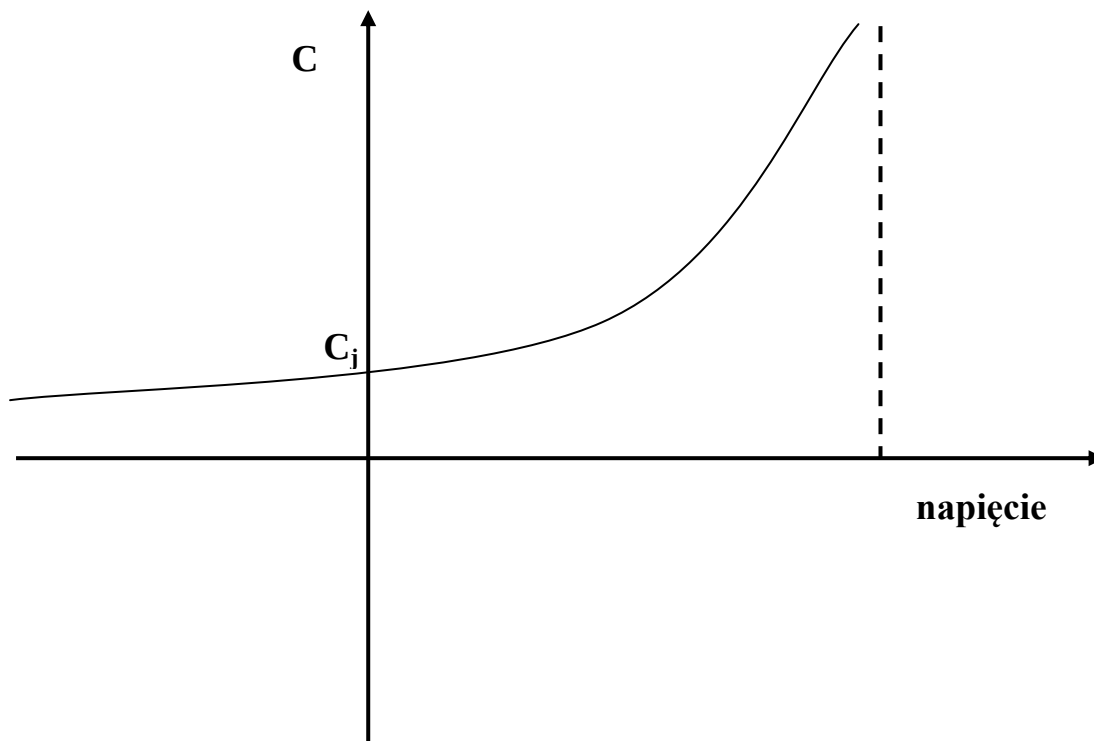
ΔE – szerokość przerwy wzbronionej

ϵ – stała dielektryczna warstwy zubożonej.

Szerokość warstwy zubożonej zależy od koncentracji donorów oraz od szerokości przerwy wzbronionej materiału.

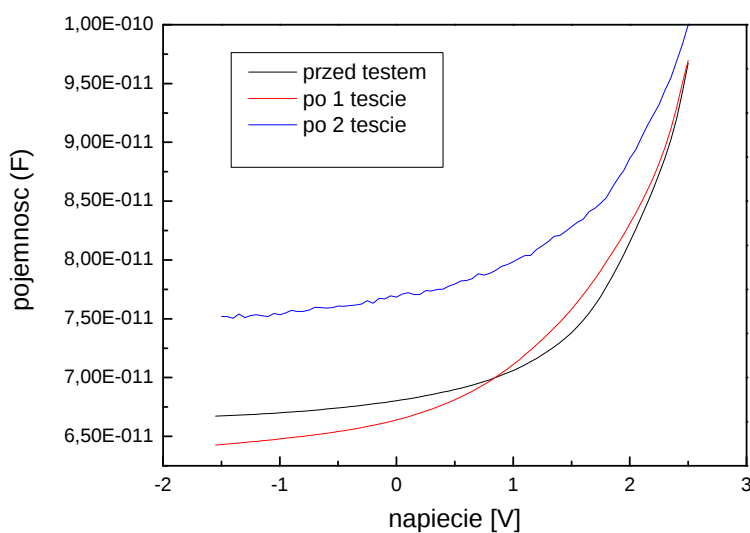
W kierunku przewodzenia występuje pojemność dyfuzyjna związana z procesem dyfuzji nośników mniejszościowych wstrzykiwanych do obszaru p - n . Jest to stosunek przyrostu ładunków mniejszościowych do przyrostu napięcia polaryzacji złącza.

