

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Савчук Александр Александрович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ СЛОЕВ
ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ ДЛЯ ЛАЗЕРНЫХ
ДИОДОВ В УСТРОЙСТВАХ ОСВЕЩЕНИЯ

Специальность: 2.2.3 Технология и оборудование для производства
материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
д-р. техн. наук, профессор
Мурашев Виктор Николаевич

Москва, 2022

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы	8
1.1 Полупроводниковая электроника в системах освещения	8
1.2 Осветительное устройство на основе нитридных полупроводников	12
1.3 Проблемы систем освещения на основе светодиодов	16
1.4 Конструкция гетероструктуры лазерных диодов	28
1.5 КПД лазерного диода	35
1.6 Деградация лазерного диода	39
1.7 Преобразование лазерного излучения в белый свет	41
1.8 Технология изготовления гетероструктуры лазерных диодов	44
1.8.1 Получение пленок GaN с помощью хлоридной эпитаксии	45
1.8.2 Получение пленок GaN с помощью MOCVD	47
1.8.3 Получение пленок GaN с помощью MBE	50
1.9 Технология изготовления темплейтов GaN	54
1.9.1 Темплейты на основе сапфира	54
1.9.2 Темплейты на основе кремния	59
1.9.3 Темплейты на основе металлических подложек	61
1.10 Технология легирования GaN	62
1.10.1 GaN p-типа проводимости	62
1.10.2 GaN n-типа проводимости	69
1.11 Выводы по аналитическому обзору литературы	72
Глава 2. Эпитаксиальный рост пленок GaN методом MOCVD для применения в лазерных системах освещения	75

2.1	Определение технологических параметров, влияющих на энергоэффективность применения ЛД в системах освещения	75
2.2	Результаты моделирования для лазерных диодов различных длин волн и ССТ.....	85
2.3	Технология создания лазерных диодов.....	88
2.4	Установка МОС-гидридной эпитаксии ЭПИ-N.....	90
Глава 3.	Исследование особенностей материала для получения высокоэффективных лазерных диодов синего спектрального диапазона	96
3.1	Технология эпитаксиального выращивания а-GaN.....	96
3.1.1	Методика подготовки эпитаксиальной установки к технологическому процессу	96
3.1.2	Методика подготовки подложек к технологическому процессу	97
3.1.3	Методика выращивания эпитаксиальных пленок а-GaN	97
3.1.4	Подготовка образцов для исследования процесса дефектообразования	98
3.2	Результаты исследования дефектов пленок а-GaN.....	99
3.3	Результаты эксперимента по выращиванию пленок GaN р-типа	105
3.4	Результаты эксперимента по выращиванию пленок GaN р-типа	108
3.4	Выводы к разделу	111
	Заключение	113

Введение

Полупроводниковая оптоэлектроника является одним из ключевых разделов электроники. Важность этого направления в науке и промышленности подчеркивается присуждением Нобелевской премии в области физики в 2000 году Жоресу Ивановичу Алфёрову за исследование гетероструктур и в 2014 году Исаму Акасаки, Хироши Амано и Сюдзи Накамуре за предложение метода выращивания многокомпонентных наногетероструктур и создание на их основе синих светодиодов, приведших к появлению ярких и энергосберегающих источников белого света.

Светодиодная технология является доминирующей на рынке энергосберегающего твердотельного освещения. Потребность в повышении энергоэффективности систем освещения создает необходимость в рассмотрении других оптоэлектронных приборов для светотехнического применения. Логическим продолжением идеи использования полупроводниковых твердотельных излучателей в системах освещения является применение лазерных диодов (ЛД). ЛД – это полупроводниковый прибор, в котором происходит усиление спонтанного излучения за счет вынужденной рекомбинации в гетероструктуре.

ЛД, как источники освещения, имеют ряд преимуществ над светодиодами. Во-первых, максимальная оптическая мощность, которую можно получить от одного чипа ЛД в 5-6 раз больше, чем от аналогичного по площади светодиода. Во-вторых, благодаря направленности вынужденного излучения, у ЛД больше внешняя квантовая эффективность. В-третьих, ЛД в меньшей мере подвержены эффекту уменьшения мощности («efficiency droop»). Следствием этого является то, что ЛД эффективнее справляются с преобразованием электроэнергии в оптическое излучение при высоких уровнях мощности. Однако, у ЛД есть и некоторые особенности, которые отражаются на функционировании в системах освещения. В первую очередь это узкий монохроматический спектр, направленность потока излучения и относительно высокая стоимость по сравнению со светодиодами.

Существующая база данных в области применения ЛД для освещения характеризуется разнонаправленностью и отсутствием системности в оценке ключевых для технологии параметров, отсутствием компонентной базы, функционально предназначенной для именно этого применения, что затрудняет сопоставление существующих оптоэлектронных приборов для освещения на основе светодиодных систем с лазерными аналогами и прогнозирование перспектив развития отрасли. Комплексные исследования особенностей применения ЛД в системах освещения и разработка технологических решений для их создания является важной научно-технической задачей.

Целью работы является разработка технологии создания, с помощью МОС-гидридной эпитаксии, слоев гетероструктуры нитридных ЛД, предназначенных для использования в высокоэффективных системах освещения. Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- выбрать тип и конструкцию ЛД, оптимальные для применения в системах освещения;
- исследовать процессы дефектообразования в эпитаксиальных пленках а-GaN для создания темплейтов;
- исследовать и оптимизировать процесс легирования пленок а-GaN для создания эмиттерных слоев ЛД;
- разработать технологию роста пленок нитрида галлия в неполярной ориентации с помощью МОС-гидридной эпитаксии для создания гетероструктур лазерных диодов синего спектрального диапазона.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- определена взаимосвязь между плотностью V-дефектов в а-GaN и концентрацией смешанных дислокаций;
- выявлены взаимосвязи между концентрацией в газовой фазе прекурсоров Si, Ge и S и уровнем легирования в эпитаксиальных слоях а-GaN с электронной проводимостью.

Методы исследований. При выполнении диссертационной работы для решения поставленных задач использовались методы экспериментального исследования, системного анализа и математического моделирования.

Для определения кристаллографических параметров эпитаксиальных слоев использовалась рентгеновская дифрактометрия в геометрии θ - 2θ и $\Delta\omega$. Для контроля морфологии была использована электронная, атомно-силовая и оптическая микроскопия. Для определения концентрации был применен четырехзондовый метод. При проведении исследований спектральных характеристик системы освещения на основе ЛД была создана программа моделирования параметров лазерного освещения на основе лазерных диодов синего спектрального диапазона в среде Visual Studio.

Степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается достаточной и соответствующей инженерной точности корреляцией полученных теоретических расчетов с фактическими данными экспериментальных исследований.

Теоретическая значимость работы.

- установлено, что для применения в лазерных устройствах освещения с наиболее распространенными люминофорами наибольшая энергетическая эффективность может быть достигнута с помощью ЛД, выращенных на а-GaN неполярной ориентации;

- предложена гипотеза, объясняющая механизм зарождения V-дефектов в а-GaN за счет большей скоростью роста в местах выхода скоплений смешанных дислокаций на поверхность пленки;

- доказано, что для активации дырочной проводимости эмиттерных слоев ЛД на основе а-GaN наиболее эффективным является низкотемпературный отжиг в атмосфере кислорода;

- разработана технология выращивания эпитаксиальных слоев а-GaN на подложках r-сапфира без ex-situ обработки.

Основные положения, выносимые на защиту:

- для максимальной эффективности преобразования электрической энергии в оптическую в устройствах освещения на основе ЛД, доминантная длина волны ЛД не должна отличаться от максимума спектра поглощения люминофора;

- концентрация V-дефектов в а-GaN коррелирует с плотностью смешанных дислокаций. Механизм зарождения V-дефектов связан с большей скоростью роста в области выхода на поверхность скопления смешанных дислокаций;

- оптимальная концентрация донорной примеси и морфология поверхности эмиттерного слоя ЛД на основе а-GaN достигается при использовании H_2S в качестве прекурсора;

- для активации акцепторной примеси в эмиттерном слое ЛД на основе а-GaN отжиг в атмосфере кислорода является более эффективным, чем в атмосфере азота

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Полупроводниковая электроника в системах освещения

Первые результаты, которые в том или ином виде, связывали нетепловое излучение в оптическом диапазоне с протекающим током, были получены еще в начале 20 века. Эффект, связанный с нетепловым излучением наблюдался на примитивных детекторах барьерного типа на основе SiC. [1]. В 1927 году, советский ученый О.В. Лосев подробно изучил и описал эффект излучения в полупроводниках. Он выяснил, что испускание излучения в полупроводниках связано с механизмом, аналогичным тому, который протекает в холодных катодах. Лосев, в период с 1927 и до 1942 года последовательно и системно занимался явлением люминесценции в полупроводниках, опубликовал 16 работ и получил 4 патента [2].

Первые светодиоды на p-n переходах были получены еще в 1962 году, на заре развития полупроводниковой электроники. В них использовался прямозонный тройной твердый раствор GaAsP [3]. Затем была применена концепция двойной гетероструктуры материалов $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ [4]. За разработку полупроводниковых гетероструктур, используемых в высокочастотных схемах и оптоэлектронике Ж. И. Алферов был удостоен Нобелевской премии по физике. Началось использование системы материалов $Al_xGa_{(1-x)}As$ и $Al_xGaIn_{(1-x-y)}P$, позволявшие получить излучение желтого, красного и ближнего инфракрасного спектрального диапазона [5]. В 1994 году С. Накамура представил светодиод синего спектрального диапазона на основе материалов $In_xGa_{(1-x)}N$ [6]. За работы в области нитридных полупроводников, он, вместе с Х. Амано и И. Акасаки в 2014 году был удостоен Нобелевской премии по физике. В 80-х и 90-х годах 20-го века активно развивались методы эпитаксии материалов $A^{III}B^V$, были освоены новые технологии и сформировалась современная архитектура полупроводниковых светодиодов.

Главный принцип формирования современных светодиодов заключается в создании р-п перехода в узкозонном материале, окруженном с двух сторон широкозонными слоями. Концепция гетеропереходов позволяет добиться существенного повышения эффективности оптоэлектронных приборов за счет явления суперинжекции. [7]. Благодаря разрывам в валентной зоне и зоне проводимости на границе узкозонного материала с широкозонными для электронов и дырок образуется потенциальный барьер, ток через который практически равен нулю даже при высоких уровнях прямого смещения. Это приводит к тому, что рекомбинация в широкозонных слоях практически не происходит. На рисунке 1 представлен вид зонной диаграммы для основных процессов, протекающих в гетероструктурах [7].

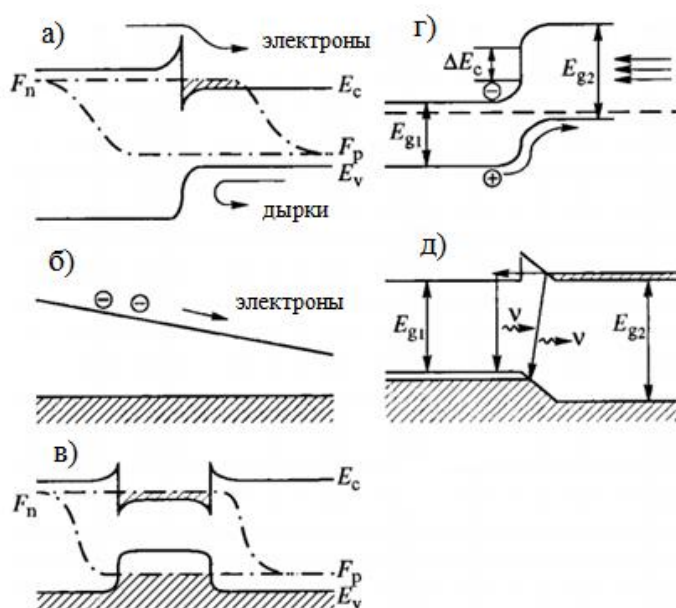


Рисунок 1 – Зонная диаграмма гетероструктуры: а) односторонняя инжекция и суперинжекция; б) диффузия во встроенном электрическом поле; в) электронное ограничение в двойной гетероструктуре; г) эффект широкозонного окна; д) диагональное туннелирование через гетероинтерфейс

Для выращивания гетероструктуры светодиода необходима полупроводниковая или металлическая подложка, на которую с помощью методов эпитаксии осаждаются прямозонные полупроводники р- и n- типа проводимости. Полупроводниковые эпитаксиальные слои должны хорошо согласовываться с подложкой и между собой по параметру решетки, теплопроводности, коэффициенту теплового расширения. Рассогласование более 10% может приводить к механическим напряжениям, дефектам и значительно ухудшать электрические и оптические параметры светодиодов. Основным промышленным способом получения светодиодных эпитаксиальных структур является МОС-гидридная эпитаксия (MOCVD) [8].

Основным параметром для светодиодов видимого излучения является световой поток. Световой поток – характеристика, которая определяет интенсивность видимого излучения и представляет собой величину, характеризующую оптическую мощность излучения, воспринимаемую человеческим глазом. Световой поток монохроматического излучения с длиной волны 555 нм и оптической мощностью 1 Вт составляет 683 лм [9]. На начальных этапах светодиоды имели световой поток на уровне микролюмен и использовались как индикаторы в дисплеях, бытовой технике и игрушках [10].

Эпоха применения полупроводниковой электроники в системах освещения началась в начале 21 века после опубликования отчета о национальной исследовательской программы в области полупроводникового освещения [11]. Эти достижения стали отправной точкой для применения светодиодов в системах освещения. По данным отчета, световой поток светодиодов на рубеже тысячелетия достиг нескольких десятков люмен, а эффективность составила 50 лм/Вт. Согласно прогнозам, сделанным в отчете, светодиодная технология имела хороший коммерческий потенциал. Это привело к консолидации усилий ученых, бизнеса и правительства, направленных на создание новой индустрии на стыке электроники и светотехники.

Следующее десятилетие было охарактеризовано бурным развитием светодиодного освещения, связанного, в первую очередь, с созданием коммерчески востребованных продуктов [12]. К 2010 году мощность светодиодных осветительных устройств возросла с 10 лм до 600 лм, а стоимость уменьшила со 150 \$/клм до 5 \$/клм. Этот период времени можно считать переходом на полупроводниковые системы освещения в большинстве отраслей народного хозяйства [13].

На этом же этапе переход на энергосберегающие светодиодные системы освещения получил широкую поддержку правительственных организаций [14]. Системы освещения были и остаются одним из основных потребителей электроэнергии. На период начала активного внедрения светодиодного освещения в Европе, ежегодно потреблялось около 650 Мт ископаемого топлива, что приводило к выбросам более 1900 Мт углекислоты. Энергоэффективность – это один из основных путей уменьшения углеродного следа, и правительства многих стран как независимо, так и совместно разработали программы поддержки внедрения светодиодного освещения. В США была запущена программа «Энергоэффективности и Возобновляемых источников энергии для освещения» для параметрического анализа влияния полупроводниковой электроники на углеродный след [15]. Были приняты как региональные, так и межнациональные стандарты, которые дали существенный толчок коммерциализации светодиодных систем освещения. [16, 17] Существенные инвестиции были сделаны правительствами разных стран непосредственно и в саму технологию производства светодиодов [18]. Программы поддержки производителей были разработаны в США, Японии, Тайване и особенно в Китае. Правительство Китая инвестировало миллиарды долларов в развитие технологии производства светодиодов для освещения. Основные инвестиции были направлены на субсидирование закупки оборудования для MOCVD эпитаксии светодиодных чипов, компенсировав стоимость самой затратной

технологической операции с точки зрения общей себестоимости систем освещения [19].

Исходя из рассмотренных материалов, можно сделать вывод о том, что переход от традиционных систем освещения к твердотельным системам освещения содержит в себе все характерные этапы научно-технической революции – новый продукт, полученный на стыке неродственных направлений науки; существенные отличия в архитектуре как отдельных компонентов, так и их комплексов, быстрый и успешный переход большого количества производителей на новую технологию. На основе полупроводниковой электроники, менее чем за 10 лет, была создана целая индустрия в системах освещения. В этой индустрии гонка технологий только набирает обороты, высокий уровень конкуренции в совокупности с потенциалом развития делает эту отрасль чрезвычайно интересной с точки зрения новых идей и технологий.

1.2 Осветительное устройство на основе нитридных полупроводников

Материалы системы $\text{GaN}/\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ имеют уникальное сочетание параметров для использования в источниках освещения. Ширина запрещенной зоны GaN и InN позволяет генерировать фотоны в ближнем ультрафиолетовом диапазоне и во всем видимом спектре [20]. Несмотря на то, что перспективы использования нитридов в оптоэлектронике и системах освещения были очевидны, для достижения технических результатов пришлось преодолеть несколько существенных трудностей [21].

Эпитаксиальное выращивание нитридных гетероструктур существенно отличается от других материалов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, таких как фосфиды и арсениды. Первые пленки удовлетворительного качества для определения электрооптических параметров нитридов были получены с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии [22]. Масштабируемая и дешевая MOCVD эпитаксия нитридов была недоступна из-за особенностей разложения

аммиака – источника азота [23]. Прорывом в этой области стала работа С. Накамуры, который предложил особую конструкцию реактора с дополнительной подачей газа. Полученный эффект заключался в том, что дополнительный поток изменял температурное распределение в области реактора и прижимал поток аммиака к подложке. Двухпоточная технология MOCVD роста GaN дала толчок к изучению различных вариантов буферных слоев, подложек и прекурсоров [23].

Существенная трудность возникла при получении материала дырочного типа проводимости. Нитридные светодиоды, как и другие, излучают в области p-n перехода, и эффективная инжекция обоих типов носителей является обязательным условием функционирования светодиода. При MOCVD эпитаксии дырочная примесь – магний, пассивировалась свободными атомами водорода и это приводило к отсутствию дырочной проводимости [24]. Магний в атмосфере водорода создает электрически нейтральные комплексы Mg-H, а так как водород в избытке образуется при разложении металлоорганики, акцепторные уровни в запрещенной зоне нитридов не образуются. Подвижные дырки удалось получить сначала с помощью послеростового облучения пленки низкоэнергетическими электронами (LEEBI) и затем с помощью отжига пленок в атмосфере азота [25]. Последний метод получил широкое применение и был использован в коммерческих технологических процессах.

Еще одна важная техническая задача была решена для получения соединений $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$. Нитридные оптоэлектронные приборы, как и другие на материалах $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ работают на принципе двойной гетероструктуры, и в этой системе твердых растворов доступным узкозонным материалом является InN. Первые пленки $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ были получены еще в 70-х годах [26] однако, качество этих пленок было недостаточным для применения в активной области оптоэлектронных приборов. Прорыв произошел одновременно с другими достижениями в области эпитаксии нитридных структур. С помощью приема понижения температуры роста более чем на

200 градусов и использования избыточной концентрации триметилиндия удалось получить пленки с параметрами, соответствующими качеству GaN на сапфировой подложке [27]. Решение этих технических и технологических проблем открыло путь к использованию нитридов в оптоэлектронике.

Первый и наиболее распространенный способ использования нитридных полупроводниковых приборов в системах освещения – это возбуждение с помощью излучения светодиода синего спектрального диапазона желтого люминофора [28]. В этом методе светодиод на основе GaN с длиной волны электролюминесценции в диапазоне от 420 нм до 470 нм покрывается люминофором, который частично конвертирует излучение из синего спектрального диапазона в желтый. Люминофор обычно изготавливается на основе кристаллов YAG легированных редкоземельными металлами, пик люминесценции приходится на 570-590 нм. Итоговый спектр состоит из двух пиков, светодиодного пика с шириной на половине высоты (FWHM) около 20 нм и люминофорного пика с FWHM около 100 нм. Конвертация синего излучения в желтое происходит с неизбежными потерями из-за эффекта Стокса. Уровень этих потерь может достигать 25% [29]. Также, провалы в спектральной плотности мощности в области зеленого и красного излучения приводят к тому, что свет таких источников вносит искажение в восприятие цвета предмета так, как зрение человека эволюционно адаптировано под солнечный спектр, в котором нет провалов в этой части [30].

Второй вариант – это использование ультрафиолетовых светодиодов с синим, зеленым и красным люминофором [31]. В качестве источника ультрафиолетового излучения используется светодиод на основе AlGaInN. В качестве люминофора используются сульфиды щелочноземельных металлов, YAG и $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_7$ легированные редкоземельными металлами для получения синего, зеленого и красного излучения соответственно. Осветительные приборы этой конструкции позволяют генерировать не только белый свет, эквивалентный дневному, но и более теплый желтый или

оранжевый свет. Эта возможность, также как комбинация синего светодиода с желтым и красным люминофором позволяет добиться более естественного для восприятия света в источнике освещения. Ценой за такой эффект является более низкая эффективность преобразования. Это связано с перепоглощением красным люминофором излучения зеленого и синего люминофора и с значительно большими Стоксовскими потерями для красного люминофора [32].

Третий вариант основан на отказе от использования люминофорных материалов [33]. В этом подходе светодиоды, излучающие в разных спектральных диапазонах, монтируются в одном корпусе, либо активные области на основе разных квантовых ям или квантовых точек изготавливаются на одном чипе. Это позволяет за счет аддитивности света получить белый цвет, аналогичным с трехлюминофорными системами образом. Преимущество этого метода в более высокой квантовой эффективности за счет отсутствия Стоксовских потерь, большая надежность за счет отсутствия деградации люминофора и возможность изменять цвет источника освещения. Недостатки таких систем заключаются в более сложной системе контроля протекающего тока через светодиоды и необходимость иметь обратную связь, так как термические и деградационные процессы в разных светодиодах протекают по-разному и, со временем, необходимо проводить цветокоррекцию таких источников освещения [33].

Из рассмотренных материалов можно сделать вывод о том, что в при использовании в качестве источника излучения электронно-компонентную базу на основе нитридов, наиболее доступным и эффективным, а следовательно и наиболее распространенным является конструкция, в которой используется светодиод синего спектрального диапазона и кристаллический или органический люминофор, преобразующий часть синего излучения в желтый или красный свет.

1.3 Проблемы систем освещения на основе светодиодов

Нитридные материалы способны обеспечить излучение любой длины волны из видимого диапазона, и с учетом конструкций светодиодов с несколькими активными областями, теоретически возможно получить белый свет от одного чипа [34]. Однако, эффективность преобразования электрической мощности в оптическую у нитридных материалов значительно уменьшается с увеличением длины волны. Этот эффект является следствием квантового эффекта Штарка (QCSE), который проявляется в наличии электрического поля в активной области светодиода из-за эффекта пьезоэлектрической и спонтанной поляризации [35], величина поля определяется по выражению (1) [36]

$$F_{pz} = -\frac{P_{pz}}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (1)$$

где F_{pz} – величина встроенного поля вдоль оси z , В/м;

P_{pz} – вектор спонтанной поляризации вдоль оси z , Кл/м²;

ε – диэлектрическая проницаемость;

ε_0 – диэлектрическая постоянная, Ф/м.

QCSE приводит к увеличению доли канала безызлучательной рекомбинации за счет уменьшения перекрытия волновых функций электронов и дырок в активной области светодиодов. Было проведено множество работ для изучения влияния пьезоэлектрического поля на физику работы приборов на основе множественных квантовых ям (MQW). На рисунке 2 представлено схематическое изображение для четырех возможных вариантов квантовых ям [37].

Согласно данным, полученным с помощью моделирования и проверенным экспериментально, наибольшей эффективности соответствуют приборы с I типом квантовых ям, при этом возможно применение и II типа.

Для реализации квантовых ям I типа необходимо, чтобы квантовая яма была меньше боровского радиуса свободных экситонов и напряженность поля в яме была меньше разрыва валентной зоны, такой случай реализуется только в ямах толщиной (1–2) нм и с минимальным рассогласованием решетки. Увеличение концентрации In приводит к увеличению пьезоэлектрического поля и становится возможна только реализация квантовых ям II типа [38]. Это объясняет трудности получения приборов для работы в длинноволновой части спектра и эта проблема на сегодняшний день не нашла решения.

	$L < a_B$	$a_B < L \ll 3D$
$F \times L < DE_v$	 тип I 	 тип III 
$F \times L > DE_v$	 тип II 	 тип IV 

Рисунок 2 – Перекрывание волновых функций в зависимости от параметров квантовых ям

Для экономической обоснованности применения более дорогих, по сравнению с традиционными, полупроводниковых источников освещения

долгий срок службы является крайне необходимой характеристикой. Светодиоды с оптимизированной системой охлаждения, составом люминофора и поликарбонатной матрицей обеспечивают срок службы в (80 000-100 000) часов [38]. С учетом более высокой стоимости самого устройства, эта величина находится на нижней границе рентабельности применения этой технологии и поэтому, очень важно увеличить срок службы или уменьшить стоимость системы освещения при сохранении остальных параметров.

Невысокий внешний квантовый выход, а также его деградация со временем, также является большой проблемой полупроводниковых систем освещения [39]. Эта проблема особенно актуальна для нитридных светодиодов из-за большой разницы показателя преломления GaN и воздуха, и соответственно, более выраженного волноводного эффекта. В последние годы были разработаны различные конструкции и технологии направленные на повышение коэффициента экстракции света [40]. В качестве отражающей поверхности со стороны подложки использовались темперируемые поверхности, вносились наноразмерные структуры из SiO_2 [41] и Si_3N_4 [42] для создания дополнительных центров рассеяния. Также разрабатывались различные конструкции чипов светодиодов, иммерсионных и просветляющих покрытий, позволяющих уменьшить угол полного внутреннего отражения и увеличить коэффициент экстракции излучения [43-45]. Особенностью решения этой проблемы является направленность на коммерческие светодиоды, так как применение экзотических или сложных технологий существенно удорожает осветительное устройство, поэтому предложенное решение должно не только повышать эффективность экстракции излучения, но и соответствовать технологическим процессам массового производства. Сегодня ведется активный поиск компромиссной технологии.

Явление, известное как efficiency droop – наиболее характерное и специфическое для нитридных светодиодов [46]. Это явление заключается в

уменьшении внутренней квантовой эффективности с увеличением тока. Модель этого явления описывается с помощью классических уравнений рекомбинации. Внутреннюю квантовую эффективность можно определить, как долю полного тока I , который вносит вклад в излучательную рекомбинацию:

$$\eta_{IQE} = \frac{I_{rad}}{I} = \frac{I_{rad}}{(I_{rad} + I_{lost})} \quad (2)$$

где η_{IQE} – внутренняя квантовая эффективность;

I_{rad} – ток излучательной рекомбинации, А;

I_{lost} – ток безызлучательной рекомбинации, А;

I – общий ток, А.

Полный ток можно разделить на носители, которые генерируют фотоны в активной области (I_{rad}), и носители, которые теряются на других процессах (I_{lost}). Падение эффективности происходит только в том случае, если I_{lost} увеличивается сильнее, чем I_{rad} при увеличении инжектируемого тока. Таким образом, большинство исследований спада сосредоточено на возможных механизмах потери носителей заряда в нитридных светодиодах.

Процессы безызлучательной рекомбинации внутри активной области могут быть либо рекомбинацией Шокли – Рида – Холла (SRH), либо Оже-рекомбинацией. Механизмы рекомбинации носителей вне активной области суммируются как утечка носителей. Таким образом, общий ток инжекции светодиода можно разделить на четыре части[46]:

$$I = I_{rad} + I_{SRH} + I_{Auger} + I_{leak}, \quad (3)$$

где I_{SRH} – ток рекомбинации SHR, А;

I_{Auger} – ток Оже-рекомбинации, А;

I_{leak} – ток утечки, А.

Первые три слагаемых в (3) обычно связаны с простой моделью ABC для рекомбинации носителей внутри активной области [47]

$$I_{Act} = I_{rad} + I_{SRH} + I_{Auger} = qV_{Act}(An + Bn^2 + Cn^3) \quad (4)$$

где I_{Act} – ток в активной области светодиода, А;

q – заряд электрона, эВ;

V_{Act} – объем активной области, см³;

n – концентрация носителей см⁻³;

A, B, C – коэффициенты рекомбинации.

Коэффициенты рекомбинации определяются параметром A для SRH, коэффициентом излучения B для спонтанной рекомбинации и коэффициентом C для Оже-рекомбинации. Ток утечки трудно описать простым уравнением, поэтому обычно его модель представляется через эмпирическое выражение:

$$I_{leak} = \alpha I_{Act}^\beta \quad (5)$$

где α и β – подгоночные параметры

Этот эмпирический подход охватывает утечку носителей за счет термоэлектронной эмиссии из квантовых ям, но его также можно использовать для описания пролетающих носителей, которые не захватываются квантовыми ямами, или утечки носителей с помощью

дефектов. Подставляя (3) - (5) в уравнение (2) можно прийти к единому выражению, описывающему внутреннюю квантовую эффективность:

$$\eta_{IQE} = \frac{qV_{Act}Bn^2}{(An + Bn^2 + Cn^3)}. \quad (6)$$

Типичная безызлучательная электронно-дырочная рекомбинация на дефектах кристалла описывается моделью SRH [48]. Если пренебречь другими механизмами потери носителей ($I_{leak} = 0, C = 0$), уравнение (6) превращается в:

$$\eta_{IQE} = \frac{Bn^2}{(An + Bn^2)}. \quad (7)$$

Из этого выражения видно, что рекомбинация SRH оказывает сильное влияние на максимальную эффективность, но не вызывает падения эффективности. Этот вывод подтверждается измерениями эффективности светодиодов с различной плотностью дислокаций [49], а также исследованиями деградации при постоянном токе [50]. Однако механизмы, связанные с дефектами, могут вносить вклад в снижение эффективности, если сам параметр A зависит от плотности носителей в активной области, то есть если время жизни носителей SRH уменьшается с увеличением плотности носителей. Коэффициент A должен демонстрировать сверхлинейный рост с увеличением плотности носителей, чтобы вызвать падение эффективности. Предлагая такой механизм, ранние объяснения феномена спада считали основной причиной безызлучательную рекомбинацию через дефекты активной области [51]. Идея была основана на наблюдении неоднородного распределения индия внутри активной области $In_xGa_{(1-x)}N$. Из-за процесса сегрегации в активной области образовывались кластеры, богатые индием, связаны с меньшей шириной запрещенной зоны и,

следовательно, приводящие к локализации носителей. При низком токе и низкой плотности носителей в активной области кластеры индия удерживают носители вдали от структурных дефектов, которые служат центрами рекомбинации SRH. Чем больше ток, тем больше носителей накапливается внутри активной области так, что кластеры индия заполняются. Носители проникают в области с более низкой концентрацией индия и все чаще рекомбинируют на дефектах без излучения, что приводит к сокращению времени жизни SRH. Позже существование кластеров индия было оспорено [52], однако локализация носителей внутри квантовой ямы была подтверждена. Другие авторы рассматривают как причину эффекта V-образные гексагональные ямки, которые демонстрируют увеличенную ширину запрещенной зоны, которая препятствует безызлучательной рекомбинации носителей квантовых ям при малом токе [53]. При более высоком токе заполнение квантовой ямы приводит к усилению рекомбинации на этих дефектах.

Поскольку удивительно низкая скорость безызлучательной рекомбинации в квантовых ямах $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ до сих пор полностью не изучена, механизмы рекомбинации, связанные с дефектами, все еще могут быть обнаружены.

Другой гипотезой, обсуждаемой учеными является то, что сам механизм излучательной рекомбинации способствует падению эффективности [54]. Скорость спонтанного излучения пропорциональна n^2 только при малом токе. При более высоком токе она приближается к более линейной зависимости от n . Дэвид и Грундманн использовали соотношение $B = B_0 / (1 + (n/n_0))$ и извлекли параметры $B_0 = 7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $n_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ из измерения на светодиодах $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N} / \text{GaN}$ с длиной волны 430 нм. Результирующая характеристика η_{IQE} представлена на рисунке 3 и сравнивается со случаями с постоянными параметрами B [54]. Очевидно, что соотношение $B(n)$ не вызывает падения эффективности само по себе, но

снижает барьер для безызлучательных процессов, чтобы вызвать снижение эффективности.

