

STANISŁAW KRUKOWSKI^{1,2}, IZABELLA GRZEGORY¹, MICHAŁ BOĆKOWSKI¹,
TADEUSZ SUSKI¹, MICHAŁ LESZCZYŃSKI¹, PIOTR PERLIN¹,
CZESŁAW SKIERBISZEWSKI¹, SYLWESTER POROWSKI¹

¹*Institut Wysokich Ciśnień PAN
Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa*

²*Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego
Uniwersytet Warszawski
Pawińskiego 5a, 02-106 Warszawa
E-mail: stanislaw.krukowski@unipress.waw.pl*

PÓLPRZEWODNIKOWE AZOTKOWE ŹRÓDŁA ŚWIATŁA – NAGRODA NOBLA Z FIZYKI W 2014 R. DLA ISAMU AKASAKI, HIROSHI AMANO I SHUJI NAKAMURY

WSTĘP

Droga do uzyskania wydajnych półprzewodnikowych źródeł światła zapewniających konkurencyjne w stosunku do żarówek oświetlenie, wymagała pokonania wielu trudności. Materiałem wykorzystywanym w tym celu jest azotek galu i jego stopy z indem (InGaN) i glinem (AlGaN) oraz tworzone na ich bazie studnie kwantowe. Znaczna część kluczowych badań w tej dziedzinie miała miejsce w Japonii. Sukcesu można było oczekiwać od połowy lat 90. XX w., po zademonstrowaniu: 1) możliwości uzyskiwania epitak-

sjalnych azotkowych struktur kwantowych osadzanych na podłożu szafirowym oraz 2) złącza p-n w wyniku domieszkowania odpowiednio magnezem i krzemem. Wytworzenie wydajnych diod elektroluminescencyjnych GaN-InGaN-AlGaN zostało uznane za ogromne osiągnięcie naukowe i cywilizacyjne i uhonorowane przyznaniem nagrody Nobla z fizyki w 2014 r. (NOBEL PRIZE 2014). Praca przedstawia rozwój badań naukowych, który doprowadził do jej uzyskania.

PODSTAWY DZIAŁANIA WYDAJNYCH PÓLPRZEWODNIKOWYCH ŹRÓDŁ ŚWIATŁA

Układy krystaliczne zawierają periodycznie ułożone atomy, usytuowane w niewielkiej odległości od siebie. Powoduje to nakładanie się funkcji falowych sąsiednich atomów, zmianę ich energii, zamieniając pojedyncze stany o określonej energii na obszary o dozwolonych przedziałach energii, pasma energetyczne. Naturalną konsekwencją jest możliwość ruchu elektronów w przestrzeni, czyli przewodzenia prądu elektrycznego. Elektrony, cząstki o spinie 1/2, mogą obsadzać stany kwantowe pojedynczo, podlegają, więc statystyce Fermiego-Diraca. Wskutek tego w temperaturze zera bezwzględnego obsadzają stany kwantowe do pewnej ener-

gii, którą nazywamy energią Fermiego. Podwyższenie energii układu, np. przez przepływ ciepła, prowadzi do termicznego wzbudzenia elektronów, które z pewnym prawdopodobieństwem obsadzają wyższe stany, przy czym stany niższe są opróżniane. Właśnie ten efekt odpowiada ze spadkiem oporu w półprzewodnikach.

Półprzewodniki są klasą kryształów przewodzących elektrycznie, których opór elektryczny maleje wraz ze wzrostem temperatury. Metale, inna rodzina przewodzących kryształów, wraz ze wzrostem temperatury zwiększają swój opór elektryczny. Różnica powstaje na skutek tego, że w przypadku

metali gęstość nośników prądu jest w zasadzie stała przy podnoszonej temperaturze, natomiast wzrasta ich rozpraszanie, co powoduje wzrost oporu elektrycznego metalu. W przypadku półprzewodników, wzrost gęstości nośników wraz ze wzrostem temperatury jest tak silny, że kompensuje wzrost rozpraszania.

Dla wystąpienia dominacji tego efektu wymagane jest, aby w pobliżu energii Fermiego była niska lub zerowa gęstość stanów energetycznych. W przypadku wystąpienia zakresu energii, w których nie ma stanów dozwolonych mówimy o przerwie zabronionej o energii E_g . Pasma stanów obsadzonych w półprzewodnikach nazywamy pasmem walencyjnym, a stanów pustych, pasmem przewodnictwa. Poziom Fermiego w niskich temperaturach znajduje się w pobliżu środka przerwy zabronionej. Przeskok elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa powoduje obsadzenie wyższego stanu elektronowego. Miejsce opróżnione nazywamy dziurą, która zachowuje się jak cząstka (kwazicząstka) o ładunku dodatnim. W przypadku kryształu idealnego pasmo walencyjne nie przewodzi prądu, dlatego można odjąć elektron, co powoduje powstanie nadmiarowego ładunku dodatniego przewodzącego prąd. Przewodzenie prądu w półprzewodnikach może zachodzić przez ruch elektronów, co oznaczamy, jako typ n, lub dziur, co daje typ p.

W kryształach rzeczywistych, w tworzącej go sieci występują defekty, tzn. odchylenia od idealnego periodycznego ułożenia atomów. Odchylenia mogą dotyczyć pojedynczego atomu, mówimy o defekcie punktowym, natomiast w przypadku linii, powierzchni lub trójwymiarowego obszaru atomów zaburzenie opisujemy, jako defekty liniowe, powierzchniowe lub objętościowe. Naturalną konsekwencją istnienia defektu jest przesunięcie stanów energetycznych, w tym bardzo często do obszaru przerwy zabronionej. Przykładem defektu punkowego może być zamiana atomu na inny, „obcy”, niebędący składnikiem idealnego kryształu. W przypadku, gdy nowy atom posiada większą liczbę elektronów na zewnętrznej powłoce, jak np. atom azotu w sieci krzemu, prowadzi to do nadmiaru elektronów i obsadzenia stanu w pobliżu lub nawet w obszarze pasma przewodnictwa. Mówimy o możliwości oddania (donacji) elektronu do pasma, więc taki defekt nazywamy donorem. W przypadku mniejszej liczby elektronów, np. glinu w Si,

powstaje możliwość pobrania (akceptacji) elektronów z pasma walencyjnego kryształu przez defekt i powstania dziury. Taki defekt nazywamy akceptorem. Dominująca obecność donorów (akceptorów) prowadzi do powstania półprzewodnika typu n (p) i jonizacji defektów. Możliwe jest przejście elektronu lub dziury przez defekty, tzn. wychwyty dodatnich i ujemnych nośników prądu.