$$C = \frac{\Delta Q_m}{\Delta U} \quad (21)$$

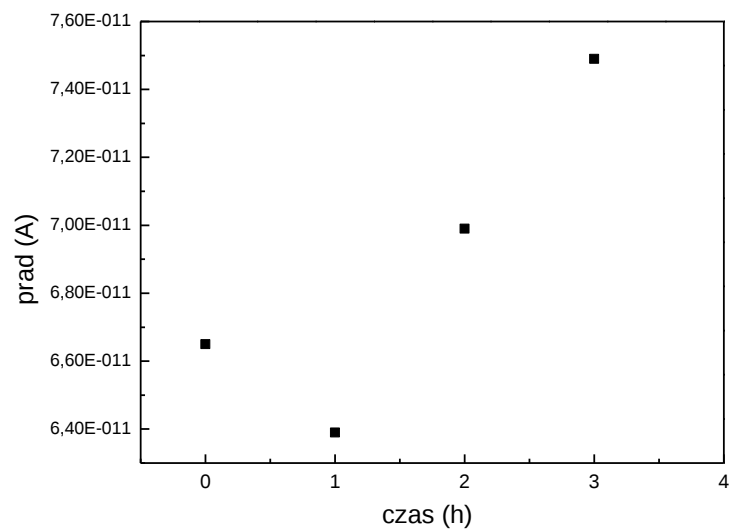


Rysunek 104. Pojemność złącza p-n

Zmierzono charakterystyki pojemnościowe (pojemność w funkcji napięcia w zakresie 2V;-2V) lasera poddanego starzeniu. Wykonano pomiary przed starzeniem i w jego trakcie. Mierzony był laser LD4760D69. Rezultaty pokazano na poniższych rysunkach (105 i 106).



Rysunek 105. Ewolucja krzywych pojemnościowych lasera ld 4760d69



Rysunek 106. Zmiana pojemności w czasie dla napięcia $V=-2V$.

Jak pokazuje Rysunek 106 pojemność złącza mierzona dla napięcia -2 V wzrosła o około 10% . Taki wzrost można by interpretować jako przyrost ilości naładowanych centrów w obszarze złącza lasera.

6. Podsumowanie

Podsumowując badania zaprezentowane w tej rozprawie należy powiedzieć, że przedmiot tych prac miał aspekt niezwykle praktyczny. Prowadzone badania miały za cel, aby diody laserowe wytwarzane w IWC PAN i firmie TopGaN stały się w pełni użytkowymi przyrządami mogącymi konkurować na światowym rynku optoelektronicznym.

Rzeczywiście, w okresie opisanych tu badań czas życia laserów pracy ciągłej wzrósł od kilku minut do ponad tysiąca godzin. Oczywiście na ten wynik, oprócz badań opisanych w tej pracy, wpływ miał ogólny postęp technologiczny w tym:

- Obniżenie napięcia pracy lasera spowodowane zmniejszeniem oporu kontaktów omowych i lepszym profilem domieszkowania magnezem,
- Obniżenie prądu progowego lasera związane z optymalizacją wzrostu studni kwantowych, polepszeniem światłowodu lasera oraz warstwy blokującej elektrony
- Systematyczne polepszanie processingu w tym pokroju mesy i głębokości jej trawienia.

Opisane w Rozprawie badania miały jednak dla naszej grupy ogromne znaczenie praktyczne oraz były źródłem inspiracji dla dalszych prac optymalizacyjnych.

