Polskie diody laserowe do wysokoczułych sensorów ditlenku

azotu

4.1. Wstęp

druga, ważności Zwiazki (GaAlIn)N są co do komercyjnej, grupa półprzewodników (za Si-Ge, ale znacznie przed (GaAlIn)(AsP)). Najważniejszym azotkowych zastosowaniem półprzewodników są białe diody elektroluminescencyjne (LED-y), które dzięki małemu poborowi mocy (kilka procent w stosunku do żarówek tradycyjnych) i długim czasie życia (50 000 godzin w porównaniu z kilkuset godzinami dla żarówek tradycyjnych) niedługo osiągną wartość produkcji kilkunastu miliardów Euro. Drugim masowym zastosowaniem (GaAlIn)N-u są lasery fioletowe 405 nm stosowane w odtwarzaczach i nagrywarkach BluRay. Olbrzymim, otwierającym się dopiero rynkiem będą projektory i telewizory laserowe oparte o trzy diody laserowe RGB: 450 nm (niebieskie), 530 nm (zielone) i 620 nm (czerwone). Dwa pierwsze lasery będą konstruowane w oparciu o półprzewodniki azotkowe, natomiast czerwony w oparciu o półprzewodniki arsenkowo-fosforkowe.

Powyższe masowe aplikacje są i będą opanowane przez koncerny światowe, np., Sony, Sanyo, Philips, Nichia, czy Osram, natomiast istnieje szereg niszowych i pół-niszowych zastosowań półprzewodników azotkowych, dla których technologie są opracowywane w ośrodkach akademickich i firmach odpryskowych (spinoff'ach). W chwili obecnej, w Europie w tej dziedzinie działa około 10 takich firm, a w USA kilkanaście. Na tym tle Polska plasuje się niezwykle wysoko, jako że mamy dwie znaczące firmy, Ammono i TopGaN, posiadające unikatowe knowhow w wytwarzaniu kryształów podłożowych GaN i diod laserowych. Te polskie technologie to między innymi super płaskie kryształy z firmy Ammono o dużych rozmiarach i grubości oraz plazmonowe kryształy GaN z TopGaN o własnościach szczególnie przydatnych dla wytwarzania niebieskich i zielonych diod laserowych. W dalszej części tego rozdziału zostaną przedstawione podstawowe trzy kroki technologiczne:

- podłoży GaN,
- epitaksji struktur (AlGaIn)N,
- processingu i wytwarzania diod laserowych o parametrach dopasowanych do wysokoczułych sensorów ditlenku azotu.

4.2. Podłoża GaN

Doświadczenie w budowie laserów i matryc laserowych na bazie GaN pozwoliło określić następujące parametry, jakie musi spełniać podłoże GaN do epitaksji:

- promień wygięcia płaszczyzn krystalograficznych większy niż 10 metrów,
- gęstość defektów (np. dyslokacji) poniżej 1x10⁶ cm⁻²,
- odpowiednią grubość powyżej 200 mikronów, co pozwala na odpowiednią dezorientację podłoża (warunek niezbędny dla właściwej epitaksji) oraz w pewien sposób implikuje lateralny rozmiar podłoża,
- wysoką i jednorodną koncentrację nośników swobodnych (>5x10¹⁹ cm⁻³), co ułatwia wykonanie kontaktów do przyrządów od strony podłoża oraz ogranicza wnikanie światła powstającego w strukturze laserowej do podłoża (podłoże plazmoniczne pełniące rolę dolnego claddingu w strukturze laserowej, tzw. izolator optyczny struktury laserowej).

W IWC PAN i firmie TopGaN opracowano nowatorską metodę wzrostu GaN z roztworu pod wysokim ciśnieniem, t.j. metodę wędrujących stref, która jest jedyną na świecie, zapewniającą spełnienie wszystkich czterech powyższych warunków [1]. Metoda ta bazuje na konwersji zarodzi niedoskonałego kryształu otrzymanego metodami niskociśnieniowymi (np., HVPE- *hydride vapour phase epitaxy*) na kryształy wysokociśnieniowe (ok. 10 tys. atm) HP-GaN. Schemat metody wraz z niezbędnym opisem przedstawiony jest na rys. 4.1.