Nośniki prądu w paśmie mogą przewodzić prąd, będąc w ruchu, czyli posiadając niezerowy pęd. Jednak w trakcie ruchu szybko tracą swój pęd, przekazując energię kinetyczną ruchu innym stopniom swobody w procesach rozpraszania. Dlatego elektrony (dziury) znajdują się prawie zawsze w stanach pędowych o odpowiednio najniższej (najwyższej) energii. Położenie stanów energetycznych w skali energii określa zależność dyspersyjna, czyli zależność pomiędzy energią i pędem elektronów i dziur, dla odpowiednio pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego półprzewodnika.

Kwanty światła mają ogromną, najwyższą w przyrodzie dozwoloną prędkość, prędkość światła. Zależność dyspersyjna energii kwantu światła wyraża się wzorem: $E = cp$, gdzie pęd oznaczony jest przez p, natomiast prędkość światła przez c. To powoduje, że kwanty światła przenoszą znikomy pęd. W zasadzie, więc można powiedzieć, że powstanie kwantu światła, czyli jego emisja nie powoduje istotnej zmiany stanu pędowego układu materialnego. Dlatego wydajna emisja światła jest możliwa tylko w przypadku, gdy stany minimum i maksimum energii pasma przewodnictwa i walencyjnego odpowiadają pędowi zero. Półprzewodniki te mają tzw. prostą przerwę energetyczną. Wydajna emisja nie zachodzi w takich półprzewodnikach jak krzem, diament, german, czy węgiel krzemu, charakteryzujących się skośną przerwą energetyczną (minimum pasma przewodnictwa oraz maksimum pasma walencyjnego występują dla różnych wartości pędu).

Aby uzyskać odpowiednią energię emitowanego światła, przerwa energetyczna musi być odpowiednio szeroka, co powoduje, że kandydatami na źródła emisji o barwie czerwonej są arsenki i fosforki, a o barwie fioletowej, niebieskiej i zielonej, azotki metali grupy III układu okresowego.

Półprzewodnikowe emitery światła zawierają zwykle złożony układ warstw o różnych własnościach elektrycznych i optycznych. Wydajna emisja światła o określonej długości fali (barwie) z obszaru półprzewodnika może

zachodzić jedynie wskutek zgromadzenia w pewnych jego obszarach wysokiej gęstości elektronów i dziur, dzieje się to w pobliżu granic obszarów typu n i typu p, nazywanym złączem p-n. Emisja optyczna wykorzystuje tylko część energii związanej z rekombinacją elektronu i dziury, reszta jest zamieniana na ciepło. Musimy, więc efektywnie odprowadzić ciepło z obszaru złącza, co faworyzuje układy o wysokim przewodnictwie cieplnym. Ponadto w obszarze złącza panuje silne pole elektryczne. Dlatego dla trwałości układu emitującego wysokoenergetyczne światło, niezbędne są silne wiązania kowalencyjne, zapewniające trwałość struktury krystalicznej półprzewodnika. Generacja ciepła i emisja optyczna konkurują ze sobą o te same pary nośników elektron-dziura. Emisji ciepła sprzyja obecność defektów struktury. Należy więc je usunąć lub maksymalnie ograniczyć ich liczbę.

W celu zwiększenia ilości elektronów i dziur obecnych jednocześnie w tym samym obszarze półprzewodnika stosuje się tzw. studnie kwantowe, tj. bardzo cienkie (rzędu 10nm) warstwy charakteryzujące się mniejszą przerwą energetyczną w stosunku do obszarów sąsiednich. Takie uwięzienie nośników zwiększa prawdopodobieństwo ich rekombinacji promienistej, to znaczy wytworzenia fo-

tonu na skutek ich anihilacji. Studnie kwantowe tworzy się zwykle, poprzez zamianę niektórych atomów na inne posiadające taką samą liczbę elektronów, a więc z tej samej grupy układu okresowego, ale zapewniające węższą przerwę energetyczną niż w kryształie wyjściowym. Są to atomy znajdujące się niżej w układzie okresowym, czyli zamieniamy, np. gal na ind. Otrzymuje się struktury kwantowe w procesach epitaksji, tzn. wzrostu warstw krystalicznych w sieci zgodnej z siecią krystaliczną podłoża, podczas wzrostu zachodzącego w sposób warstwowy umożliwiającego otrzymywanie płaskich atomowo warstw o innym składzie chemicznym.

Wydajne przyrządy emitujące energię elektromagnetyczną są, więc strukturami półprzewodnikowymi złączowymi p-n, zawierającymi studnie kwantowe o niskiej gęstości defektów, ułożone w pobliżu złącza, pozwalające na ciągłą pracę w długim okresie czasu nawet w przypadku intensywnej generacji ciepła i silnych pól optycznych. Struktury takie w optoelektronice nazywamy diodami elektroluminescencyjnymi a w elektronice diodami złączowymi. Historia powstania takich struktur opartych o azotki metali grupy III: galu, indu i aluminium, za co została przyznana nagroda Nobla 2014 r., zostanie przedstawiona w następujących rozdziałach.