Do najważniejszych wyników przedstawionych w Rozprawie badań, moim zdaniem należą:

- Określenie mechanizmów degradacji powierzchniowej zwierciadeł,
- Stwierdzenie analogii między efektami obserwowanym w azotkach a degradacji typu PIF obserwowaną w laserach podczerwonych dużej mocy,
- Zaproponowanie metod eliminacji tej degradacji i ich pozytywna weryfikacja,
- Podanie argumentów wskazujących na to, że podstawową przyczyną objętościowej degradacji laserów jest nie wzrost rekombinacji niepromienistej, tak jak to zwykle bywa w konwencjonalnych diodach laserowych, lecz zwiększenie się ucieczki nośników z obszaru aktywnego,
- Stwierdzenie że degradacja postępuje z pierwiastkiem czasu co wskazuje na procesy dyfuzji jako na mechanizm degradacji,
- negatywne zweryfikowanie dyfuzji magnezu jako mechanizmu degradacji,
- Stwierdzenie stabilności defektów rozciągniętych w strukturach azotkowych diod laserowych,
- Stwierdzenie, że głównym motorem napędowym degradacji jest przepływ prądu a nie pole optyczne w laserze,
- Potwierdzenie silnej zależności prędkości degradacji od ilości dyslokacji niciowych ujawnionych w procesie trawienia selektywnego.

Praca ta również, stawia kilka pytań na które nie ma jeszcze ostatecznej i zadowalającej odpowiedzi:

- Jak wyjaśnić zależność między ilością dyslokacji a prędkością degradacji w sytuacji, gdy dyslokacje się nie multiplikują, a odległość pomiędzy nimi jest znaczna w stosunku do drogi dyfuzji nośników?
- Jeśli dyfuzja jest istotnym mechanizmem degradacji, to co podlega tej dyfuzji?

- co powoduje degradację laserów: rekombinacja niepromienista, czy ucieczka nośników?
Choć nasze badania wskazują na tę drugą możliwość to sprawa jest wciąż otwarta.

Laserowe diody na bazie azotku galu to wciąż przyrządy na progu swojego gwałtownego rozwoju. Równocześnie inne przyrządy azotkowe jak np. białe diody elektroluminescencyjne zaczynają pracować pod obciążeniami prądowymi bliskimi tym charakterystycznym dla laserów. Dla tych przyrządów można spodziewać się problemów degradacyjnych o tej samej naturze co w przypadku diod laserowych. Tak więc nauka i technologia będzie się musiała do końca zmierzyć z zagadkami które jeszcze pozostały w obszarze niezawodności.