Rys. 4.1. Schemat metody wędrujących stref. Grupy strzałek reprezentują kierunek poruszania się azotu w roztworze. Ze względu na różnicę temperatur, wejściowe kryształy GaN-u (znaczone przerywaną linią) wzrastają po swojej górnej stronie (stronie galowej), a jednocześnie rozpuszczają się od swej strony przeciwnej (strony azotowej).

Poprzez rozpuszczanie zarodzi od strony azotowej z jednoczesnym wzrostem warstwy wysokociśnieniowej GaN (HNPS-GaN) po stronie galowej zarodzi, można otrzymać całkowitą konwersję (całkowite "przejście") materiału HVPE-

GaN w materiał HNPS-GaN. Wędrującą strefą jest tutaj roztwór pomiędzy poszczególnymi zarodziami.

Otrzymane kryształy HP-GaN poddawane są procedurze polerowania mechanicznego od strony azotowej w celu pozbycia się resztek materiału HVPE-GaN, a od strony galowej w celu wyrównania powierzchni. Następnie kryształy są dezorientowane do zadanego kąta dezorientacji (w większości wypadków 0.5°), przepolerowywane mechanicznie i polerowane mechano-chemicznie po stronie galowej do stanu epi-ready. Na rysunki 4.2 przedstawiono typową topografię AFM (*atomic force microscopy*) powierzchni kryształów HP-GaN po polerowaniu mechano-chemicznym.



Rys. 4.2. Wysokociśnieniowy kryształ GaN wyhodowany metodą wędrujących stref. Po prawej stronie topografia AFM pokazująca atomowo gładką powierzchnię z zarysem stopni atomowych

W tabeli 4.1 przedstawiono dane z badań rentgenowskich dla kilku typowych kryształów HNPS-GaN otrzymanych metodą wędrujących stref. Dla zbliżonych grubości widać, że materiał HNPS-GaN posiada zdecydowanie lepszą jakość krystalograficzną w stosunku do wejściowego materiału HVPE-GaN. Promienie wygięcia wyraźnie rosną. Oznacza to, że płaszczyzny krystalograficzne są coraz mniej wygięte, zbliżając się do pożądanej wartości 10 m.

Węższe są też szerokości połówkowe krzywych odbić (w badaniach stosowano plamkę o rozmiarze 3x10 mm), co świadczy o coraz lepszej jakości strukturalnej kryształów HNPS-GaN.

Na rysunku 4.3 przedstawiono wyniki badań defektów w otrzymanych kryształach HP-GaN. W wyniku trawienia w ciekłym roztworze KOH i NaOH w temperaturach 450°C stwierdzono, że w materiale krystalizowanym powyżej 1400°C gęstość defektów (gęstość dyslokacji śrubowych, krawędziowych i mieszanych) zmniejsza się poniżej 10⁶ cm⁻².

Kryształ	Grubość [µm]	FWHM HVPE-GaN [arcsec]	FWHM HP-GaN [arcsec]	Promień wygięcia HVPE-GaN [m]	Promień wygięcia HP-GaN [m]
M1	200	144	100	-5	-8
M2	220	180	120	-4	-7
M3	210	152	110	-3	-7
M8	200	120	100	-6	-8
M11	220	230	130	-2	-6
M13	190	180	110	-4	-7

Tab. 4.1. Przykładowe dane rentgenowskie zarodzi HVPE-GaN i otrzymanych z nich podłoży HNPS-GaN metodą wędrujących stref



Rys. 4.3. Jamki trawienia o gęstości 5x10⁵ cm⁻² w kryształach HP-GaN otrzymanych w temperaturze 1400°C

Od temperatury zależy także koncentracja swobodnych nośników (rys. 4.4). Z rysunku tego wynika, że plazmoniczne kryształy [2], o koncentracji nośników $5x10^{19}$ cm⁻³ i wyższej, można otrzymać jedynie krystalizując powyżej 1400°C.

4.3. Epitaksja struktur kwantowych (AlGaIn)N

Na rysunku 4.5 przedstawiono epitaksjalną strukturę laserową. Jest to złącze p-n, w którym rekombinacja promienista zachodzi w materiale o najmniejszej przerwie energetycznej, czyli w studniach kwantowych InGaN. W odróżnieniu od diod LED, gdzie emisja jest spontaniczna, w diodzie laserowej światło zostaje "uwięzione" w warstwach światłowodowych GaN po obu stronach studni kwantowych otoczonych warstwami okładkowymi AlGaN o jak największej grubości i zawartości aluminium. Po przekroczeniu pewnego progu prądowego, każda rekombinacja elektronu i dziury jest zdarzeniem wielociałowym z obecnym



fotonem, multiplikując go wskutek emisji wymuszonej, czyli emisji niemal identycznych fotonów, o tej samej energii, kierunku rozchodzenia się i fazie.

