

# Ключ к синему лучу, или О СВЕТОДИОДАХ И ЛАЗЕРАХ, ГОЛУБЫХ И ЗЕЛЕННЫХ

А.Э. Юнович

*Александр Эммануилович Юнович, доктор физико-математических наук, профессор; кафедра физики полупроводников физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Руководитель проекта 99-02-26069.*

*Первую публикацию статьи см.: Химия и жизнь. 1999. №5—6. С.46—48.*

## Чем плохи лампочки

Большую часть того, что делает человек, он делает на свету. Например, читает журнал «Химия и жизнь». А большую часть используемого света человек получает от ламп — накаливания или люминесцентных. Однако в тех и других в свет преобразуется лишь малая часть потребляемой электроэнергии. Кроме того, лампы имеют низкую надежность. Наконец, свет — не для освещения, а для сигнализации (лампы на пультах управления, светофоры) — должен быть определенного цвета. Приходится применять фильтры, и доля энергии, преобразуемой в свет, становится еще меньше.

Но на лампах свет клином не сошелся. Существуют полупроводниковые светодиоды, преобразующие в свет большую долю электроэнергии и более надежные [1]. Излучают они в узкой области спектра (рис.1, [2]), зависящей от материала, из которого сделан прибор, т.е. фильтр им не нужен.

В 60—70-е годы были созданы светодиоды на основе полупроводниковых соединений — фосфида и арсенида галлия и их твердых растворов [1, 3]. Эти приборы излучают в желто-зеленой, желтой и красной областях спектра. В СССР к концу 80-х годов производили более 100 млн. светодиодов в год, мировая промышленность выпускала несколько десятков миллиардов. Их применяли в световых индикаторах, табло, панелях автомобилей и самолетов, в рекламных экранах, в раз личных системах передачи и визуализации информации. По светотдаче (отношению светового потока к потребляемой энергии) светодиоды стали лучше обычных ламп накаливания (рис.2). По долговечности, надежности, безопасности они тоже их превзошли. Одно плохо — не было светодиодов синего, сине-зеленого и белого цвета.

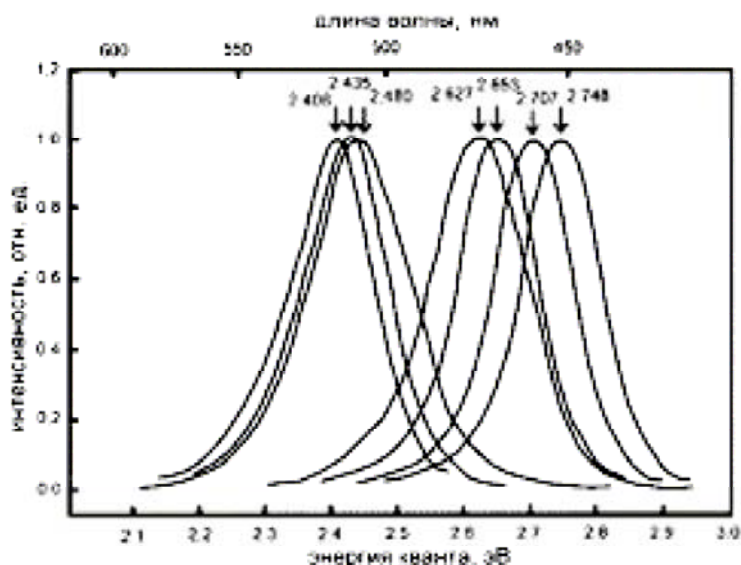


Рис.1. Спектры излучения различных светодиодов.

### Как они работают

Для того чтобы полупроводник начал излучать, в нем, прежде всего, должен быть создан p-n-переход, т.е. проводимость области вблизи одного контакта должна быть дырочной, а вблизи другого — электронной. Приконтактные слои полупроводника должны быть легированы, соответственно, акцепторными или донорными примесями. Если подать на диод такое напряжение, что начнет протекать ток, электроны и дырки будут инжектироваться с разных сторон в активную область, а затем рекомбинировать, порождая излучение.



Рис.2. Светоотдача (в люменах на ватт) для светодиодов из различных материалов в зависимости от года разработок.