Referencje

1. S. Nakamura, G. Fasol „The Blue Laser Diode. GaN Based Light Emitters and Lasers” Springer 1997
2. A. Einstein “Zur quantentheorie der strahlung” Physika Zeitschrift, vol.18 (1917)
3. T. H. Maiman U.S. patent nr. 3 353 115
4. A. Javan, W. Bennett U.S. patent nr. 3 149 290
5. T. M. Quist et al. „ Semiconductor maser of GaAs” APL 1962
6. R. N. Hall et al. “Coherent light emission from GaAs junction” PRL 1962
7. N. Holonyach et al. „Coherent (visible) light emission from GaAsP junctions” APL 1962
8. M. I. Nathan et al. “Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions” APL 1962
9. H. Kroemer, Proc. IEEE, vol. 51, pp.1782-1783
10. Ż. Ałfiorow, R. Kazarionow, „Laser półprzewodnikowy z pompowaniem elektrycznym”, patent ZSRR 181737 (1963)
11. I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy, S. Sumski, Appl. Phys. Lett. **17**, 109
12. I. Hayashi U.S. patent nr. 3 691 476
13. I. Akasaki, H. Amano, „Crystal growth of column III nitrides and their applications to short wavelength light emitters”, J. Of Crystal Growth, **146**, 455-461
14. H. Amano et al. „p-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEPI), Japanese J. of Appl. Phys. **28**, L2112-L2114
15. S. Nakamura et al. „Hole compensation mechanism of p-type GaN films”), Japanese J. of Appl. Phys. **31**, 1258
16. S. Nakamura, T. Mukai „High quality InGaN films grown on GaN films” Japanese J. of Appl. Phys. **31**, L1457
17. L. A. Coldrene and S. W. Corzine “Diode lasers and Photonics Integrated Circuits”, Wiley Series in Microwave and Optical Engineering (John Wiley, New York, 1995)
18. M. Fukuda “Reliability and Degradation of Semiconductors Lasers and LED's” Artech House, Inc. 1991
19. O. Ueda “Reliability and degradation of III-V optical devices”, Artech House 199..
20. T. Egawa et al. „Degradation mechanisms of AlGaAs/GaAs laser diodes grown on Si substrates” APL **67**, 20 (1995)
21. Aland K Chin, Rick K Bertaska, Martin A Jaspan, Allen M Flusberg, Steve D Swartz, Maciej T Knapczyk, Israel Smilanski, Jonah H Jacob, “Catastrophic Optical-damage in High-power, Broad-area Laser-diodes”, Materials Issues of Semiconductor Optical and Electrical Devices and Materials , MRS Proceedings Volume 1195, 2009
22. M. Leszczynski, T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, I. Grzegory, M. Bockowski, M. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J.M. Baranowski, C. T. Foxon, T. S. Cheng, Applid Physics Letters, **69**, 73 (1996)
23. M. Tanaka, S. Nakahata, K. Sogabe, H. Nakata, M. Tabioka, Japanese Journal of Applid Physics, **36**, L1062 (1997)
24. W. Paszkowicz, Powder diffrection, **14**, 258 (1999)

25. M. E. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur, Handbookseries on Semiconductor Parametrs, vols.1 and 2, World Scientific, London
26. V. Bougrov, M. E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, A. Zubrilov, "Properties of Advanced Semiconductor materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe" John Wiley and Sons, Inc. New York, pp.1-30
27. R. Dingle, M. Ilegems, Solid State Communications, **9**, 175
28. S. Adachi, "GaAs, AlAs, and Al_xGa_{1-x}As@B: Material parameters for use in research and device applications", J. Appl. Phys. 58, R1 (1985); doi:10.1063/1.336070 (29 pages)
29. J. I. Pankove, S. Bloom, G. Harbeke, RCA Review **36**, 163
30. H. Neumann, B. Jacobs, W. Horing, Crystal Research and Technology, vol. **25**, pp.343-348
31. P. Kozodoy, H. Xing, S. P. DenBaars, U.K. Mishra, A. Saxler, R. Perrin, S. Elhamri, W.C. Mitchel, J. of Applid Physics, **87**, 1832
32. I. D. Goepfert, E.F. Schubert, A. Osinski, P.E. Norris, Electronic Letters, **35**, 1109
33. W. Gotz, N. M. Johnson, J. Walker, D.P.Bour, R.A. Street, App. Phys. Lett. **65**, 667
34. W. Kim, A. Salvador, A.E.Botchkarev, O.Atkas, S.N.Mohammad, H. Morkoc, Appl. Phys. Lett. **69**, 559
35. W. Kim, A.E.Botchkarev, A. Salvador, G. Popovici, H. Tang, H. Morkoc, Appl. Phys. Lett. **82**, 219
36. S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai, Japanese Journal of Applied Physcs, Part 1 **31**, 1258
37. U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic, P. Schlotter, Appl. Phys. Lett. **72**, 1326
38. I. Grzegory "High pressure crystallization of GaN for electronic applications", J. Phys.: Condens. Matter **14**, 11055 (2002),
39. W. J. Moore, J. A. Freitas, S. K. Lee, S. S. Park, J. Y. Han, Physical Review B: Condensed Matter, **65**, 081201
40. Fabio Bernardini and Vincenzo Fiorentini, David Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, R10024–R10027 (2007)
41. praca doktorska dr. Marcina Sarzyńskiego
42. S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, „Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multiquantum well structures”, Appl. Phys. Lett. **69**, 4188 (1996);
43. P. Bogusławski, E. L. Briggs, J. Bernholc „Native defects in gallium nitride”, Physical Review B, **vol. 51**, No. 23 (1995)
44. Ch. G. Van de Walle, J. Neugebauer „First principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides“ Journal of Applid Physics, vol. **95**, No. 8 (2004)
45. I. Grzegory "High pressure crystallization of GaN for electronic applications", J. Phys.: Condens. Matter **14**, 11055 (2002),
46. R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L.P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, H. Hayashi „Exellent crystallinity of truly bulk ammonothermal GaN”, Journal of Crystal Growth **310**, 3911-3916(2008)