Rys. 4.4. Zależność koncentracji nośników swobodnych w HP-GaN od temperatury krystalizacji



Rys. 4.5. Schematyczna struktura epitaksjalna diody laserowej. Rekombinacja promienista zachodzi w studniach InGaN, a światło jest emitowane prostopadle do płaszczyzny rysunku

Epitaksja struktur laserowych wykonywana jest dwiema metodami, MOVPE (*metalorganic chemical vapour phase epitaxy*) i MBE (*molecular beam epitaxy*), które zostaną poniżej skrótowo scharakteryzowane.

W metodzie MOVPE, podłoże umieszczone jest w wysokiej temperaturze (700-1100°C, w zależności od rodzaju hodowanej warstwy). Nośnikiem azotu jest amoniak, rozkładający się pod wpływem temperatury, a źródłami metali Al, Ga, In, związki metaloorganiczne, np. trójmetylki. Domieszkowanie krzemem na typ n wykonywane jest przy użyciu silanu, a magnezem na typ p przy użyciu biscyklopentadynielu [3].

W metodzie MBE, atomowy azot dostarczany jest ze źródła plazmowego, a pozostałe pierwiastki "wystrzeliwane" z komórek efuzyjnych grzanych do wysokich temperatur. W warunkach bardzo wysokich próżni atomy bez zderzeń docierają do grzanego podłoża (400-800°C), gdzie reagują z azotem.

Zaletami metody MBE jest bardzo wysoka jakość międzypowierzchni (rys. 4.6), brak wodoru w systemie (powodującego pasywację domieszki magnezowej i inne niepożądane efekty), oraz niższe temperatury wzrostu.



Rys. 4.6. Topografia transmisyjnej mikroskopii elektronowej epitaksjalnej struktury laserowej

Zaletami metody MOVPE jest mniejsza zawodność urządzeń niewymagających tak wysokich próżni, większe prędkości wzrostu oraz możliwość obróbki większych średnic podłoży.

W przypadku niebieskich laserów, wszystkie firmy (Nichia, Sony, Sanyo, Osram, i in.) używają metody MOVPE. Firma TopGaN jest jedyną, która stosuje obie metody i która posiada szereg rekordów światowych oraz patentów w dziedzinie laserów wykonywanych metodą MBE [4].

W epitaksji półprzewodników azotkowych, występują następujące problemy:

- Bardzo duże niedopasowanie sieciowe między GaN i InN (10%) oraz GaN i AlN (2,5%), wywołujące powstawanie defektów: dyslokacji, pęknięć, i innych. Powoduje to, na przykład, że warstwy okładkowe AlGaN nie mogą być zbyt grube i mieć dużą zawartość Al, przez co światło "wycieka" z obszaru światłowodu w diodzie laserowej.
- Wysoka energia aktywacji domieszki Mg, która jest przyczyną, że jedynie ok. 1% atomów jest zjonizowanych w temperaturze pokojowej.
- Pola elektryczne wzdłuż osi c heksagonalnej struktury, które powoduje separację przestrzenną dziur i elektronów, a przez to mniejszą efektywność

rekombinacji promienistej.

 Niskie temperatury wzrostu InGaN, co jest jednym z powodów segregacji indu w tych warstwach, i niejednorodności długość fali emitowanego promieniowania.

W porównaniu z innymi półprzewodnikami z grupy III-V, czyli (AlGaIn)(AsP) warstwy azotkowe posiadają dużo więcej defektów, co odbija się na sprawnościach przyrządów, niemal dwukrotnie mniejszych dla laserów niebieskich niż czerwonych i podczerwonych opartych o arsenki i fosforki.