WCZESNA HISTORIA BADAŃ NAD AZOTKAMI GRUPY III: GaN, ALN I INN

Wydajne półprzewodnikowe urządzenia emitujące energię elektromagnetyczną są, więc strukturami półprzewodnikowymi złączowymi. Jednak droga do ich konstrukcji nie była prosta. Historia zaczyna się w Laboratoriach Radio Corporation of America (RCA) w 1955 r., gdy Rubin Braunstein zaobserwował emisję światła podczerwonego ze struktur złączowych p-n wykonanych z GaSb, GaAs, InP oraz stopów Si-Ge. Laboratoria RCA, obecnie włączone w skład koncernu General Electric odegrały wiodącą rolę we wczesnych etapach rozwoju przyrządów półprzewodnikowych emitujących światło, obecnie stanowiących znaczną część dziedziny nazywanej optoelektroniką. W kilka lat później, w 1961 r., Bob Biard i Gary Pittman pracując w laboratoriach innego koncernu amerykańskiego, Texas Instruments, wykonali diody GaAs emitujące znaczną ilość światła podczerwonego. Dla uzyskania światła czerwonego potrzebna była domieszka aluminium, zastępującego gal w jego podsięci lub fosfo-

ru zamieniającego arsen. GaAs jest półprzewodnikiem o przerwie prostej, stąd możliwa była wydajna emisja światła. Zastąpienie części tych atomów przez ich zamienniki przy zachowaniu prostej przerwy jest możliwe tylko do pewnej koncentracji. Wystarczyło to jednak do powiększenia przerwy do 2 eV i uzyskania emisji światła czerwonego (PANKOVE i współaut. 1967). Obecnie półprzewodnikowe emitery światła czerwonego oparte na GaAs są w powszechnym użyciu.

Jednak droga do wyższych energii i innych barw, w tym zielonej i niebieskiej była dosyć trudna i daleka. Początek ponownie miał miejsce w laboratoriach RCA. W drugiej połowie lat sześćdziesiątych znany był już azotek galu (GaN), półprzewodnik o prostej szerokiej przerwie energetycznej, wynoszącej około 3,5 eV. Była to energia odpowiadająca promieniowaniu światła o długości fali 350 nm, znajdującej się w bliskim nadfiolecie. Dodatek indu do kryształu GaN pozwalał na wykonanie materiału o węższej przerwie,

odpowiadającej fioletowej, niebieskiej i zielonej barwie światła. Pracujący w laboratoriach RCA James Tjetejen, Herbert Maruska oraz Jacques Pankove wykonali badania nad wzrostem warstw GaN z myślą o jego zastosowaniu w przyrządach emitujących światło niebieskie. Problemem zasadniczym utrudniającym to zastosowanie jest skomplikowana termodynamika wzrostu kryształów GaN. Stopień azotku galu jest być może niemożliwe w warunkach ciśnienia atmosferycznego. GaN w wysokich temperaturach jest materiałem niestabilnym ze względu na bardzo silne wiązanie w cząsteczce N_2 , co prowadzi do rozpadu GaN na molekularny gazowy azot i metaliczny gal. Uzyskanie GaN drogą bezpośredniej syntezy wymaga ogromnych ciśnień, więc kryształy azotku galu nie były w tym czasie otrzymywane. Maruska zaproponował osadzenie warstwy azotku galu na płycie z szafiru, jednej z odmian krystalicznych Al_2O_3 . Do syntezy warstwy GaN użył amoniaku, NH_3 , jako źródła aktywnego azotu, oraz lotnego związku galu i chloru GaCl (MARUSKA i TIETJEN 1969). Metoda ta, zwana wodorkową była już wówczas stosowana do syntezy innych warstw półprzewodników, np. znanego już GaAsP, ważnego dla źródeł światła czerwonego. W przypadku wzrostu GaN wyniki budziły mieszane odczucia, warstwa GaN powstawała, jednak była polikrystaliczna, nienadająca się do produkcji przyrządów, a wyłącznie do badań podstawowych. W tym pionierskim okresie udało się wyznaczyć niektóre podstawowe własności tego półprzewodnika. Niestety, niska jakość strukturalna uzyskanych warstw GaN blokowała możliwość realizacji programu budowy emiterów opartych o GaN. Warstwy GaN były silnie zdefektowane, w zasadzie zawsze polikrystaliczne, zawierały ogromną liczbę defektów typu donorowego. Nie udało się uzyskać typu p, przy użyciu żadnego procesu domieszkowania. W wyniku tych trudności program azotków w RCA i innych wiodących laboratoriach został zamknięty w 1973 r.

W tych latach sukcesy odnosił program rozwoju półprzewodnikowych źródeł światła czerwonego, oparty o GaAs i związki pokrewne GaAsP i GaAlAs. Otrzymano wysoko wydajne diody czerwone, a także w 1976 r., Russel Dupuis ze współpracownikami skonstruował w laboratoriach firmy Rockwell, lasery półprzewodnikowe wykorzystujące te półprzewodniki (DUPUIS i współaut. 1977). Lasery półprzewodnikowe to również diody p-n, czyli diody laserowe (LDs), wyposażone w dodatkowe „okładki”, niepozwalające na ucieczkę światła, lokalizując je w wąskim płaskim obszarze równoległym do płaszczyzny złącza p-n i studni kwantowych. Światło wędrując pomiędzy okładkami trafia do krawędzi struktury, na której ulega częściowemu odbiciu przez system luster (wnęka rezonansowa zapewniająca wzmocnienie). Powracające światło wywołuje emisję wymuszoną, znacząco zwiększając wydajność urządzenia, ograniczając rekombinacje niepromienistą, powodującą stratę części energii na produkcję ciepła. Światło przenikające przez lustra to emisja urządzenia, dlatego też jedno z lustro odbija je zupełnie, natomiast drugie częściowo dając na wyjściu zaprogramowaną równoległą wiązkę światła. Lasery emitują światło spójne, co dodatkowo stwarza nowe możliwości zastosowań.

W latach osiemdziesiątych program konstrukcji półprzewodnikowych źródeł światła został oparty na związkach II-VI w tym na ZnSe oraz związkach pokrewnych, CdSe i ZnS. Osiągnięto znaczne sukcesy, konstruując diody świecące i lasery oparte o te związki (HAASE i współaut. 1991). W programach badawczych mających na celu konstrukcje diod laserowych opartych o związki II-VI przodująca rolę odgrywała firma Sony z Japonii. Jednak niska energia wiązania atomów w kryształach II-VI powodowała silną dyfuzję atomów w złączu i jego rozmycie. W efekcie lasery te osiągnęły czasy pracy rzędu 100 godzin, co było niewystarczające dla masowych zastosowań. Dlatego też ten program również został zakończony.