47. R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L.P. Sierzputowski, J. M. Baranowski, M. Kamińska „Ammonothermal method of GaN and AlN production”, *Diamond and Related Materials* **7**, 1348-1350(1998)
48. H.P. Maruska, J.J. Tietjen, *App. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969)
49. W. Seifert, G. Fitzl and E. Butter, *J. Cryst. Growth* **52**, 257 (1981)
50. A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai and A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L899 (1997).
51. Y. Kumagai, H. Murakami, H. Seki, A. Koukitu, *J. Cryst Growth*, **246**, (2002), 215
52. G. A. Smolyakov, P. G. Eliseev, M. Osinski, *IEEE J. Quantum Electron.* **41**, 517 (2005)
53. V. Laino, F. Roemer, B. Witzigmann, C. Lauterbach, U. T. Schwarz, C. Rumbolz, M. O. Schillgalies, M. Furitsch, A. Lell, and V. Härle, *IEEE J. Quantum Electron.* **43**, 16 (2007)
54. Piotr Perlin, Katarzyna Holc, Marcin Sarzyński, Wolfgang Scheibenzuber, Łucja Marona, Robert Czernecki, Mike Leszczyński, Michał Bockowski, Izabella Grzegory, Sylwester Porowski, Grzegorz Cywiński, Piotr Firek, Jan Szmidt, Ulrich Schwarz, and Tadek Suski, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 261108 ,(2009)
55. T. Schoedl, U.T. Schwarz, V. Kummeler, M. Furitsch, A. Leber, A. Miler, A. Lell, V. Harle, *J. Appl. Phys.* **97**, 123102 (2005)
56. C.C. Kim, Y. Choi, Y.H. Jang, M.K. Kang, Minhoo Joo, M.S. Noh, *Proc. of SPIE* **6894**, 689400-1 (2008)
57. J.A. Sharps, *Proceedings of the 27th Annual Boulder Damage Symposium on Laser-Induced Damage in Optical Materials*, 1995, SPIE, Bellingham, 1996, p. 676
58. Jongwoo Parka, D.-S. Shinb, *Materials Chemistry and Physics* **88**, 410, (2004)
59. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, *Appl. Phys. Lett.* **69** (26) 4056
60. S. Nakamura, *J. Mater. Res.* vol. **14**, No.7
61. M. Ikeda, T. Mizuna, M. Takeya, S. Goto, S. Ikeda, T. Fujimoto, Y. Ohfuji, T. Hashizu, *Physica Status Solidi (c)*, **1**, No.6, 1461-1467 (2004)
62. G. Kamler, J. Smalc, M. Woźniak, J.L. Weyhera, R. Czernecki, G. Targowski, M. Leszczyński, d, I. Grzegory, and S. Porowski „Selective etching of dislocations in violet-laser diode structures”, *Journal of Crystal Growth* **293**, 18 (2006)
63. T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, M. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3421, (2000)
64. M. Albrecht, J. Weyher, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 231090
65. K.S. Kim, Y.J. Sung, H.S. Paek, S.N. Lee, T. Jang, J.K. Son, Y. Park, *Physica Status Solidi (a)*, vol. **206**, Issue 7, pp. 1674-1677
66. M. Takeya, T. Hashizu, M. Ikeda, *Proc. of SPIE* vol. 5738
67. K. Kumakura, T. Makimoto, N. Kobayashi, T. Hashizume, T. Fukui, H. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 052105
68. L. Marona, P. Wisniewski, P. Prystawko, I. Grzegory, T. Suski, S. Porowski, P. Perlin, M. Leszczyński, R. Czernecki *Appl. Phys. Lett.* **88**, 201111 (2006)
69. S. Tomiya, S. Goto, M. Takeya, M. Ikeda, *phys. Stat. sol. (a)* **200** 139 (2003)