4.4. Lasery: ich konstrukcja i wytwarzanie

Laserowe diody oparte o półprzewodnikowe związki III-IV takie jak GaN, InGaN i AlGaN odgrywają istotną rolę w wielu dziedzinach, m. innymi we współczesnej informatyce do optycznego zapisu danych, wyświetlania obrazu czy w technologiach szybkiego druku. Rola laserowych diod półprzewodnikowych emitujących światło w zakresie 340-530 nm rośnie wraz z dojrzałością technologiczną tej dziedziny optoelektroniki, jak również z wyłanianiem się nowych aplikacji. W tym rozdziale chcielibyśmy skoncentrować się na laserach wysokiej mocy wytwarzanych przez IWC PAN - TopGaN na potrzeby między innymi detekcji związków chemicznych takich jak NO2. Cechą charakterystyczną tego typu aplikacji jest potrzeba uzyskania wysokiej czułości metody, a zatem dobrego stosunku sygnału do szumu. Oznacza to w wielu przypadkach, takich jak np. metoda CRDS [5], potrzebę emisji wysokich mocy optycznych. Laser półprzewodnikowy o dużej mocy powinien posiadać wysoką sprawność, wyrażaną z reguły w watach na amper, definiującą, jaki procent mocy elektrycznej zamieniany jest w moc optyczną. Drugą ważną kwestią są dobre parametry elektryczne, definiowane poprzez małą rezystancję szeregową przyrządu. Jest to ważne dla zminimalizowania ciepła Joule'a wydzielanego w przyrzadzie. Ponadto istotna jest możliwość odpowiedniego montażu elementu półprzewodnikowego, aby możliwe było utrzymanie go w temperaturze pokojowej podczas pracy.

Omawiane lasery są przyrządami o emisji krawędziowej realizowanymi w schemacie SCH "*Separate Confinement Heterostructure*" [6]. Idea tego typu laserów polega na tym, że rekombinacja nośników zachodzi w wąskim obszarze studni kwantowej (lub wielostudni), podczas gdy mod elektromagnetyczny jest zlokalizowany w szerszym falowodzie.

Schemat ideowy takiego lasera pokazany jest na rys. 4.7. Na podłoże z monolitycznego kryształu azotku galu otrzymywanego z reguły na drodze wysokociśnieniowej syntezy (o obniżonym współczynniku załamania ze względu na efekt plazmonowy) nakładane są przy pomocy metod epitaksjalnych np. MOVPE następujące warstwy [2]:

- 1. Warstwa Al_{1-x}Ga_xN:Si, gdzie x = 0.04-0.08, a grubość od 0.6 do 2 μ m (dolna okładka falowodu),
- 2. Warstwa GaN:Si o grubości od 50 do 300 nm (dolny falowód),

- 3. Warstwa $In_xGa_{1-x}N$:Si, gdzie x = 0-0.04, a grubość od 0 do 100 nm (inżektor elektronów),
- 4. Sekwencja warstw In_yGa_{1-y}N/In_xGa_{1-x}N o składzie x: 0.03-0.03 i y: 0-0.1, tworzących układ studni kwantowych (ilość powtórzeń od 3 do 5),
- 5. Warstwa $Al_xGa_{1-x}N:Mg$, o x: 0.05-0.25, tworząca warstwę blokującą ucieczkę elektronów,
- 6. Warstwa GaN:Si o grubości od 50 do 300 nm (górny falowód),
- 7. Warstwa Al_{1-x}Ga_xN:Mg, gdzie x = 0.04-0.08, a grubość od 0.3 do 0.8 µm (górna okładka falowodu).





Należy zwrócić uwagę na plazmonowy charakter podłoża [2]. Podłoże z GaN jest przezroczyste dla promieniowania emitowanego przez studnie InGaN, zatem tworzy ono pasożytniczy światłowód. Izolacja optyczna warstwy aktywnej od podłoża może być wykonana przez wprowadzenie dostatecznie grubej okładki falowodu AlGaN, ale wówczas niedopasowanie sieciowe, istniejące pomiędzy GaN i AlGaN, prowadzi do pękania warstw. Preferowaną przez nas metodą jest, wspomniane wcześniej, stosowanie plazmonowego podłoża o współczynniku załamania mniejszym o około 1 % od rdzenia falowodu. Taka okładka falowodu nie prowadzi do naprężeń mechanicznych w strukturze, a tym samym polepsza jej jakość i niezawodność fabrykowanych przyrządów. Na rysunku 4.8 przedstawiono jeden z rodzajów złożonego podłoża o charakterze plazmonowym. Przykładem lasera dużej mocy, wytworzonego w firmie Topgan, na bazie objętościowych kryształów GaN, jest laser szerokopaskowy, o szerokości obszaru wstrzykiwania (paska laserowego) 10 µm. Obraz lasera otrzymany z elektronowego mikroskopu skaningowego pokazany jest na rys. 4.9. Chipy laserowe o wymiarach 300x700 µm zostały zamontowane na podkładkach diamentowych, pełniących rolę elementów rozprowadzających ciepło (heat-spreader).