KRYTYCZNY OKRES BADAŃ – ROZWÓJ BADAŃ I KONSTRUKCJA PRZYRZĄDÓW AZOTKOWYCH W JAPONII

Rola odgrywana przez laboratoria Sony była zwiastunem przesunięcia geograficznego wiodącego ośrodka badań nad diodami i laserami półprzewodnikowymi z USA do Japonii, gdzie działali prof. Isamu Akasaki i jego doktorant Hiroshi Amano, pracujący w labo-

ratoriach Uniwersytetu w Nagoji. W 1985 r. wykonali oni pierwszy znaczący krok na drodze do uzyskania wydajnych diod azotkowych. W ramach badań wzrostu metodą epitaksji z fazy gazowej używali jako źródła galu trójmetylku galu [TMG, $Ga(CH_3)_3$], rozwią-

zania będącego podstawą epitaksji ze związków metaloorganicznych (MOVPE). W wyniku wzrostu w relatywnie niskiej temperaturze (ok. 500°C) uzyskali warstwę amorficzną azotku glinu AlN na podłożu szafirowym, która ulegała rekrytalizacji w podwyższonej temperaturze (ok. 1100°C). Osadzana na takim „buforze” warstwa azotku galu GaN była monokrystaliczna i wykazywała znacznie obniżoną gęstość dyslokacji. Dawało to szansę uzyskania warstw GaN o jakości wystarczającej do konstrukcji diod na tanim i powszechnie dostępnym podłożu szafirowym (AMANO i współaut. 1986). Kolejny krok został przez badaczy japońskich wykonany w 1989 r. Usiłowali oni otrzymać typ p GaN poprzez domieszkowanie magnezem warstw azotku galu w procesie MOVPE. Jednak warstwy te były wyłącznie typu n. Podczas obserwacji takich warstw w mikroskopie elektronowym, wykryli oni, że zwiększa się ich opór elektryczny. Wyciągnęli wniosek, że naświetlanie elektronami w próżni zwiększa liczbę dziur w warstwach, co powoduje zwiększenie oporu. Dalsze naświetlanie elektronami doprowadziło do przelomu, otrzymano warstwy typu p (AMANO i współaut. 1989). W kolejnych latach używając tej metody Akasaki i Amano otrzymali diodę p-n oraz diodę elektroluminescencyjną (LED) emitującą światło ze struktury azotkowej. Planowali oni masowe zastosowanie tej metody do wytwarzania diod i laserów opartych o GaN.

Okazało się jednak, że droga do wysoce wydajnych urządzeń jest znacznie prostsza. Wyjaśnienie zagadki podał Shuji Nakamura w 1992 r., pracujący w laboratoriach japońskiej firmy Nichia Chemical Ltd. Aby uaktywnić akceptor magnezowy należało usunąć wodór z sieci GaN (NAKAMURA i współaut. 1992a). Wodór tworzy kompleksy elektrycznie neutralne z magnezem umieszczonym w pozycji atomu Ga w sieci GaN. Usunięcie wodoru zachodzi podczas wygrzewania próbek GaN zawierających magnez w temperaturze powyżej 600°C w atmosferze pozbawionej wodoru. Otrzymywany typ p jest trwały, co pozwala konstruować przyrządy o bardzo długim okresie pracy (NAKAMURA i współaut. 1992b). Ponadto w 1991 r. Nakamura opracował metodę wzrostu bufora niskotemperaturowego GaN zastępując bufor AlN Amano i Akasakiego (NAKAMURA 1991).

Otrzymany typ p GaN, mimo swego przełomowego charakteru, miał pewne dosyć istotne wady. Najbardziej istotną była wysoka energia jonizacji akceptora, tzn. energia po-

trzebna do przeskoku elektronu z pasma walencyjnego na poziom magnezowy i utworzenia dziury w paśmie walencyjnym. Wynosi ona około 160 meV co oznacza że w temperaturze pokojowej jedynie 1-2% akceptorów jest obsadzonych, powodując tym samym powstanie stosunkowo małej liczby dziur (NAKAMURA i współaut. 1992b). Przewodnictwo w typie p jest niskie i występują ogromne trudności z dostarczeniem odpowiedniej ilości dziur do studni kwantowych znajdujących się w pobliżu złącza p-n. Zachodzi, więc zalewanie studni elektronami, które przenikają głęboko do wnętrza typu p. W efekcie rekombinacja zachodzi w obszarach dalekich od studni, co zwiększa udział rekombinacji niepromienistej i wytwarzanie ciepła, zmniejszając dramatycznie wydajność optyczną urządzenia. Nakamura wynalazł warstwę blokującą elektrony (EBL), czyli warstwę GaN, do której wprowadzono 20% atomowego aluminium (NAKAMURA i współaut. 1995). Warstwa ta jest bardzo silnie domieszkowana magnezem, co blokuje elektrony nie blokując przechodzenia dziur. W wyniku zastosowania EBL, Nakamura uzyskał równowagę wstrzykiwania dziur i elektronów do studni, co spowodowało dramatyczny wzrost wydajności przyrządów. W efekcie udało mu się wytworzyć w 1993 roku superwydajne diody elektroluminescencyjne, fioletowe, niebieskie i zielone (NAKAMURA i współaut. 1993), a następnie w 1996 r. również lasery fioletowe a w latach późniejszych również niebieskie (NAKAMURA i współaut. 1996).