Чтобы сделать светодиод эффективно излучающим в нужной части спектра, надо выполнить несколько условий. Как это бывает — и в технике, и в жизни, — некоторые из этих условий противоречат друг другу. Ширина запрещенной зоны (расстояние между валентной зоной и зоной проводимости) полупроводника в активной области диода должна быть близка к энергии квантов излучения. Этим определяется выбор материала диода. Вероятность излучения при рекомбинации электронно-дырочных пар должна быть велика. Поэтому полупроводник должен содержать малое число дефектов, из-за которых рекомбинация происходит без излучения.

### Детектив вокруг нитрида

Нитрид галлия (GaN) плавится при 2000°C, при этом равновесное давление паров N<sub>2</sub> — 40 атмосфер; понятно, что растить такие кристаллы непросто. Аналогичные соединения — нитриды алюминия и индия (AlN и InN) — так же полупроводники. Их соединения образуют тройные твердые растворы, ширина запрещенной зоны которых зависит от состава. И состав можно подобрать так, чтобы диод генерировал свет с нужной длиной волны. В том числе и синий...

В 70-х годах группа профессора Дж. Панкова из фирмы IBM создала фиолетовые и голубые светодиоды — на основе пленок GaN на подложке из сапфира. Квантовый выход диодов был достаточен для практических применений, но сопротивление диодов оказалось велико, они перегревались и выходили из строя.

Между тем история не стояла на месте. Группы Г.В. Сапарина и М.В. Чукичева из МГУ обнаружили, что под действием электронного пучка GaN становится ярким люминофором. Авторы предложили делать на основе этого эффекта устройство оптической памяти. На рис.3

показана надпись, сделанная электронным пучком на пленке GaN, легированной акцептором Zn. Но причина яркого свечения понята не была.



Рис.3. Надпись, сделанная в лаборатории МГУ электронным пучком на пленке GaN. Пленка была выращена из газовой фазы и легирована акцептором Zn. Ширина линий — 2 мкм.

Это явление объяснили профессор И. Акасаки и доктор Х. Аmano из Университета Нагоя [4]. Обработав пленку GaN электронным пучком со сканированием, они создали ярко люминесцирующий слой р-типа. Однако не все разработчики приборов вовремя прочитали их публикации и патенты.

### Многослойные, гетероструктурные...

В 1989 г. доктор Ш. Накамура из фирмы «Ничия» начал исследования пленок нитридов элементов III группы, выращенных из металлоорганических соединений [5]. Он использовал результаты профессора Акасаки, но так подобрал легирование (акцепторами Mg или Zn) и термообработку, что смог получить эффективно инжектирующие слои р-типа в GaN гетероструктурах.

На первом этапе сделали светодиоды из двойных гетероструктур  $Ga_{1-x}In_xN/Ga_{1-y}Al_yN$  с активным слоем  $Ga_{1-x}In_xN$ , легированным Zn. Спектральные максимумы голубых и зеленых диодов были около 460 и 520 нм. Вот так и получили синий луч.

### Не думайте, что это просто

На следующем этапе сделали светодиоды из многослойных гетероструктур GaN/ $Ga_{1-x}In_xN$  со слоем  $Ga_{1-x}In_xN$  толщиной 2—3 нм. Изменение толщины давало возможность дополнительно управлять спектром излучения, поскольку энергетический спектр электронов и дырок зависит от толщины. Кроме того, тонкий слой равномерно растягивается или сжимается, но в нем не образуется дефектов и дислокаций — квантовый выход излучения увеличивается.

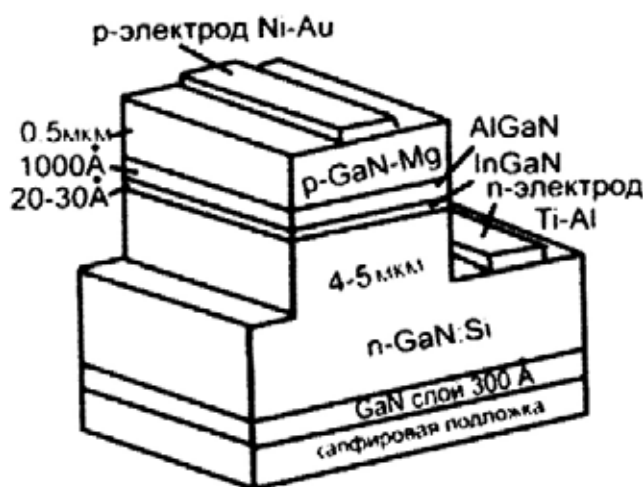


Рис.4. Структура светодиодов на основе гетероструктур InGaN/AlGaIn/GaN с активным слоем — квантовыми ямами.