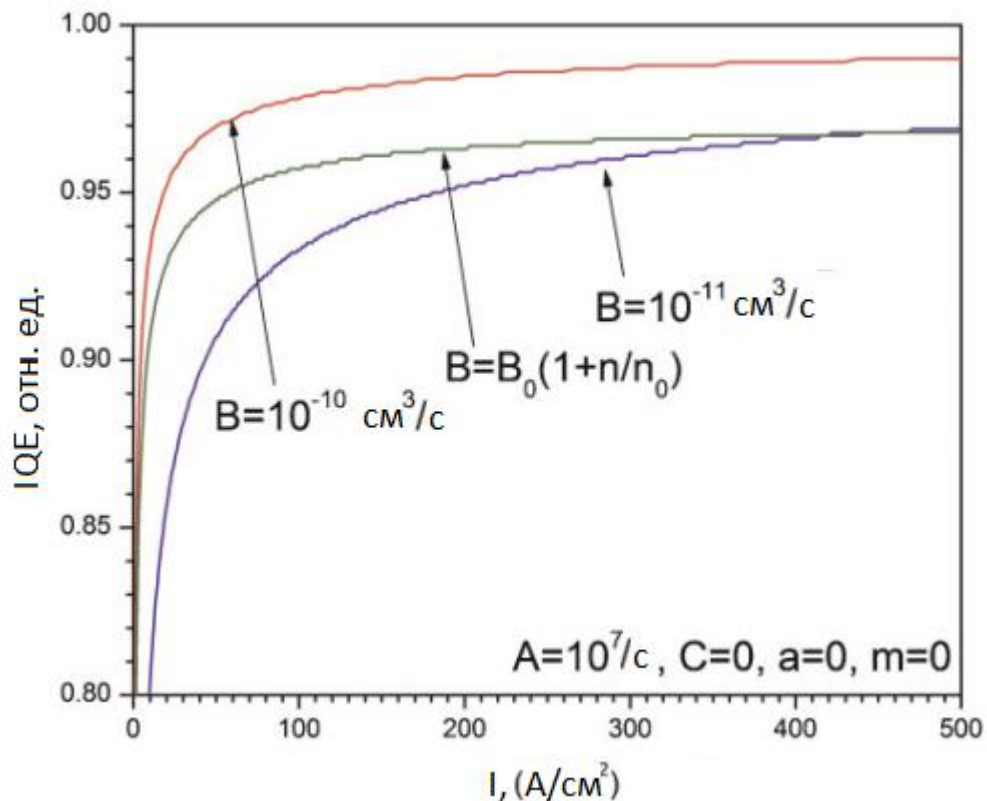


Рисунок 3 – Влияние параметра B на IQE (10). $B_0 = 7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $n_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

Процессы безызлучательной электронно-дырочной рекомбинации передают избыточную энергию электронов другим частицам. В случае Оже-рекомбинации эти другие частицы являются электронами или дырками, которые возбуждаются на более высокие энергетические уровни в пределах той же зоны [55]. Вероятность этого Оже-процесса сильно уменьшается с увеличением ширины запрещенной зоны, и в широкозонных материалах она обычно считается незначительной. Сплошные точки на рисунке 4 представляют параметры Оже, полученные для полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ с шириной запрещенной зоны меньше, чем в нитридах. Данные для одного и того же материала разбросаны по нескольким порядкам величины (границы отмечены пунктирными линиями), что объясняется

различиями в методах и моделях, используемых для извлечения параметра Оже из измерений [54].

Даже с учетом этого широкого диапазона неопределенностей верхний предел для параметра Оже GaN ожидается около $10^{34} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ (ширина запрещенной зоны 3,42 эВ). Однако недавние измерения параметров Оже нитрида дают гораздо более высокие значения, светлые точки на рисунке 4 [56].

Влияние Оже-рекомбинации на спад внутренней квантовой эффективности обычно анализируется по формуле

$$\eta_{\text{IQE}} = \frac{Bn^2}{(An + Bn^2 + Cn^3)}, \quad (8)$$

тем самым пренебрегая утечкой носителей. Простота и гибкость этой модели ABC способствует ее популярности.

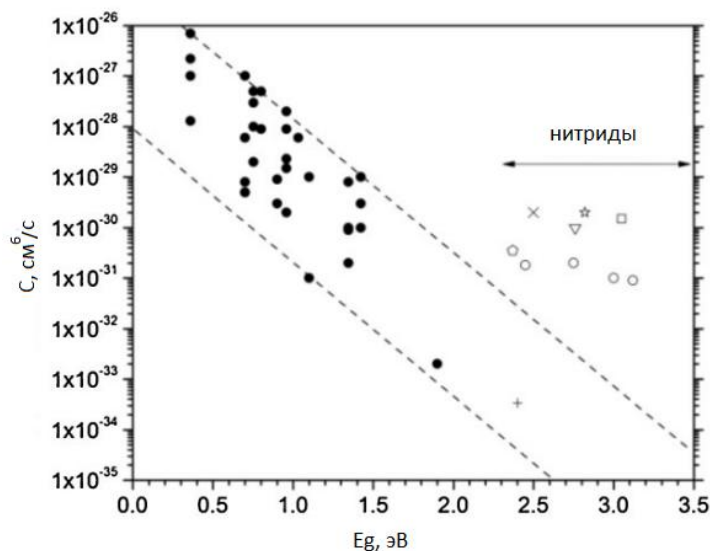


Рисунок 4 – Параметры Оже в зависимости от ширины запрещенной зоны для III – V составные полупроводники. Белые точки обозначают

измерения на нитриды. Символы + и × обозначают рассчитанные значения $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$. Закрашенные точки - другие материалы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$

На рисунке 5 показан результат (8) для различных наборов параметров. Только параметры Оже $10^{-31} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ и выше вызывают существенное падение КПД [54].

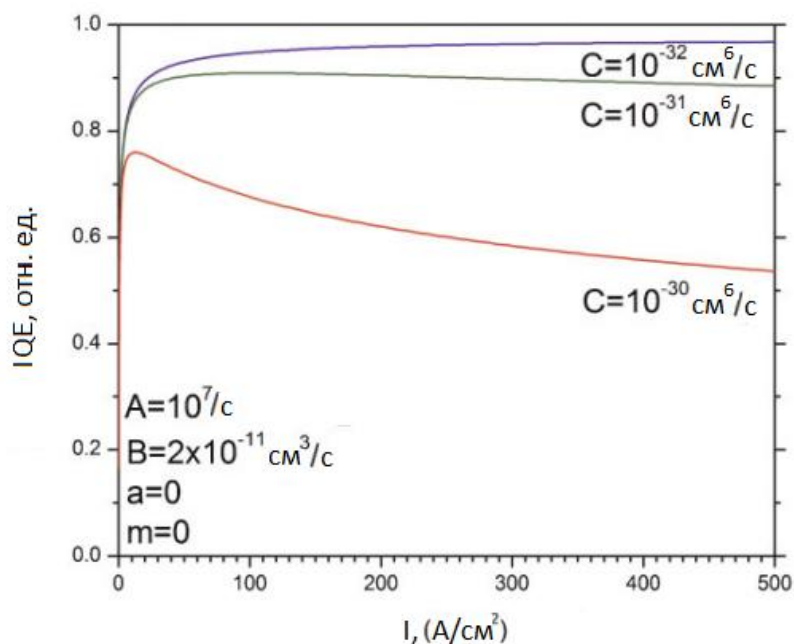


Рисунок 5 – Графики IQE с различными параметрами коэффициента Оже рекомбинации

Утечка электронов за пределы активной области – еще одна типичная проблема в устройствах на основе нитридов. По этой причине гетероструктуры обычно содержат слой-блокатор электронов AlGaN (EBL) на p-стороне активной области [57]. Однако EBL часто не может полностью остановить утечку электронов в нитридных светодиодах. Некоторые публикации показывают, что снижение эффективности светодиодов связано с утечкой электронов за пределы EBL. Прямое экспериментальное доказательство утечки электронов за пределы EBL было получено путем измерения спонтанного излучения с p-стороны светодиода. Электроны,

протекающие в р-легированные слои светодиода, захватывают дырки там, прежде чем эти дырки достигают активной области.

Одной из возможных причин утечки электронов является снижение энергетического барьера за счет встроенной поляризации, рисунок 6 [58]. При типичном для нитридных светодиодов росте полярности Ga поляризационные заряды на границе активной области – EBL являются положительными, что приводит к накоплению электронов на этой границе и сильному отрицательному изгибу зон. На рисунке 6 также показано, что поляризация снижает барьеры в квантовых ямах на р-стороне каждой квантовой ямы и тем самым способствует утечке электронов.

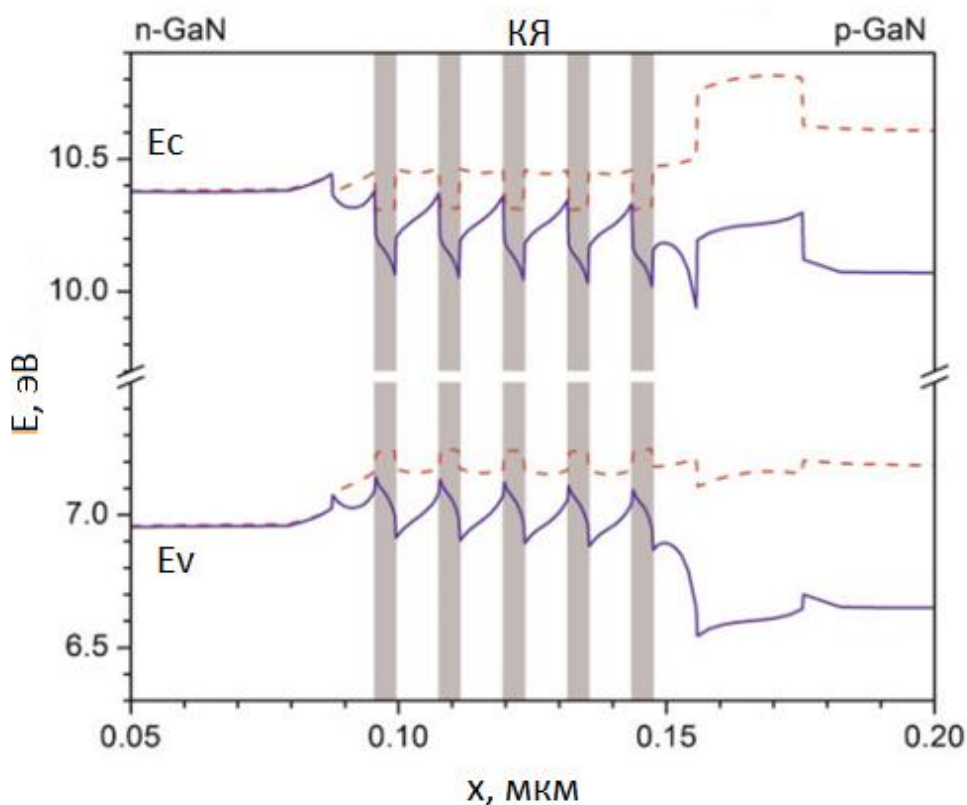


Рисунок 6 – Диаграмма смоделированных энергетических зон вблизи активной области с множественными квантовыми ямами с поляризацией (сплошные линии) и без поляризации (пунктирные линии)

Проблема Efficiency droop нитридных светодиодов имеет комплексную природу и не подразумевает универсального решения, поэтому потенциал улучшения эффективности коммерческих светодиодных систем освещения во многом исчерпан, так как даже незначительный прогресс в этой области требует значительных инвестиций в науку и технологию.

Одним из текущих решений проблемы повышения эффективности полупроводниковых излучателей является использование ЛД. Идея использования ЛД в качестве источника излучения в оптоэлектронных приборах для генерации белого света стала актуальной с начала 2010-х годов [59]. ЛД работает в режиме стимулированного излучения, в принципе может иметь более высокий КПД при гораздо более высокой плотности тока, чем у светодиодов. Дополнительным преимуществом лазерных диодов является то, что при токе выше порога генерации паразитные процессы безызлучательной рекомбинации, в том числе, вероятно, ответственных за снижения эффективности светодиодов, фиксируются и не вносят дополнительный вклад в уменьшение КПД [60].

Из рассмотренных материалов можно сделать вывод о том, что эффективность применения нитридных светодиодов в системах уменьшается при увеличении мощности, этот эффект связан с несколькими факторами: сепарацией носителей заряда в квантовых ямах из-за встроенного поля, низкой подвижностью дырок, термоэлектронной эмиссией, нетипичным для полупроводников $A^{III}B^V$ механизмом безызлучательной рекомбинации. Перспективным электронным компонентом, для которого указанные проблемы выражены в значительно меньшей степени является нитридный ЛД.

1.4 Конструкция гетероструктуры лазерных диодов

Конструкция современного полупроводникового торцевого ЛД состоит из нескольких функциональных элементов. Классическая структура полоскового торцевого лазера с RIDGE геометрией представлена на рисунке 7 [61].

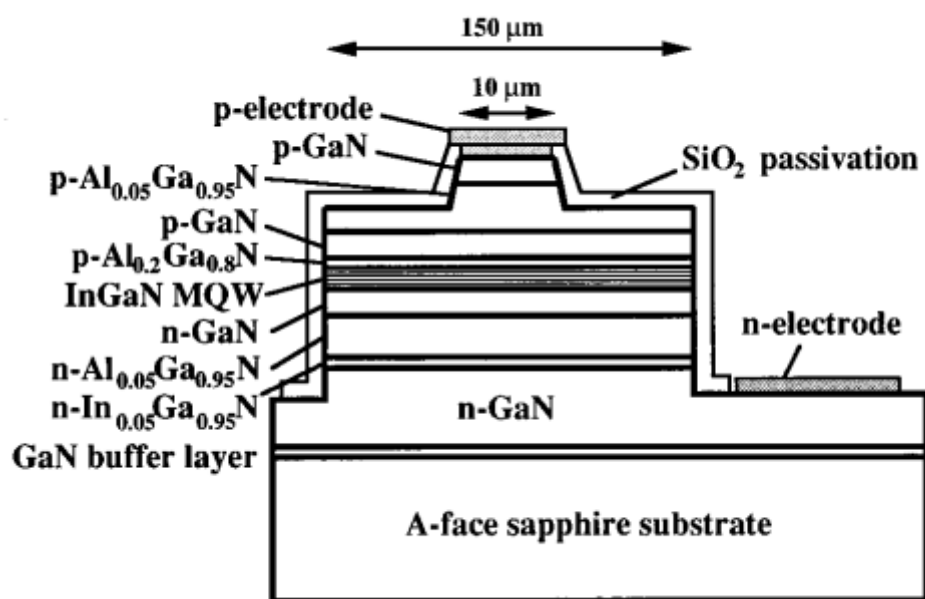


Рисунок 7 – Структура полупроводникового лазерного диода

Полупроводниковые ЛД на основе нитридных материалов имеют ряд концептуальных отличий, вызванных особенностями эпитаксии и электронного переноса. Особенности конструирования есть практически во всех слоях и наиболее значимые из них рассмотрены ниже.

Обеспечение хорошего омического контакта с p-GaN и при этом создание качественного оптического ограничения является важной научно-технической задачей, так как нитрид галлия имеет довольно высокий показатель преломления и широкую запрещенную зону. На сегодняшний день существует две основные идеи того, как справиться с этой

особенностью. Первая из них заключается в том, что на поверхности создается p^+ слой, образуя туннельный контакт (LTC).

Обширное исследование применения технологии туннельного контакта было проведено группой М. Малинверни [62]. Основными параметрами двух типов ЛД (стандартный ЛД и LTC-ЛД), рассматриваемых в его работе, были коэффициенты перекрытия для активной области (Γ_{QWs}), для p -эмиттера (Γ_{CL}) и для p^+ слоя (Γ_{p^+}). Значения этих параметров представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения коэффициентов перекрытия

Тип устройства	$\Gamma_{QWs}, \%$	$\Gamma_{CL}, \%$	$\Gamma_{p^+}, \%$
Стандартный ЛД	4,3	10,6	0,008
LTC-ЛД	4,1	12,0	1,5

Как видно из таблицы 1, коэффициент перекрытия для активной области практически совпадает для двух типов устройств, в то время как значения коэффициентов перекрытия для LTC-ЛД p -эмиттерного слоя и контактного p^+ слоя больше, что ожидалось от использования тонкого AlGaIn:Mg эмиттера. Кроме того, прогнозируется небольшой рост внутренних потерь, однако этот недостаток может быть уравновешен отсутствием поглощения в верхнем контакте.

На рисунке 8 представлено схематичное изображение LTC-ЛД. LTC-ЛД с длиной волны излучения 400 нм, выращенный методом МОС-гидридной эпитаксии до верхнего контактного слоя GaIn:Mg⁺⁺[62]. Эпитаксиальная структура выращивалась на c -ориентированной GaIn подложке с плотностью дислокаций $1-5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

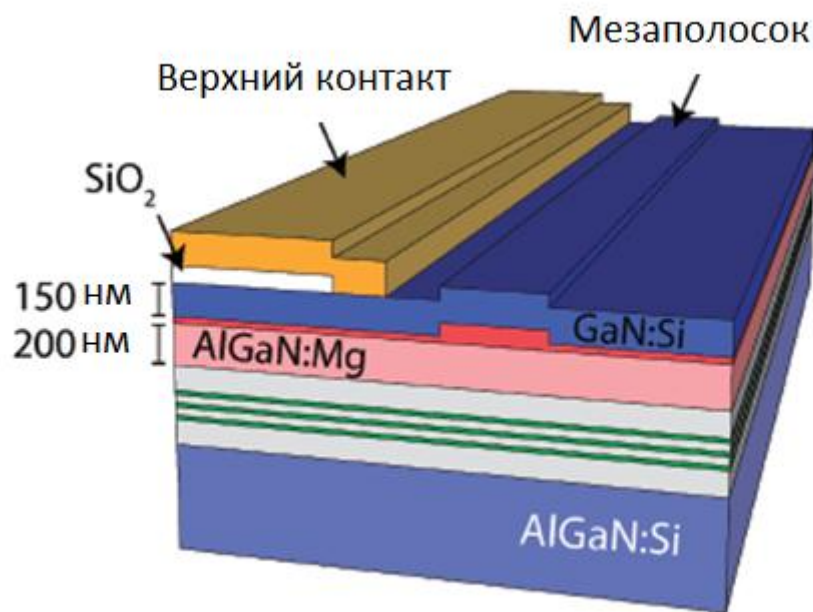


Рисунок 8— Структура LTC-ЛД

Для формирования меза-структуры была использована стандартная технология фотолитографии: p^{++} -GaN слой был защищён в области полоска маской фоторезиста, а остальная область контактного слоя была вытравлена. Затем образец был перенесен в реактор МЛЭ для осаждения 150 нм высоколегированного n^{+} -GaN слоя. Высокие уровни легирования Si, превышающие $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, использовались на границе возобновления роста для получения эффективного туннельного контакта и низкого контактного сопротивлений [63]. Затем уровень легирования был понижен до диапазона 10^{19} см^{-3} во внутренней части слоя, чтобы минимизировать потенциальные потери из-за поглощения на свободных носителях.

После этапа роста МЛЭ была изготовлена LTC-конструкция. Изоляционный слой SiO_2 был нанесен на поверхность, за исключением полоска. Металлизация Ti /Au может быть использована как для n^{+} -GaN бокового верхнего контакта, так и для нижнего электрода [64].

Электрические характеристики слоев были изучены методом измерения качества передачи (TLM) на специально обработанных тестовых

структурах. Значение поверхностного сопротивления было 30 Ом, удельного контактного сопротивления $< 1 \cdot 10^{-5}$ Ом·см². Также были изготовлены тестовые светодиодные структуры для оценки однородности инжекции. Для напряжения смещения 5 В была определена диффузионная длина $L_s = 100$ мкм, что демонстрирует пригодность таких слоев для эффективного распространения тока. Однородность инжекции была дополнительно подтверждена для LTC-ЛД с помощью микроэлектрOLUMИнесценции, наблюдаемой на поверхности полоска.

Другая гипотеза заключается в применении оксида индия (ITO) в качестве контактного слоя [65]. Один из многообещающих подходов к снижению рабочего напряжения ЛД является замена части толщины p-GaN или p-AlGaN с высоким удельным сопротивлением прозрачным проводящим оксидом с низким показателем преломления, таким как оксид индия и олова или оксид цинка. Низкий показатель преломления помогает ограничить оптическую моду в активной области без значительных оптических потерь от металлического контакта. Этот подход также сокращает время воздействия на квантовые ямы высокой температурой при росте слоев p-эмиттера, что сводит к минимуму их потенциальное термическое повреждение и потерю эффективности.

Преимущества использования ITO/тонкий p-GaN демонстрирует рисунок 9, где изображены Вольт-амперные характеристики (ВАХ) для устройств с толщинами слоев p-GaN 250 и 650 нм в непрерывном режиме работы [65].

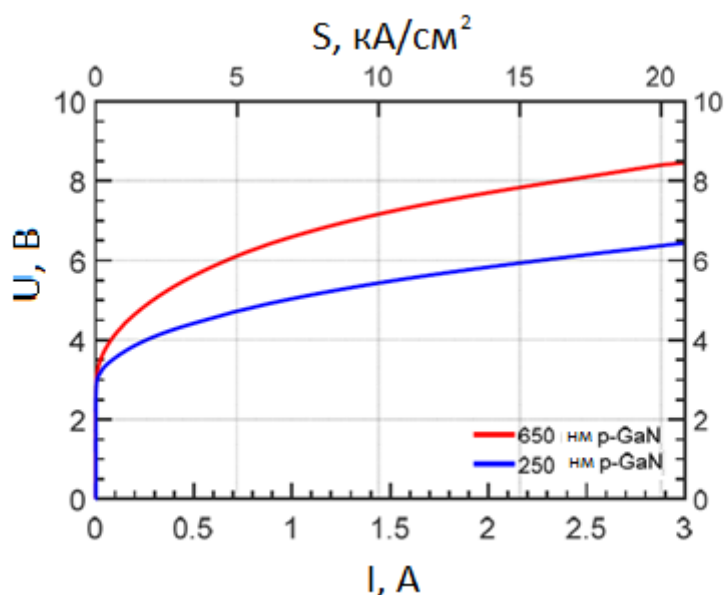


Рисунок 9 – Вольт-амперные характеристики ЛД с разными толщинами р-эмиттера

Значительно более низкое рабочее напряжение (V_{op}), около 5,35 В при 10 кА / см², было получено утонением слоя р-GaN до 250 нм по сравнению с 7,3 В для ЛД с р-GaN толщиной 650 нм. На пике длины волны генерации 430 нм для структуры с толщиной слоя 250 нм внешняя квантовая эффективность составила 54%, когда для структуры 650 нм – 40% [65].

Нитридные материалы характеризуется широкой запрещенной зоной и, следовательно, очень высокой эффективной массой электронов и дырок, а также относительно низкой подвижностью этих частиц [66]. Кроме того, качество легирования р-типа в случае нитридных полупроводников ограничено высокой энергией ионизации Mg-акцептора [67]. Все вышеперечисленные свойства приводят к проблемам в оптимизации дизайна структуры, особенно для ЛД. Оптимизация направлена на то, чтобы гарантировать, что электроны и дырки рекомбинируют исключительно внутри активной области, образованной квантовыми ямами.

Как рассматривалось ранее, уже в первых коммерческих светодиодах III-N эта проблема была решена путем введения EBL, расположенного за активной областью со стороны р-типа и локализирующего электроны в

активной области. Эффективность блокирующего слоя для ЛД неоднократно обсуждалась из-за поляризационного заряда, возникающего в результате внутренней деформации на границах раздела AlGaN / GaN [68, 69].

Поляризационный заряд вызывает образование нежелательного барьера для дырок. Тем не менее, многочисленные эксперименты и численное моделирование показали, что эффективность EBL зависит не только от плотности индуцированного поляризационного заряда, но и от состава слоя AlGaN и его пространственного положения во всей лазерной структуре [70, 71]. За годы оптимизации ЛД EBL был перемещен из непосредственной близости от квантовых ям ближе к слою р-эмиттера, чтобы минимизировать оптические потери. Исследование влияния параметров EBL активно продолжается [72].

Хорошо известно, что электрическое поляризационное поле существует из-за спонтанной поляризации, разности постоянных решетки и коэффициентов теплового расширения между слоями $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ и GaN [37]. Это вызванное поляризацией встроенное электрическое поле будет усиливаться при увеличении толщины квантовых ям. Между тем сообщается, что поляризационное электрическое поле может усилить пространственное разделение волновых функций электрона и дырки и уменьшить их перекрытие из-за эффекта Штарка и в ЛД [73].

Как видно на рисунке 10, перекрытие волновых функций электронов и дырок уменьшается с 86,3% до 52,4% для первой квантовой ямы (FQW), и это значение уменьшается с 87,2 до 54,5% для второй квантовой ямы (SQW), когда толщина КЯ увеличивается от 2 до 4 нм [74].

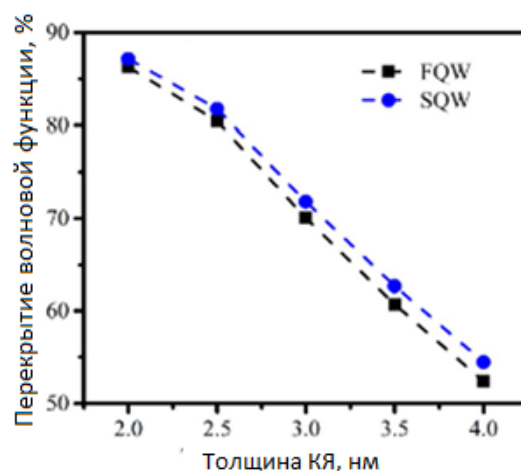


Рисунок 10 – Перекрытие волновых функций электрона и дырки

Перекрытие волновых функций электронов и дырок очевидно уменьшается из-за QCSE, когда толщина квантовых ям увеличивается. Ухудшение оптической мощности при увеличении толщины квантовых ям объясняется ухудшением скорости вынужденного излучения из-за уменьшения перекрытия волновых функций электронов и дырок [75].

Из рассмотренных материалов можно сделать вывод, что нитридные ЛД имеют ряд особенностей, среди которых наличие EBL, значительное сопротивление р-эмиттера, тонкие, до 3 нм КЯ и сильная зависимость параметров ЛД от флуктуации состава и свойств материала эпитаксиальной гетероструктуры. При этом несмотря на высокую плотность порогового тока и рабочее напряжение нитридные ЛД обеспечивают однородную дальнюю зону и оптическую мощность более 0,5 Вт.

Технология выращивания эпитаксиальных слоев для ЛД во многом зависит от требуемой длины волны излучения и поэтому при разработки технологии производства ЛД для применения в системах освещения ключевым является выбор спектрального диапазона работы ЛД.

1.5 КПД лазерного диода

Для ЛД КПД имеет две составляющие, первая ниже и вторая выше порогового тока генерации [76, 77]. Ниже порогового тока генерации ЛД в основном испускает спонтанное излучение [78]. Типичная конструкция лазерного диода подразумевает наличие диэлектрических зеркал, которые предназначены для обратной связи резонатора, а не для вывода света, поэтому количество извлекаемого спонтанного излучения на порядок меньше чем у светодиода [79, 80]. Таким образом, ниже порогового тока предполагается, что КПД равен нулю [81]. Выше порогового тока КПД определяется как:

$$\eta_{LD} = \eta_{inj} \cdot \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_i} \cdot \frac{I - I_{th}}{I} \cdot \frac{h\nu}{qV}, \quad (9)$$

где η_{inj} – эффективность инжекции;

α_m – потери на зеркалах, см^{-1} ;

α_i – внутренние потери, см^{-1} ;

h – постоянная Планка, Дж·с;

ν – энергия кванта излучаемого света, Дж;

V – напряжение, В.

Соответственно эффективность преобразования электроэнергии в видимое излучение в ЛД можно разделить на 4 компонента: эффективность инжекции, эффективность экстракции (η_{ext}) которая является функцией потерь на зеркалах и внутренних потерь, эффективность вынужденного излучения (η_{stim}) и Джоулевой эффективности (η_J). Стоит отметить, что эффективность экстракции и эффективность вынужденного излучения связаны через показатель внутренних потерь и добротности резонатора, поэтому, при увеличении эффективности экстракции может упасть

эффективность вынужденного излучения и наоборот [82]. Преимуществом ЛД является работа при высоком напряжении и высокой плотности тока, что характерно для оптоэлектронных приборов, применяемых в освещении. Данное предположение вытекает из анализа зависимости всех компонентов КПД ЛД от рабочего смещения.

Пороговый ток ЛД это значение тока, при котором сумма всех потерь излучения, возникающих в гетероструктуре становится меньше, чем генерация за счет вынужденного излучения [83]. Пороговый ток можно определить из выражения:

$$I_{th} = \left(\frac{qdS_{LD}}{\eta_{inj}} \right) \cdot \left[Bn_{tr}^2 \exp \left(\frac{2(\alpha_m + \alpha_i)}{\Gamma g_0} \right) + Cn_{tr}^2 \exp \left(\frac{2(\alpha_m + \alpha_i)}{\Gamma g_0} \right) \right] \quad (10)$$

где d – толщина активной области ЛД, см;

S_{LD} – площадь активной области ЛД, см²;

n_{tr} – плотность носителей при инверсии населенности, см⁻³;

Γ – коэффициент оптического ограничения;

g_0 – коэффициент усиления, см⁻¹.

Рабочее напряжение в ЛД рассчитывается аналогичным для светодиодов образом и определяется из выражения:

$$V = n_f \cdot \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) + IR_s \quad (11)$$

где R_s – последовательное сопротивление диода, Ом;

k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура, К;

n_f – коэффициент несовершенства вольт-амперной характеристики.

Важно отметить, что в конструкции ЛД в отличие от светодиодов используются волноводные слои из $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ толщиной порядка 400-600 нм. Согласно исследованиям [84] из-за особенностей распределения примесных уровней, энергия активации примесей в нитридах, содержащих алюминий выше, соответственно, волноводные слои являются дополнительным источником сопротивления. Несмотря на то, что содержащие алюминий слои используются и в светодиодных гетероструктурах в качестве EBL, их толщина слишком мала для того, чтобы существенным образом влиять на общее сопротивление.

Оптические потери на зеркалах определяются из соотношения:

$$\alpha_m = \frac{1}{2L} \ln \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right) \quad (12)$$

где L – длина резонатора, см.

R_1 и R_2 – коэффициенты отражения переднего и заднего зеркала соответственно.

Выражения (9)-(14) обычно используются для моделирования параметров, влияющих на эффективность ЛД и являются основой для расчета конструкции оптоэлектронных приборов на основе ЛД для применения в освещении.

при высокой плотности тока структура ЛД позволяет достичь большей эффективности чем светодиодная. На рисунке 11 представлены зависимости составляющих эффективности от плотности входной электрической мощности [85]. Из графика видно, что единственная причина падения КПД при увеличении тока – джоулевский нагрев структуры ЛД из-за высокого последовательного сопротивления. Интересно сравнить нитридные ЛД с ЛД на основе InGaAs , для которых на данный момент достигнут самый высокий КПД [86]. Для мышьяковых ЛД η_j , η_{stim} , η_{ext} , и η_{inj} составляют соответственно 92%, 83%, 91% и 100% в то время как для нитридных ЛД 62%, 66%, 77% и

97%. По всем параметрам кроме эффективности инжекции мышьяковые ЛД значительно превосходят нитридные. Это связано с высоким последовательным сопротивлением, что приводит к большему пороговому току, худшей экстракции света за счет больших внутренних потерь. Во всех этих аспектах нитридные ЛД имеют потенциал к серьезному улучшению.