Dodatkowym aspektem badań Nakamury było zidentyfikowanie roli indu w obszarach studni kwantowych. Wraz z dodatkiem indu do struktury Nakamura zauważył dramatyczny wzrost wydajności rekombinacji promienistej, która osiągała maksimum w pobliżu 20% zawartości In. Obecność indu pozwala na zneutralizowanie szkodliwego wpływu obecności dyslokacji, które są zwykle centrami rekombinacji niepromienistej. Wysoka gęstość dyslokacji uniemożliwiałaby otrzymanie lasera czerwonego w strukturach arsenkowych. W przypadku struktur azotkowych, oddziaływanie indu pozwala zapobiec lub znacznie ograniczyć szkodliwy wpływ dyslokacji, co pozwoliło uzyskać lasery pomimo gęstości dyslokacji około 10^6 cm^{-2} . Zaproponowano wyjaśnienie roli indu przez tworzenie skupień indu, w których energia pasma przewodnictwa obniża się a energia pasma walencyjnego podwyższa, co powoduje, że elektrony i dziury lokalizują się w obszarach

odległych od dyslokacji, redukując ich szkodliwy wpływ. Naturalną konsekwencją byłby zanik tego efektu dla wysokich wzbudzeń typowych dla laserów (NAKAMURA i współaut. 2000). Do chwili obecnej hipoteza ta nie została jednoznacznie potwierdzona.

Zastosowanie diod niebieskich i UV do pobudzania fluoroscencyjnych fosforów pozwoliło uzyskiwać diody świecące kolo-

rem białym. Zmiana składu fosforu pozwala otrzymywać różne odcienie barwy białej w celu zminimalizowania szkodliwego wpływu oświetlenia na wzrost i samopoczucie psychiczne osób przebywających w oświetlanych pomieszczeniach. Krytyczny, decydujący etap rozwoju półprzewodnikowej optoelektroniki krótkofalowej został, więc zakończony przed rokiem 2000.

DALSZY ROZWÓJ DZIEDZINY: DOTYCHCZASOWE OSIĄGNIĘCIA I PERSPEKTYWY

Konstrukcja diod, a później laserów, opartych o azotki grupy III nie usunęła wszystkich przeszkód w istotny sposób utrudniających postęp w technologii ich masowego i taniego wytwarzania, niezbędnego do zastosowań zmieniających istotne segmenty technologii, a także wpływających na życie codzienne. Istotnym problemem jest dostępność podłoża GaN, co w zasadzie oznacza brak monokryształów GaN o wysokiej jakości krystalograficznej i odpowiednio wysokim przewodnictwie elektrycznym. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia i ciśnienie azotu niezbędne dla stabilności azotku galu, otrzymywanie kryształów GaN ze stopu jest technicznie niemożliwe (UTSUMI i współaut. 2003). Wzrost kryształów z roztworu, w ciekłym galu, sodzie lub nadkrytycznym amoniaku wymaga wysokich ciśnień i jest powolny. Otrzymać można kryształy w procesie trwającym wiele miesięcy.

Alternatywne rozwiązania zaproponowały laboratoria w Japonii, USA, Francji i innych krajach. Polegają one na wzroście grubych warstw GaN na obcych podłożach, usunięciu tych podłoży i selektywny wzrost w celu poprawy, jakości krystalograficznej i usunięcia naprężeń. Opracowane technologie pozwalają na otrzymywanie lokalnie obszarów, o jakości wystarczającej do otrzymywania laserów wysokiej mocy. Zaletą tych rozwiązań jest możliwość produkcji masowej, natomiast wadą jest wysoka cena utrudniająca taką produkcję. W przypadku diod technologia została oparta na podłożach szafirowych, co obecnie wystarcza do ich produkcji masowej. Przejście na podłoża GaN byłoby korzystne, jednak wymagałoby to przełomu we wzroście monokryształów GaN umożliwiającego ich masową i taną produkcję.

Obecnie struktury laserowe wytwarza się za pomocą epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (MOVPE) i epitaksji z wiązek molekularnych (MBE).

Dominującą rolę odgrywa ta pierwsza, przy czym w obydwu przypadkach osiągnięcia naukowe i technologiczne są podobne. Istotne są znacząco niższe koszty i wyższa niezawodność metody MOVPE. Problemy techniczne, które w istotny sposób utrudniają rozwój tej dziedziny są w zasadzie wspólne. Do najważniejszych należą trudności z otrzymywaniem wysokiego przewodnictwa typu p. Jedynym efektywnym akceptorem jest magnez, który ma wysoką energię jonizacji. Powoduje to trudności z przewodzeniem w typie p oraz z konstrukcją kontaktu do warstw typu p. Inną istotną trudnością jest silna rekombinacja niepromienista. Wiąże się to z obecnością silnych pól pyro- i piezoelektrycznych występujących w kryształach o strukturze wurcytu, w której krystalizują azotki. Działanie silnych pól elektrycznych wbudowanych w struktury powoduje separację elektronów i dziur w studniach kwantowych i zmniejszenie szybkości rekombinacji promienistej. Wzrasta rola rekombinacji niepromienistej, czyli produkcji ciepła. Obydwa te czynniki, tzn. oporowa i rekombinacyjna generacja ciepła powodują ogromne kłopoty z termiczną kontrolą urządzeń. W wyniku tego ciągle występują problemy z trwałością i efektywnością, szczególnie laserów wysokiej mocy. Innym istotnym problemem są ogromne kłopoty z rozszerzeniem zakresu widmowego emisji. Przerwa zabroniona GaN wynosi 3,4 eV, natomiast InN 0,7 eV, stąd roztwory stałe GaInN mogą pokryć całe spektrum widzialne oraz część nadfioletu. Jednak rozszerzenie zakresu widmowego emisji laserowej idzie opornie.

W przypadku diod elektroluminescencyjnych, jednym z istotnych kłopotów jest całkowite wewnętrzne odbicie emitowanego światła, które prowadzi do utraty znaczącej części emisji optycznej. Dodatkowo, dla wysokich pobudzeń występuje obniżenie sprawności emisji (ang. efficiency droop) struktur

diodowych. Straty te pochłaniają znaczący ułamek emisji przy wysokich prądach w diodach LED.