На рис.4 показана многослойная структура для голубых и зеленых светодиодов с квантовыми ямами. На сапфировой подложке, после буферного слоя GaN (30 нм), выращивают сравнительно толстый (4 мкм) слой n-GaN:Si. Затем идут слои n-Al<sub>0,1</sub>Ga<sub>0,9</sub>N:Si (100 нм) и слой n-In<sub>0,05</sub>Ga<sub>0,95</sub>N:Si, необходимые для инжекции электронов и для согласования решетки подложки с активным слоем. В активном слое In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (x ≈ 0,4; толщина ≈ 2—3 нм) ширина запрещенной зоны для зеленых диодов соответствует излучению на длине волны λ=505—525 нм. Она изменяется от голубой до желтой области, если содержание In в активном слое x меняется в пределах 0,2—0,7 и зависит от толщины слоя. Затем идет барьерный слой p-Al<sub>0,1</sub>Ga<sub>0,9</sub>N:Mg (100 нм), согласующий решетку с верхним слоем p-GaN:Mg (0,5 мкм), на который нанесен металлический контакт NiAu. Металлический контакт TiAl к нижнему слою n-GaN создается после стравливания части структуры.

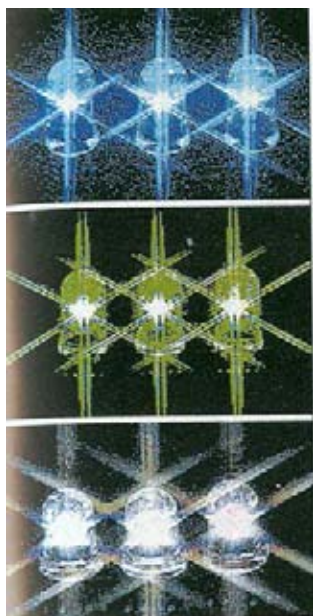


Рис. 5 Внешний вид голубых, зеленых и белых светодиодов фирмы «Ничия»



Рис. 6 Светодиодный светофор на московской улице



Профессор И. Акасаки, один из создателей синих светодиодов, с автором

Фирма «Ничия» запатентовала ключевые этапы технологии и начала поставлять светодиоды. В конце 1997 г. она выпускала 10—20 млн. штук голубых и зеленых светодиодов в месяц; в январе 1998 г. начала выпуск белых светодиодов (рис.5). Разумеется, белые светодиоды сделать нельзя, потому что белый — это не цвет, а смесь цветов. В белых светодиодах на голубой светодиод нанесен желтый люминофор. Голубой и желтый цвет, смешиваясь, дают белый.

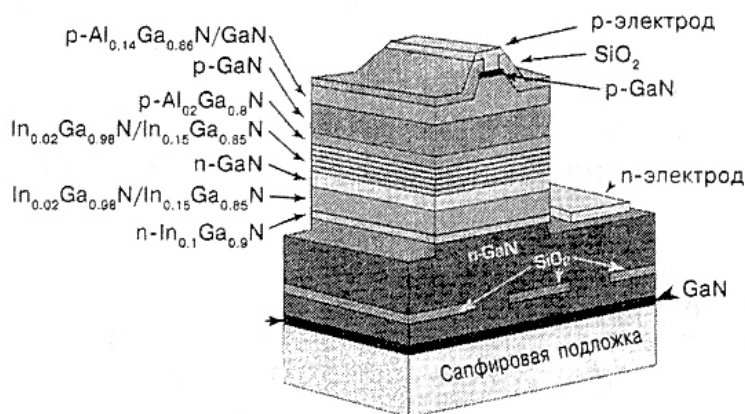


Рис.7. Структура инжекционных лазеров (из журн. «Compound Semiconductors», 1997. V.3. №6).

Массовое применение этих диодов в светосигнальной аппаратуре уже началось. К 850-летнему юбилею в центре Москвы была установлена тысяча дорожных светофоров (рис.6), выполненных на основе японских и американских светодиодов. Они экономят немало электроэнергии. В Японии из светодиодов начали делать полноцветные рекламные экраны. Проектируются телевизоры с размерами экранов более 70 см по диагонали, в которых каждая светящаяся точка — из светодиодов трех цветов: синего, зеленого и красного; и таких точек более ста тысяч.