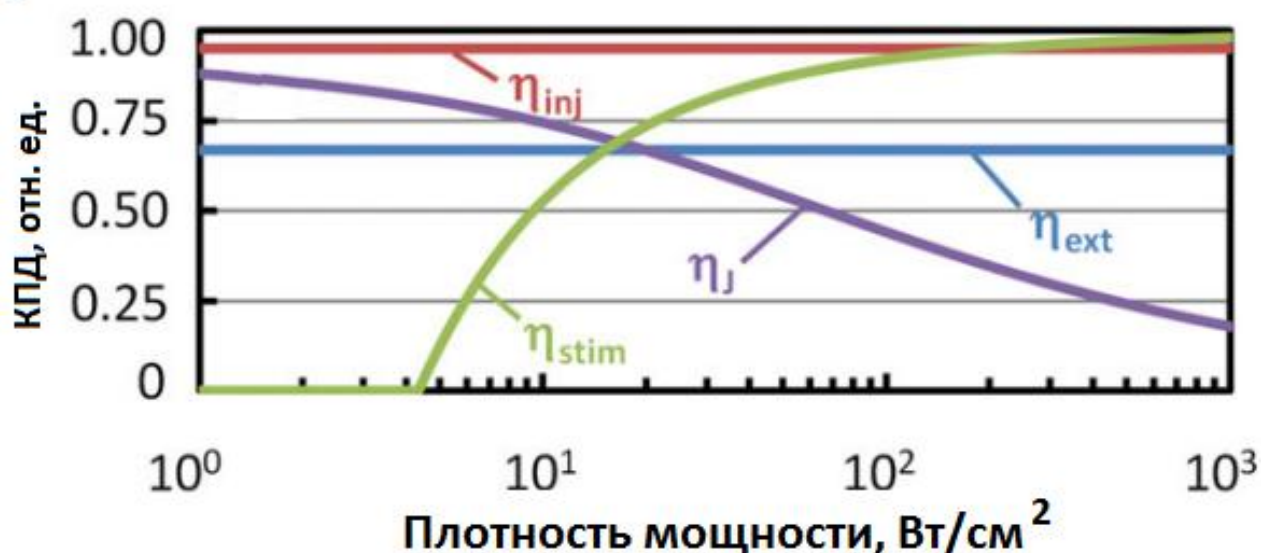


Рисунок 11 – зависимость эффективности инжекции, эффективности экстракции, которая эффективности вынужденного излучения и Джоулевой эффективности от плотности входной электрической мощности.

Из рассмотренного можно сделать вывод о том, что для нитридных светодиодов, излучательный (В) и Оже (С) механизмы рекомбинации доминируют при больших токах. Для ЛД после порогового тока генерации скорость этих процессов фиксирована. В ЛД в отличие от светодиодов дополнительные носители только способствуют стимулированному излучению. Все остальные процессы, такие как Оже-рекомбинации, которая способствует падению эффективности светодиодов, на этапе лазерной генерации перестают прогрессировать. Следовательно, эффект падение эффективности выражен не так значительно, что позволяет ЛД достичь более высокого КПД преобразования электрической мощности в оптическую при

высокой входной плотности тока. Это, пожалуй, основная причина того, почему ЛД интересны как источники излучения в оптоэлектронных приборах для освещения. При этом наибольшим потенциалом по улучшению эффективности ЛД обладают в области понижения последовательного сопротивления и уменьшения потерь из-за тепловых эффектов, поэтому важным этапом создание технологии изготовления ЛД для применения в системах освещения является исследование процесса легирования эмиттерных слоев.

1.6 Деграация лазерного диода

Как упоминалось выше при обсуждении светодиодов, эффективность преобразования мощности ЛД с течением времени также уменьшается. Достаточный срок службы ЛД необходим не только для экономически обоснованного использования их в оптоэлектронных приборах для освещения, но и просто для удовлетворения минимальных требований потребительского рынка. Сообщается, что время жизни нитридных ЛД составляет от 10 000 до 30 000 ч [87]. Лучшие результаты для нитридных ЛД с мощностью на уровне светодиодов соответствуют сроку службы 100 000 часов [88]. В большинстве случаев эти числа экстраполируются из экспериментов по ускоренной деграации. Есть различные механизмы, которые приводят к этой деграации. Одним из механизмов отказа является разрушение торцевой грани, обычно покрытой диэлектрическим материалом для согласования обратной связи в резонаторе. Этот механизм отказа выражается в мгновенном выходе из строя в результате катастрофического оптического повреждения [89]. Также для торцевых граней характерна постепенная деграация покрытия через окисление, разложение полупроводникового материала или отслаивание покрытия [90,91], что приводит к более медленному спаду мощности. Деграации граней можно избежать, используя полосы с большей шириной для уменьшения

интенсивности света на единицу площади грани, однако такой подход приводит к увеличению порогового тока, согласно выражению (10) так как увеличивается площадь активной области. Также возможна оптимизация материала покрытия для уменьшения поглощения или использование в качестве диэлектрических зеркал материалов с большей лучевой прочностью.

Другой механизм отказа - постепенная деградация полупроводникового материала внутри лазерного полоска. Этот механизм является основным фактором, ограничивающим срок службы современных синих ЛД, и на данный момент не совсем понятен [92]. Эмпирические исследования показывают несколько возможных причин. Во-первых, для этого механизма характерна зависимость отказов в виде квадратного корня от времени работы [93]. Во-вторых, коэффициент деградации зависит как обратный корень от количества дислокаций в гетероструктуре [94,95]. В третьих, статистическая зависимость выхода из строя нитридных ЛД от температуры подчиняется закону Аррениуса с энергией активации около 0.5 эВ. [96].

Из рассмотренного можно сделать вывод о том, что решение проблемы увеличения срока службы требует комплексного подхода, который включает в себя оптимизацию конструкции гетероструктуры, диэлектрических зеркал и геометрии полоска ЛД, улучшение параметров характеризующих кристаллическое совершенство материалов, уменьшение сопротивления и создания качественного теплового интерфейса и системы охлаждения. Оптимизм в решении этих задач обусловлена тем, что с одной стороны даже при нынешнем уровне развития техники, срок службы коммерческих нитридных ЛД сопоставим со светодиодами, а с другой стороны, применение опыта разработки и изготовления ЛД на других материалах, где эти проблемы, в целом, решены, позволяет надеяться на дальнейший прогресс.

1.7 Преобразование лазерного излучения в белый свет

Для ЛД принципы получения белого света, необходимого для осветительных устройств, схожи с принципами оптоэлектронных приборов на основе светодиодов. Однако, для проявления всех преимуществ ЛД в качестве источника излучения необходим тщательный и аккуратный подбор люминофорного материала. Работы по оптимизации параметров люминофоров для ЛД выделяют несколько ключевых характеристик [97].

Для люминофора в составе оптоэлектронных приборов с ЛД характерна ситуация, когда при увеличении плотности мощности падающего лазерного излучения, выходной световой поток сначала увеличится, а затем остаётся неизменными или даже резко падают после определенной удельной пороговой мощности. Это явление называется насыщением люминесценции, которое происходит от теплового или нетеплового (оптического) насыщения люминофора [98].

Термическое насыщение обычно является результатом термической закалки (уменьшение люминесценции при высокой температуре) [99]. Существует несколько способов нивелирования термического насыщения. Во-первых, сохранять достаточно низкую температуру люминофора – наиболее эффективный способ избежать этого эффекта. Для этого люминофоры должны иметь квантовую эффективность настолько высокую, насколько это возможно, и сдвиг Стокса как можно меньше, что, следовательно, может уменьшить тепло, выделяемое в процессах безызлучательной рекомбинации. Низкая квантовая эффективность приведет к сильному поглощению излучения ЛД и, следовательно, повышению температуры люминофора. Этот процесс имеет положительную обратную связь, разогрев в свою очередь, еще больше снижает квантовую эффективность и люминофор выделяет еще больше тепла, вызывая эффект теплового рассеивания. При определенной температуре, происходит тепловое насыщение, дополнительное лазерное излучение не приводит к

росту светового потока от люминофора. Высокая теплопроводность в сочетании с эффективным управлением температурой также имеют высокое значение для отвода тепла от люминофора.

В отличие от светодиодного источника излучения, ЛД дает сверхсфокусированный пучек излучения. Рассеяние излучения внутри люминесцентного пятна играет важную роль в увеличении поглощения и эффективности вывода излучения, смешивании первичного лазерного излучения и преобразованного люминофором и яркости готового осветительного устройства. [100]. В противном случае пятно лазерного излучения проступает непосредственно через люминофор. Это губительно для однородности света и приводит к неравномерному освещению с голубовато-белым центром и желтым кольцом снаружи. Люминофорные преобразователи должны содержать ряд рассеивающих элементов, включая поры, вторичные фазы, границы зерен, и неоднородные размеры частиц.

Люминофорные монокристаллы обладают идеальной кристаллической структурой без каких-либо дефектов и границ зерен, и обычно имеют небольшие безызлучательные потери при повышенной температуре. Они демонстрируют выдающуюся термическую стабильность, высокий IQE и сравнительно высокую теплопроводность. Монокристаллы граната на основе YAG представляют высокий интерес в контексте применения лазеров для создания оптоэлектронных приборов для белых источников света [101,102] Использование монокристалла, который имеет IQE более 95% и высокую термическую стабильность до 300 °C в сочетании с синим ЛД, позволяет получить источник белого света с индексом цветопередачи 70.

Однако у монокристаллических люминофоров есть и несколько существенных недостатков. Поскольку плотность состояний возбужденных уровней в монокристалле на порядок ниже, чем у порошков люминофора, поглощение и внешняя квантовая эффективность (EQE) монокристалла значительно ниже. Кроме того, из-за отсутствия факторов увеличивающих рассеяние света монокристаллы обеспечивают низкую светоотдачу и плохую

однородность света. Проводятся работы по улучшению рассеяния за счет создания на поверхности монокристалла массивы конусовидных микролунок для улучшения рассеяния света [103]. В результате эффективность вывода света снизилась увеличился с 53,2% до 78,2%, что все равно недостаточно для энергоэффективного использования ЛД.

По сравнению с монокристаллами поликристаллическая керамика позволяет обеспечить контролируемую микроструктуру, например, поры, вторую фазу, границы зерен и различные размеры зерен и предлагают большую свободу в управлении процессами рассеяния и поглощения света [104].

Кроме того, люминофорная керамика обладает выдающимися характеристиками, такими как высокая теплопроводность, превосходные механические свойства прочность и отличная химическая и физическая стабильность [105].

Несмотря на превосходные характеристики люминофорной керамики, её применение по-прежнему затруднено из-за сложного и дорогостоящего процесса изготовления. Поэтому были проведены многочисленные исследования композиционных материалов люминофор/стекло для мощных осветительных устройств. [106, 107] Основываясь на способах синтеза, композитные материалы люминофор/стекло можно разделить на люминесцентную стеклокерамику и PiG. Первые сообщения о стеклокерамике были посвящены YAG: Ce, где YAG:Ce микрокристаллы осаждались из стеклянной матрицы через процесс кристаллизации, и квантовая эффективность такого состава была только 30%. [108]. Улучшение было достигнуто за счет техники низкотемпературного совместного спекания, то есть спекание смеси порошка люминофора и стеклянного порошка при относительно низкой температуре [109]. Такая техника является основой изготовления YAG: Ce PiG с высоким квантовым выходом до 92%. По сравнению с PiG люминесцентная стеклокерамика обычно проявляет плохие оптические свойства из-за сложности размещения всех кристаллитов

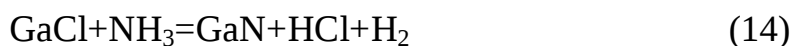
люминофора в матрице во время процесса осаждения, а также из-за взаимодействия кристаллитов и матрицы [110]. Также неизбежно включение загрязняющих веществ из матрицы в кристаллиты люминофора, наконец, очень ограниченная гибкость в подборе эмиссионных свойств из-за отсутствию универсальных составов стекла для разных люминофоров. Напротив, PiG предлагает конкурентные преимущества, в том числе простоту изготовления, оптимизируемый показатель преломления стеклянной матрицы и большая универсальность для различных люминофоров, поэтому PiG выглядит более перспективной для использования с ЛД, однако без оптимизации технологии и состава матрицы, высокая плотность мощности ЛД приводит к падению светового потока [111]. Для преодоления этих недостатков, была разработана каскадная архитектура, в которой тонкая пленка PiG с высоким содержанием люминофора плотно спечена на подложке с высокой теплопроводностью (например, на стекле, сапфир или алюминии). Это позволяет PiG применяется в мощном освещении с ЛД [112,113].

1.8 Технология изготовления гетероструктуры лазерных диодов

Технология изготовления гетероструктуры лазерных диодов включает в себя последовательный рост эпитаксиальных слоев, представленных в главе 1.6 в рамках одного или нескольких технологических процессов. Как рассмотрено выше, на этапе конструирования гетероструктуры ЛД, наибольшее значение для долговечности и эффективности ЛД имеет кристаллографическое совершенство материала гетероструктуры, уровень легирования эмиттерных слоев, а также величина и направление встроенного электрического поля в области квантовых ям ЛД. Эти характеристики во многом подвержены влиянию технологических процессов и существует широкий спектр приемов и решений, позволяющих за счет технологии добиваться требуемых результатов.

1.8.1 Получение пленок GaN с помощью хлоридной эпитаксии

Хлоридная газоплазменная эпитаксия (hydride vapor-phase epitaxy, HVPE) сыграла историческую роль в нитридной технологии. С помощью HVPE были получены первые кристаллы GaN [114]. Химические процессы, протекающие при хлоридной эпитаксии можно описать уравнениями [115]:



HCl, смешанный с азотом или водородом протекает через лодочку с жидким галлием и реагирует с образованием GaCl. Затем, GaCl подается в зону реакции с NH₃, где и происходит синтез GaN. Обычно, процесс роста протекает при температуре более 1000 °C при атмосферном давлении. Классическая схема вертикального реактора для HVPE роста GaN показана на рисунке 12 [116].

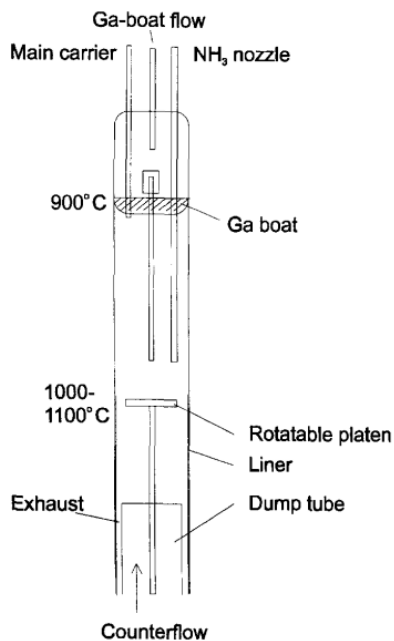


Рисунок 12 – схема HVPE реактора для выращивания GaN

Природа химических процессов, связанных с ростом GaN сильно отличается от других $A^{III}B^V$ материалов, выращиваемых этим методом. Например, при росте GaAs с помощью HVPE или родственной технологией – галогенидной эпитаксией, в которой используется галогенид элемента пятой группы вместо его гидрида, термическая диссоциация соединений мышьяка приводит к образованию молекул As_4 и As_2 , которые обычно остаются летучими и химически активными и, таким образом, участвовать в росте пленки. В GaN технологии в качестве источника азота используется NH_3 , а не галогенид азота, NCl_3 , который сильно взрывоопасен. В этом процессе термическая диссоциация NH_3 приводит к образованию молекул N_2 , которые чрезвычайно стабильны и практически не реагирует при низких температурах. Работоспособная технология роста HVPE GaN подразумевает относительно медленную диссоциацию NH_3 , что обеспечивает эффективный транспорт атомарного азота к поверхности роста. Еще одно отличие в росте GaN с помощью HVPE по сравнению с другими соединениями $A^{III}B^V$ – сильная термодинамическая склонность GaN к синтезу, приводящая к нежелательным газофазным реакциям и проблемам с отложением на стенках реактора [116].

Дополнительную трудность вызывает использование высококоррозионного газа HCl , который может быстро разрушить оборудование реактора. Также, технологический процесс HVPE может создавать обильные количества NH_3Cl , $GaCl_3$ и $GaCl_3 \cdot NH_3$, которые могут конденсироваться на выхлопных трубах и в конечном итоге засорять их, если они не нагреты до достаточно высокой температуры ($> 150^\circ C$) и/или работают при пониженном давлении [117].

Наконец, из-за обменных реакции с горячими кварцевыми стенками реактора, алюминий- или магнийсодержащие соединения GaN довольно сложно получить [118]. Проблема взаимодействия с кварцем особенно актуальна для роста пленок в неполярной ориентации. Известно, что для при неполярной ориентации роста GaN вхождение кислорода в пленку

происходит более активно [119], также известно, что кварцевые стенки реактора являются значительным источником кислорода [120]. Кислород в пленках GaN приводит к уменьшению подвижности носителей [121] и может быть причиной образования V-дефектов [122] поэтому для выращивания пленок приборного качества необходима бескварцевая конструкция реактора HVPE установки. С учетом применения в HVPE агрессивных веществ и высоких температур, создание бескварцевых HVPE установок является сложной и дорогой работой.

При производстве оптоэлектронных устройств применение HVPE обычно ограничено созданием подложек и темплейтов GaN. Высокая скорость роста, до 800 мкм/час, и недорогое сырье делает HVPE коммерчески привлекательным при получении толстых пленок, однако технологические ограничения, связанные с чистотой материала и высокая плотность дефектов не позволяют широко использовать HVPE при производстве гетероструктур.

1.8.2 Получение пленок GaN с помощью MOCVD

МОС-гидридна эпитаксия (Metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) является наиболее широко используемым методом выращивания GaN. Принципиальная схема процесс химического осаждения из газовой фазы показан на рисунке 13.

Система MOCVD состоит из системы подачи реагентов, реакторного блока и выхлопной системы. Например, для выращивания $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ реагентами являются $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMAl), $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (TMGa) и NH_3 . Они вводятся в реактор при низкой температуре (обычно комнатной) вместе с газ-носитель, таким как H_2 или N_2 . Затем эти газообразные реагенты попадают в области с высокой температурой (900-1000 °C) вблизи подложки и вступают в химические реакции, которые приводят к монокристаллическому росту нужного материала. Кроме того, для легирования GaN n-типа (p-типа) необходимо введение в реактор соответствующих реагентов SiH_4 (Cp_2Mg).

Побочные продукты реакции уносятся зоны реакции за счет разряжения, создаваемого вакуумным насосом.

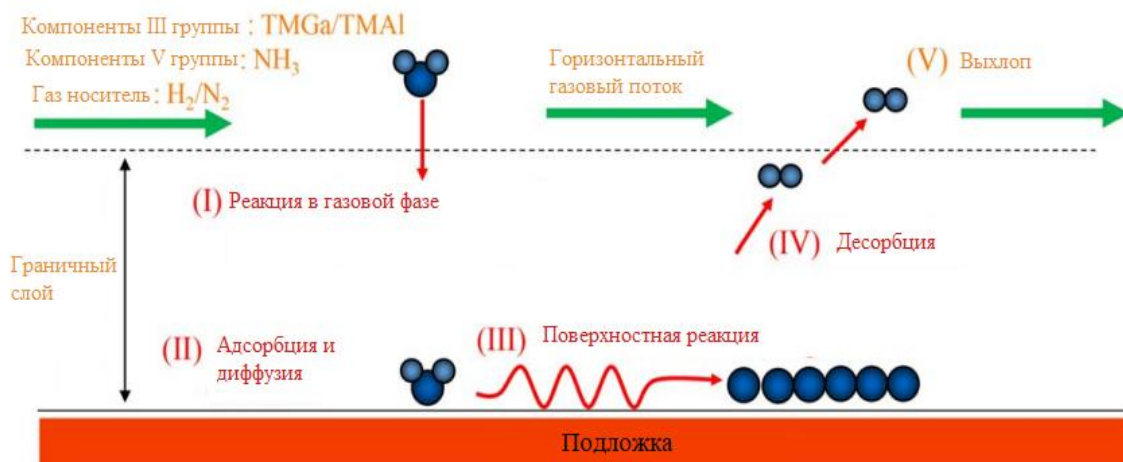


Рисунок 13 – Схема процесса осаждения из газовой фазы

Фундаментальные физические и химические трансформации, происходящие во время MOCVD эпитаксии можно свести к пяти основным этапам [123]:

- газофазный массоперенос реагентов от входа в реактор к зоне осаждения, а газофазные реакции производят предшественники роста и побочные продукты;
- массоперенос реагентов в области поверхности подложки, адсорбция реагентов на поверхности и диффузия к месту роста;
- включение реагентов и легирующей примеси в растущую пленку;
- десорбция побочных продуктов;
- газофазный массоперенос побочных продуктов из зоны осаждения.

Для нитридной технологии на основе MOCVD особо остро стоит несколько проблем. Превая из них – паразитные реакции, между реагентами III группы и NH₃ [124-126]. Эти реакции вызывают превращение большого количества TMAI или TMGa в наночастицы, которое не могут достичь подложки и внести свой вклад в рост пленки. Особенно этот эффект проявляется при росте тройных соединений. Из-за него эффективность роста

AlN намного ниже, чем GaN, и содержание алюминия в пленке AlGaN уменьшается. Паразитные реакции в газовой фазе также влияют на скорость роста. Из-за паразитных реакций скорость роста пленок AlGaN сильно зависит от температуры и давления и из-за этого окно оптимальных параметров роста становится узким и процесс трудно контролировать.

Еще одним существенным технологическим ограничением является рассмотренная ранее пассивация электрически-активных примесей водородом. [127]. Теоретические и экспериментальные исследования показывают активную миграцию атомов водорода в GaN p-типа, тогда как в GaN n-типа водород остается практически неподвижным. [128]. Однако, пассивация наибольшим образом влияет на проводимость p-типа из-за большей энергии активации примеси. Эта особенность требует применения дополнительных технологических приемов при выращивании структур с туннельными контактами, например, активацией через латеральные части меза-структур [129] или применение других технологий эпитаксии [130].

Кроме того, разная энергия химических связей у элементов III группы значительно усложняет подбор технологических режимов при росте структур с переменным составом. Энергия химической связи Al–N является самой прочной среди трех нитридов (энергия связи Al–N, Ga–N и In–N: 2,88 эВ, 2,24 эВ, 1,99 эВ), что затрудняет миграцию частицы с Al после адсорбции на поверхности нитридного слоя и приводит к уменьшению латеральной скорости роста и увеличению дефектообразования. В частности, слой материала $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$, растущий выше AlN обычно характеризуется большим количеством дефектов и переходом к росту по механизму Вольмера — Вебера [131]. Основные параметры роста представлены в таблице 2

Таблица 2. Параметры роста GaN методом MOCVD

Группа исследователей	Реактор	Температура, °C	Давление, торр	Скорость роста, мкм/час
Лундин и др [132]	AIX2000HT	1070	75	1.8
Яно и др [133]	Taiyo Nippon Sanso UR25K	1040	75	2.4
Лью и др [134]	CCS	1100	76	1.6
Убуката и др [135]	Taiyo Nippon Sanso UR25K	1080	97.5	1.4
Алерман и др. [136]	EMCORE D-125	1050	300	1.6

MOCVD является одной из основных коммерческих технологий производства эпитаксиальных структур. Скорость роста и морфология, достигаемая с помощью этого метода, позволяют производить как толстые буферные слои, так и активную область. Основная задача заключается в подборе оптимальных, устойчивых и повторяемых режимов роста пленок высокого качества.

1.8.3 Получение пленок GaN с помощью MBE

Молекулярно-лучевая эпитаксия (Molecular-beam epitaxy - MBE) – технология, в которой формирование пленки нитридных материалов происходит за счет доставки к области роста атомарных элементов с помощью луча. Процесс роста происходит в глубоком вакууме, поэтому обычно установки имеют несколько систем для вакуумации. Получение атомарных элементов возможно с помощью ячеек Кнудсена [137], также

могут применяться источники на основе металлоорганических соединений [138], гидридов, эффекта циклотронного резонанса, [139] радиочастотные плазменные источники [140], ионные источники и различные их комбинации. В зависимости от типов источников различают несколько типов МВЕ. В ходе роста молекулярный луч из компонентов III и V группы фокусируется на поверхности разогретой подложки. Часть атомов отражается от подложки и выводится из реактора с помощью вакуумной системы, оставшиеся вступают в химическую реакцию с материалом подложки, достраивая кристаллическую решетку.

Схема реактора МВЕ установки представлена на рисунке 14 [141]. Отличительной особенностью конструкции большинства реакторов является возможность установки на места источников элементов измерительного оборудования для in-situ контроля параметров эпитаксиальных пленок, например, системы измерения дифракции быстрых электронов (RHEED), рентгеновский дифрактометр, спектроскопический эллипсометр (SE), Спектрометр ионного рассеяния (CAICISS), электронный микроскоп и других измерительных устройств.

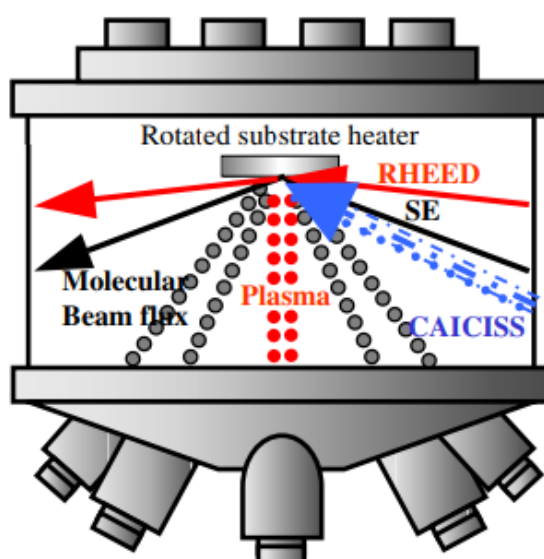


Рисунок 14 – Схема реактора установки МВЕ

МВЕ имеет ряд преимуществ по сравнению с другими видами эпитаксии нитридов.

Для роста нитридов МВЕ предлагает преимущество низких температур роста. Благодаря использованию источников плазмы для получения химически активного азота в виде атомов рост происходит непосредственно за счет реакции Ga и N, а температура подложки определяется только требованиями эпитаксиальных процессов на её поверхности, например, подвижностью атомов. Пионерская работа [142] показала, что обычно 700°C достаточно для получения нитрида галлия приборного качества. Это позволяет избежать сразу двух проблем: термического разложения InGaN и растрескивания пленок.

Как было отмечено ранее, температура роста InGaN, который играет роль активной области в ЛД, обычно на 300-400 градусов меньше, чем следующего за ним волноводного слоя GaN. При столь существенном повышении температуры для выращивания волноводного слоя происходит деградация интерфейса активной области и частичное разрушение последней квантовой ямы. Этот процесс может приводить к неоднородности параметров гетероструктуры и уменьшению выхода годных приборов [143]. В МВЕ технологии разница температур роста волноводных слоев и активной области незначительна, поэтому проблема деградации поверхности индиесодержащих слоев стоит не так остро как в MOCVD и HVPE.

Несовпадение в коэффициентах термического расширения подложки гетероструктуры и пленки приводят к тому, что при температуре роста в пленке механические напряжения могут быть меньше критического значения для образования трещин, однако при остывании после роста пленок, механические напряжения могут увеличиваться и провоцировать разрушение пленки или приводить к изгибу подложки [144, 145]. Более низкие температуры роста пленок гетероструктур на инородных подложках позволяют избежать растрескивания из-за механических напряжений, возникающих при охлаждении [146].

Другим существенным преимуществом МВЕ технологии является возможность выращивания слоев с прецизионной толщиной. Скорость роста в МВЕ лежит в диапазоне нескольких сотен нанометров в час, что на порядок меньше, чем можно получить в МOCVD и на несколько порядков меньше, чем в HVPE [147- 149]. Это позволяет с высокой точностью контролировать толщину квантовых ям и барьерных слоев, толщины которых лежат в диапазоне десятков нанометров.

Еще одним важным преимуществом применения технологии МВЕ является отсутствие водорода в зоне реакции, что позволяет избежать процесса термического отжига для активации дырочной проводимости [150]. Эта особенность позволяет создавать лазерные гетероструктуры с туннельным контактом без дополнительных технологических операций [151].

Существует, однако, и несколько критических недостатков МВЕ технологии, которые не позволили ей перейти из исследовательской ниши в промышленную. В первую очередь это низкая экономическая эффективность из-за длительности процесса.

Использование в технологии высокого вакуума требует длительного процесса откачки атмосферы шлюзовых камер перед началом процесса. Обычно откачка занимает не менее нескольких часов, а в случае необходимости откачки атмосферы реактора может длиться несколько дней.

Низкая скорость роста является преимуществом при формировании активной области, однако выращивание буферных и эмиттерных слоев, толщиной в 2-3 микрона может занимать 8-10 часов.

Исследования кинетики реакций показывают, что окно параметров, при котором происходит двумерный рост пленок нитридов с помощью МВЕ довольно узкое [152], подбор технологических параметров требует, использования высокотехнологичных инструментов контроля процесса роста, непригодных для использования в других задачах, кроме выращивания нитридных пленок с помощью МВЕ.

Эти недостатки привели к тому, что МВЕ так и не стала промышленным стандартом в индустрии производства нитридных лазерных диодах. Преодоление этих недостатков связано с фундаментальными процессами, на данном этапе применение технологии МВЕ при выращивании гетероструктур лазерных диодов для систем освещения рационально при совмещении с MOCVD или HVPE технологии. Для наиболее эффективного использования преимущества технологии МВЕ необходимо использование темплейтов с толстыми буферными и эмиттерными слоями на которых затем с помощью МВЕ может быть сформирована активная область или туннельные контакты.

1.9 Технология изготовления темплейтов GaN

Темплейты – это толстый, порядка нескольких сотен или тысяч нанометров, слой материала GaN, выращенный на подложках различной конфигурации. Технология создания темплейтов направлена на то, чтобы уменьшить количество разного рода дефектов кристаллической структуры и минимизировать влияние интерфейса подложки на свойства последующих эпитаксиальных слоев. При изготовлении темплейтов применяются различные подложки, технологии предпроцессной обработки подложек и сырья, широкий спектр изменяющихся во время роста температурных режимов и составов, поэтому зачастую темплейты изготавливаются в отдельном от самой гетероструктуры ЛД технологическом процессе. Качество и кристаллографическая ориентация темплейтов во многом определяют параметры ЛД.

1.9.1 Темплейты на основе сапфира

Сапфир, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеет шестиугольную элементарную ячейку с параметром решетки $a = 0,4760$ нм, $c = 1,2991$ нм и относится к

пространственной группе $r3c$ [153]. На рисунке 15 показана кристаллическая структура сапфира. Сапфир (0001) (с-плоскость) обычно используется для эпитаксиального роста $c\text{-GaN}$. Кроме того, неполярные / полуполярные плоскости, такие как (1010) сапфир (m-плоскость), (1120) сапфир (a-плоскость) и (1012) сапфир (r-плоскость) также подходят для полуполярного и неполярного роста GaN [154-157].

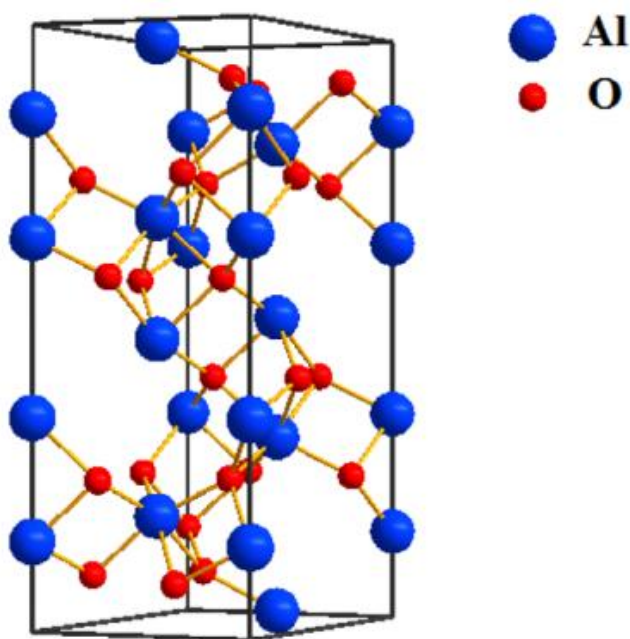


Рисунок 15 – Кристаллическая структура сапфира

На рисунке 16 показаны грани сапфирового кристалла, а в таблице 3 представлены некоторые физические свойства сапфира и GaN [158]. В настоящее время темплейты обычно изготавливаются на сапфировых подложках методами MOCVD, HVPE или MBE [159-162].