Rys. 4.8. Chip laserowy z wyraźnie widocznymi warstwami plazmonowymi (ciemniejszy kolor). Górna warstwa służy jako okładka falowodu w którym propaguje się światło lasera

Następnie zespół, zwany po angielsku "*chip on carrier*", został zamontowany pomiędzy okładkami miedzianej chłodnicy (rys. 4.10a i 4.10b). Dzięki uzyskaniu małej rezystancji termicznej w opracowanej obudowie oraz optymalizacji strat optycznych rezonatora uzyskano zarówno wysoką sprawność lasera jak i wysoki maksymalny prąd pracy (rys. 4.11).



Rys. 4.9. Obraz lasera szerokopaskowego o długości rezonatora 700 µm

Sprawność lasera wyniosła około 1.1 W/A, a maksymalny prąd (o wartości 1.5 A) przekroczył 5-krotnie wartość prądu progowego. W tej konstrukcji uzyskano moc o wartości 1.1W.



Rys. 4. 10. Schemat montażu laserów o dużej mocy (a). Zdjęcie przygotowanej do pracy konstrukcji (b)

W modzie pracy stałoprądowej, w temperaturze pokojowej, moc maksymalna była limitowana przez wydajność zewnętrznego układu chłodzenia. Rozważając problem uzyskiwania wysokich mocy w impulsach, warto podkreślić, że eliminacja znacznej części obciążenia termicznego pozwala na zwiększenie mocy optycznej przyrządu, nawet do granicy określonej przez wytrzymałość zwierciadeł lasera (tzw. efekt COD).



Rys. 4.11. Charakterystyka moc optyczna-prąd diody laserowej TopGaN pracującej w reżymie CW, w temperaturze pokojowej

W przypadku lasera o szerokości paska 10 µm, można przewidywać osiągniecie mocy wynoszącej około 5 W w impulsach o długości 50 ns. Takie lasery pozwalają na dalszy wzrost czułości metody detekcji opartych o konfigurację CRDS.

Literatura do rozdziału 4

- [1]. I. Grzegory et al., w przygotowaniu
- [2]. Piotr Perlin, Katarzyna Holc, Marcin Sarzyński, Wolfgang Scheibenzuber, Łucja Marona, Robert Czernecki, Mike Leszczyński, Michał Bockowski, Izabella Grzegory, Sylwester Porowski, Grzegorz Cywiński, Piotr Firek, Jan Szmidt, Ulrich Schwarz, and Tadek Suski "Application of a composite plasmonic substrate for the suppression of an electromagnetic mode leakage in InGaN laser diodes" Appl. Phys. Lett. 95, 261108 (2009)
- [3]. P. Prystawko, R. Czernecki, L. Gorczyca, G. Targowski, P. Wiśniewski, P. Perlin, M. Zieliński, T. Suski, M. Leszczyński, I. Grzegory, S. Porowski, "High-power laser structures grown on bulk GaN crystals", J. Cryst. Growth. 272, 274 (2004)
- [4]. C. Skierbiszewski, Z.R. Wasilewski, M. Siekacz, A. Feduniewicz, P. Perlin, P. Wiśniewski, J. Borysiuk, I. Grzegory, M. Leszczyński, T. Suski, S. Porowski, Blue-violet InGaN laser diodes grown on bulk GaN substrates by plasma-asisted molecular beam epitaxy" Appl. Phys. Lett 86, 011114 (2005)
- [5]. K. Holc, Z. Bielecki, J. Wojtas, P. Perlin, J. Goss, A. Czyżewski, P. Magryta and T. Stacewicz, Blue laser diodes for trace matter detection, Optica Applicata 40 (3), (2010).
- [6]. L. A. Coldren and S. W. Corzine, Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits, Wiley Series on Microwave and Optoelectronics Engineering (Wiley, New York, 1995).