### **Светодиодов им показалось мало**

В декабре 1995 г. фирма «Ничия» сообщила, что структуры на основе GaN с множественными квантовыми ямами  $Ga_{1-x}In_xN/GaN$  позволили создать инжекционный лазер на длину волны 417 нм. Инжекционный лазер отличается от светодиода тем, что свет усиливается в активной области. Две зеркальные грани кристалла образуют резонатор, который выделяет монохроматическое когерентное излучение.

В октябре 1997 г. Ш. Накамура сделал доклад о работе подобных лазеров с длинами волн 380–420 нм при комнатной температуре в режиме постоянного тока на протяжении более тысячи часов, а в июне 1998 г. — уже до десяти тысяч часов: удалось уменьшить плотность дислокаций и дефектов, возникающих из-за различия постоянных решетки сапфира и GaN.

Конструкция лазеров показана на рис.7. После начальных этапов эпитаксиального роста на поверхность слоя GaN наносили маску из полосок окиси кремния. Дальнейшее осаждение производили через окна в маске, и слой разрастался не только в направлении, перпендикулярном плоскости под ложки, но и поверх слоя  $SiO_2$ , параллельно ему. При параллельном росте дислокации зарастали, и над маской  $SiO_2$  их плотность была на два-три порядка меньше, чем над окнами в маске. Затем наращивали сверхрешетку из 120 пар слоев  $n-Al_xGa_{1-x}N:Si/GaN$  по 2 нм, которая служила для компенсации механических напряжений и для инжекции электронов в активную область. Оптический волновод образован слоями  $In_xGa_{1-x}N$  с разными значениями  $x$ , а активный слой — пятью парами слоев  $In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N$ . Поверх волноводных слоев располагалась сверхрешетка из 120 пар слоев  $p-Al_xGa_{1-x}N:Mg/GaN$  по 2 нм толщиной для инжекции дырок в активную область, а затем — слой GaN:Mg с контактом.

В январе 1999 г. фирма «Ничия» объявила о коммерческом выпуске образцов лазеров на длину волны 400 нм с мощностью в когерентном режиме около 5 мВт при рабочем токе 40 мА.

За первыми сообщениями о коротковолновом полупроводниковом инжекционном лазере последовали срочные публикации других японских групп, а также исследователей из Калифорнийского университета, Университета Северной Каролины, фирм «Ксерокс» и «Хьюлетт-Паккард».

### **За что идет борьба**

Естественно, за области применения, за заказы. Использование фиолетовых, голубых и чисто зеленых излучателей сулит улучшение качества и скорости полноцветной печати. Компакт-диски при замене лазеров на основе GaAs с длиной волны 800 нм на лазеры из GaN с вдвое меньшей длиной волны будут иметь в четыре раза большую плотность записи информации: в 2005 г. на диске будет уместиться 16—20 Гбайт. Этого достаточно для записи 6—8 часов музыки или двух полнометражных видеофильмов.

Объем продаж нитридных материалов, структур и приборов по всему миру составил в 1996 г. около 220 млн. долл. Годовой прирост — 50%. Причем это не финансовая пирамида, а высокие технологии.

Так исследования и разработки полупроводниковых излучателей на основе GaN еще раз показали, что наука о полупроводниках далеко не исчерпана. И что для завоевания рынка надо: а) понять, б) придумать, в) сделать и г) организовать производство.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Берг А., Дин П., Светодиоды / Пер. с англ.; Под ред. А.Э.Юновича. М.: Мир, 1979.
- 2 Золина КГ., Кудряшов В.Е., Туркин А.Н., Юнович А.Э. Спектры люминесценции голубых и зеленых светодиодов на основе многослойных гетероструктур InGaN/AlGaIn/GaN с квантовыми ямами // Физика и техника полупроводников. 1997. Т.31. №9. С.1055—1061.
- 3 Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур. // ФТП. 1998. Т.32. №1. С.3—18.
- 4 Amano H., Kito M., Hiramatsu K., Akasaki I. // Jap. J. Appl. Phys. 1989. V.28. P.L2112—2114.
- 5 Nakamura S., Fasol G. The blue Laser Diode; GaN based Light Emitters and Lasers. Springer, 1997.