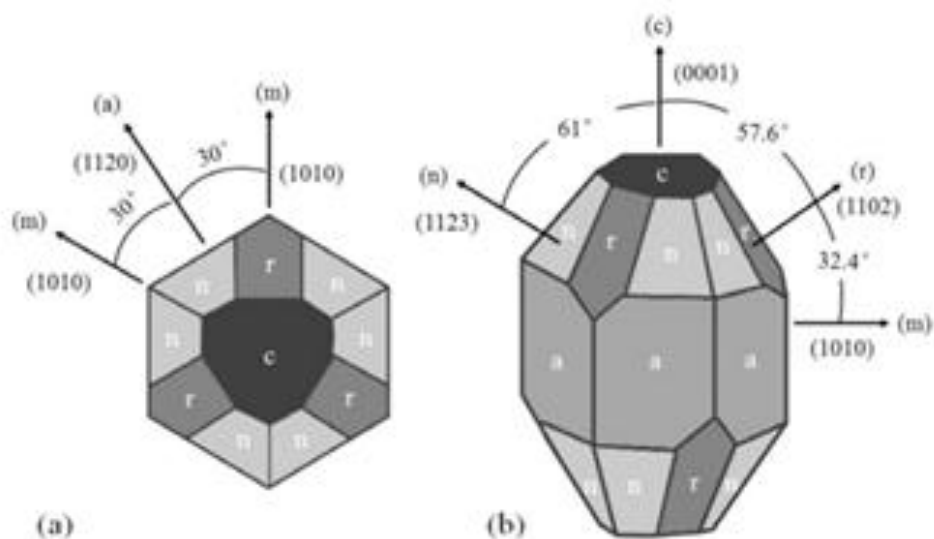


Рисунок 16 – Кристаллографические направления в сапфире

При росте темплейтов на сапфире, большие несоответствия как в кристаллической решетке, так и в коэффициенте теплового расширения между GaN и сапфиром приводят к высокой плотности дефектов на интерфейсе эпитаксиальной пленки и подложки, что в конечном итоге ухудшает производительность приборов на основе GaN [163]. Чтобы справиться с этой проблемой, используется несколько технологических приемов.

Таблица 3. Характеристики сапфира и GaN

	сапфир	GaN
Параметры решетки, nm	a=0,476, c=1,299	a=0,319, c=0,519
Температура плавления, °C	2030	2573
Коэффициент термического расширения, (10^{-6} K^{-1})	7,5	5,59
Теплопроводность, ($\text{м}^*\text{K}$) ⁻¹	46	110
Запрещенная зона, эВ	8,1-8,6	3,44

Перед выращиванием эпитаксиальных слоев, проводится обработка поверхности сапфира, включая термический отжиг и нитридизацию [164-168]. Термический отжиг помогает удалить загрязняющие вещества на подложках, восстановить повреждения полировки и создает на поверхности ступени и террасы. Нитридизация может улучшить смачивающие характеристики сапфировой подложки, что в конечном счете способствует уменьшению плотности дислокаций пленки GaN.

Перед эпитаксиальным ростом GaN, сначала выращивают на сапфировой подложке тонкую пленку низкотемпературного (LT) буферного слоя GaN или AlN [169, 170] . Это обеспечивает последующий эпитаксиальный рост с меньшим количеством ростовых дефектов и помогает улучшить качество выращиваемых пленок. Буферный слой обычно имеет толщиной 10-100 нм и выращивается методом MOCVD или MBE при температуре 500-550 ° C и 400 ° C соответственно.

Если условия роста буферного слоя очень хорошо контролируются, это может уменьшить плотность дефектов с 10^{10} до 10^7 см⁻² [171] Выступая в качестве центров кристаллообразования для последующего эпитаксиального роста GaN, буферный слой может преобразовать трехмерный (3D) режим роста в двумерный (2D) режим роста, эффективно подавляя образование дислокаций. На рисунке 17 показан механизм роста GaN на буферном слое, который можно разделить на четыре этапа [172]. На начальном этапе GaN выращивают в режиме трехмерного роста на основе центров кристаллизации на буферном слое, рисунок 17 (a). Когда зерна в форме островков стали достаточно большими, 3D-рост переходит в боковой рост островков GaN, как показано на рисунке 17 (b). Направление и размер стрелок относятся к направлению роста и темп роста соответственно. Это указывает на то, что боковая скорость роста больше, чем продольная. На втором этапе острова GaN продолжают расти в боковом направлении до тех пор, пока они не контактируют с соседними островами. После этого этапа зерна GaN

превращаются в коалесценцию. На третьем этапе, как показано на рисунке 17 (с), GaN острова постепенно объединяются друг с другом и превращаются в тонкую пленку в определенных областях. Когда тонкая пленка GaN полностью становится слоем, рисунок 17 (d), начинается стандартный 2D процесс роста, в котором может быть получен GaN с высоким кристаллическим качеством. Направление и размер стрелок относятся к направлению роста и скорости роста соответственно. Видно, что боковая скорость роста больше, чем вертикальная.

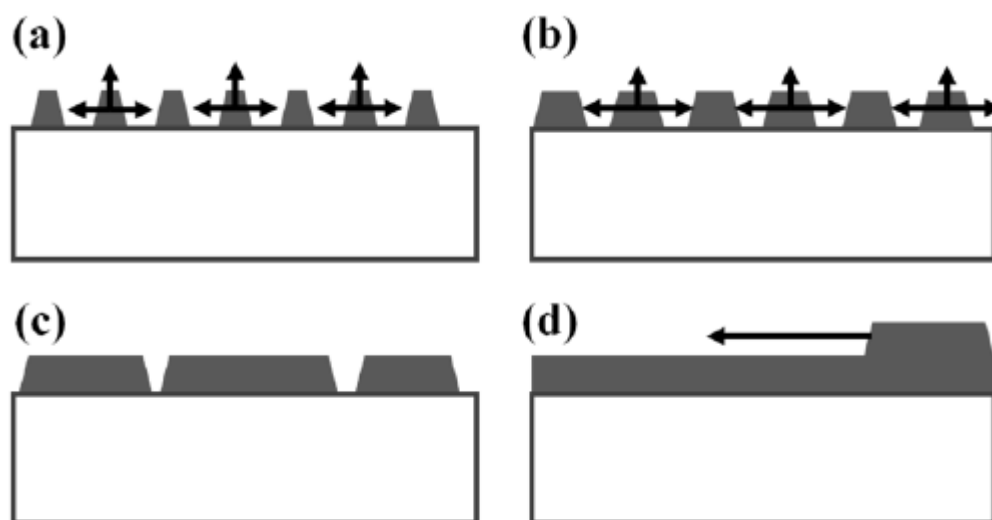


Рисунок 17 – Этапы роста пленок GaN на сапфировой подложке

Чтобы наилучшим образом воспользоваться преимуществами буферного слоя, необходимо обратить особое внимание на следующие три параметра роста: температуру роста, толщину и термическую обработку [172]. Необходимо оптимизировать эти три параметра для улучшения кристаллического качества выращиваемой пленки GaN.

В дополнение к выращиванию буферного LT слоя существует еще один подход к уменьшению плотности дислокаций в выращиваемых пленках GaN на сапфире. Като и др. предложили новый процесс роста для роста GaN, так называемый эпитаксиальный боковой рост (ELOG) [173]. Сначала была выращена GaN-пленка толщиной 2-3 мкм на сапфире, а затем был использован SiO₂ в качестве маски для изготовления рельефной поверхности

на пленке GaN. После этого было продолжено выращивание GaN в режиме ELOG. В этом случае плотность дислокаций значительно снижается благодаря тому, что дислокации прорастания меняют направление, пересекаются и взаимно уничтожаются [174].

1.9.2 Темплейты на основе кремния

Кремниевые подложки обладают некоторыми свойствами, которые позволяют им преодолеть недостатки, характерные для сапфировых подложек. Как известно, Si является одним из самых распространенных элементов на Земле. Благодаря своим превосходным полупроводниковым свойствам и хорошей теплопроводности, Si широко используется в электронной промышленности [175]. По сравнению с сапфировыми подложками, Si-подложки доступны больших размеров, лучшего качества поверхности и по более низкой цене, что значительно снижает стоимость изготовления нитридных структур. К тому же, кремниевые подложки имеют значительно более высокую электропроводность и теплопроводность, чем сапфир, что создает потенциальное преимущество при производстве высокомошных приборов [176]. Все эти аспекты делают Si очень перспективным материалом для подложек в нитридной промышленности [177]. Si имеет кристаллическую решетку алмазного типа с параметром решетки $a = 0,357$ нм и пространственной группы $Fd\bar{3}m$ [178]. Потому как плоскость Si (111) имеет аналогичную гексагональную компоновку с GaN (0001), она считается наиболее подходящей плоскостью для выращивания эпитаксиальных пленок GaN [179-181].

Как упоминалось выше, у кремния есть очевидные преимущества, как у материала подложек GaN, однако, существуют некоторые проблемы, которые ограничивают использование этого материала при выращивании нитридных гетероструктур.

Во-первых, существует так называемое явление обратного травления между подложками Si и атомами Ga во время прямого роста GaN на Si из-за серьезной реакции между Si и Ga, что приводит к образованию сплавов Si-Ga при повышенных температурах [182]. Обратное травление является очень быстрой реакцией, протекающей на интерфейсе GaN и Si, что приводит к разрушению интерфейса и низкому качеству GaN. Атомы галлия будут диффундировать в кремниевую подложку, если не предпринимать действия, ограничивающие этот процесс. Поэтому важно избегать прямого контакта между Ga-атомами и Si-подложкой во время роста.

Во-вторых, во время охлаждения могут образовываться трещины из-за большого растягивающего напряжения в слоях GaN, выращенных на Si [183]. Это растягивающее напряжение возникает из-за несоответствия в КТР (-115%) между Si ($2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и GaN ($5,59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Сообщается, что в GaN, выращенном на подложках Si, направление первичных дислокаций составляет $\langle 1120 \rangle$, что обычно приводит к расщеплению $\{1100\}$ плоскостей [184]. Эти трещины и дислокации серьезно препятствуют изготовлению гетероструктур.

В-третьих, несоответствие решетки между GaN (0 002) и Si (1 1 1) достигает 16,9% [185]. Это несоответствие приводит к высокой плотности ростовых дислокаций в GaN. Известно, что из-за этого большого несоответствия решетки, типичная плотность дислокаций $5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Если не предпринимать никаких мер по уменьшению плотности дислокаций в множественных квантовых ямах $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N} / \text{GaN}$, получить работоспособные приборы невероятно сложно [186].

В-четвертых, запрещенная зона Si составляет 1,12 эВ, что меньше чем длина волны видимого света и приводит к тому, что более половины излучения, генерируемого в активной области поглощается подложкой Si [187-189]. Эти четыре вопроса связаны с выращиванием на основе GaN светодиодных структуры на подложках Si и делают практически невозможным изготовление на таких подложках диодных лазеров.

1.9.3 Темплейты на основе металлических подложек

По сравнению с традиционными сапфировыми подложками металлические подложки демонстрируют уникальные преимущества для эпитаксиального роста GaN [190-193]. Первое преимущество, некоторые металлические подложки имеют небольшое несоответствие решетки с GaN, как показано в таблице 4, что полезно для зародышеобразования GaN и улучшения кристаллического совершенства пленок. Во-вторых, металлические материалы обычно имеют высокий коэффициент отражения света, они могут отражать свет со стороны подложки и увеличить EQE светодиодных устройств. В-третьих, металлические подложки обычно имеют высокую теплопроводность (например, теплопроводность Ag составляет $419 \text{ Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$ а Cu - $395 \text{ Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$ [194]. Следовательно, генерируемое в приборах тепло может быть эффективно отведено и температуру p-n-перехода можно поддерживать на относительно низком уровне, что приводит к увеличению IQE и продлению срока службы приборов. В-четвертых, приборы, выращенные на металлических подложках, могут использовать как катод металлическую подложку [195]. Кроме того, металлические подложки намного дешевле других материалов и они могут значительно снизить производственные затраты на изготовление приборов.

Таблица 4. Характеристики металлических подложек [196].

материал	параметр решетки			направление	Несоответствие решетки, %	Несоответствие КТР, %	Теплопроводность, $\text{Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$
	a/nm	b/nm	c/nm				
GaN	0,3189	0,3189	0,5185	[0001]	0	0	110
Al ₂ O ₃	0,4761	0,4760	1,2991	[0001]	16	27	25
Mo	0,3147	0,3147	0,3147	[110]	1,3	11,8	138
Cu	0,3615	0,3615	0,3615	[111]	24,8	67,1	395

Fe	0,2866	0,2866	0,2866	[110]	11,3	53,4	80
Ag	0,4086	0,4086	0,4086	[111]	10,4	70,6	419
W	0,3165	0,3165	0,3165	[110]	0,8	21,5	170
Ni	0,3524	0,3524	0,3524	[111]	28	58,0	94
Al	0,4049	0,4049	0,4049	[111]	11,4	75,7	237

Хотя металлические подложки были бы превосходными кандидатами для выращивания гетероструктур GaN, эта технология имеет, по крайней мере, две серьезные проблемы. Металлические подложки обычно имеют гораздо больший КТР, чем GaN, как это видно из таблицы 4, что приводит к большому напряжению и высокой плотности трещин и дислокаций в GaN-пленках. К тому же, металлические подложки обычно нестабильны при высокой температуре. Это означает, что будут возникать серьезные межфазные реакции между эпитаксиальными слоями и металлической подложки при высокой температуре.

Исходя из рассмотренного, можно сделать вывод о том, что для отработки технологии ЛД наилучшим образом подходят темплейты на основе сапфира. Применение сапфира позволяет достичь приемлемого кристаллографического совершенства пленок, выращивать пленки GaN различной ориентации, получить работоспособные приборные структуры и легко портировать технологию на нативные подложки

1.10 Технология легирования GaN

1.10.1 GaN p-типа проводимости

Как было рассмотрено ранее, первые способы получения пленки GaN с дырочной проводимостью были предложены Хироши Амано, за что был удостоен нобелевской премии по физике в 2014 году. Первые успехи были достигнуты в начале 90-х годов [118]. В экспериментах использовались

пленки GaN выращенные на сапфировой подложке по технологии MOVPE . Для улучшения совершенства морфологии был использован буферный слой AlGaIn. В качестве легирующей примеси был использован Zn и Mg. Было обнаружено, что облучение потоком электронов низкой энергии (LEEBI) значительно изменяет электрические и люминесцентные свойства выращенных пленок, особенно легированных Mg [198] Сам по себе материал GaN:Mg обладает низкой проводимостью, однако после LEEBI в пленках был зафиксирована проводимость р-типа. LEEBI улучшил проводимость GaN:Mg в пять раз. Концентрация носителей составила около 10^{16} см^{-3} , проводимость – 35 Ом·см.

Физическое объяснение механизма компенсации дырок в GaN было предложено другим нобелевским лауреатом С. Накамура в 1992 году. В своем эксперименте Накамура, как и Амано, выращивал пленки GaN с помощью MOCVD эпитаксии, однако в отличии от предыдущего эксперимента, использовали в качестве буферного слоя GaN. Накамура обнаружил, что термический отжиг при температуре около 700 °С в атмосфере азота дают схожий результат с LEEBI. Были исследованы зависимости сопротивления от температуры отжига и атмосферы, результаты представлены на рисунке 18 [199].

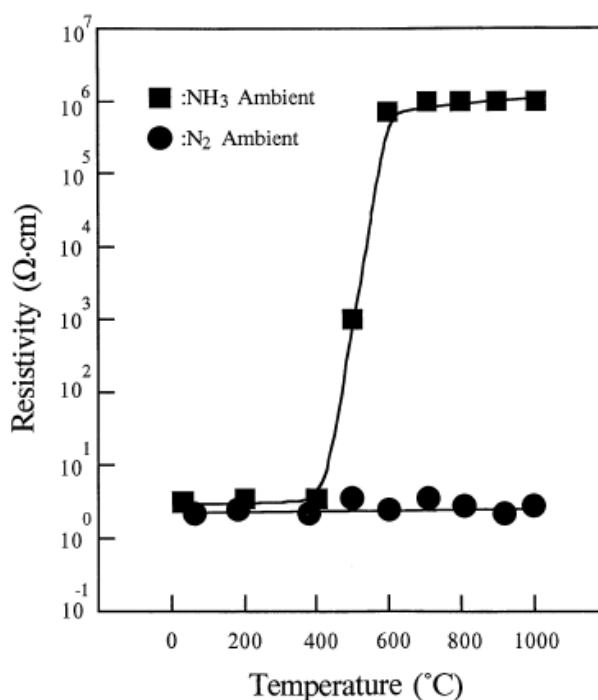


Рисунок 18 – Сопротивление образцов после LEEBI, как функция от температуры термического отжига в атмосфере азота и аммиака

Из графика видно, что при отжиге в атмосфере аммиака и температуре выше 500 °C сопротивление пленок значительно возрастает. Также Накамура провел серию экспериментов, в которых установил, что последующий отжиг в атмосфере азота при температуре 700 °C возвращает сопротивление на уровень, аналогичный полученному после LEEBI. Более того, после отжига в атмосфере аммиака и затем в атмосфере азота были получены пленки с низким сопротивлением без применения LEEBI. Это говорит о том, что механизмы активации дырочной проводимости при использовании LEEBI и отжига в атмосфере азота имеют схожую природу.

Исследования спектра люминесценции показали, что пленки с высоким сопротивлением имеют глубокие уровни с люминисценцией около 700-750 нм, а интенсивность люминесценции на 450 нм значительно уменьшается. Накамура предложил идею, согласно которой, при температуре 400-500 °C в GaN происходит схожий процесс пассивации поверхности атомами водорода как кремнии и в сапфире [199]. При этом, благодаря малому размеру атомов,

водород активно диффундирует вглубь пленки. По аналогии с кремнием, где атомы водорода образуют электрически неактивные комплексы с донорными и акцепторными примесями, в GaN возникают комплексы Mg-H комплексы. Согласно этой гипотезе, люминесценция на 450 нм объясняется акцепторным Mg, а на 750 нм нейтральным комплексом Mg-H. При отжиге в азоте, комплексы Mg-H не образуются, так как в отличие от атмосферы аммиака, нет источника атомов водорода. Термический отжиг в атмосфере азота, как и LEEBI разрушают комплексы Mg-H и уменьшают сопротивление пленок. При повышении температуры отжига более 700 °C, а также при длительном процессе LEEBI приводит к диссоциации пленки GaN и к увеличению сопротивления, вызванному не образованием нейтральных комплексов акцепторной примеси, а ухудшением кристаллической структуры пленки. Также Накамура показал, что эта модель подходит и для описания пленок GaN легированных Zn.

Еще одним подтверждением теорией Накамуры можно считать работы, по выращиванию GaN с помощью MBE [200-202]. В MOCVD эпитаксии в качестве газа носителя используется водород, также существенным источником водорода являются металлоорганические соединения. Всё это приводит к непреднамеренному легированию пленки GaN водородом. В MBE эпитаксии используются атомарные источники элементов, а процесс проводится в вакуумном реакторе. Это позволяет избежать попадания водорода в пленку в количествах, достаточных для пассивации Mg. Это подтверждается тем, что в указанных работах с помощью MBE были получены пленки p-типа с низким сопротивлением, порядка 10-20 Ом·см без использования какой либо дополнительной обработки.

В. Гётц, Н. Джонсон и Д.П. Бур провели исследование глубоких уровней в пленках GaN p-типа с помощью DLTS и ODLTS [203]. В работе исследовались n^+ -р диод выращенный с помощью MOCVD на сапфировой подложке с-ориентации. Для активации акцепторной примеси (Mg)

использовался отжиг в атмосфере азота. Измерение DLTS показало три глубоких уровня с энергиями 0.21 эВ, 0.30 эВ, и 0.45 эВ. Также была рассчитана их концентрация: $3,9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $5,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $8,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ соответственно. С помощью ODLTS также был обнаружен глубокий уровень с энергией примерно 1.8 эВ. Химическая природа этих уровней объясняется замещением атомов Ga и N в своих подрешетках. Низкая концентрация уровней объясняет то, что эти дефекты не участвуют в компенсации акцепторной примеси, соответственно косвенно подтверждает, что компенсация не связана с дефектами решетки GaN.

К. Кумакура. М. Махимота и др. провели работу по исследованию легирования системы материалов GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ [204]. Эти материалы используются для формирования активной области ЛД. Особенностью легирования $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ является то, что этот материал обладает меньшим структурным совершенством, чем, непосредственно GaN. Образующиеся в процессе роста дефекты, такие как вакансии азота, являются в этом материале электрически активными и создают ловушки для дырок. Таким образом, полученный материал является непреднамеренно легированным и имеет проводимость n-типа. В своей работе авторы применили различные методики выращивания для получения $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ с составом $0 < x < 0,25$ и дырочным типом проводимости.

В эксперименте использовался вертикальный MOCVD реактор, в качестве подложки использовался сапфир с-ориентации. В качестве буферного слоя выращивался GaN. Концентрация легирующей примеси Mg была от $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ до $4,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Эти данные были подтверждены измерениями с помощью вторичной ионной масс спектроскопии.

На рисунке 19 представлена зависимость концентрации дырок от отношения расхода магния и компонентов III группы. Видно, что зависимость имеет экстремум. Максимальная концентрация дырок составила $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ И это почти на порядок меньше, чем концентрация легирующей

примеси. Дальнейшее уменьшение концентрации дырок авторы связывают с образованием глубоких донорных уровней и общем ухудшением кристаллической структуры.

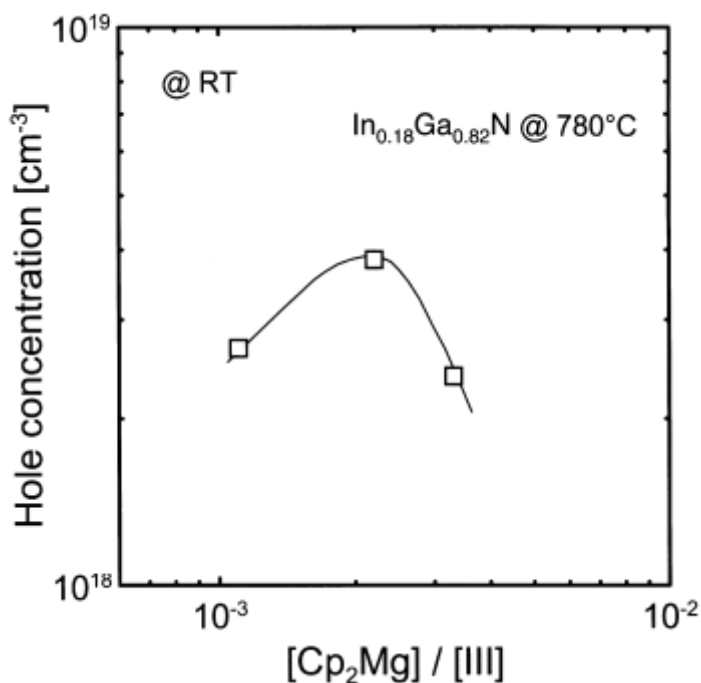


Рисунок 19 – Зависимость концентрации дырок от отношения легирующей примеси Cr_2Mg к компонентам III группы

На рисунке 20 показана зависимость концентрации дырок от молярной доли индия в компонентах III группы. Видно, что в то время как с ростом молярной доли индия растет концентрация ионизированных дырок, их подвижность падает.

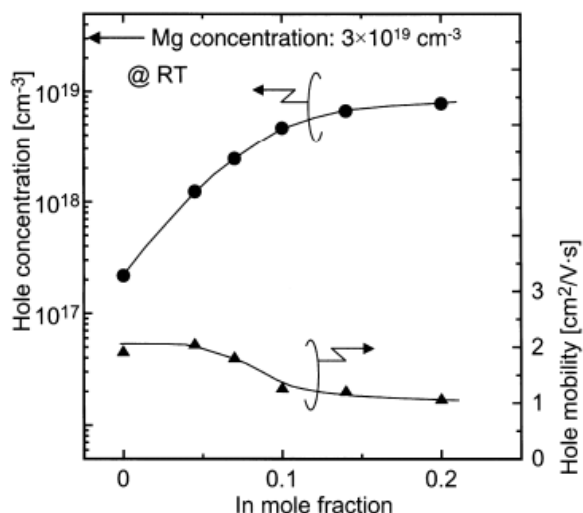


Рисунок 20 – зависимость концентрации и подвижности дырок от молярной доли индия при комнатной температуре.

В GaN неполярной ориентации характеристики подвижности и концентрации дырок имеют выраженную корреляцию с кристаллографическим совершенством. Для m-плоскости полученной на сапфире с помощью мос-гидридной эпитаксии характерна на порядок меньшая концентрация дырок при схожем расходе прекурсора, чем для c-плоскости [205]. В первых работах, посвященных MBE эпитаксии m-GaN, были получены значительно лучшие результаты, чем с помощью MOCVD эпитаксии. Концентрация дырок составила порядка 10^{19} см^{-3} , что в несколько раз больше, чем для пленок, полученных MOCVD [206]. Для a-GaN, результаты, полученные MOCVD эпитаксией также несколько ниже, чем в c-плоскости. При концентрации Mg в пленке около $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, концентрация дырок составляет порядка $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что соответствует менее 1% ионизованной примеси. [207]. С учетом столь низкого коэффициента ионизации акцепторной примеси и значительным ухудшением морфологии пленок неполярного GaN при росте концентрации Mg, задача создания пленок p-типа с низким удельным сопротивлением видится довольно непростой.

1.10.2 GaN n-типа проводимости

Легирование GaN для получения электронной проводимости является не такой сложной задачей, как получение материала p-типа. Основной донорной примесью в рассматриваемой системе материалов является Si, также возможно использование S, Ge и некоторых других материалов.

В. Гётц, М. Джонсон и другие внесли значительный вклад в исследование параметров пленок GaN [203]. Авторы исследовали образцы, выращенные MOCVD методом на сапфировой подложке ориентации (0001). Часть образцов легировалась кремнием, часть не была преднамеренно легирована. Измерение концентрации и подвижности производилась с помощью метода Холла. Результаты представлены в таблице 5. Также была определена энергия активации донорной примеси.

Таблица 5. Параметры пленок GaN n-типа.

Образец	E_D, meV	N_d, cm^{-3}	N_{Si}, cm^{-3}
1	17	$3,1 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{17}$
2	15	$1,1 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{17}$
3	14	$2,3 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$
4	12	$7,7 \cdot 10^{17}$	$9 \cdot 10^{17}$

Кроме кремния в качестве легирующей примеси для получения проводимости n-типа возможно использовать и другие материалы IV и V группы. К. Уэно, Ю. Аракава и другие провели исследование проводимости в GaN легированном германием [208]. Согласно данным работы, преимущество германия заключается в том, что с его помощью можно почти на порядок увеличить уровень легирования. При использовании кремния сложно достичь концентрации выше 10^{20} cm^{-3} из-за большой разницы в размерах атомов кремния и галлия, места которого кремний занимает в

подрешетке материала. Используя германий, авторам удалось достичь концентрации $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. На рисунке 21 представлены результаты измерения подвижности электронов и сопротивления для пленок, полученных тремя различными способами.

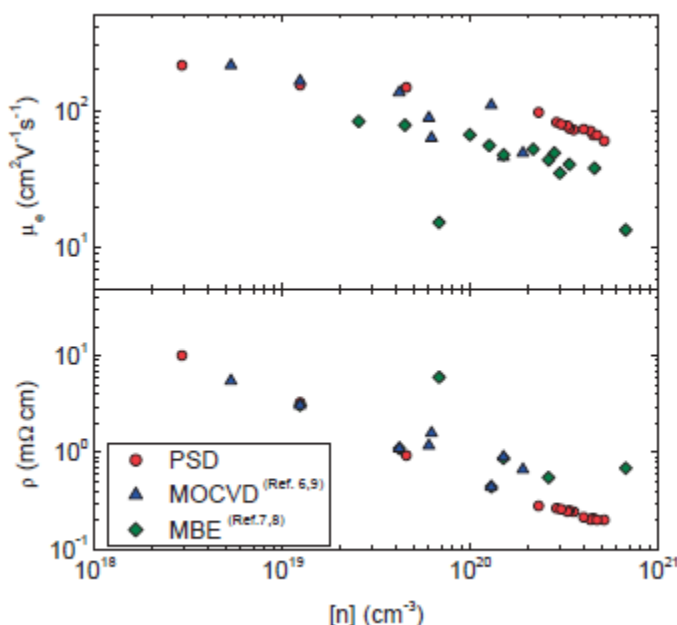


Рисунок 21 – Сопротивление и подвижность электронов в зависимости от концентрации Ge

Из графика видно, что используя Ge, можно получить пленки с концентрацией свободных носителей более 10^{20} см^{-3} , однако, сопротивление в таких пленках остается достаточно высоким из-за уменьшения подвижности электронов.

Также потенциально интересным является вариант легирования GaN серой. В GaN сера также проявляет электрическую активность, характерную для донорной примеси [209]. На рисунке 22 представлены характеристики пленок n-типа c-GaN

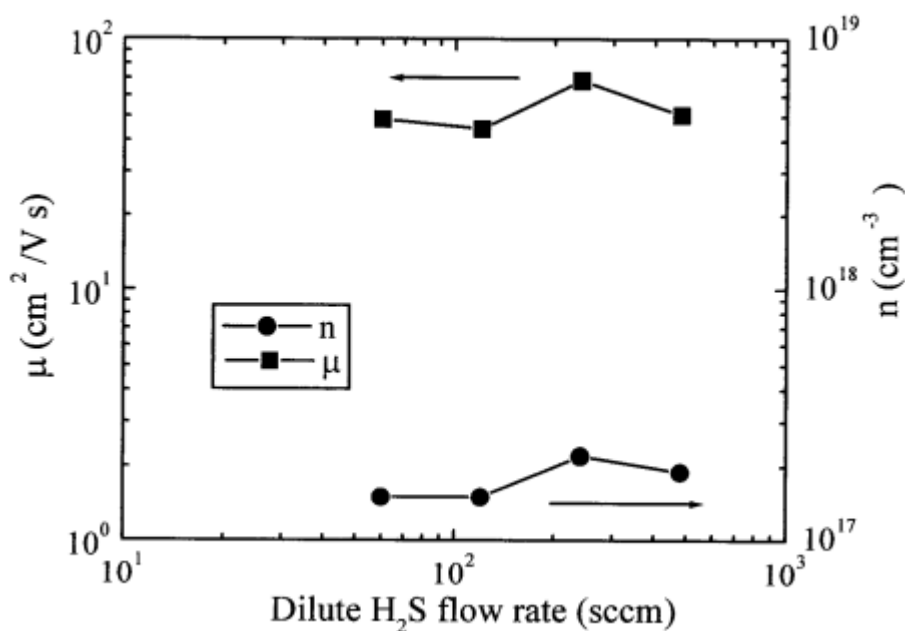


Рисунок 22– Зависимость концентрации и подвижности электронов от потока H₂S

Важно отметить, что S замещает в решетке атомы N. Влияние примесей в подрешетке N на кристаллографическое совершенство не столь значительно, как для атомов, встраивающихся в подрешетку Ga. Этот эффект можно наблюдать в зависимости FWHM кривой качения от концентрации серы, представленной на рисунке 23. При увеличении расхода H₂S происходит некоторое уширение FWHM кривой качения, однако дальнейший рост расхода не усугубляет этот эффект. Негативная сторона применения H₂S в качестве прекурсора заключается в высокой реакционной способности по отношению к компонентам эпитаксиальной установки и высокая адсорбционная способность серы [210, 211]. Эти особенности делают нестабильной технологию выращивания легированных и нелегированных слоев GaN в одном процессе.