70. M. Takeya, T. Mizuno, T. Sasaki, S. Ikeda, T. Fujimoto, Y. Ohfuji, K. Oikawa, Y. Yabuki, S. Uchida, M. Ikeda, *phys. Stat. sol (c)* , **0** 2292, (2003)
71. O.H. Nam, K.H. Ha, J.S. Kwak, S.N. Lee, K.K. Choi, T.H. Chang, S.H. Chae, W.S. Lee, Y.J. Sung, H.S. Paek, J.H. Chae, T. Sakong, J.K. Son, H.Y. Ryu, Y.H. Kim, Y.Park, *phys. Stat sol. (a)* **201**, 2717, (2004)
72. W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2666 (1995);
73. T. Suski, G. Franssen , P. Perlin, R. Bohdan, A. Bercha , P. Adamiec , F. Dybała, W. Trzeciakowski, P. Prystawko, M. Leszczyński, I. Grzegory, S. Porowski., *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1236 (2004)
74. Yen-Kuang Kuo and Yi-An Chang, „Effects of Electronic Current Overflow Inhomogeneous Carrier Distribution on InGaN Quantum-Well Laser Performance” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **40**, 437 (2004)
75. J. Piprek, R. Sink, M. Hansen, J. Bowers, S. DenBaars,” Simulation and optimization of 420-nm InGaN/GaN laser diodes”, *Proc. SPIE Vol. 3944*, p. 28-39 (2000)
76. Jens Müller, Georg Brüderl, Marc Schillgalies, Sönke Tautz, Dimitri Dini, Andreas Breidenassel, Bastian Galler, and Stephan Lutgen, „Burn-in mechanism of 450 nm InGaN ridge laser test structures”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 051104 (2009),
77. J. M. Pluska, A. Czerwiński, J. Ratajczak, J. Kątki, Ł. Marona, R. Czernecki, M. Leszczyński, P. Perlin, „New approach to cathodoluminescence studies in application to InGaN/GaN laser diode degradation” *Journal of Microscopy*, Vol. 236, Pt 2 2009, pp. 137–142
78. C. Van Odorp, G. W. Hooft “Method for Determining effective nonradiative lifetime and leakage losses in double-heterostructure lasers”, *J. Appl. Phys.* **Vol. 52**, pp. 3827-3839
79. K. Orita, H. Ohno, N. Ikeda, S. Takigawa, M. Yuri „Increase of Nonradiative Recombination Centers in GaN-based Laser Diodes during Aging”,
80. M. Kneissl, D.P. Bour, L. Romano, C.G. Van de Walle, J.E. Northrup, W.S. Wong, D.W. Treat, M. Teppe, T. Schmidt, N.M. Johnson, *App. Phys. Lett.* **77**, 1931
81. V. Kummeler, G. Bruderl, S. Bader, S. Miller, A. Weimar, A. Lell, V. Harle, U.T. Schwarz, N. Gmeinwieser, W. Wegscheider, *Physica Status Solidi (a)* **194**, No.2, 419-422
82. T. Świetlik; G. Franssen; P. Wiśniewski; S. Krukowski; SP. Łepkowski; Ł. Marona, M. Leszczyński; P. Prystawko; I. Grzegory,; T. Suski; S. Porowski,; P. Perlin; R. Czernecki; A. Bering-Staniszevska, PG. Eliseev, *Appl.-Phys.-Lett.* **88**: 71121 (2006)
83. H.Y. Ryu, K.H. Ha, S.N. Lee, T. Jang, H.K. Kim, J.K. Son, J.H. Chae, K.S. Kim, K.K. Choi, H.S. Paek, Y.J. Sung, T. Sakong, O.H. Nam, Y.J. Park, *Physica Status Solidi (c)* vol. **4**, pp. 70-73
84. M. Meneghini, N. Trivellin, K. Orita, S. Takigawa, M. Yuri, T. Tanaka, D. Ueda, E. Zanoni, G. Meneghesso, *Electron Device Letters* vol. **30**, 356-358 (2009)
85. Tomiya, S. Goto, M. Takeya, M. Ikeda, *phys. stat. sol. (a)* **200**, 139 (2003)
86. M. Rossetti, T.M. Smeeton, W.S. Tan, M. Kauer, S.E. Hooper, J. Heffernan, H. Xiu, C.J. Humphreys, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 151110-1, (2008)