Niezależnie od tych trudności, ma miejsce stały postęp w badaniach i rozwoju technologii urządzeń optoelektronicznych opartych o azotki. Wyniki są zapewne mniej imponujące od rozbudzonych nadziei, zwłaszcza we wstępnym okresie rozwoju badań nad azotkami przed 2000 r. Postęp jest wynikiem systematycznej pracy w wielu ośrodkach naukowych, co zaowocowało powstaniem licznej i dobrze zintegrowanej międzynarodowej społeczności zajmującej się azotkami. Obecnie Japonia jest liderem badań, jednak zakres badań jest tak szeroki, że w niektórych obszarach na czoło wysunęły się konkurencyjne laboratoria z USA, Francji, Niemiec, Korei Płd, a także Polski. Znaczącą rolę odegrało również przejście Nakamury z Japonii na Uniwersytet Kalifornijski w Santa Barbara w USA, co spowodowało wzrost finansowania tej dziedziny w USA.

Wyznacznikiem postępu w badaniach azotków i w konstrukcji urządzeń optoelektronicznych jest wzrost ich mocy, przedłużenie trwałości oraz rozszerzenie zakresu widmowego. W każdej z tych kategorii osiągnięto znaczący postęp. W przypadku mocy skonstruowano lasery o mocy kilku watów i

linijki laserowe, czyli zespoły kilku laserów na jednym waflu GaN o mocy ponad 5 W.

Okres trwałości urządzeń został przedłużony do ponad 1000 godzin pracy ciągłej. Należy z pewnym marginesem niepewności traktować dane dotyczące trwałości około 10000 godzin lub więcej. Na ogół jest tak, że trwałość przyrządu zależy od jego mocy, wyższa moc powoduje szybszą degradację tego samego urządzenia. Większość urządzeń w dystrybucji ma stosunkowo małe moce, więc ich trwałość jest odpowiednio wydłużona. Standardowy, wymagany okres trwałości dla urządzeń komercyjnych to 10000 godzin.

Ostatnim kryterium jest zakres widmowy. Wyróżniamy zakres widmowy diod LED oraz diod laserowych LD. W przypadku diod LED zakres widmowy został stosunkowo szybko, w latach 90-tych rozszerzony do światła zielonego przez Shuji Nakamurę. Obecnie zielone półprzewodnikowe diody LED znajdują się we wszystkich nowych światłach drogowych. Natomiast zakres emisji laserowej rozszerzał się znacznie wolniej. Uległ on znaczącemu rozszerzeniu od początkowego okresu, w którym emisja dotyczyła światła w zasadzie fioletowego, w okolicy długości fali 405 nm. Ostatnio, firma Nichia zademonstrowała lasery zielone o mocy 1W pracy ciągłej.

CZY POLSCY NAUKOWCY PRZYCZYNILI SIĘ DO ROZWOJU DZIEDZINY?

Fizyka i technologia azotków galu, aluminium i indu jest jedną z niewielu dziedzin, w których polscy naukowcy wnieśli znaczący wkład w skali międzynarodowej i osiągnęli wyniki w sposób znaczący wpływające na rozwój tego obszaru wiedzy, a także technologii. Należy podkreślić, że są to sformułowania oparte na rzeczywistym wkładzie i uznane przez społeczność naukową. Wyrazem tego są bardzo liczne artykuły naukowe i przeglądowe, ogromna liczba cytowań, liczne wykłady zaproszone, artykuły przeglądowe, organizacja światowych konferencji naukowych i członkostwo w komitetach naukowych wszystkich specjalistycznych konferencji naukowych o wysokim prestiżu. Innym istotnym potwierdzeniem jest udział w wielu programach europejskich. Należy podkreślić istotną różnicę sytuacji w tej dziedzinie w stosunku do wielu innych przypadków. Badania w dziedzinie azotków są prowadzone samodzielnie, w polskich instytucjach naukowych przez realizację długoplanowych

programów badawczych. Nie mają więc nic wspólnego z „polskimi” osiągnięciami, w których polscy naukowcy wyjeżdżają do laboratoriów w innych krajach, pełnią często techniczno-wykonawczą rolę i są dopisywani do prac przez ich rzeczywistych zagranicznych autorów. Prace w dziedzinie azotków są w ogromnej większości samodzielne i wykonane w laboratoriach w Polsce.

Specyficzny charakter badań wynikał z rozwinięcia warsztatu naukowego w Polsce i jego samodzielnego rozwoju. Dało to znaczący wkład do nauki i technologii, w tym otrzymywane w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN (IWC PAN) monokryształy wysokociśnieniowe, będące standardem przez wiele lat (GRZEGORY i współaut 2013). Rozwój badań nad krystalizacją GaN, metodą amonotermalną na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego (WF UW), a później w firmie Ammono sp. z o.o., doprowadził do sytuacji, w której monokryształy GaN z firmy Ammono są obecnie największe i mają najwyższą ja-

kość krystalograficzną (DWILINSKI i współaut. 2011). Oczywiście konkurencja, zwłaszcza z Japonii używa alternatywnych metod, wydaje się jednak, że w przyszłości rola polskich laboratoriów będzie znacząca. Nadzieje te budzi współpraca pomiędzy Ammono i IWC PAN, w której stosuje się podłoża amonotermalne Ammono do uzyskiwania wysokiej jakości monokryształów GaN metodą HVPE w IWC PAN (SOCHACKI i współaut. 2013). Rola IWC PAN w dziedzinie podłoży wynika z rozwoju technik wysokociśnieniowych i dominującej pozycji polskich naukowców w dziedzinie termodynamiki i kinetyki azotków poczynając od pionierskich prac w 1984 r. w tej dziedzinie (KARPIŃSKI i współaut. 1984). W dziedzinie monokrystalicznych podłoży GaN polskie laboratoria zajmują obecnie czołową pozycję w świecie.