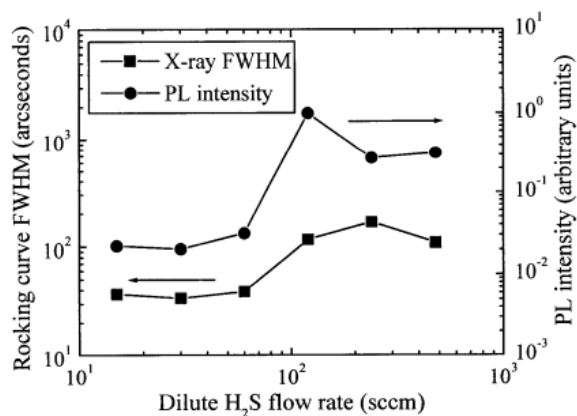


Рисунок 23 – Зависимости FWHM кривой качения от концентрации серы

1.11 Выводы по аналитическому обзору литературы

Согласно данным литературного обзора, актуальные высокоэффективные системы освещения конструируются на базе нитридных светодиодов. Потенциал улучшения энергоэффективности для классических светодиодов во многом исчерпан из-за фундаментальных ограничений, связанными с кристаллофизическими особенностями гетероструктур GaN/In_xGa_(1-x)N. Основные трудности в улучшении характеристик нитридных светодиодов связаны со встроенным пьезоэлектрическим полем, ограничениями внешнего квантового выхода и эффектом efficiency droop.

Возможной альтернативой, которая имеет больший потенциал для повышения энергоэффективности систем освещения является применение ЛД в качестве источника синего излучения и керамического или PiG люминофора. ЛД на основе неполярного GaN не подвержены влиянию встроенного поля на активную область, механизм генерации лазерного излучения в торцевых ЛД позволяет значительно повысить внешний квантовый выход, а более высокая скорость рекомбинации по вынужденному каналу позволяет избавиться от одной из возможных причин efficiency droop.

Эти факторы позволяют прогнозировать высокий потенциал применения ЛД синего спектрального диапазона в системах освещения, однако на данный момент технология получения таких гетероструктур находится на начальном этапе.

Технология выращивания гетероструктур современных нитридных ЛД сильно зависит от требуемого спектрального диапазона. Наибольшее влияние на эксплуатационные характеристики ЛД в контексте применения в системах освещения оказывает кристаллографическое совершенство эпитаксиальных слоев в активной области ЛД и последовательное сопротивление гетероструктуры. Технология МВЕ позволяет создавать прецизионные слои нитридных материалов с высоким кристаллографическим совершенством, однако для коммерциализации ЛД в системах освещения необходимо использование более массовой MOCVD технологии. Легирование пленок GaN сопряжено с использованием широкого спектра технологических приемов и материалов и технологии легирования могут значительно отличаться для различных режимов роста пленок GaN.

Для реализации концепции построения систем освещения с использованием нитридных ЛД необходимо решить ряд задач, которые вытекают из особенностей ЛД.

Необходимо выбрать спектральный диапазон, применение которого обеспечит наибольшую эффективность систем освещения на основе ЛД.

Исходя из выбранного спектрального диапазона необходимо разработать технологические режимы получения эпитаксиальных пленок GaN.

Необходимо провести анализ структуры и механизма образования дефектов в тонких пленках GaN и разработать методы, позволяющие минимизировать образование дефектов.

Для уменьшения последовательного сопротивления и одновременного улучшения кристаллографического совершенства пленок GaN необходимо

проведение исследований влияния технологических приемов активации примеси и прекурсоров на технологию изготовления подходящих для систем освещения ЛД.

Решение указанных задач позволит получить полезный научно-технический задел и достичь поставленных целей.

Глава 2. Эпитаксиальный рост пленок GaN методом MOCVD для применения в лазерных системах освещения

Получение эпитаксиальных монокристаллических пленок нитридных соединений, таких как GaN, AlN, InN является сложной научно-технической задачей. Исходя из данных литературного обзора, существует несколько различных технологий получения пленок GaN методом MOCVD, каждая из которых предназначена для узкого круга приборных структур. Для выбора типа и структуры лазерного диода для применения в системах освещения и соответственно, выбора технологии получения GaN было проведено моделирование параметров эффективности лазерных диодов с коммерческими люминофорами.

2.1 Определение технологических параметров, влияющих на энергоэффективность применения ЛД в системах освещения

Для определения параметров ЛД влияющих на основные характеристики систем освещения была разработана программа в среде C#. Функционал программы направлен на расчет по форме спектра лазерного диода и люминофора световой эффективности и ССТ. Входными данными для программы являю:

- спектр светодиодной системы в относительных единицах;
- спектр чистого светодиода, используемого в светодиодной системе в относительных единицах;
- спектр поглощения люминофора светодиодной системы освещения, нормированный на единицу;
- световая эффективность светодиодной системы освещения;
- спектр лазерного диода, нормированный на единицу.

Расчетными параметрами программы являются:

- коэффициент, характеризующий интенсивность поглощения в слое люминофора;
- внешняя квантовая эффективность люминофора;
- спектр системы на основе лазерного излучения и люминофора из светодиодной системы освещения
- коррелированная цветовая температура лазерной системы освещения;
- световая эффективность лазерной системы освещения.

Программа составлена в соответствии с представленной ниже методикой. Работа программы состоит из двух частей. В первой части происходит экстракция параметров математической модели на основе спектра известного светодиодного устройства. В ходе этого выполняется ряд операций.

Нормировка спектра светодиодной системы освещения и светодиода. Нормировка проводится по относительной интенсивности в диапазоне от нуля до единицы, где нулю соответствует минимальная интенсивность, а единице максимальная.

Расчет спектрального светового потока по известной световой эффективности. Как правило, производители светодиодных систем освещения используют для указания световой эффективности величину количества светового потока при использовании в качестве источника первичного излучения светодиода с выходной оптической мощностью 1 Вт. Таким образом, зная форму спектра, рассчитывается спектральный световой поток светодиодного осветительного устройства:

$$\phi = \sum_{\lambda=400}^{700} F_w(\lambda) \quad (15)$$

где ϕ – световой поток осветительного устройства в видимом диапазоне, Лм;

$F_w(\lambda)$ –массив дискретных значений светового потока на участке спектра $\lambda+d\lambda$.

При этом, массив дискретных значений светового потока может быть рассчитан из нормированного спектра осветительного устройства:

$$F_w(\lambda) = k_c \cdot \alpha \cdot S_w(\lambda) \cdot Y(\lambda) \quad (16)$$

где k_c – коэффициент для перевода энергетической мощности в оптическую, равный 683 Лм/Вт;

α – подгоночный коэффициент;

$S_w(\lambda)$ – значение спектральной интенсивности для длины волны λ ;

$Y(\lambda)$ – значение функции согласования цветов для длины волны λ ;

Решение задачи определения спектрального светового потока таким образом сводится к подбору подгоночного коэффициента α таким образом, чтобы численное интегрирования спектра дискретных значений светового потока для каждой длин волн было равно значению световой эффективности.

Расчет спектрального распределения мощности и спектрального распределения квантов по известному спектральному световому потоку проводится по следующим выражениям:

$$P_w(\lambda) = \frac{P_w(\lambda)}{K \cdot Y(\lambda)}, \quad (17)$$

где $P_w(\lambda)$ – Спектральное распределение мощности осветительного устройства, Вт;

$$N_w(\lambda) = \frac{P_w(\lambda) \cdot \lambda}{hc} \quad (18)$$

где $N_w(\lambda)$ – Спектральное распределение мощности, относительные единицы;

Для спектра светодиода аналогично методике расчета светового потока по известной световой эффективности проводится расчет спектрального распределения оптической мощности для интегрального значения в 1 Вт.

Зная значение оптической мощности в максимуме поглощения люминофора в исходном светодиодном спектре и в прошедшем люминофор можно рассчитать коэффициент приведенной толщины, который характеризует как толщину так и концентрацию люминофора в матрице а также другие технические параметры, влияющие на поглощение в люминофоре:

$$K_d = \frac{P_w(\lambda_{max})}{P_{LED}(\lambda_{max}) \cdot K_{ads}(\lambda_{max})} \quad (19)$$

где λ_{max} – длина волны максимума поглощения в люминофоре, нм;
 P_{LED} – спектральное распределение мощности светодиода, Вт;
 $K_{ads}(\lambda_{max})$ – относительное нормированное спектральное распределение коэффициента поглощения.

При этом расчете, делается допущение, что интенсивность люминесценции люминофора на длине волны максимального поглощения пренебрежимо мала и всё излучение на этой длине волны в спектре системы освещения обусловлено прошедшим люминофор светодиодным излучением.

Зная спектральное распределение мощности в исходном светодиодном излучении и спектр поглощения люминофора, можно рассчитать спектр поглощенного светодиодного излучения:

$$P_{ads}(\lambda) = P_{LED}(\lambda) \cdot K_{ads}(\lambda) \cdot K_d \quad (20)$$

$P_{ads}(\lambda)$ –спектральное распределение мощности излучения, поглощенного в люминофоре.

Зная исходный спектр светодиода и спектр поглощения люминофора, можно разделить спектр источника освещения $P_w(\lambda)$ на спектр люминофора $P_{ph}(\lambda)$ и спектр прошедшего светодиодного излучения $P_{LED}^t(\lambda)$.

Численно проинтегрировав количество квантов в спектре поглощенного и испущенного люминофором излучения можно получить данные, необходимые для расчета внешней квантовой эффективности:

$$EQE = \frac{N_{ph}}{N_{ads}} \quad (21)$$

где N_{ph} - количество испущенных люминофором квантов;

N_{ads} –количество поглощенных люминофором квантов.

Поэтапная схема экстракции параметров модели представлена на рисунке 24

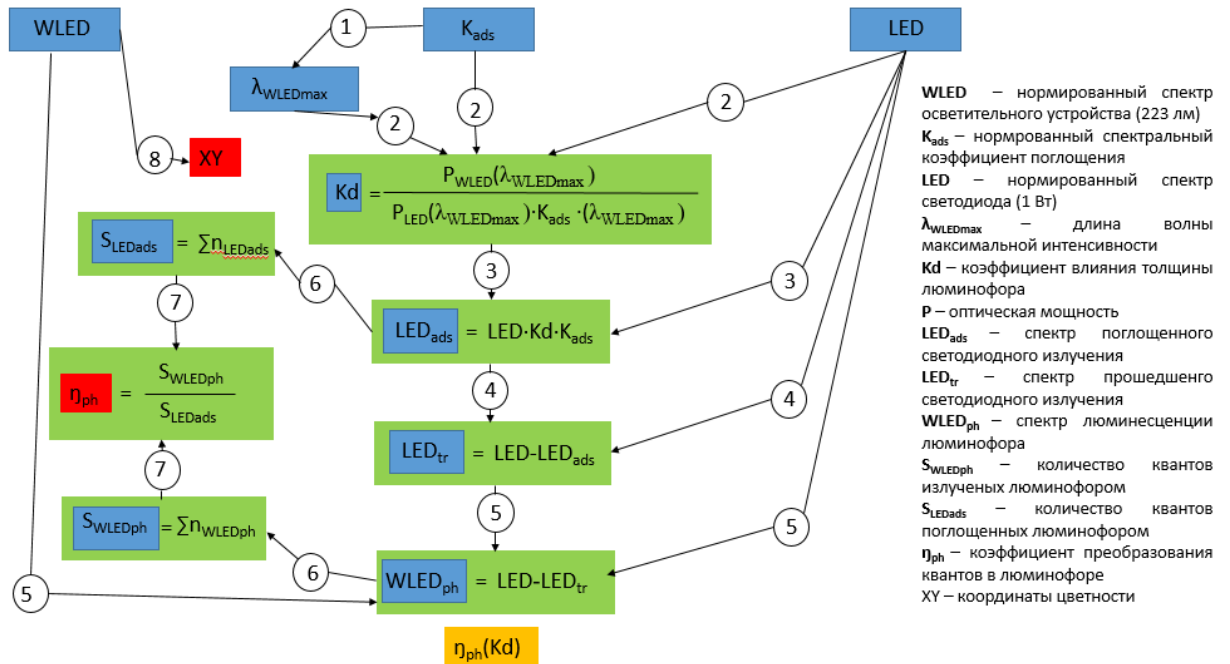


Рисунок 24 Алгоритм экстракции параметров модели

Полученные данные используются для моделирования спектрального состава осветительного устройства на основе лазерных диодов. Моделирование проводится в обратном порядке. Поэтапная схема моделирования представлена на рисунке 24.

Входными данными для моделирования являются спектры люминофора, зависимость КПД от K_d для конкретного вида люминофора, значение K_d для достижения требуемой ССТ, вид спектральной зависимости коэффициента поглощения люминофора и вид спектра ЛД.

На первом этапе рассчитывается спектральная плотность мощности поглощенного излучения для ЛД по выражению 20, на втором этапе рассчитывается спектральная плотность мощности прошедшего лазерного излучения по выражению:

$$P_{LDtr}(\lambda) = P_{LD}(\lambda) - P_{LDads}(\lambda) \quad (22)$$

где $P_{LDtr}(\lambda)$ – спектральное распределение мощности излучения ЛД, прошедшего через люминофор;

$P_{LD}(\lambda)$ – спектральное распределение мощности излучения ЛД;

$P_{LDads}(\lambda)$ – спектральное распределение поглощенного излучения ЛД.

На третьем этапе из спектрального распределения мощности поглощенного излучения ЛД рассчитывается количество поглощенных квантов. Далее, из количества поглощенных квантов и КПД преобразования при заданном K_d рассчитывается количество квантов, излученных люминофором. Затем, по спектральному распределению прошедшего излучения и спектральному распределению люминесценции люминофора рассчитывается итоговый спектр осветительного устройства. Спектр люминофора, возбужденного ЛД, рассчитывается из спектра люминофора

возбужденного светодионом пропорционально количеству поглощенных квантов, рисунок 25.

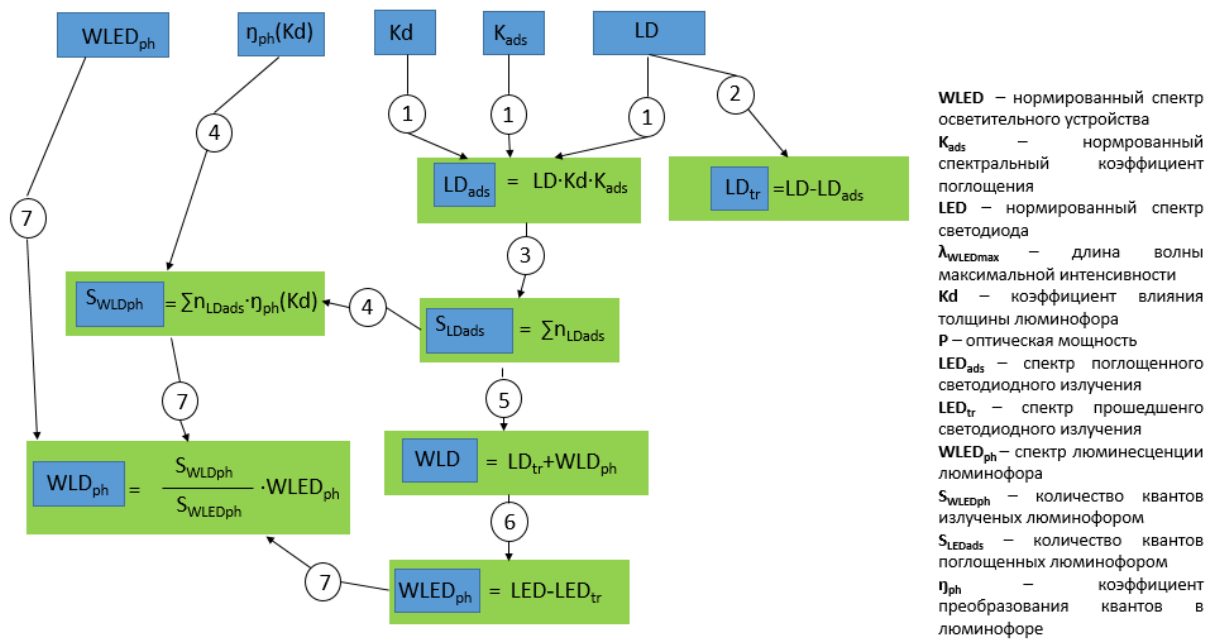


Рисунок 25 – Алгоритм моделирования спектра лазерного излучения

Узкий лазерный спектр является существенной особенностью систем освещения на основе ЛД и поэтому необходим дополнительный анализ спектральных характеристик на основе ЛД для оптимизации энергопотребления. Так как работа по экспериментальному определению влияния параметров света на энергоэффективность требует набора ЛД различного спектрального диапазона, для моделирования колориметрических параметров лазерной системы освещения было проведено моделирование для различных длин волн. В качестве спектра ЛД использовался нормированный на единицу спектр Nichia NDB7A75 при температуре 20 ° С и мощности 1500 мВт. Изменение доминантной длины волны проводилось с помощью смещения спектра таким образом, чтобы длина волны максимальной интенсивности соответствовала требуемой доминантной длине волны. Расчет эффективности проводился по излучаемой оптической мощности без учета особенностей преобразования электрической мощности в оптическую для ЛД

разного спектрального диапазона, которые будут рассмотрены далее. В качестве спектра люминофора использовался нормированный на единицу спектр Chromalit XT series. Параметры люминофоров представлены в таблице 6.

Таблица 6. Световая эффективность люминофора Chromalit XT

ССТ, К	Световая эффективность, лм/Вт	Kd, мм	EQE, %
5920	235	0,8	0,92
4897	220	1	0,81
4447	211	1,1	0,74
4030	203	1,19	0,66
3498	195	1,28	0,58

Так как производители люминофора обычно рассчитывают световую эффективность по синим светодиодам с длиной волны 445 нм, для работы со спектрами ЛД необходимо сначала из интегральной световой эффективности люминофора и светодиода определить эффективность преобразования люминофором синего излучения в более длинноволновое. Для этого было промоделировано осветительное устройство на основе спектров, заявленных производителем и спектра синего светодиода Cree XP-E R2. Спектр возбуждения, через который была рассчитана эффективность соответствует YAG:Ce [106]. Для определения спектра поглощения было произведено измерение спектральной плотности мощности излучения светодиода, прошедшего через люминофор, и спектральная плотность мощности излучения светодиода без люминофора. Спектр поглощения был нормирован на единицу, для того чтобы избавиться от влияния переотражений на границах сред, полученный спектр поглощения представлен на рисунке 26.

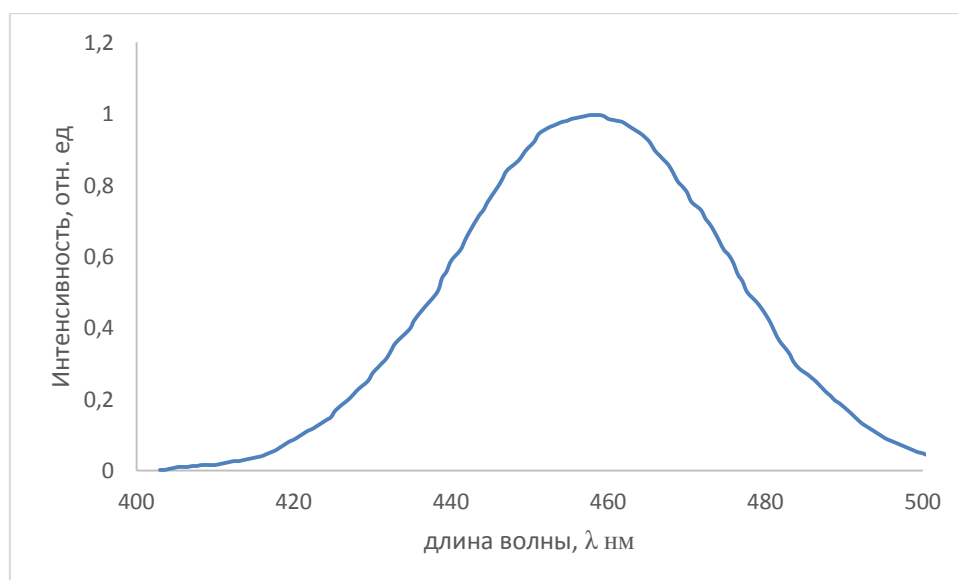
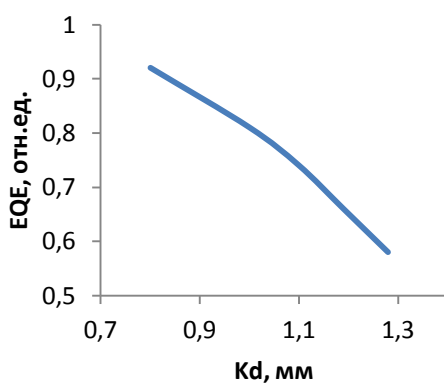


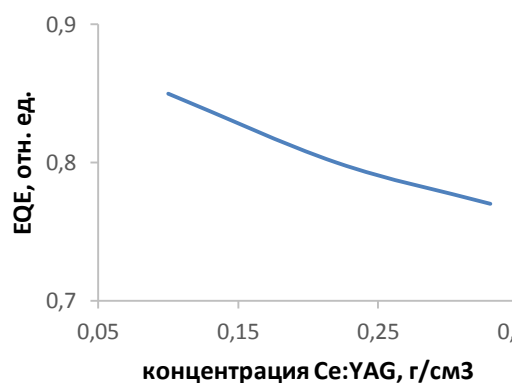
Рисунок 26 – Спектр поглощения люминофора

Ключевой характеристикой для оценки влияния параметров лазерного диода на энергетическую эффективность является зависимость $EQE(K_d)$. K_d является параметром, зависящим от многих факторов и поэтому аналитический расчет довольно затруднителен. Однако, из экспериментальных данных известно, что световая эффективность при условии избегания оптического или термического гашения люминофора для Chromalit XT зависит линейно от концентрации люминофора и соответственно ССТ. Основываясь на этих данных при моделировании были рассчитаны значения EQE для различных значений K_d

На рисунке 27 представлена зависимость EQE от K_d полученная по данным моделирования (а) и зависимость EQE от концентрации $Ce:YAG$, полученная экспериментально б). Из графиков видно, что зависимости имеют схожий вид. Это связано с тем, что концентрация $Ce:YAG$ – один из параметров, который напрямую влияет на K_d .



а)



б)

Рисунок 27 – а) Зависимость EQE от K_d по результатам моделирования; б) зависимость EQE от концентрации Ce:YAG, полученная экспериментально

Моделирование спектра осветительного устройства на основе лазерных диодов осуществляется в обратном порядке. Из значений коэффициента поглощения и K_d рассчитывается спектральное распределение мощности поглощенного в люминофоре лазерного излучения, а из него, в свою очередь, рассчитывается количество поглощенных квантов. Из EQE и формы спектра люминофора подбирается спектральное распределение мощности, соответствующее поглощенному количеству квантов. Спектр прошедшего лазерного излучения формируется из первоначального спектра лазерного диода и спектра излучения поглощенного в люминофоре. Итоговый спектр рассчитывается как сумма спектра распределения мощности люминофора и спектра распределения мощности прошедшего лазерного излучения. Для полученного результирующего спектра аналогичным образом рассчитываются координаты цветности и ССТ. При несоответствии ССТ требуемому диапазону, вычисления повторяются при другом значении K_d .

При расчете эффективности преобразования излучения в люминофоре с ЛД в качестве источника первичного излучения использовались следующие допущение, что в люминофоре не происходит падение эффективности при

увеличении мощности ЛД. Это допущение основано на возможности применения удаленного люминофора в матрице из материалов с высокой теплопроводностью, что позволяет избежать температурного гашения [170].

2.2 Результаты моделирования для лазерных диодов различных длин волн и ССТ

Результаты моделирования для лазерных диодов различных длин волн и ССТ представлены в таблице 7.

Таблица 7. результат моделирования световой эффективности

ССТ, К	λ , нм	Световая эффективность, лм/Вт	K_d , мм
5000	450	65	1,7
	455	131	1,48
	460	229	0,9
	465	253	0,72
	470	265	0,78
	475	257	0,81
4500	450	38	1,93
	455	103	1,62
	460	228	0,98
	465	258	0,8
	470	268	0,85
	475	260	0,89
4000	450	-	-
	455	41	1,87
	460	218	1,12
	465	262	0,94
	470	270	0,95
	475	256	1,02

На рисунке 28 представлена зависимость максимальной световой эффективности осветительного устройства от длины волны лазерного излучения при различных ССТ.

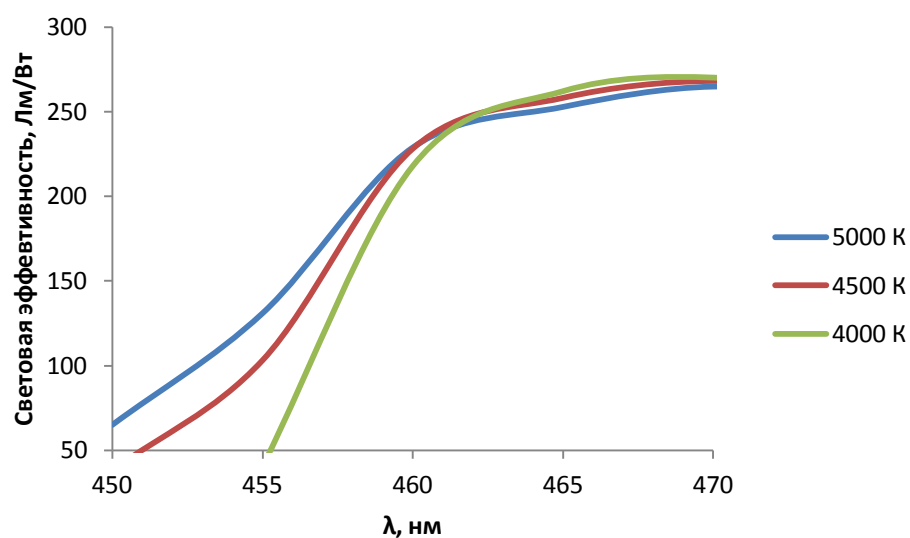


Рисунок 28 – Зависимость световой эффективности от длины волны
ЛД

На рисунке 29 представлена аналогичная зависимость, полученная с помощью моделирования для светодиодов.

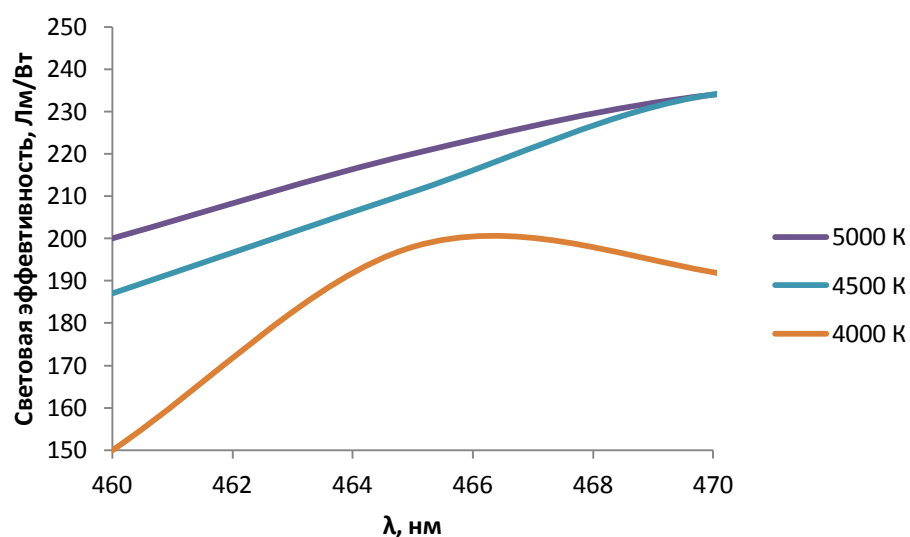


Рисунок 29 – Зависимость световой эффективности от доминантной
длины волны светодиода

Из графиков видно, что, во-первых, для светодиодов в значительной мере совпадают результаты, полученные с помощью моделирования с параметрами, заявленными производителями, что говорит об адекватности модели. На рисунке 30 представлена зависимость для люминофора Chromalit CL-750, полученная экспериментально производителем. Разница между моделированием в изменении относительной эффективности при изменении доминантной длины волны составляет около 7 лм/Вт или 3% от общего светового потока.

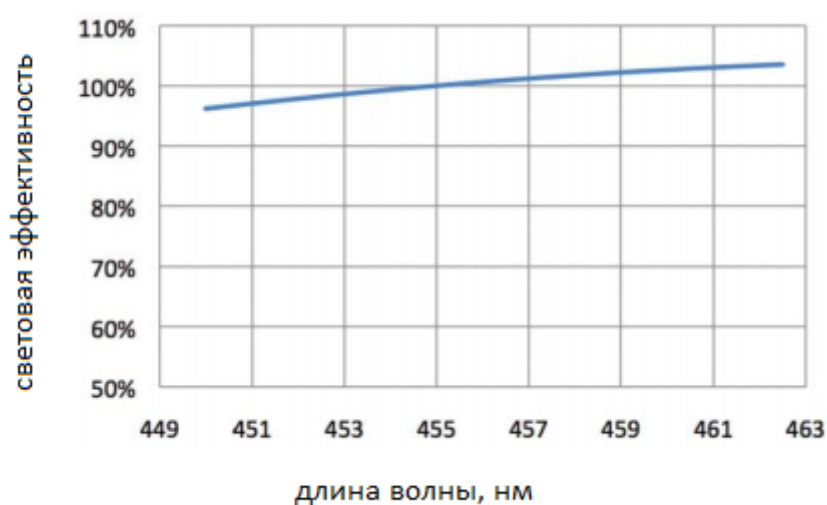


Рисунок 30 – Экспериментальная зависимость световой эффективности от длины волны светодиода

Из графика световой эффективности систем освещения основанных на ЛД видно, что оптимальной является длина волны, совпадающая с максимумом спектра поглощения люминофора. Важным является также факт того, что при значительном несовпадении спектра поглощения люминофора с длиной волны лазерного излучения становится невозможным получения малых ССТ из-за большой доли проходящего синего излучения. Оптимальной с точки зрения световой эффективности является минимальная длина волны лазерного излучения, при которой возможно получения требуемой ССТ. Для изготовления наиболее востребованных осветительных

устройств необходима длина волны лазерного излучения в диапазоне 457-460 нм. Сравнение световой эффективности лазерных и светодиодных систем освещения показывает, что лазерные системы на 20-25% более эффективны

На рисунке 31 представлена зависимость K_d от ССТ для различных цветовых температур для лазерных и светодиодных осветительных устройств.

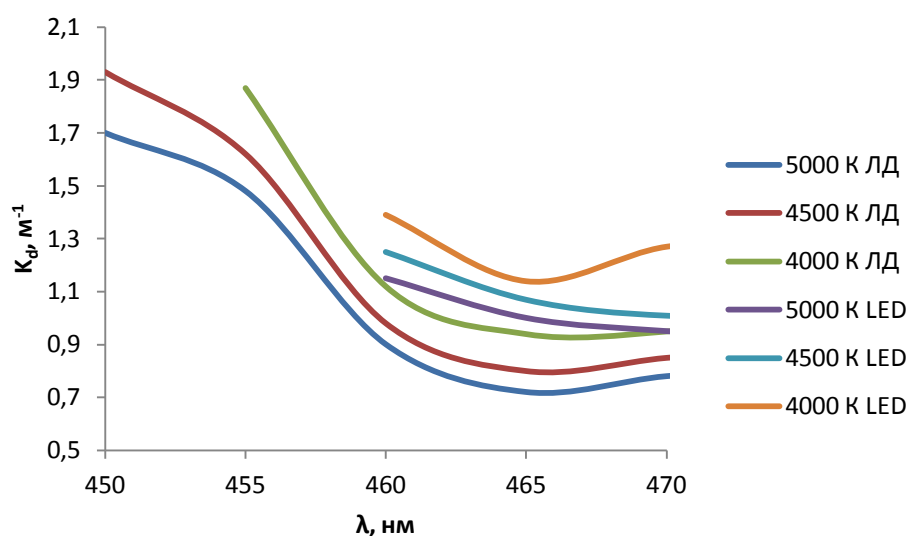


Рисунок 31 – Зависимость K_d от длины волны для различных ССТ

Из графика видно, что большая световая эффективность систем освещения на основе лазерных диодов обеспечивается за счет того, что при одинаковой ССТ в них менее толстый или менее концентрированный слой люминофора. За счет этого преобразование фотонов происходит с большим EQE.