- 87.** H. Xiu, E.J. Thrush, M. Kauer, T.M. Smeeton, S.E. Hooper, J. Heffernan, C.J. Humphreys, *phys. stat. sol. (c)* **5**, 2204, (2008)
- 88.** N. Truvelin, M. Meneghini, G. Meneghesso, E. Zanoni, K. Orita, M. Yuri, T. Tanaka, D. Ueda, *Microelectronics Reliability* **49**, 1236-1239 (2009)
- 89.** M. Furitsh, A. Avramescu, C. Eichler, K. Engl, A. Leber, A. Miler, C. Rumboltz, G. Bruderl, U. Strauss, A. Lell, V. Harle, *Physica Status Solidi (a)* **203**, 1797-1801 (2006)

Dodatek 1. 1 Struktury diod laserowych opisanych w tekście Rozprawy

Dioda laserowa LD3290

GaN:Mg 40nm		
	SLS 80*(GaN:Mg/ Al _{0.15} GaN:Mg) (26Å /26Å) 420nm	
p-waveguide GaN 90nm		
e-blocking Al _{0.24} GaN:Mg 20nm		
Cap GaN 6nm		
5QW QW – In _{0.1} GaN – 4.5nm		
n-waveguide		
	SLS 110*(Al _{0.16} GaN:Si/GaN:Si) (24Å/24Å) 535nm	
GaN:Si 450nm		

Dioda LD 3290 posiadała supersieciowe dolne i górne warstwy okładkowe.

Dioda laserowa LD4060

GaN:Mg 30nm
p-cladding Al _{0.07} GaN:Mg 340nm
p-waveguide GaN – 80nm
GaN:Mg – 10nm
e-blocking Al _{0.02} GaN – 9nm
Cap In _{0.02} GaN – 10nm
3QW QW – In _{0.1} GaN – 5nm
In _{0.02} GaN:Si – 40nm
GaN:Si – 50nm
Al _{0.08} GaN:Si 535m
GaN:Si – 500nm

Dioda Laserowa LD 4450

GaN:Mg 30nm
Al _{0.07} GaN:Mg 175nm
Al _{0.07} GaN 165nm
p-waveguide GaN – 80nm
e-blocking Al _{0.20} GaN – 7nm
e-blocking Al _{0.20} GaN:Mg – 7nm
e-blocking Al _{0.20} GaN – 7nm
Cap GaN – 10nm
3QW QW – In _{0.1} GaN – 4.5nm
In _{0.02} GaN:Si – 40nm
GaN – 50nm
Al _{0.06} GaN:Si – 585nm
Al _{0.06} GaN:Si – 20nm
Al _{0.04} GaN:Si – 20nm
Al _{0.02} GaN:Si – 20nm
GaN:Si – 510nm

Dioda Laserowa LD 4760

GaN:Mg 30nm
Al _{0.07} GaN:Mg 165nm
Al _{0.07} GaN 165nm
p-waveguide GaN – 80nm
e-blocking Al _{0.20} GaN – 7nm
e-blocking Al _{0.20} GaN:Mg – 7nm
e-blocking Al _{0.20} GaN – 7nm
Cap GaN – 10nm
3QW QW – In _{0.1} GaN – 3.5nm
In _{0.02} GaN:Si – 40nm
GaN – 50nm
Al _{0.08} GaN:Si – 535nm
Al _{0.06} GaN:Si – 20nm
Al _{0.04} GaN:Si – 20nm
Al _{0.02} GaN:Si – 20nm