Kolejny znaczący wkład polskich laboratoriów został wniesiony w dziedzinie wzrostu warstw i konstrukcji przyrządów optoelektronicznych (GRZEGORY i współaut. 2001). W dziedzinie epitaksji MOVPE laboratoria polskie, na WF UW i IWC PAN wykonały badania nad własnościami warstw azotków korzystając z dostępu do podłoży, uzyskując ważne, referencyjne wyniki dotyczące m.in. stałych sieciowych, czy energii ekscytonów. W epitaksji MBE polskie laboratoria odgrywają wiodącą rolę w rozwoju badań nad kinetyką wzrostu i własnościami warstw. Bazu-

jąc na wysokiej jakości uzyskiwanych warstw i struktur azotków, w laboratoriach polskich opracowano metody wytwarzania diod laserowych o własnościach niewiele odbiegających od najlepszych w świecie diod laserowych produkowanych przez firmę Nichia. Korzystając z dostępu do wysokiej jakości kryształów podłożowych wytwarzane są również wieloemiterowe, zintegrowane matryce diod laserowych o mocy emisji przewyższającej 5W (PERLIN i współaut. 2011). Osiągnięto też doskonałe wyniki konstrukcji diod superluminescencyjnych, nowego typu urządzeń, lokujących się pomiędzy diodami elektroluminescencyjnymi a diodami laserowymi o wielu interesujących zastosowaniach (KAFAR i współaut. 2013). Sukcesy odnotowano także w badaniach fizyki wzrostu i technologii wytwarzania struktur metodą plazmowo wzbudzonej epitaksji z wiązek molekularnych (PA-MBE) (SKIERBISZEWSKI i współaut. 2013), co stanowi dobrą pozycję wyjściową do podjęcia starań o wdrożenie masowej produkcji diod laserowych w Polsce. Obecnie istnieje firma TopGaN Sp. z o.o., utworzona przez IWC PAN z udziałem kapitału prywatnego, która jest producentem i sprzedawcą pojedynczych diod laserowych na rynku światowym. Rozwój produkcji masowej wymaga zaangażowania dużego kapitału prywatnego i/lub państwowego.

PODSUMOWANIE: DOTYCHCZASOWY ROZWÓJ I PERSPEKTYWY

Rozwój badań nad azotkami doprowadził do uzyskania wyników naukowych oraz technologicznych do wytwarzania półprzewodnikowych źródeł światła białego: diod LED. Osiągnięcie to było podstawą przyznania Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki w 2014 r. Isamu Akasaki, Hiroshi Amano i Shuji Nakamura z Japonii. Dalszy rozwój badań doprowadził do powstania masowej produkcji azotkowych diod LED zielonych i niebieskich i opartej na konwersji barw diod emitujących światło białe. Ponadto opracowano technologie źródeł światła spójnego: fioletowych, niebieskich i zielonych diod laserowych. Opracowano technologię nowych źródeł światła, diod superluminescencyjnych SLED.

Pomimo ogromnego postępu, część problemów technicznych nie została jeszcze usunięta. Dotyczy to trudności z domieszkowaniem na typ p, polami w studniach kwantowych, silną rekombinacją niepromienistą,

naprężeniami w strukturach czy odprowadzaniem ciepła. Powoduje to, że osiągnięto tylko niektóre cele technologiczne, lecz inne są dopiero do osiągnięcia w przyszłości. Interesującym celem technologicznym jest uzyskanie laserów do projektora laserowego do emisji w warunkach domowych, na co wymagana jest moc 20 W, która jest osiągnięta w projektorach Casio, używających zespołu 24 laserów Nichii o mocy 1,6 W każdy. Do emisji w salach kinowych potrzebna jest moc około 200 W na jeden kolor. Na razie są to cele do osiągnięcia w przyszłości, jednak ich realizacja jest już zaawansowana i możliwa w niezbyt odległym czasie. Wyzwaniem innej skali jest otrzymanie laserów wysokiej mocy w zakresie UV, skonstruowanych w oparciu o układ AlN/GaN. Jest to cel znacznie trudniejszy, lecz możliwy w zasadzie do osiągnięcia w znacznie bardziej odległej przyszłości. Realizacja zarówno bliskich jak

i bardziej ambitnych celów wymaga systematycznego prowadzenia badań i rozwoju technologii. Możemy oczekiwać osiągnięcia tych i innych celów gdyż systematyczne prace badawcze w wielu laboratoriach dają nadzieję na postęp w tej dziedzinie. Naturalnie nie możemy określić, w jakim czasie te cele

zostaną osiągnięte i musimy się uzbroić w cierpliwość, lecz to należy do natury procesów badawczych i opartego na nich postępu technicznego. Osiągnięcia badawcze Akasakiego, Amano i Nakamury zmienią świat w przyszłości w stopniu znacznie większym niż obserwowany obecnie.

PÓŁPRZEWODNIKOWE AZOTKOWE ŹRÓDŁA ŚWIATŁA – NAGRODA NOBLA Z FIZYKI W 2014 R. DLA ISAMU AKASAKI, HIROSHI AMANO I SHUJI NAKAMURY

Streszczenie

Podstawy fizyczne działania półprzewodnikowych przyrządów emitujących światło, tzn. diod laserowych i elektroluminescencyjnych zostały omówione w wiązły sposób. Historyczny rozwój badań nad zastosowaniem półprzewodnikowych źródeł światła, w tym źródeł światła czerwonego został zarysowany. Trudności i rozwój półprzewodnikowych źródeł światła w ostatnim półwieczu został omówiony. Przełomowy wkład Isamu Akasaki, Hiroshi Amano i Shuji Nakamuro w rozwój badań i technologii diod

opartych o azotki metali grupy III, który doprowadził do powstania źródeł światła niebieskiego, zielonego i fioletowego w latach 90. XX w., i został uhonorowany Nagrodą Nobla z fizyki w 2014 r., został szczegółowo opisany. Dalszy rozwój dziedziny do chwili obecnej i jej perspektywy zostały zarysowane. Rola polskich ośrodków naukowych w tej dziedzinie, znacząca w skali światowej, została również lakonicznie omówiona.