2.3 Технология создания лазерных диодов

Согласно полученным данным моделирования, наибольший интерес представляют лазерные диоды спектрального диапазона 465-475 нм. Как было показано в Главе 1, при производстве лазерных диодов этого

спектрального диапазона обычно используются пленки GaN со структурой вюрцита, что приводит к возникновению встроенного поля поляризации. Встроенное поляризационное поле влияет на свойства гетероструктуры, особенно в устройствах с квантовыми ямами. Это приводит к разделению носителей из-за QCSE, уменьшению перекрытия волновых функций и другим эффектам, отрицательно влияющим на эффективность устройств [212]. По симметрии кристалла максимум этого эффекта приходится на направление $[0001]$ GaN, что соответствует направлению роста с-плоскости GaN на сапфировой подложке с-ориентации [213]. Возможным способом уменьшения эффекта встроенного поляризации является использование полуполярной или неполярной а-плоскости и m-плоскости для выращивания пленок. Проекция вектора поляризации поля ниже на полуполярных плоскостях и равна нулю на неполярных [214]. Из-за технологических свойств чаще всего используются оси $\begin{bmatrix} 10\bar{1}3 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 10\bar{1}1 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 11\bar{2}2 \end{bmatrix}$, подложки, порезанные из заготовок по плоскостям с этими осями, имеют наибольшую площадь. Для полуполярного GaN обычно используются структурированные подложки из Si и сапфира [215]. Структурированная подложка является частью технологии эпитаксиального бокового зарастания (ELOG), широко используемой для получения качественного материала в с-плоскости. Использование структур на поверхности подложки дает возможность получать участки неполярных и полуполярных ориентаций. Количество дефектов, таких как дефекты упаковки, винтовые и торцевые дислокации, выше, чем для с-плоскости. Подложки GaN получают путем резки объемного кристалла в желаемом направлении [216]. Из-за технологических трудностей такие подложки обычно имеют размер менее нескольких квадратных сантиметров и для коммерческого использования такие подложки подходят плохо. Подложки без рисунка можно использовать для неполярного m-GaN и a-GaN [217-219]. На рисунке 32 показано сопряжение элементарных ячеек a-GaN и r-сапфира.

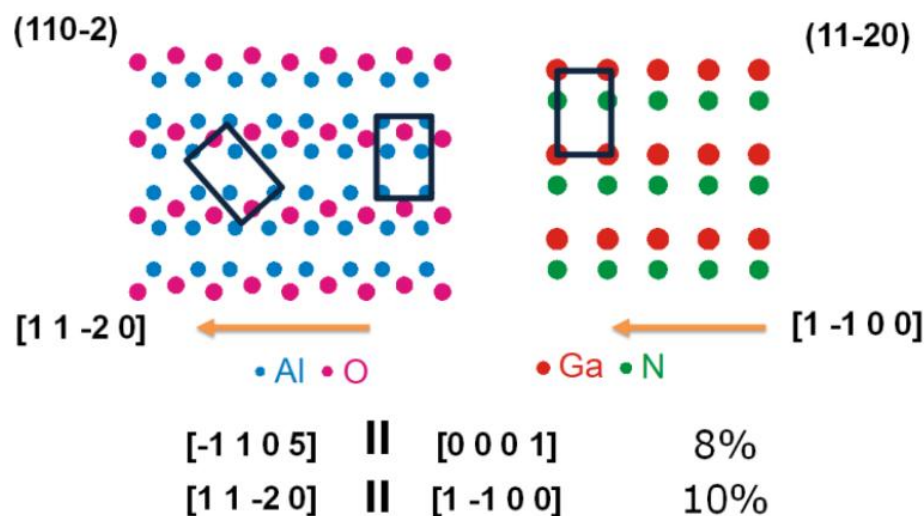


Рисунок 32 – сопряжение α -GaN и r-сапфира

Несмотря на многообещающие результаты роста в части повышения эффективности лазерных диодов, рост таких структур вызывает серьезные трудности. Причина кроется в более высоком рассогласовании решеток и, как следствие, более высокой плотности деформации и дефектов. Как известно, дефекты выступают в роле ловушек и центров рассеяния [220] и в неполярных плоскостях уменьшения сопротивления удается добиться с помощью уменьшения концентрации дефектов [221].

2.4 Установка МОС-гидридной эпитаксии ЭПИ-N

Для отработки технологических режимов получения пленок α -GaN была разработана лабораторная установка МОС-гидридной эпитаксии ЭПИ-N, рисунок 33.

Установка состоит из трех блоков: реакторного, газораспределительного и управляющего.

Реакторный блок включает:

1) Кварцевый горизонтальный реактор в форме трубы диаметром 60 мм.

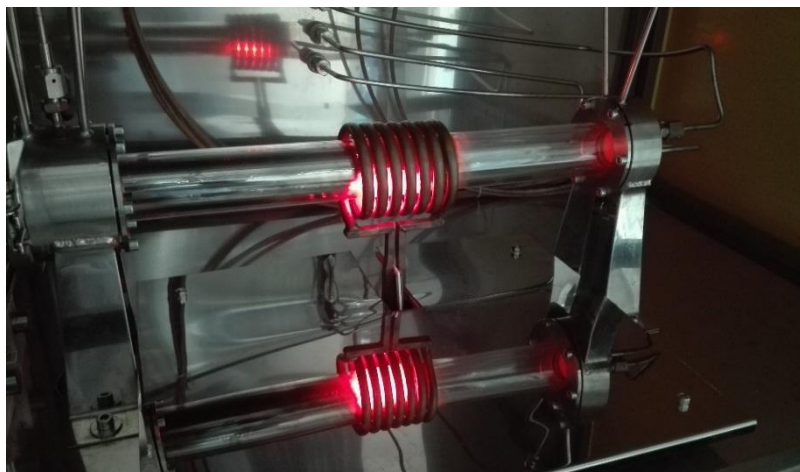


Рисунок 33 реактор установки ЭПИ-N

2) Передний фланец реактора, обеспечивающий герметичное соединение с кварцевой трубой и подводящей трубкой диаметром 6 мм. Передний фланец охлаждается водой и имеет штуцеры для подключения шлангов водяного охлаждения типа Swagelok. Конструкция газоввода переднего фланца обеспечивает квазиламинарное течение газов.

3) Задний фланец реактора, обеспечивающий отвод газов, а также возможность загрузки-выгрузки подложкодержателя через быстро-разъемное соединение задней крышки типа KF. Задний фланец охлаждается водой, и имеет штуцеры для подключения шлангов водяного охлаждения типа Swagelok. Задняя крышка имеет ввод кварцевого чехла термопары, на который крепится подложкодержатель.

4) Измеритель давления в реакторе Thyracont VSR53DL

5) Вакуумную систему, состоящую из труб и сильфонов с диаметром 25 мм на основе соединений KF25.

6) Фильтр твердых частиц с картриджем из пористой нержавеющей стали.

7) Регулировочный вентиль-бабочка, предназначенный для контроля давления в реакторе.

- 8) Вакуумный пластинчато-роторный насос Alcatel.
- 9) ВЧ-генератор транзисторного ВЧ-5-15.66.
- 10) Индуктор для нагрева подложкодержателя с водяным охлаждением и с согласующим блоком, закрепленным под реактором.
- 11) Выхлопную трубу от насоса, отводящую отработанные газы на скруббер и местную вентиляцию.
- 12) Контроллер давления в байпас.
- Блок газораспределительной системы имеет в своём составе:
- 13) Исполнительные элементы:
- ручные клапаны;
 - пневматические клапаны;
 - электромагнитные управляющие клапаны;
 - регуляторы давления механические;
 - регуляторы расхода газа электронные;
 - регуляторы давления электронные;
 - трубы из нержавеющей стали с разъемными соединениями типа VCR.
- 14) Термостат типа с диапазоном рабочих температур $-20 \div +60^{\circ}\text{C}$, точностью поддержания температуры $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$.
- 15) Электрические блоки питания, розетки соединительные провода.

Принцип работы установки состоит в следующем. В горизонтальный кварцевый реактор, выполненный в виде трубы, подаётся паро-газовая смесь водорода, азота, аммиака и металлоорганических соединений. Расходы каждого из компонентов поддерживаются прецизионными электронными регуляторами расхода газов (РРГ). В реакторе размещен графитовый подложкодержатель, закрепленный на консоли кварцевой термопарной трубки, выходящей из крышки заднего фланца реактора. Подложкодержатель имеет плоскую верхнюю поверхность для размещения подложек, с углом атаки 9° для улучшения однородности осаждаемых плёнок по толщине.

Для обеспечения квазиламинарности потоков газовой среды реактора, размещенный на переднем фланце выполнен из пористой нержавеющей стали. Процесс роста пленок проводится при пониженном давлении 20÷700 Мбар. Откачка газа осуществляется пластинчато-роторным форвакуумным насосом через фильтр твердых частиц, для предотвращения попадания их в насос и выхода его из строя.

Для регулирования давления в реакторе между фильтром и насосом установлен вентиль, позволяющий, в частности, полностью перекрывать откачку реактора для осуществления операции разгрузки-выгрузки, а также для проведения монтажно-наладочных работ.

Давление в реакторе регистрируется с помощью датчика. Температура подложкодержателя контролируется термопарой типа К. Нагрев осуществляется транзисторным ВЧ-генератором мощностью 15 кВт.

Подача реагентов в реактор осуществляется пневматическими клапанами с помощью управляющего блока через управляющие электромагнитные клапаны. Расход газообразных реагентов контролируется электронными РРГ, управление которыми осуществляется с помощью электронного блока управления.

Жидкие реагенты МОС находятся в контейнере из нержавеющей стали. Газ-носитель, расход которого регулируется электронным РРГ, поступает в контейнер, где барботируется через жидкий реагент. Для поддержания постоянной концентрации паров жидкого реагента в реакторе необходимо поддержание постоянного давления в контейнере, что осуществляется с помощью электронного регулятора давления. Температура контейнера поддерживается с помощью термостата. Газовая схема установки представлена на рисунке 34, основные характеристики установки ЭПИ-Н приведены в таблице 8.

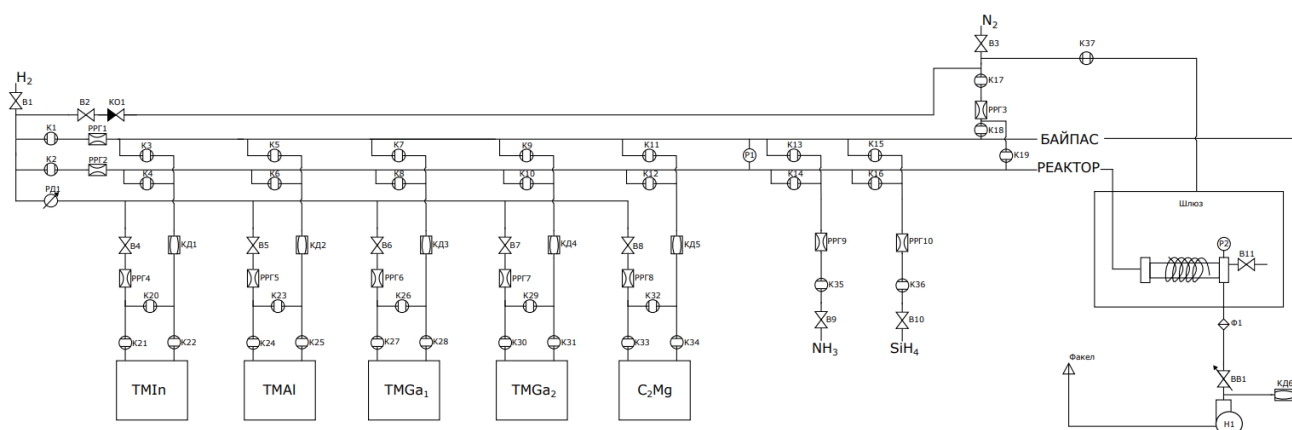


Рисунок 34 – Газовая схема установки ЭПИ-N

Таблица 8. Основные характеристики установки ЭПИ-N

№ п/п	Характеристика	Ед.изм.	Значение
1	Диапазон рабочих давлений в реакторе	мБар	20-700
2	Диапазон рабочих температур подложкодержателя	°С	600-1200
3	Тип термопары		Тип К
4	Мощность ВЧ-генератора	кВт	15
5	Диапазон термостатирования канала МОС	°С	-25 ÷ +100°С
6	Точность поддержания температуры термостата канала МОС	°С	±0.1°С
7	Количество исполнительных пневматических клапанов		36
8	Количество регуляторов расхода газа		10
9	Количество регуляторов давления механических		1
10	Количество регуляторов давления электронных		6
11	Количество клапанов пневмоэлектромагнитные		37
12	Типы межэлементных разъемных соединений		VCR
13	Диаметр соединительных трубок	мм	6,35
14	Герметичность соединений по гелию	Па·м ³ /сек	1,3·10 ⁻⁹
15	Требования к энергопитанию: Напряжение Мощность Частота Азот Водород Сжатый воздух Охлаждающая вода, не менее	В кВт Гц Кгс/см ² Кгс/см ² Кгс/см ² М3/час	220 5 50-60 >5 >3 >5.5 3,2
16	Требования к энергопитанию ВЧ-генератора:		

	Напряжение	В	380+-191
	Мощность	кВт	15
	Частота	Гц	50+-1
	Охлаждающая вода, не менее	М3/час	1,2

Глава 3. Исследование особенностей материала для получения высокоэффективных лазерных диодов синего спектрального диапазона

3.1 Технология эпитаксиального выращивания а-GaN

3.1.1 Методика подготовки эпитаксиальной установки к технологическому процессу

Для контроля технологических параметров и обеспечения стабильности и повторяемости параметров при выращивании пленок а-GaN использовалась следующая методика подготовки эпитаксиальной установки Эпи-N к началу процесса:

- подача питания на исполняемые элементы установки;
- запуск программы управления технологических процессов;
- запуск водяной системы охлаждения индуктора реактора;
- запуск вакуумного насоса на время не менее 20 минут для прогрева;
- проверка работоспособности пневматических клапанов;
- открытие вентиля выхлопа реактора и откачка реактора до давления не более 200 торр;
- открытие вентилей подачи газа-носителя в байпас и реактор;
- установка расхода газа-носителя на уровне 4-6 л/мин;
- установка рабочего давления в реакторе и байпасе;
- проверка работоспособности РРГ ветки металлоорганики;
- установка рабочей температуры бачков металлоорганики;
- продувка реактора газом-носителем не менее 1 часа;
- проверка температуры бачков металлоорганики;
- открытие вентилей подачи прекурсоров в реактор;
- проверка давления паров металлоорганики в бачках;
- откачка шлюза до давления не более 200 торр;

- подача питания на индуктор реактора;
- открытие программы проведения технологического процесса в соответствии с программой эксперимента;
- загрузка реактора;
- продувка реактора газом-носителем не менее 20 минут;
- запуск программы технологического процесса.

3.1.2 Методика подготовки подложек к технологическому процессу

Для выращивания а-GaN использовались 2'' сапфировая подложка г-ориентации толщиной 500 мкм с двухсторонней полировкой, полировка лицевой стороны подложки – epi-ready.

Перед процессом эпитаксии подложки обезжиривались кипячением в органических растворителях в течение 20 минут, После промывки в деионизованной воде и сушки в парах изопропилового спирта подложки загружались в реактор.

3.1.3 Методика выращивания эпитаксиальных пленок а-GaN

Пленки GaN выращивались методом МОС-гидридной эпитаксии на подложках R-сапфира (1-120) при пониженном давлении (80 торр) в горизонтальном кварцевом реакторе с предварительной нитридизацией поверхности. Первый этап - высокотемпературный (950 °C) слой нитридизации, второй этап - низкотемпературный (700 °C) буферный слой GaN, третий этап выращивание пленки GaN. Источниками компонентов III и V были триэтилгаллий (ТЭГ) и аммиак (NH₃) соответственно. Подложка г-сапфира не подвергалась обработке ex-situ, и процесс выращивания был непрерывным. Особенность реактора, использованного в данной работе, заключалась в двухуровневом вводе потока газа. Верхний поток газовой смеси состоял из N₂ и HN₃, а нижний поток - из H₂ и ТЭГ. Слоистый

газовый поток в квазиламинарном режиме в реактор подавался через пористый ввод.

На рисунке 35 представлена зависимость скорости роста пленки GaN от температуры при постоянном расходе водорода через контейнер с TEG (при температуре 17°C) $f = 400 \text{ см}^3/\text{мин}$.

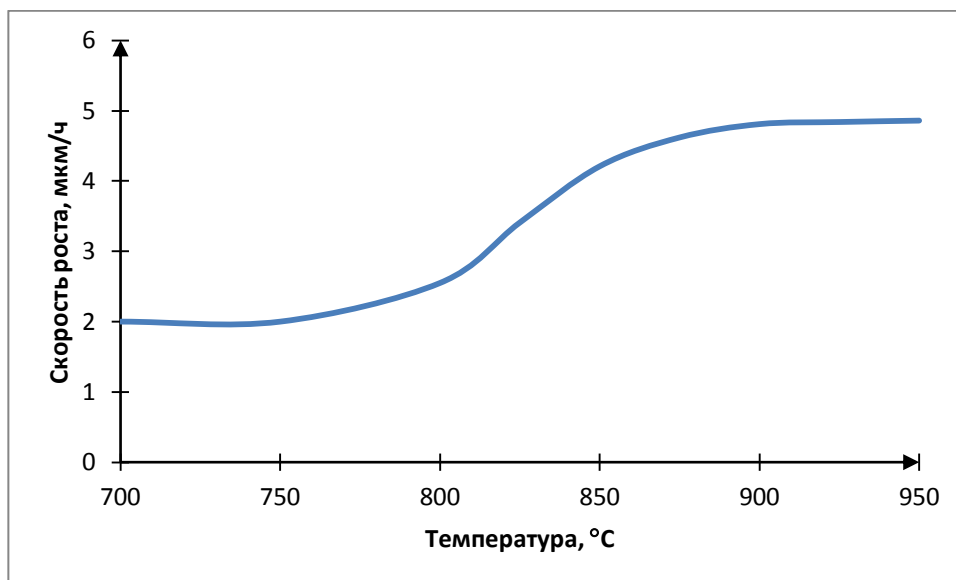


Рисунок 35 – Зависимость скорости роста пленки GaN от температуры при постоянном расходе TEG $f = 400 \text{ см}^3/\text{мин}$

При температурах выше 870°C наблюдалось улучшение морфологии поверхности выращиваемых пленок и уменьшение плотности дефектов. Последующие процессы роста пленок проводились при температуре 900°C-1000 °C.

3.1.4 Подготовка образцов для исследования процесса дефектообразования

Для исследования процесса дефектообразования в пленках были выращены пять образцов при разных температурных режимах. Параметры образцов представлены в Таблице 9.

Таблица 9 – Параметры FWHM рентгенограмм образцов

№ образца	Температура роста, °C	FWHM по оси, deg	FWHM вне оси, deg	Плотность V-дефектов, $10^{-5} \cdot \text{cm}^{-2}$
261	900	0.744	0.386	147
258	930	0.754	0.431	129
257	950	0.732	0.388	126
275	970	0.72	0.486	118
252	1000	0.692	0.331	55

После выращивания, пленки были исследованы на рентгеновском дифрактометре, используя сканирование дифракции рентгеновских лучей $\Delta\omega$. Этим методом определялось кристаллическое совершенство пленки. Сканирующий электронный микроскоп и атомно-силовой микроскоп использовались для идентификации и анализа дефектов. Основным типом макродефектов на поверхности, которые были обнаружены, дефекты, схожие по структуре на V-дефекты с-плоскости. Для лучшего понимания механизма образования поверхность была протравлена гидроксидом калия (KOH), и те же дефекты были повторно исследованы. Плотность дефектов рассчитывалась по СЭМ-изображению площадью 1 cm^2 в трех областях каждого образца и принималось среднее значение.

3.2 Результаты исследования дефектов пленок a-GaN

На рисунке 36 представлен вид дефекта в изометрии, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа, на рисунке 37 представлена структура дефекта, полученная с помощью атомно-силового микроскопа. Обнаруженные v-образные дефекты - это ямки на поверхности,

обычно с кристаллической огранкой. V-дефекты хорошо изучены для с-плоскости [222], также V-дефекты были изучены для полуполярного GaN на подложке SiC [223].

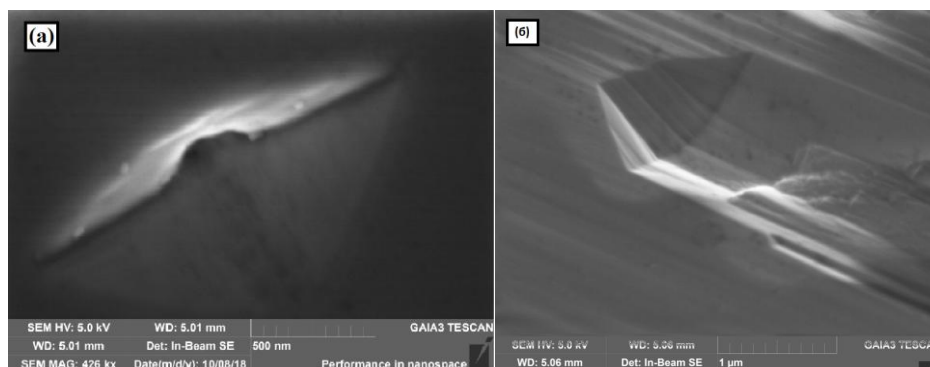


Рисунок 36 – Внешний вид дефектов структуры а) до травления в КОН, б) после травления в расплаве КОН

По данным АСМ, это дефекты в виде ямок с плоским размером 1-2 мкм и глубиной 300-400 нм. Все эти дефекты ориентированы в с-направлении, рисунок 37. После травления появляется структура в виде террас, аналогичная наблюдаемой в полуполярном направлении. Однако длина этих террас намного больше.

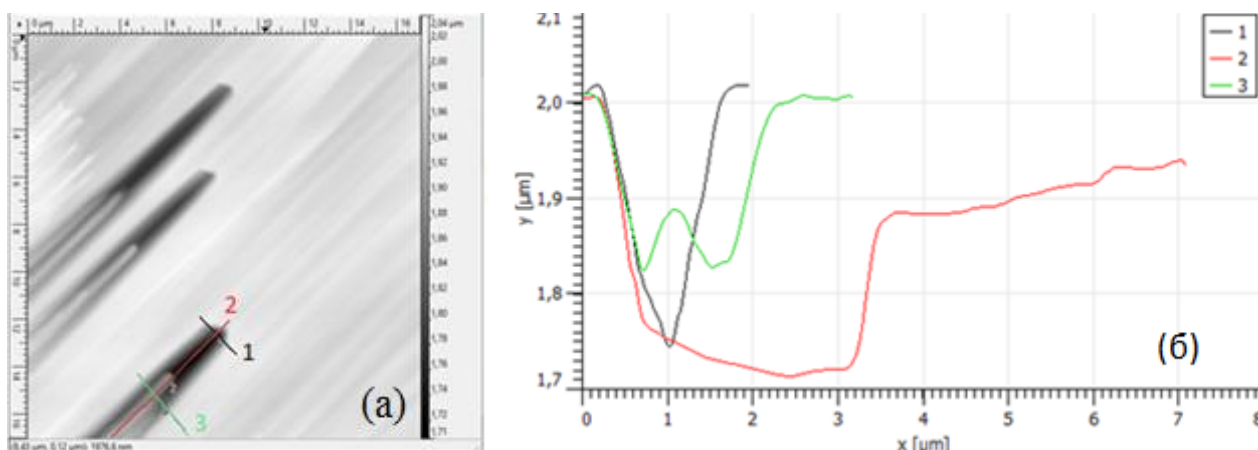


Рисунок 37 – структура дефектов а) вид сверху б) сечение

Можно предположить, что V-дефекты на а-GaN, как и на полуполярном GaN, образуются в точке выхода на поверхность наклонных нанотрубок, образованных дислокациями, но их угол наклона больше. Этим объясняется большая длина террас и хвоста дефекта, появившегося после травления. Также возможным объяснением является образование групп косых V-дефектов по аналогии с тем, что наблюдается для боковых V-дефектов на $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$. Исследования показывают, что в GaN существует три основных типа дислокаций дислокаций, с закрытым ядром, с заполненным ядром и с открытым ядром. [224 - 226]. Дислокации с закрытым ядром представляют собой винтовые и краевые дислокации. Обычно, местом зарождения таких дислокаций является интерфейс пленки, при этом они проходят сквозь всю пленку и редко трансформируются в макродефекты при росте GaN вдоль оси с. Дислокации с открытым ядром представляют собой смешанную дислокацию с гексагональным отверстием в центре, которое формирует нанотрубку. Причина формирования нанотрубки в центре такой дислокации объясняется несколькими механизмами. Открытое ядро может быть вызвано тем, что для дислокаций с большим вектором Бюргерса незаполненное ядро будет энергетически выгоднее, чем ядро заполненное материалом с высокой напряженностью. Формирование открытого ядра может быть вызвано наличием в нем точечных дефектов, таких как атомы кислорода или кремния, которые пассивируют рост материала в ядре дислокации [227]. В качестве подтверждения этой гипотезы служит то, что места зарождения нанотрубок находятся на разной глубине пленок и не всегда связаны с интерфейсными эффектами. Также, формирование открытого ядра может быть вызвано существенной разницей в скорости роста в разных направлениях. В качестве подтверждения этой гипотезы служит то, что подавляющее число дислокаций с открытым ядром ориентированы вдоль оси с. Дислокации с заполненным ядром представляет смешанную дислокацию, ядро которой состоит из напряженного материала. Структура сечения таких дислокаций и характер изменения при травлении

говорит о том, что этот тип дефектов является одним из направлений эволюции дислокаций с открытым ядром, в котором ядро зарастает на более поздних этапах роста. Вторым возможным путем развития дислокаций с открытым ядром является формирование гексагональной ямки – V-дефекта. Согласно исследованиям [223], при полуполярной ориентации местом зарождения V-дефектов является выход дислокаций, образующих нанотрубку. В таком месте происходит изменение равновесных условий роста. Согласно теории травления кристаллов [228], при выходе дислокации на поверхность свободная энергия образования V-дефектов уменьшается с уменьшением скорости роста кристалла. Похожая зависимость была получена и в проведенном эксперименте. Как видно из таблицы 9, наибольшая плотность соответствует наименьшей температуре.

В с-плоскости известно, что вероятность образования V-дефектов выше на смешанных, чем на краевых дислокациях [229]. На а-плоскости возможные векторы Бюргерса смешанных дислокаций могут быть $b = \pm \begin{bmatrix} \bar{1} & 2 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ or $b = \pm \begin{bmatrix} \bar{2} & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$; $b = \pm \begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 & 0 \end{bmatrix} \pm [0001]$; $b = \pm [0001] \pm \begin{bmatrix} \bar{2} & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$, а чисто краевые дислокации - $b = \pm [0001]$. Измерение кривой качания может предоставить информацию об отношении концентрации смешанных и краевых дислокаций в структуре. Это возможно, потому что вдоль оси (1120) краевые дислокации не видны, а уширение дифракционного пика происходит из-за смешанных и винтовых дислокаций, а вдоль оси (1100) уширение дифракционного пика обусловлено только краевыми дислокациями.

Типичная кривая качания, полученная при исследовании на рентгеновском дифрактометре, представлена на рисунке 38. Видно, что выращенная пленка соответствует а-GaN. По полученным дифракционным картинам была измерена полная ширина на половине высоты (FWHM) дифракционного пика. Плотность дислокаций находилась в диапазоне - 10^{10} - 10^{11} см⁻². По данным АСМ, шероховатость (Ra) выращенных пленок не более

1 нм, что является многообещающим результатом, дающим возможность реализовать гетероструктуры лазерных диодов с помощью этой технологии [230].

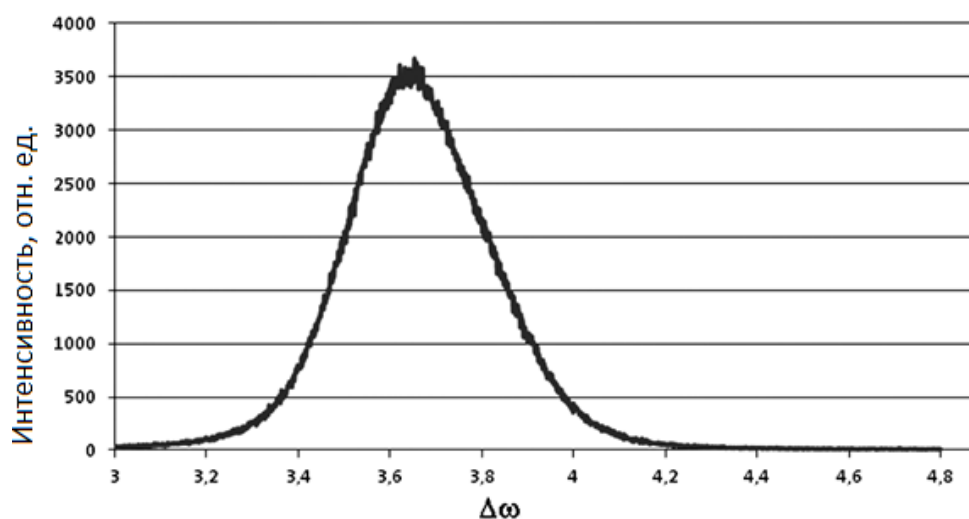


Рисунок 38– Кривая качения образца 261 в геометрии $\Delta\omega$

Используя эту особенность измерения ширины кривой качания, можно обнаружить корреляцию между каждым типом дислокаций и плотностью V-дефектов. На рисунке 39 представлен результат такой зависимости.

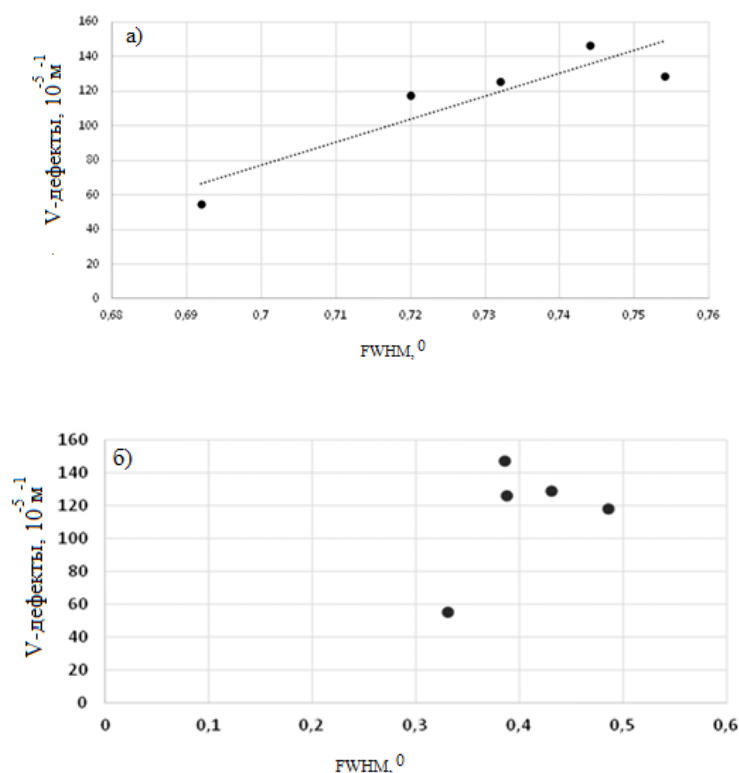


Рисунок 39 – Зависимость плотности дефектов от ширины на полувысоте кривой качения а) вдоль оси (1120) б) вдоль оси (1100)

Измерения ширины на полувысоте кривой качения всех образцов вдоль оси (1011) практически одинаковы, в связи с чем отсутствует сильная корреляция между краевыми дислокациями и плотностью V-дефектов. Что касается ширины на полувысоте кривой качения, измеренной вдоль оси (1120), существует линейное соответствие между плотностью V-дефектов и плотностью смешанных пронизывающих дислокаций. На рисунке 39 видно, что этой зависимости соответствуют, коэффициент корреляции равный 0,81, что указывает на связь между этими параметрами. Эта корреляция доказывает, что аналогично с-плоскости, для неполярной а-плоскости вероятность зарождения V-дефекта выше для места выхода смешанной дислокации, чем для чисто краевой дислокации. В таблице 10 представлены технологические режимы получения пленки а-GaN для которой плотность дефектов была минимальной.