SEMICONDUCTOR NITRIDE LIGHT SOURCES: 2014 NOBEL PRIZE IN PHYSICS TO ISAMU AKASAKI, HIROSHI AMANO AND SHUJI NAKAMURA

Summary

Physical foundations of semiconductor light emitting devices, i.e. laser diodes (LDs) and light emitting diodes (LEDs), and history of studies concerning application of semiconductor light sources, including sources of red light, are shortly outlined. The seminal contributions of Isamu Akasaki, Hiroshi Amano and Shuji Nakamura to the investigations and applications of the group III metal

nitrides that led to emergence of blue, green and violet light sources in the last decade of XX century, honored by 2014 Nobel Prize in Physics, are presented in detail. Further developments in this area up to the present day and future perspectives, including the important role played therein by Polish research institutions, are also sketched.

LITERATURA

- AMANO H., SAWAKI N., AKASAKI I., TOYODA Y., 1986. *Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer*. Appl. Phys. Lett. 48, 353-355.
- AMANO H., KITO M., HIRAMATSU K., AKASAKI I., 1989. *p-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)*. Jap. J. Appl. Phys. 28, L2112-L2114.
- DUPUIS R. D., DAPKUS P. D., HOLONYAK JR. N., REZEK E. A., CHIN R., 1977. *Room-temperature laser operation of quantum well Ga_(1-x)Al_xAs-GaAs laser diodes grown by metalorganic chemical vapor deposition*. Appl. Phys. Lett. 31, 466-468.
- DWILINSKI R., DORADZINSKI R., GARCZYNSKI J., SIERZPU-TOWSKI L., KUCHARSKI R., ZAJĄC M., RUDZIŃSKI M., KUDRAWIEC R., STRUPINSKI W., MISIEWICZ J., 2011. *Ammonothermal GaN substrates: Growth accomplishments and applications*. Physica Status Solidi A 208, 1489-1493.
- GRZEGORY I., KRUKOWSKI S., LESZCZYŃSKI M., PERLIN P., SUSKI T., POROWSKI S., 2001. *The application of high pressure in physics and technology of III-V nitrides*. Acta Physica Polonica A (Suppl.) 100, 57-109.
- GRZEGORY I., BOCKOWSKI M., PERLIN P., SKIERBISZEWSKI C., SUSKI T., SARZYŃSKI M., KRUKOWSKI S., POROWSKI S., 2013. *The homoepitaxial challenge: GaN crystals grown at high pressure for laser diodes and laser diode arrays*. [W:] *III-Nitride Semiconductors and their Modern Devices*. GIL B. (red.). Oxford University Press, Oxford, 18-77.
- HAASE M. A., QUI J., DEPUYDT J. M., CHENG H., 1991. *Blue-green laser diodes*. Appl. Phys. Lett. 59, 1272-1274.
- KAFAR A., STAŃCZYK S., TARGOWSKI G., OTO T., MAKAROWA I., WISNIEWSKI P., SUSKI T., PERLIN P., 2013. *High-Optical-Power InGaN Superluminescent Diodes with j-shape Waveguide*. Appl. Phys. Expr. 6, 092102.
- KARPIŃSKI J., JUN J., POROWSKI S., 1984. *Equilibrium pressure of N₂ over GaN and High Pressure Solution Growth of GaN*. J. Crystal Growth 66, 1-10.
- MARUSKA H. P., TIETJEN J. J., 1969. *Preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN*. Appl. Phys. Lett. 15, 327-329.
- NAKAMURA S., 1991. *Growth Using GaN Buffer Layer*. Jap. J. Appl. Phys. 30, L1705-L1707.

- NAKAMURA S., MUKAI T., SENOH M., IWASA N., 1992a. *Thermal Annealing Effect on P-Type Mg-Doped GaN films*. Jap. J. Appl. Phys. 31, L139-L142.
- NAKAMURA S., IWASA N., SENOH M., MUKAI T., 1992b. *Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN films*. Jap. J. Appl. Phys. 31, 1258-1266.
- NAKAMURA S., SENOH T., MUKAI T., 1993. *P-GaN/N-In-GaH/N-GaN Double Heterostructure Blue Light Emitting Diodes*. Jap. J. Appl. Phys. 32, L8-L11.
- NAKAMURA S., SENOH T., IWASA N., NAGAHAMA S.-I., 1995. *High Brightness Blue, Green and Yellow Light Emitting Diodes*. Jap. J. Appl. Phys. 34, L797.
- NAKAMURA S., SENOH M., NAGAHAMA S.-I., IWASA N., YAMADA T., MATSUSHITA T., KIYOKU H., SUGIMOTO Y., 1996. *InGaN-Based multi-Quantum-Well-Structure laser Diodes*. Jap. J. Appl. Phys. 35, L75-L76.
- NAKAMURA S., FASOL G., PEARTON S. J., 2000. *The Blue Laser Diodes*. Springer, New York.
- NOBEL PRIZE 2014 http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/.
- PANKOVE J. I., NELSON H., TIETJEN J. J., HEGYI I. J., MARUSKA H. P., 1967. *GaAs_{1-x}P_x injection lasers*. RCA Rev. 28, 560.
- PERLIN P., MARONA L., HOLZ K., WIŚNIEWSKI P., SUSKI T., LESZCZYŃSKI M., CZERNECKI R., NAJDA S., ZAJAC M. KUCHARSKI R., 2011. *InGaN laser Diode Mini-Arrays*. Appl. Phys. Exp. 4, 062103.
- SKIERBISZEWSKI C., SIEKACZ M., TURSki H., MUZIOL G., SAWICKA M., PERLIN P., WASILEWSKI Z. R., POROWSKI S., 2013. *MBE fabrication of III-N-based laser diodes and its developmen to industrial system*. J. Crystal Growth 378, 278-282.
- SOCHACKI T., BRYAN Z., AMILISIK M., COLAZZO R., ŁUCZNIK B., WEYHER J. L., NOWAK G., SADOVYI B., KAMLER G., KUCHARSKI R., ZAJAC M., DORADZIŃSKI R., DWILINSKI R., UTSUMI W., SAITOH H., KANEKO H., WATANUKI T., AOKI K., SHIMOMURA O., 2003. *Congruent melting of gallium nitride at 6 GPa and its application to single-crystal growth*. Nat. Mat. 2, 735.0