Таблица 10. Технологические режимы получения темплейтов a-GaN на r-сапфире

Наименование слоя	Состав	Расход, см ³ /мин ($\pm 0,1\%$)	Температура МО, °C	Давление МО, бар	Время, с	Температура реактора, °C
Нитридизация	NH ₃ H ₂	2000 500			15	950
Буферный слой	NH ₃ H ₂ ТЭГ	4600 2500 117	17	0,6	1000	700
GaN	NH ₃ H ₂ ТЭГ	4600 2500 333	17	0,6	1200	1000

3.3 Результаты эксперимента по выращиванию пленок GaN p-типа

Выращенные пленки GaN, легированные магнием, имели высокое удельное сопротивление. Для активации акцепторной примеси проводился высокотемпературный отжиг в атмосфере азота и кислорода.

Измерение характеристик проводимости производилось с помощью установки Есориа HMS-3000 измерения. На рисунке 40 представлен внешний вид образца.



Рисунок 40 – Внешний вид образца для измерения концентрации носителей.

На рисунке 41 представлена зависимость концентрации дырок в пленках а-GaN и с-GaN р-типа, полученных в одном технологическом процессе (при расходе прекурсора ($250 \text{ см}^3/\text{мин}$) и температуре роста 950°C), от времени отжига при температуре 550°C . При повышении температуры отжига концентрация дырок снижалась.

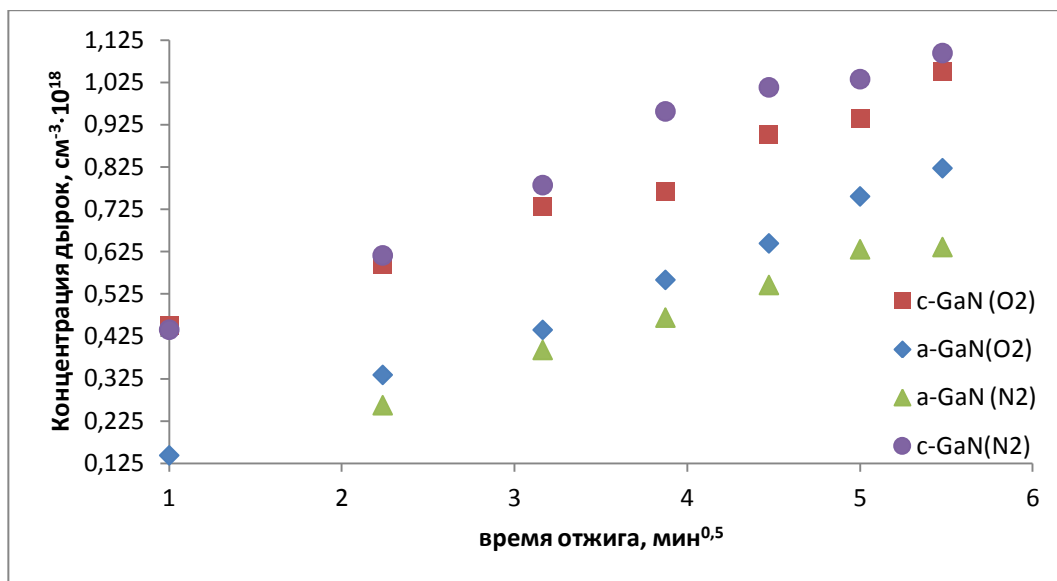


Рисунок 41 – концентрация дырок в зависимости от корня из времени отжига при температуре 550°C

Из графика видно, что у образцов а-GaN как начальная так и конечная концентрация дырок меньше, чем у с-GaN. Для сопоставимой концентрации дырок должно быть увеличено парциальное давление Sr_2Mg в бачке или расход газа носителя.

Как а-GaN так и с-GaN имеют линейную зависимость активации Mg от корня из времени отжига, что хорошо укладывается в активационную природу дырочной проводимости. Особенностью является то, что в отличие от с-GaN в а-GaN более эффективен режим отжига в кислороде. Согласно данным литературного обзора магний пассивируется водородом и не

учувствует в проводимости, при отжиге в азоте происходит разрушение комплексов Mg-H, при этом атмосфера кислорода приводит к образованию H_2O . Согласно исследованиям [231], применение кислорода позволяет добиться лучшего эффекта активации примеси и в c-GaN, однако технология процесса отжига чувствительна к примесям в газах, и при проведении эксперимента, вероятно, используемый в эксперименте кислород был меньшей степени очистки, чем азот. Несмотря на это в a-GaN, даже с использованием менее чистого кислорода, наблюдается более эффективная активация магния. Возможным объяснением этого является более активное вхождение кислорода в a-GaN [232]

На рисунке 42 представлен график зависимости концентрации дырок от расхода водорода через контейнер с Cr_2Mg при постоянной температуре роста $T = 925^\circ C$

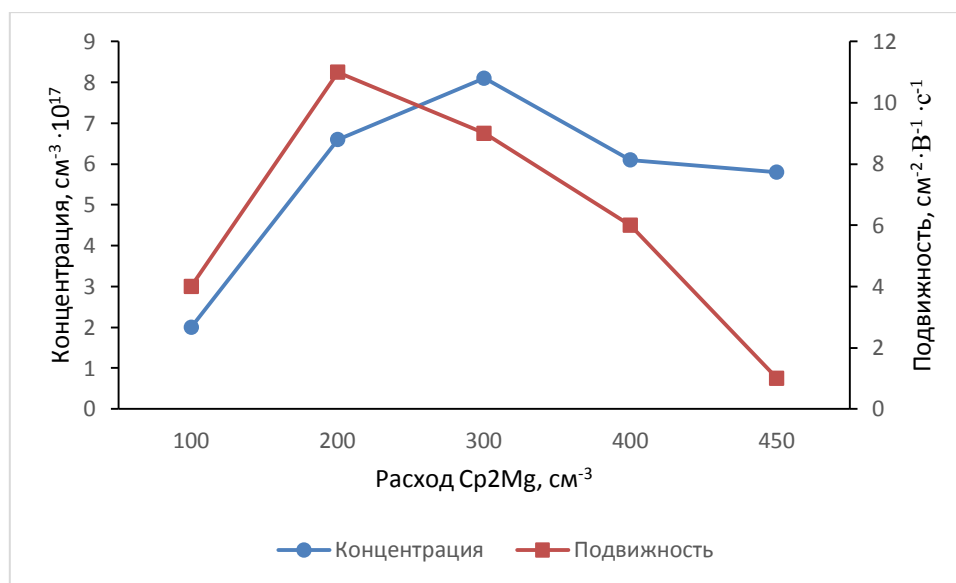


Рисунок 42 – Зависимость концентрации дырок в пленке GaN P-типа от расхода Cr_2Mg

Из графиков видно, что полученные результаты хорошо согласовываются с результатами, рассмотренных ранее работ. Отработанная методика выращивания пленок GaN p-типа может быть применена для

создания ДЛ синего спектрального диапазона. В таблице 11 представлены технологические режимы роста пленки а-GaN р-типа проводимости, полученные на основе анализа результатов эксперимента.

Таблица 11 Технологические режимы получения пленок а-GaN р-типа проводимости

Наименование слоя	Состав	Расход, см ³ /мин (±0,1%)	Температура МО, °С	Давление МО, бар	Время, с	Температура реактора, °С
Нитридизация	NH ₃ H ₂	2000 500			15	950
Буферный слой	NH ₃ H ₂ ТЭГ	4600 2500 117	17	0,6	1000	700
GaN	NH ₃ H ₂ ТЭГ Cr ₂ Mg	4000 2500 333 300	17 20	0,6 0,5	1200	950
Продувка	N ₂	500			600	-
Отжиг	O ₂	500			1800	550

3.4 Результаты эксперимента по выращиванию пленок GaN р-типа

Как и в предыдущем эксперименте пленки GaN выращивались методом МOCVD эпитаксии на подложках г-сапфира (1-120) при пониженном давлении (80 тор) в горизонтальном кварцевом реакторе с предварительной нитридизацией поверхности. Источниками компонентов III и V группы являлись триэтилгаллия (TEG) и аммиак (NH₃), соответственно. В качестве источников донорной примесей использовался, сероводород (H₂S) 0.5% смесь в аргоне, моносилан (SiH₄) 1% смесь в аргоне и герман (GeH₄) 2% смесь в аргоне. Важным технологическим решением является проведение

эксперимента с серой в качестве легирующей примеси, поскольку в рамках литературного обзора не удалось найти данных о легировании серой α -GaN.

На рисунке 43 показана зависимость концентрации электронов от расхода H_2S .

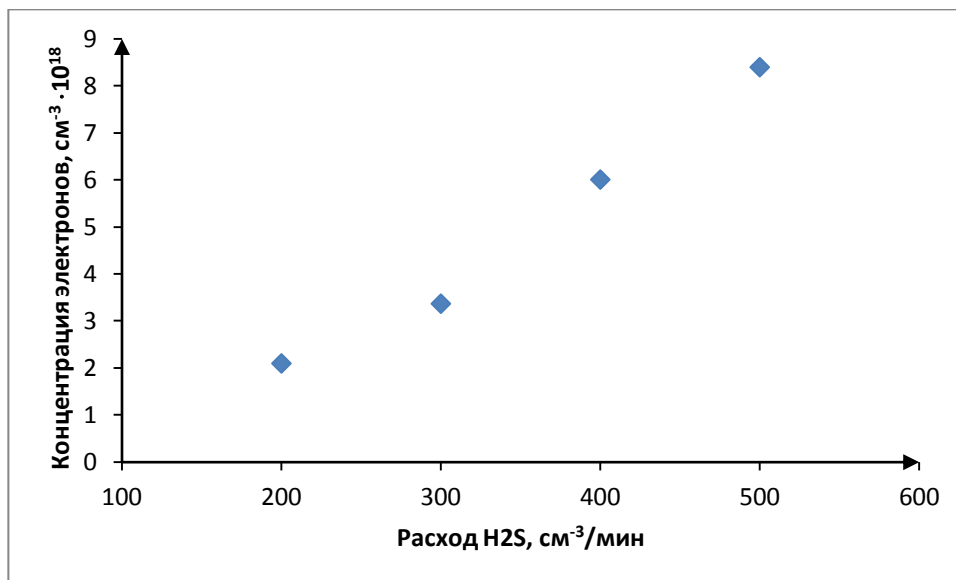


Рисунок 43 – Зависимость концентрации электронов в пленке GaN N-типа проводимости от расхода H_2S .

Из графика видно, что зависимость носит линейный характер. Достигнута концентрация электронов почти 10^{19} см^{-3} , при этом сохраняется гладко-зеркальная морфология пленок.

Для определения наиболее подходящего прекурсора и режима легирования пленок n-типа проводимости α -GaN, было проведено исследование зависимости шероховатости поверхности по площади 1 мкм^2 с помощью АСМ. Результаты измерения для Ge, Si и S представлены на рисунке 44.

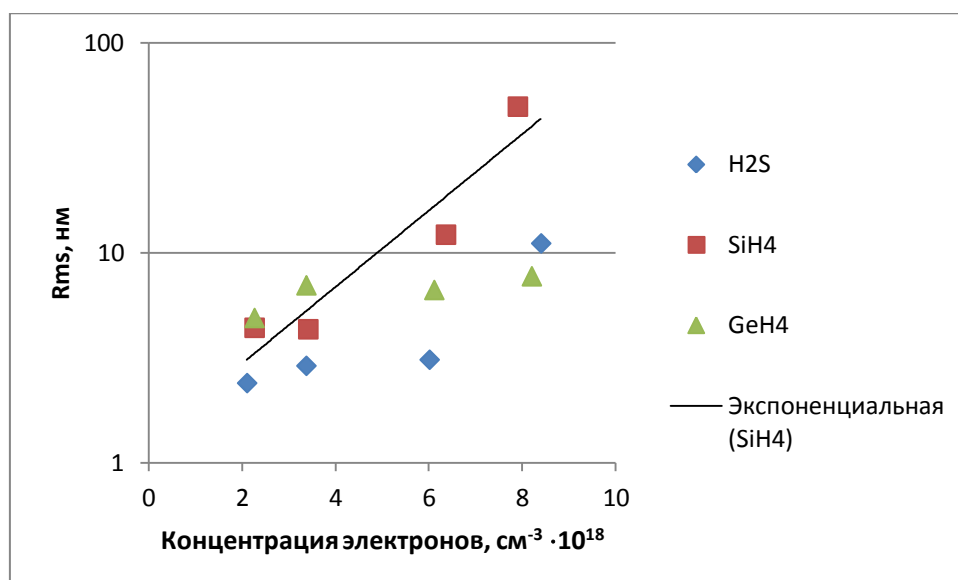


Рисунок 44 – зависимость Rms от концентрации электронов в пленках a-GaN

Из рисунка видно, что при легировании кремнием для достижения концентрации электронов более $6 \cdot 10^{18}$ возникает существенное количество дефектов поверхности, которые негативно сказываются на морфологии пленок. Использование германия позволяет избежать деградации качества пленок при росте уровня легирования, это связано с большим соответствием размеров атомов германия и галлия, и, соответственно, меньшим напряжением, вносимым в подрешетку галлия атомами примеси. Интересным является результат влияния серы на морфологию. Несмотря на то, что при достижении концентрации электронов в 10^{19} см^{-3} согласно данным АСМ происходит ухудшение морфологии, при меньших концентрациях, Rms в два раза меньше, чем у пленок, легированных Si и Ge. Исследования с помощью рентгеновской дифрактометрии показывают, что для пленок с сопоставимой толщиной и уровнем легирования наименьшие механические напряжения характерны для пленок, легированных серой. Возможным объяснением является то, что сера встраивается в подрешетку азота, и вносимые механические напряжения меньше в пленки a-GaN,

выращенные на г-сапфире меньше, чем для атомов Si и Ge, которые встраиваются в подрешетку Ga. Применение пленок серы в качестве прекурсора при легировании пленок a-GaN позволяет достичь баланса между высоким уровнем легирования и качеством поверхности пленок. В таблице 12 представлены технологические режимы роста пленок GaN n-типа проводимости, разработанные с учетом результатов экспериментов.

Таблица 11. Технологические режимы получения пленок a-GaN n-типа проводимости

Наименование слоя	Состав	Расход, см ³ /мин (±0,1%)	Температура МО, °С	Давление МО, бар	Время, с	Температура реактора, °С
Нитридизация	NH ₃ H ₂	2000 500			15	950
Буферный слой	NH ₃ H ₂ ТЭГ	4600 2500 117	17	0,6	1000	700
GaN	NH ₃ H ₂ ТЭГ H ₂ S	3000 2500 333 400	17	0,6	1200	1000

3.4 Выводы к разделу

В главе рассмотрена технология эпитаксиального выращивания и легирования темплейтов a-GaN. С помощью СЭМ и АСМ проведено исследования дефектов, согласно полученным результатам основным типом дефектов являются V-дефекты. С помощью проведения серии экспериментов по выращиванию пленок a-GaN при различных технологических условиях и анализа результата дифрактометрии в геометрии $\Delta-\omega$ было установлено, что

аналогично с-плоскости, для неполярной а-плоскости вероятность зарождения V-дефекта связана с плотностью смешанных дислокаций.

Наименьшая плотность V-дефектов ($5,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$) удалось добиться для образца, выращенного с использованием трехступенчатого роста с применением двухслоевого ввода газов. На первом этапе проводилась нитридизация при 950°C , на второй этапе выращивался низкотемпературный (700°C) буферный слой GaN, на третьем этапе выращивалась пленки GaN при температуре 1000°C . Источниками компонентов III и V были ТЭГ и аммиак соответственно.

Получить максимальную проводимость дырочного типа при этом сохранив гладко-зеркальную морфологию поверхности удалось при температуре реактора 950°C , расходе ТЭГ, аммиака и Cr_2Mg $333 \text{ см}^3/\text{мин}$, $4000 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $300 \text{ см}^3/\text{мин}$ соответственно, при этом температура МО ТЭГ – 17°C и давление – 0,6 бар, температура Cr_2Mg 15°C и давление – 0,5 бар. Отжиг проводился в течение 30 мин в атмосфере кислорода.

Наилучших результатов по электронной проводимости и морфологии поверхности удалось добиться при использовании в качестве прекурсора H_2S и следующем технологическом режиме: температура реактора 950°C , расхода ТЭГ, аммиака и H_2S $333 \text{ см}^3/\text{мин}$, $3000 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $400 \text{ см}^3/\text{мин}$ соответственно, при этом температура МО ТЭГ – 17°C и давление – 0,6 бар. В отличие от более традиционных прекурсоров на основе Ge и Si, сера, являющаяся легирующей примесью в H_2S встраивается в подрешетку азота и создают меньшие механические напряжения в пленках а-GaN на r-сапфире.

Заключение

В работе был проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований колориметрических и энергетических параметров лазерных диодов в системах освещения для обеспечения наибольшей энергоэффективности при сохранении оптимальных функциональных параметров. Были решены следующие задачи:

Было показано, что для применения в системах освещения на основе ЛД наибольшую эффективность с существующими люминофорами обеспечивают ЛД спектрального диапазона 465-475 нм.

Было обосновано, что для создания ЛД, предназначенных для систем освещения на основе ЛД целесообразно создание гетероструктур на основе GaN неполярной ориентации.

Был исследован механизм образования дефектов в темплейтах a-GaN на r-сапфире. Согласно полученным результатам основным типом дефектов являются V-дефекты. С помощью проведения серии экспериментов по выращиванию пленок a-GaN при различных технологических условиях и анализа результата дифрактометрии в геометрии $\Delta-\omega$ было установлено, что аналогично c-плоскости, для неполярной a-плоскости вероятность зарождения V-дефекта связана с плотностью смешанных дислокаций. Наименьшая плотность V-дефектов ($5,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$) удалось добиться для образца, выращенного с использованием трехступенчатого роста с применением двухслоевого ввода газов. На первом этапе проводилась нитридизация при 950 °C, на второй этап выращивался низкотемпературный (700 °C) буферный слой GaN, на третьем этапе выращивалась пленка GaN при температуре 1000 °C. Источниками компонентов III и V были ТЭГ и аммиак соответственно.

Было показано, что для активации акцепторной примеси в a-GaN более эффективным является отжиг в атмосфере кислорода. Получить максимальную проводимость дырочного типа при этом сохранив гладко-

зеркальную морфологию поверхности удалось при температуре реактора 950 °С, расходе ТЭГ, аммиака и Cr_2Mg 333 см³/мин, 4000 см³/мин и 300 см³/мин соответственно, при этом температура МО ТЭГ – 17°С и давление – 0,6 бар, температура Cr_2Mg 15°С и давление – 0,5 бар. Отжиг проводился в течение 30 мин в атмосфере кислорода.

Было показано, что для достижения высокой концентрации электронов при сохранении гладкозеркальной морфологии пленок $\alpha\text{-GaN}$ целесообразно применение серы в качестве прекурсора. Наилучших результатов по электронной проводимости и морфологии поверхности удалось добиться при использовании в качестве прекурсора H_2S и следующем технологическом режиме: температура реактора 950 °С, расхода ТЭГ, аммиака и H_2S 333 см³/мин, 3000 см³/мин и 400 см³/мин соответственно, при этом температура МО ТЭГ – 17°С и давление – 0,6 бар.

Список литературы

1. Bender V. C., Marchesan T. B., Alonso J. M. Solid-state lighting: A concise review of the state of the art on LED and OLED modeling //IEEE Industrial Electronics Magazine. – 2015. – Т. 9. – №. 2. – С. 6-16.
2. Loebner E. E. Subhistories of the light emitting diode //IEEE Transactions on Electron Devices. – 1976. – Т. 23. – №. 7. – С. 675-699.
3. Holonyak Jr N., Bevacqua S. F. Coherent (visible) light emission from Ga (As_{1-x}P_x) junctions //Applied Physics Letters. – 1962. – Т. 1. – №. 4. – С. 82-83.
4. Alferov Z. Heterostructures for optoelectronics: history and modern trends //Proceedings of the IEEE. – 2013. – Т. 101. – №. 10. – С. 2176-2182.
5. Zhu D., Humphreys C. J. Solid-state lighting based on light emitting diode technology //Optics in our time. – Springer, Cham, 2016. – С. 87-118.
6. Nakamura S., Mukai T., Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes //Applied Physics Letters. – 1994. – Т. 64. – №. 13. – С. 1687-1689.
7. Alferov Z. I. Nobel Lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology //Reviews of modern physics. – 2001. – Т. 73. – №. 3. – С. 767.
8. Thompson A. G. MOCVD technology for semiconductors //Materials Letters. – 1997. – Т. 30. – №. 4. – С. 255-263.
9. E. F. Schubert, Light-Emitting Diodes. Cambridge: 2003, p. 313.
10. Steigerwald D. A. et al. Illumination with solid state lighting technology //IEEE journal of selected topics in quantum electronics. – 2002. – Т. 8. – №. 2. – С. 310-320.
11. Haitz R. et al. The case for a national research program on semiconductor lighting //Optoelectronics Industry Development Association. – 1999. – С. 1-24.

12. Haitz R., Tsao J. Y. Solid-state lighting: 'The case' 10 years after and future prospects // *physica status solidi (a)*. – 2011. – T. 208. – №. 1. – С. 17-29.
13. De Almeida A. et al. Solid state lighting review–Potential and challenges in Europe // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – T. 34. – С. 30-48.
14. Azevedo I. L., Morgan M. G., Morgan F. The transition to solid-state lighting // *Proceedings of the IEEE*. – 2009. – T. 97. – №. 3. – С. 481-510.
15. National Research Council et al. Prospective Evaluation of Applied Energy Research and Development at DOE (Phase One): A First Look Forward. – National Academies Press, 2005.
16. California Energy Commission, Title 24 of the California Code of Regulations: California's energy efficiency standards for residential and nonresidential buildings, part 6. [электронный ресурс, дата обращения 27.04.2021]. : <http://www.energy.ca.gov/title24/>.
17. International Energy Agency, BLight's labours lost: Policies for energy-efficient lighting, in support of the G8 plan of action, [2006, p. 558.]
18. Sanderson S. W., Simons K. L. Light emitting diodes and the lighting revolution: The emergence of a solid-state lighting industry // *Research Policy*. – 2014. – T. 43. – №. 10. – С. 1730-1746.
19. Butollo F., Ten Brink T. A great leap? Domestic market growth and local state support in the upgrading of China's LED lighting industry // *Global Networks*. – 2018. – T. 18. – №. 2. – С. 285-306.
20. Ahmad S., Raushan M. A., Siddiqui M. J. Achievements and perspectives of GaN based light emitting diodes: A critical review // 2017 International Conference on Trends in Electronics and Informatics (ICEI). – IEEE, 2017. – С. 224-229.
21. Feezell D., Nakamura S. Invention, development, and status of the blue light-emitting diode, the enabler of solid-state lighting // *Comptes Rendus Physique*. – 2018. – T. 19. – №. 3. – С. 113-133.

22. Yoshida S., Misawa S., Gonda S. Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates //Applied Physics Letters. – 1983. – T. 42. – №. 5. – C. 427-429.
23. Nakamura S., Harada Y., Seno M. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth //Applied physics letters. – 1991. – T. 58. – №. 18. – C. 2021-2023.
24. Götz W. et al. Hydrogen passivation of Mg acceptors in GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition //Applied physics letters. – 1995. – T. 67. – №. 18. – C. 2666-2668.
25. Cheng G. The Difficulty and Solution of Mg-doped in GaN //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – T. 729. – №. 1. – C. 012002.
26. Amin M. R. et al. Bandgap and Electronic Structure Determination of Oxygen-Containing Ammonothermal InN: Experiment and Theory //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – T. 123. – №. 14. – C. 8943-8950.
27. Nakamura S., Mukai T. High-quality InGaN films grown on GaN films //Japanese journal of applied physics. – 1992. – T. 31. – №. 10B. – C. L1457.
28. Bando K. et al. Development of high-bright and pure-white LED lamps //Journal of Light & Visual Environment. – 1998. – T. 22. – №. 1. – C. 1_2-1_5.
29. Tsao J. Y. et al. Toward smart and ultra-efficient solid-state lighting //Advanced Optical Materials. – 2014. – T. 2. – №. 9. – C. 809-836.
30. Yadav P. J. et al. Phosphor Converted White Led with Improved CRI //Journal of Applied Mathematics and Physics. – 2018. – T. 6. – №. 04. – C. 657.
31. Kaufmann U. et al. Single chip white LEDs //physica status solidi (a). – 2002. – T. 192. – №. 2. – C. 246-253.
32. Sijbom H. F. et al. K₂SiF₆:Mn⁴⁺ as a red phosphor for displays and warm-white LEDs: a review of properties and perspectives //Optical Materials Express. – 2017. – T. 7. – №. 9. – C. 3332-3365.

33. Li K. H. et al. InGaN RGB light-emitting diodes with monolithically integrated photodetectors for stabilizing color chromaticity //IEEE Transactions on Industrial Electronics. – 2019. – T. 67. – №. 6. – C. 5154-5160.
34. O'donnell K. P. et al. It's not easy being green: strategies for all-nitrides, all-colour solid state lighting //physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters. – 2012. – T. 6. – №. 2. – C. 49-52.
35. Koshelev O. A. et al. Suppression of Stark effect in ultra-thin stress-free GaN/AlN multiple quantum well structures grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – T. 1410. – №. 1. – C. 012032.
36. Leroux M. et al. Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al, Ga) N/GaN quantum wells //Physical Review B. – 1998. – T. 58. – №. 20. – C. R13371.
37. Chichibu S. F. et al. Spectroscopic studies in InGaN quantum wells //Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research. – 1999. – T. 4. – №. S1. – C. 93-105.
38. Cho J. et al. White light-emitting diodes: history, progress, and future //Laser & photonics reviews. – 2017. – T. 11. – №. 2. – C. 1600147.
39. Shmidt N. et al. Degradation of external quantum efficiency of AlGaIn UV LEDs grown by hydride vapor phase epitaxy //physica status solidi c. – 2015. – T. 12. – №. 4-5. – C. 349-352.
40. Li Z. T. et al. Investigation of light-extraction mechanisms of multiscale patterned arrays with rough morphology for GaN-based thin-film LEDs //IEEE Access. – 2019. – T. 7. – C. 73890-73898.
41. Chiu C. H. et al. High efficiency GaN-based light-emitting diodes with embedded air voids/SiO₂ nanomasks //Nanotechnology. – 2012. – T. 23. – №. 4. – C. 045303.

42. Tu Y. C. et al. Enhanced light output of vertical GaN-based LEDs with surface roughened by refractive-index-matched Si₃N₄/GaN nanowire arrays //Applied Physics Express. – 2014. – T. 7. – №. 4. – C. 042101.
43. Li Z. T. et al. Investigation of light-extraction mechanisms of multiscale patterned arrays with rough morphology for GaN-based thin-film LEDs //IEEE Access. – 2019. – T. 7. – C. 73890-73898.
44. Fujii T. et al. Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening //Applied physics letters. – 2004. – T. 84. – №. 6. – C. 855-857.
45. Lian J. T. et al. Improved light extraction efficiency on GaN LEDs by an In₂O₃ nano-cone film //Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – T. 1. – №. 40. – C. 6559-6564.
46. Piprek J. Efficiency droop in nitride-based light-emitting diodes //physica status solidi (a). – 2010. – T. 207. – №. 10. – C. 2217-2225.
47. Karpov S. ABC-model for interpretation of internal quantum efficiency and its droop in III-nitride LEDs: a review //Optical and Quantum Electronics. – 2015. – T. 47. – №. 6. – C. 1293-1303.
48. Brandt O. et al. Recombination dynamics in GaN //Journal of crystal growth. – 1998. – T. 189. – C. 790-793.
49. Schubert M. F. et al. Effect of dislocation density on efficiency droop in Ga In N/Ga N light-emitting diodes //Applied Physics Letters. – 2007. – T. 91. – №. 23. – C. 231114.
50. Shao X. et al. Efficiency droop behavior of direct current aged GaN-based blue light-emitting diodes //Applied Physics Letters. – 2009. – T. 95. – №. 16. – C. 163504.
51. Mukai T., Yamada M., Nakamura S. Characteristics of InGaN-based UV/blue/green/amber/red light-emitting diodes //Japanese Journal of Applied Physics. – 1999. – T. 38. – №. 7R. – C. 3976.
52. Humphreys C. J. Does In form In-rich clusters in InGaN quantum wells? //Philosophical Magazine. – 2007. – T. 87. – №. 13. – C. 1971-1982.

53. Cho H. K. et al. Formation mechanism of V defects in the InGaN/GaN multiple quantum wells grown on GaN layers with low threading dislocation density //Applied Physics Letters. – 2001. – T. 79. – №. 2. – C. 215-217.
54. David A., Grundmann M. J. Droop in InGaN light-emitting diodes: A differential carrier lifetime analysis //Applied Physics Letters. – 2010. – T. 96. – №. 10. – C. 103504.
55. Delaney K. T., Rinke P., Van de Walle C. G. Auger recombination rates in nitrides from first principles //Applied Physics Letters. – 2009. – T. 94. – №. 19. – C. 191109.
56. Olivier F. et al. Shockley-Read-Hall and Auger non-radiative recombination in GaN based LEDs: A size effect study //Applied Physics Letters. – 2017. – T. 111. – №. 2. – C. 022104.
57. Domen K. et al. Electron overflow to the AlGaIn p-cladding layer in InGaIn/GaN/AlGaIn MQW laser diodes //Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research. – 1998. – T. 3.
58. Kim M. H. et al. Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes //Applied Physics Letters. – 2007. – T. 91. – №. 18. – C. 183507.
59. Wierer Jr J. J., Tsao J. Y., Sizov D. S. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting //Laser & Photonics Reviews. – 2013. – T. 7. – №. 6. – C. 963-993.
60. DenBaars S. P. et al. Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays //Acta Materialia. – 2013. – T. 61. – №. 3. – C. 945-951.
61. Nakamura S. et al. Ridge-geometry InGaIn multi-quantum-well-structure laser diodes //Applied Physics Letters. – 1996. – T. 69. – №. 10. – C. 1477-1479.
62. M. Malinverni et al. InGaIn laser diode with metal-free laser ridge using n⁺ - GaN contact layers // Appl. Phys. Express 9.–061004.–2016
63. Erin C. Young, Benjamin P. Yonkee, Feng Wu. Hybrid tunnel junction contacts to III–nitride light-emitting diodes// Appl. Phys. Express.– 9.– 022102.–2016

64. Jae-Kwan Kim, Sung-Nam Lee, Formation of laser diode ridges by the dryetching of Pd and AlGaIn/GaN superlattices // Surface & Coatings Technology.–2016
65. Shlomo Mehari, Daniel A. Cohen, et al. Demonstration of enhanced continuous-wave operation of blue laser diodes on a semipolar 2021 GaN substrate using indium-tin oxide/thin-p-GaN cladding layers// OPTICS EXPRESS 1565.–Vol. 26.– No. 2.–2018.– 22
66. Mnatsakanov T. T. et al. Carrier mobility model for GaN //Solid-State Electronics. – 2003. – T. 47. – №. 1. – C. 111-115.
67. Viswanath A. K. et al. Magnesium acceptor levels in GaN studied by photoluminescence //Journal of Applied physics. – 1998. – T. 83. – №. 4. – C. 2272-2275.
68. An-Jye Tzou, Da-Wei Lin, Chien-Rong Yu, et al. High-performance InGaIn-based green light-emitting diodes with quaternary InAlGaIn/GaN superlattice electron blocking layer // Optics Express Vol. 24.– Issue 11.–2016.– pp. 11387-11395
69. Avinash Paliwal, Kuldeep Singh, and Manish Mathew, Strain-free GaN/InAlIn chirped short-period superlattice electron-blocking layer for 450 nm InGaIn laser diode // Laser Physics.– V.29.– N.5.–2019
70. Lee S. N. et al. High-power GaN-based blue-violet laser diodes with AlGaIn/GaN multiquantum barriers //Applied physics letters. – 2006. – T. 88. – №. 11. – C. 111101.
71. Zhao D. G. et al. Performance improvement of GaN-based violet laser diodes //Chinese Physics Letters. – 2017. – T. 34. – №. 1. – C. 017101.
72. Suraj Prasad, Ramit Kumar Mondal, et al., Double-side step-graded AlGaIn electron blocking layer for nearly droop-free GaN-based blue LEDs // Superlattices and Microstructures.–V. 132.– 2019.–P. 106167
73. Kyung Lee et al., Strain-induced indium clustering in non-polar a-plane InGaIn quantum wells // Acta Materialia.– V. 145.–2018.– pp. 109-122

74. M. Zhou, F. Liang, et al., Effects of quantum well thickness and aluminum content of electron blocking layer on InGaN-based laser diodes // Journal of Materials Science: Materials in Electronics.–V.11.–2019
75. Yu-Siang Youa, Shih-WeiFeng, et al., The effects of indium aggregation in InGaN/GaN single and multiple quantum wells grown on nitrogen-polar GaN templates by a pulsed metalorganic chemical vapor deposition // Journal of Luminescence.–V.182.– 2017, pp.196-19
76. Freisem S. et al. Very-low-threshold current density continuous-wave quantum-dot laser diode //Electronics Letters. – 2008. – T. 44. – №. 11. – C. 679-681.
77. Sato K. et al. Analysis of carrier injection efficiency of AlGaN UV-B laser diodes based on the relationship between threshold current density and cavity length //Japanese Journal of Applied Physics. – 2021. – T. 60. – №. 7. – C. 074002.
78. Mohs G. et al. On the gain mechanism in GaN based laser diodes //Solid state communications. – 1998. – T. 108. – №. 2. – C. 105-109.
79. Mack M. P. et al. Improvement of GaN-based laser diode facets by FIB polishing //Electronics Letters. – 1998. – T. 34. – №. 13. – C. 1315-1316.
80. Ryu H. Y. et al. Analysis of below-threshold efficiency characteristics of InGaN-based blue laser diodes //Journal of Applied Physics. – 2012. – T. 112. – №. 8. – C. 083109.
81. Scheibenzuber W. G. et al. Recombination coefficients of GaN-based laser diodes //Journal of Applied Physics. – 2011. – T. 109. – №. 9. – C. 093106.
82. Piprek J. Energy efficiency analysis of GaN-based blue light emitters //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2019. – T. 9. – №. 1. – C. 015008
83. Ning C. Z. What is laser threshold? //IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. – 2013. – T. 19. – №. 4. – C. 1503604-1503604.
84. Jiang H. X., Lin J. Y. AlGaN and InAlGaN alloys-epitaxial growth, optical and electrical properties, and applications //Optoelectronics Review. – 2002. – №. 4. – C. 271-286.

85. Piprek J. Analysis of efficiency limitations in high-power InGaN/GaN laser diodes //Optical and Quantum Electronics. – 2016. – T. 48. – №. 10. – C. 1-8.
86. Frevert C. et al. Study of waveguide designs for high-power 9xx-nm diode lasers operating at 200 K //High-Power Diode Laser Technology and Applications XII. – International Society for Optics and Photonics, 2014. – T. 8965. – C. 89650O
87. Masui S. et al. Recent improvement in nitride lasers //Gallium Nitride Materials and Devices XII. – International Society for Optics and Photonics, 2017. – T. 10104. – C. 101041H.
88. Muziol G. et al. Extremely long lifetime of III-nitride laser diodes grown by plasma assisted molecular beam epitaxy //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2019. – T. 91. – C. 387-391.
89. Perlin P. et al. Degradation mechanisms of InGaN laser diodes //Proceedings of the IEEE. – 2010. – T. 98. – №. 7. – C. 1214-1219.
90. Kümmler V. et al. Gradual facet degradation of (Al, In) GaN quantum well lasers //Applied physics letters. – 2004. – T. 84. – №. 16. – C. 2989-2991.
91. De Santi C. et al. Evidence of optically induced degradation in gallium nitride optoelectronic devices //Applied Physics Express. – 2018. – T. 11. – №. 11. – C. 111002.
92. Li Z. et al. Suppression of thermal degradation of InGaN/GaN quantum wells in green laser diode structures during the epitaxial growth //Applied Physics Letters. – 2013. – T. 103. – №. 15. – C. 152109.
93. Kneissl M. et al. Performance and degradation of continuous-wave InGaN multiple-quantum-well laser diodes on epitaxially laterally overgrown GaN substrates //Applied Physics Letters. – 2000. – T. 77. – №. 13. – C. 1931-1933.
94. Marona L. et al. Secondary ions mass spectroscopy measurements of dopant impurities in highly stressed InGaN laser diodes //Applied Physics Letters. – 2011. – T. 98. – №. 24. – C. 241115.

95. Piva F. et al. Degradation mechanisms in high power InGaN semiconductor lasers investigated by electrical, optical, spectral and C-DLTS measurements //Microelectronics Reliability. – 2020. – T. 114. – C. 113786.
96. Meneghini M. et al. Investigation of the deep level involved in InGaN laser degradation by deep level transient spectroscopy //Applied Physics Letters. – 2011. – T. 99. – №. 9. – C. 093506.
97. Li S. et al. Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting //Laser & Photonics Reviews. – 2018. – T. 12. – №. 12. – C. 1800173.
98. Xu Y. et al. A search for extra-high brightness laser-driven color converters by investigating thermally-induced luminance saturation //Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – T. 7. – №. 37. – C. 11449-11456.
99. Ding J. et al. Highly efficient and thermally stable narrow-band cyan-emitting aluminum oxynitride phosphor for WLEDs and FEDs //Chemical Engineering Journal. – 2021. – T. 403. – C. 126382.
100. Kim S. et al. Pore characteristics for improving luminous efficacy of phosphor-in-glass //Optics express. – 2015. – T. 23. – №. 24. – C. A1499-A1511.
101. Balci M. H. et al. Comparative study of blue laser diode driven cerium-doped single crystal phosphors in application of high-power lighting and display technologies //Optical Review. – 2018. – T. 25. – №. 1. – C. 166-174.
102. Arjoca et al. (Y, Lu) AG: Ce Xu Y. et al. A search for extra-high brightness laser-driven color converters by investigating thermally-induced luminance saturation //Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – T. 7. – №. 37. – C. 11449-11456
103. Wang S. et al. Laser patterning of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ceramic phosphor platelets for enhanced forward light extraction and angular color uniformity of white LEDs //Optics express. – 2016. – T. 24. – №. 15. – C. 17522-17531.

104. Yuan Y. et al. High luminous fluorescence generation using Ce: YAG transparent ceramic excited by blue laser diode //Optical Materials Express. – 2018. – T. 8. – №. 9. – C. 2760-2767.
105. Joshi B. et al. Transparent Mg- α/β -Sialon: Eu²⁺ ceramics as a yellow phosphor for pc-WLED //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 631. – C. 38-45.
106. Fujita S., Sakamoto A., Tanabe S. Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED //IEEE journal of selected topics in quantum electronics. – 2008. – T. 14. – №. 5. – C. 1387-1391.
107. Xu J. et al. Lu₃Al₅O₁₂: Ce@ SiO₂ phosphor-in-glass: its facile synthesis, reduced thermal/chemical degradation and application in high-power white LEDs //Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – T. 36. – №. 8. – C. 2017-2025.
108. Fujita S. et al. YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and development //Fifth International Conference on Solid State Lighting. – International Society for Optics and Photonics, 2005. – T. 5941. – C. 594111.
109. R. Zhang, H. Lin, Y. L. Yu, D. Q. Chen, J. Xu, Y. S. Wang, Laser Photonics Rev. 2014, 8, 158.
110. Zhang D. et al. Highly efficient phosphor-glass composites by pressureless sintering //Nature communications. – 2020. – T. 11. – №. 1. – C. 1-8.
111. Chung W. J., Nam Y. H. A review on phosphor in glass as a high power LED color converter //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2019. – T. 9. – №. 1. – C. 016010.
112. Ahn S. H. et al. Phosphor-in-glass thick film formation with low sintering temperature phosphosilicate glass for robust white LED //Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – T. 100. – №. 4. – C. 1280-1284.
113. Zheng P. et al. Unique color converter architecture enabling phosphor-in-glass (PiG) films suitable for high-power and high-luminance laser-driven white lighting //ACS applied materials & interfaces. – 2018. – T. 10. – №. 17. – C. 14930-14940.

114. Maruska H. P., Tietjen J. J. The preparation and properties of vapor deposited single crystal line GaN //Applied Physics Letters. – 1969. – T. 15. – №. 10. – C. 327-329.
115. Tan S. GaN-based LEDs using Homo-Epitaxial technology and the Progress and Challenges of HVPE method //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – T. 729. – №. 1. – C. 012004.
116. Molnar R. J. et al. Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy //Journal of Crystal Growth. – 1997. – T. 178. – №. 1-2. – C. 147-156.
117. Trassoudaine A., Aujol E. Growth of Gallium Nitride by Hydride Vapor Phase Epitaxy //Nitride Semiconductors: Handbook on Materials and Devices. – 2003.
118. Amano H. Nobel Lecture: Growth of GaN on sapphire via low-temperature deposited buffer layer and realization of p-type GaN by Mg doping followed by low-energy electron beam irradiation //Reviews of Modern Physics. – 2015. – T. 87. – №. 4. – C. 1133.
119. Xu S. R. et al. Polar dependence of impurity incorporation and yellow luminescence in GaN films grown by metal-organic chemical vapor deposition //Journal of crystal growth. – 2010. – T. 312. – №. 23. – C. 3521-3524.
120. Fujikura H. et al. Homo-epitaxial growth of n-GaN layers free from carbon-induced mobility collapse and off-angle-dependent doping variation by quartz-free hydride vapor phase epitaxy //Applied Physics Letters. – 2020. – T. 117. – №. 1. – C. 012103.
121. Schmult S. et al. Control of unintentional oxygen incorporation in GaN //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2017. – T. 35. – №. 2. – C. 02B104.
122. Speck J. S., Rosner S. J. The role of threading dislocations in the physical properties of GaN and its alloys //Physica B: Condensed Matter. – 1999. – T. 273. – C. 24-32.

123. Tachibana A. et al. Quantum chemical studies of gas phase reactions between TMA, TMG, TMI and NH₃ //physica status solidi (a). – 1999. – T. 176. – №. 1. – C. 699-703.
124. Creighton J. R. et al. Nature of the parasitic chemistry during AlGaInN OMVPE //Journal of crystal growth. – 2004. – T. 261. – №. 2-3. – C. 204-213.
125. Chen C. H. et al. A study of parasitic reactions between NH₃ and TMGa or TMAI //Journal of electronic materials. – 1996. – T. 25. – №. 6. – C. 1004-1008.
126. Schiavon D. et al. Effects of MOVPE Growth Conditions on GaN Layers Doped with Germanium //Materials. – 2021. – T. 14. – №. 2. – C. 354.
127. Götz W. et al. Hydrogen passivation of Mg acceptors in GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition //Applied physics letters. – 1995. – T. 67. – №. 18. – C. 2666-2668.
128. Polyakov A. Y. et al. Fermi level dependence of hydrogen diffusivity in GaN //Applied Physics Letters. – 2001. – T. 79. – №. 12. – C. 1834-1836.
129. Kuwano Y. et al. Lateral hydrogen diffusion at p-GaN layers in nitride-based light emitting diodes with tunnel junctions //Japanese Journal of Applied Physics. – 2013. – T. 52. – №. 8S. – C. 08JK12.
130. Krishnamoorthy S., Akyol F., Rajan S. InGaIn/GaN tunnel junctions for hole injection in GaN light emitting diodes //Applied Physics Letters. – 2014. – T. 105. – №. 14. – C. 141104.
131. Reilly C. E. et al. 2DEGs formed in AlN/GaN HEMT structures with AlN grown at low temperature //Applied Physics Letters. – 2021. – T. 118. – №. 22. – C. 222103.
132. Lundin W. V. et al. Fast AlGaIn growth in a whole composition range in planetary reactor //Journal of Crystal growth. – 2013. – T. 370. – C. 7-11.
133. Yano Y. et al. Control of Thickness and Composition Variation of AlGaIn/GaN on 6-and 8-in. Substrates Using Multiwafer High-Growth-Rate Metal Organic Chemical Vapor Deposition Tool //Japanese Journal of Applied Physics. – 2013. – T. 52. – №. 8S. – C. 08JB06.

134. Liu B. et al. Al incorporation, structural and optical properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.13 \leq x \leq 0.8$) alloys grown by MOCVD //Journal of crystal growth. – 2008. – T. 310. – №. 21. – C. 4499-4502.
135. Ubukata A. et al. High-growth-rate AlGa N buffer layers and atmospheric-pressure growth of low-carbon Ga N for AlGa N /Ga N HEMT on the 6-in.-diameter Si substrate metal-organic vapor phase epitaxy system //Journal of crystal growth. – 2013. – T. 370. – C. 269-272.
136. Allerman A. A. et al. Growth and design of deep-UV (240–290 nm) light emitting diodes using AlGa N alloys //Journal of crystal growth. – 2004. – T. 272. – №. 1-4. – C. 227-241.
137. Meyer K., Buchholz M., Schaadt D. M. Ga N growth on (0 0 1) and (1 1 0) MgO under different Ga/N ratios by MBE //Journal of Crystal Growth. – 2022. – T. 589. – C. 126681.
138. Li T. et al. MOMBE growth studies of Ga N using metalorganic sources and nitrogen //Journal of crystal growth. – 2003. – T. 251. – №. 1-4. – C. 499-504.
139. Chiba Y. et al. Effect of hydrogen on ECR-MBE growth process of Ga N //Compound Semiconductors 1998. – CRC Press, 2021. – C. 651-656.
140. Bhuiyan A. G. et al. RF-MBE growth and orientation control of Ga N on epitaxial graphene //Results in Physics. – 2021. – T. 20. – C. 103714.
141. Wang X., Yoshikawa A. Molecular beam epitaxy growth of Ga N , Al N and In N //Progress in crystal growth and characterization of materials. – 2004. – T. 48. – C. 42-103.
142. Molnar R. J., Lei T., Moustakas T. D. High Mobility Ga N Films Produced by ECR-Assisted MBE //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 1992. – T. 281.
143. Li Z. et al. Suppression of thermal degradation of InGa N /Ga N quantum wells in green laser diode structures during the epitaxial growth //Applied Physics Letters. – 2013. – T. 103. – №. 15. – C. 152109.
144. Dadgar A. et al. Growth of blue Ga N LED structures on 150-mm Si (1 1 1) //Journal of Crystal Growth. – 2006. – T. 297. – №. 2. – C. 279-282.

145. Dadgar A. et al. Anisotropic bow and plastic deformation of GaN on silicon //Journal of crystal growth. – 2013. – T. 370. – C. 278-281.].
146. Tourbot G. et al. Structural and optical properties of InGaN/GaN nanowire heterostructures grown by PA-MBE //Nanotechnology. – 2011. – T. 22. – №. 7. – C. 075601.
147. Moustakas T. D., Lei T., Molnar R. J. Growth of GaN by ECR-assisted MBE //Physica B: Condensed Matter. – 1993. – T. 185. – №. 1-4. – C. 36-49.
148. Zhang H. P. et al. Study on the effects of growth rate on GaN films properties grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy //Journal of Crystal Growth. – 2020. – T. 535. – C. 125539
149. Wang J. et al. Impact of growth parameters on the background doping of GaN films grown by ammonia and plasma-assisted molecular beam epitaxy for high-voltage vertical power switches //APL Materials. – 2021. – T. 9. – №. 8. – C. 081118.
150. Zlotnik S. et al. Growth and thermal annealing for acceptor activation of p-type (Al) GaN epitaxial structures: technological challenges and risks //Applied Surface Science. – 2019. – T. 488. – C. 688-695.
151. Yonkee B. P. et al. Demonstration of a III-nitride edge-emitting laser diode utilizing a GaN tunnel junction contact //Optics express. – 2016. – T. 24. – №. 7. – C. 7816-7822.
152. Newman N. The energetics of the GaN MBE reaction: a case study of metastable growth //Journal of crystal growth. – 1997. – T. 178. – №. 1-2. – C. 102-112.
153. Nakamura S. The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes / Nakamura. Shuji. // Science. – 1998. – Vol. 281.– Issue 5379.– pp. 956-961
154. Armitage R., Hirayama H. M-plane GaN grown on m-sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy //Applied Physics Letters. – 2008. – T. 92. – №. 9. – C. 092121.

155. Craven M. D. et al. Structural characterization of nonpolar (1120) a-plane GaN thin films grown on (1102) r-plane sapphire //Applied Physics Letters. – 2002. – T. 81. – №. 3. – C. 469-471.
156. Chiang C. H. et al. Nonpolar a-plane GaN grown on r-plane sapphire using multilayer AlN buffer by metalorganic chemical vapor deposition //Applied Surface Science. – 2011. – T. 257. – №. 7. – C. 2415-2418.
157. Mishra M. et al. Electronic structure analysis of GaN films grown on r-and a-plane sapphire //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 645. – C. 230-234.
158. L.Liu, J.H.Edgar. Substrates for gallium nitride epitaxy // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2002. – Volume 37. – C. 61-127
159. Jamil M. et al. MOVPE of InN films on GaN templates grown on sapphire and silicon (111) substrates //physica status solidi (a). – 2008. – T. 205. – №. 7. – C. 1619-1624.
160. Sochacki T. et al. HVPE-GaN grown on MOCVD-GaN/sapphire template and ammonothermal GaN seeds: Comparison of structural, optical, and electrical properties //Journal of crystal growth. – 2014. – T. 394. – C. 55-60.
161. Krishna S. et al. Correlation of growth temperature with stress, defect states and electronic structure in an epitaxial GaN film grown on c-sapphire via plasma MBE //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – T. 18. – №. 11. – C. 8005-8014.
162. Sánchez-García M. A. et al. Properties of Homoepitaxial and Heteroepitaxial GaN Layers Grown by Plasma-Assisted MBE //physica status solidi (a). – 1999. – T. 176. – №. 1. – C. 447-452.
163. Nakamura Shuji, R. Krames. Michael. History of Gallium–Nitride-Based Light-Emitting Diodes for Illumination // Proceedings of the IEEE. – . – 101. – C. 2211-2200. L.Liu, J.H.Edgar. Substrates for gallium nitride epitaxy // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2002. – Volume 37. – C. 61-127.

164. Shang L. et al. The Surface Morphology Evolution of GaN Nucleation Layer during Annealing and Its Influence on the Crystal Quality of GaN Films //Coatings. – 2021. – T. 11. – №. 2. – C. 188.
165. Lee W. H. et al. Nanoscale GaN epilayer grown by atomic layer annealing and epitaxy at low temperature //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2018. – T. 7. – №. 1. – C. 487-495.
166. Shih H. Y. et al. Low-temperature atomic layer epitaxy of AlN ultrathin films by layer-by-layer, in-situ atomic layer annealing //Scientific reports. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 1-8.
167. Grandjean N., Massies J., Leroux M. Nitridation of sapphire. Effect on the optical properties of GaN epitaxial overlayers //Applied physics letters. – 1996. – T. 69. – №. 14. – C. 2071-2073.
168. Namkoong G. et al. Role of sapphire nitridation temperature on GaN growth by plasma assisted molecular beam epitaxy: Part I. Impact of the nitridation chemistry on material characteristics //Journal of applied physics. – 2002. – T. 91. – №. 4. – C. 2499-2507.
169. Wang X. L. et al. The effects of LT AlN buffer thickness on the properties of high Al composition AlGaIn epilayers //Materials Letters. – 2006. – T. 60. – №. 29-30. – C. 3693-3696.
170. Wang X. L. et al. The effects of LT AlN buffer thickness on the properties of high Al composition AlGaIn epilayers //Materials Letters. – 2006. – T. 60. – №. 29-30. – C. 3693-3696.
171. Kim K. S. et al. Effects of growth rate of a GaN buffer layer on the properties of GaN on a sapphire substrate //Journal of applied physics. – 1999. – T. 85. – №. 12. – C. 8441-8444.
172. Kirchner. V., Ebel R. Influence of buffer layers on the structural properties of molecular beam epitaxy grown GaN layers // Materials Science and Engineering. – 1999. – 59. – C. 47-51.

173. Yoshiki, Kato. Selective growth of wurtzite GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy / Kato. Yoshiki, Kitamura. Shota. // Journal of Crystal Growth. – 1994. – 59. – C. 133-140.
174. Xu S. R. et al. Threading dislocation annihilation in the GaN layer on cone patterned sapphire substrate //Journal of alloys and compounds. – 2014. – T. 614. – C. 360-363.
175. D. Zhu. Prospects of III-nitride optoelectronics grown on Si // Reports on Progress in Physics. – 2013. – 76. – V. 10.
176. Ishida M. et al. GaN on Si technologies for power switching devices //IEEE Transactions on electron devices. – 2013. – T. 60. – №. 10. – C. 3053-3059.
177. D. Zhu. Prospects of III-nitride optoelectronics grown on Si // Reports on Progress in Physics. – 2013. – 76. – V. 10.
178. Raj R. et al. Investigation of GaN-based light-emitting diodes on various substrates //Gallium Nitride Materials and Devices XIII. – International Society for Optics and Photonics, 2018. – T. 10532. – C. 1053226.
179. Feltin E. et al. Stress control in GaN grown on silicon (111) by metalorganic vapor phase epitaxy //Applied Physics Letters. – 2001. – T. 79. – №. 20. – C. 3230-3232.
180. Koester R. et al. High-speed GaN/GaN nanowire array light-emitting diode on silicon (111) //Nano letters. – 2015. – T. 15. – №. 4. – C. 2318-2323.
181. Brown J. D. et al. AlGaIn/GaN HFETs fabricated on 100-mm GaN on silicon (111) substrates //Solid-State Electronics. – 2002. – T. 46. – №. 10. – C. 1535-1539.
182. Brown J. D. et al. AlGaIn/GaN HFETs fabricated on 100-mm GaN on silicon (111) substrates //Solid-State Electronics. – 2002. – T. 46. – №. 10. – C. 1535-1539.
183. Krost A. et al. GaN-based epitaxy on silicon: stress measurements //physica status solidi (a). – 2003. – T. 200. – №. 1. – C. 26-35. Jothilingam R. et al. A study of cracking in GaN grown on silicon by molecular beam epitaxy //Journal of electronic materials. – 2001. – T. 30. – №. 7. – C. 821-824.

184. Feltin E. et al. Epitaxial lateral overgrowth of GaN on Si (111) //Journal of applied physics. – 2003. – T. 93. – №. 1. – C. 182-185.
185. Arslan E. et al. The influence of nitridation time on the structural properties of GaN grown on Si (111) substrate //Applied Physics A. – 2009. – T. 94. – №. 1. – C. 73-82.
186. Blake A H et al. InGaN/GaN multiple-quantum-well light-emitting diodes grown on Si(111) substrates with ZrB₂(0 0 0 1) buffer layers // J. Appl. Phys. V.–1. I.–4.–2012.
187. Rosa A. L., Neugebauer J. Understanding Si adsorption on GaN (0001) surfaces using first-principles calculations //Physical Review B. – 2006. – T. 73. – №. 20. – C. 205314.
188. Sun Y. et al. Room-temperature continuous-wave electrically pumped InGaN/GaN quantum well blue laser diode directly grown on Si //Light: Science & Applications. – 2018. – T. 7. – №. 1. – C. 1-7.
189. Wu D. S. et al. GaN/mirror/Si light-emitting diodes for vertical current injection by laser lift-off and wafer bonding techniques //Japanese journal of applied physics. – 2004. – T. 43. – №. 8R. – C. 5239.
190. Inoue S. et al. Epitaxial growth of GaN on copper substrates //Applied physics letters. – 2006. – T. 88. – №. 26. – C. 261910.
191. Tarief Elshafiey A. et al. GaN/InGaN Blue Light-Emitting Diodes on Polycrystalline Molybdenum Metal Foils by Ion Beam-Assisted Deposition //physica status solidi (a). – 2020. – T. 217. – №. 7. – C. 1900800.
192. Ramesh C. et al. Structural and optical properties of low temperature grown single crystalline GaN nanorods on flexible tungsten foil using laser molecular beam epitaxy //Materials Research Express. – 2019. – T. 6. – №. 8. – C. 085919.
193. Yamada K. et al. Strong photoluminescence emission from polycrystalline GaN layers grown on W, Mo, Ta, and Nb metal substrates //Applied Physics Letters. – 2001. – T. 78. – №. 19. – C. 2849-2851.

194. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов. Справочник. М.: ФИЗМАТГИЗ., 1959.- 356 с.
195. Asad M. et al. Thermal and optical properties of high-density GaN micro-LED arrays on flexible substrates //Nano Energy. – 2020. – Т. 73. – С. 104724.
196. Li G. et al. GaN-based light-emitting diodes on various substrates: a critical review //Reports on Progress in Physics. – 2016. – Т. 79. – №. 5. – С. 056501.
197. Amano H. Nobel Lecture: Growth of GaN on sapphire via low-temperature deposited buffer layer and realization of p-type GaN by Mg doping followed by low-energy electron beam irradiation //Reviews of Modern Physics. – 2015. – Т. 87. – №. 4. – С. 1133.
198. Amano H. et al. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI) //Japanese journal of applied physics. – 1989. – Т. 28. – №. 12A. – С. L2112.
199. Nakamura S. et al. Hole compensation mechanism of p-type GaN films //Japanese Journal of Applied Physics. – 1992. – Т. 31. – №. 5R. – С. 1258.
200. Tang H. et al. In situ Mg surface treatment of p-type GaN grown by ammonia-molecular-beam epitaxy for efficient Ohmic contact formation //Applied physics letters. – 2003. – Т. 82. – №. 5. – С. 736-738.
201. Morkoc H. et al. GaN based III–V nitrides by molecular beam epitaxy //Journal of crystal growth. – 1995. – Т. 150. – С. 887-891.
202. Riechert H. et al. MBE growth of (In) GaN for LED applications //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 1996. – Т. 449.
203. Götz W., Johnson N. M., Bour D. P. Deep level defects in Mg-doped, p-type GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition //Applied physics letters. – 1996. – Т. 68. – №. 24. – С. 3470-3472.
204. Kumakura K., Makimoto T., Kobayashi N. High hole concentrations in Mg-doped InGaN grown by MOVPE //Journal of crystal growth. – 2000. – Т. 221. – №. 1-4. – С. 267-270.
205. Azman A. et al. The optimization of n-type and p-type m-plane GaN grown on m-plane sapphire substrate by metal organic chemical vapor deposition

- //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2021. – T. 131. – C. 105836.
206. McLaurin M., Mates T. E., Speck J. S. Molecular-beam epitaxy of p-type m-plane GaN //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 86. – №. 26. – C. 262104.
 207. Chakraborty A. et al. Nonpolar a-plane p-type GaN and p-n Junction Diodes //Journal of applied physics. – 2004. – T. 96. – №. 8. – C. 4494-4499.
 208. Ueno K. et al. Highly conductive Ge-doped GaN epitaxial layers prepared by pulsed sputtering //Applied Physics Express. – 2017. – T. 10. – №. 10. – C. 101002.
 209. Saxler A. W. et al. GaN doped with sulfur //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 1997. – T. 258. – C. 1161-1166.
 210. Almond M. J. et al. Propylene sulfide as a sulfur-containing precursor in MOCVD: study of mixtures of Me₂Cd and propylene sulfide in the gas, liquid and solid phases and their use in MOCVD //Journal of Materials Chemistry. – 1995. – T. 5. – №. 9. – C. 1351-1355.
 211. Meester B. et al. Synthesis of Pyrite (FeS₂) Thin Films by Low-Pressure MOCVD //Chemical Vapor Deposition. – 2000. – T. 6. – №. 3. – C. 121-128.
 212. Hikosaka T. et al. Fabrication and properties of semi-polar (1-101) and (11-22) InGaN/GaN light emitting diodes on patterned Si substrates //physica status solidi c. – 2008. – T. 5. – №. 6. – C. 2234-2237.
 213. Domen K. et al. Analysis of polarization anisotropy along the c axis in the photoluminescence of wurtzite GaN //Applied physics letters. – 1997. – T. 71. – №. 14. – C. 1996-1998.
 214. Okada N. et al. High-quality {20-21} GaN layers on patterned sapphire substrate with wide-terrace //Applied Physics Letters. – 2011. – T. 99. – №. 24. – C. 242103.
 215. Dinh D. V., Alam S. N., Parbrook P. J. Effect of V/III ratio on the growth of (112⁻ 2) AlGaIn by metalorganic vapour phase epitaxy //Journal of Crystal

- Growth. – 2016. – T. 435. – C. 12-18.4. *Scholz F.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2012. V. 27. P. 024002.
216. Funato M. et al. Blue, green, and amber InGaN/GaN light-emitting diodes on semipolar {11-22} GaN bulk substrates // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 2006. – T. 45. – №. 7L. – C. L659.
217. Orlova M. et al. Influence of Growth Parameters on a-Plane InGaN/GaN Heterostructures on r-Sapphire // *physica status solidi (b).* – 2019. – T. 256. – №. 5. – C. 1800371.
218. Abdullaev O. et al. MOCVD growth GaN on sapphire // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – IOP Publishing, 2019. – T. 617. – №. 1. – C. 012015.
219. Savchuk A. et al. Structure of V-defects in a-GaN films grown on r-sapphire substrate // *Journal of Physics: Conference Series.* – IOP Publishing, 2019. – T. 1410. – №. 1. – C. 012022.
220. 180. Fehrer M. et al. Impact of defects on the carrier transport in GaN // *Journal of crystal growth.* – 1998. – T. 189. – C. 763-767.
221. Kojima K. et al. Low-resistivity m-plane freestanding GaN substrate with very low point-defect concentrations grown by hydride vapor phase epitaxy on a GaN seed crystal synthesized by the ammonothermal method // *Applied Physics Express.* – 2015. – T. 8. – №. 9. – C. 095501.
222. Shiojiri M. et al. Structure and formation mechanism of V defects in multiple In Ga N/ Ga N quantum well layers // *Journal of applied physics.* – 2006. – T. 99. – №. 7. – C. 073505.
223. Bessolov V. N. et al. The mechanism of formation of structural v-defects in polar and semipolar epitaxial gan films // *Materials Physics and Mechanics.* – 2014. – T. 21. – C. 266-274.
224. Paskova T. Development and prospects of nitride materials and devices with nonpolar surfaces // *physica status solidi (b).* – 2008. – T. 245. – №. 6. – C. 1011-1025.

225. , Liliental-Weber Z. et al. Formation mechanism of nanotubes in GaN //Physical Review Letters. – 1997. – T. 79. – №. 15. – C. 2835.,
226. Liliental-Weber Z., Jasinski J., Zakharov D. N. GaN grown in polar and non-polar directions //OptoElectronics Review. – 2004. – T. 12. – №. 4. – C. 339.
227. Arslan I., Browning N. D. Role of oxygen at screw dislocations in GaN //Physical review letters. – 2003. – T. 91. – №. 16. – C. 165501.
228. Wu X. H. et al. Structural origin of V-defects and correlation with localized excitonic centers in InGaN/GaN multiple quantum wells //Applied Physics Letters. – 1998. – T. 72. – №. 6. – C. 692-694.
229. Craven M. D. et al. Structural characterization of nonpolar (1120) a-plane GaN thin films grown on (1102) r-plane sapphire //Applied physics letters. – 2002. – T. 81. – №. 3. – C. 469-471.
230. Haskell B. A. et al. Defect reduction in (1120) a-plane gallium nitride via lateral epitaxial overgrowth by hydride vapor-phase epitaxy //Applied physics letters. – 2003. – T. 83. – №. 4. – C. 644-646.
231. Hwang J. D., Yang G. H. Activation of Mg-doped P-GaN by using two-step annealing //Applied surface science. – 2007. – T. 253. – №. 10. – C. 4694-4697.
232. Xu S. R. et al. Polar dependence of impurity incorporation and yellow luminescence in GaN films grown by metal-organic chemical vapor deposition //Journal of crystal growth. – 2010. – T. 312. – №. 23. – C. 3521-3524.