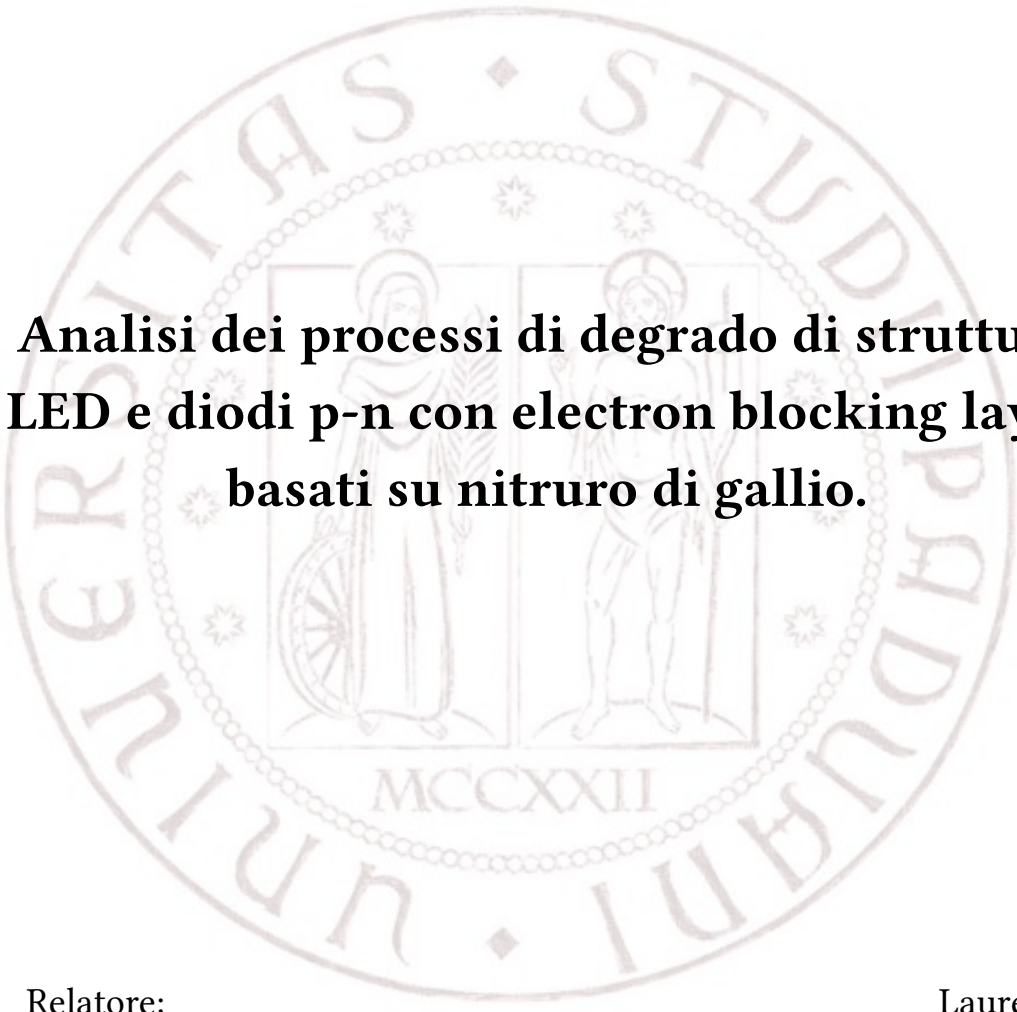


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria dell'informazione
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica

The seal of the University of Padua is a large, circular emblem in the background. It features a central shield with two figures, a seated woman on the left and a standing man on the right. The shield is surrounded by a decorative border with the Latin text 'UNIVERSITAS STUDII PADDVANI' and the year 'MCCXXII' at the bottom.

**Analisi dei processi di degrado di strutture
LED e diodi p-n con electron blocking layer
basati su nitruro di gallio.**

Relatore:

Prof. Matteo Meneghini

Correlatore:

Prof. Enrico Zanoni

Laureando:

Lorenzo Zecchin

16 dicembre 2019 - Anno Accademico 2018/2019

*Alla mia famiglia,
e a coloro che mi sono
stati accanto in questi
cinque anni.*

Indice

1	Il nitruro di gallio	15
1.1	La struttura cristallina del GaN	15
1.2	Substrati	18
1.2.1	Zaffiro (Al_2O_3)	19
1.2.2	Carburo di silicio (SiC)	20
1.2.3	Silicio (Si)	20
1.2.4	Nitruro di gallio (GaN)	21
1.3	Tecniche di crescita del GaN	22
1.3.1	Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE)	22
1.3.2	Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)	23
1.3.3	Molecular Beam Epitaxy (MBE)	25
1.3.4	Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO)	26
1.4	Contatti su GaN	27
1.4.1	Contatti ohmici su n-GaN	28
1.4.2	Contatti ohmici su p-GaN	28
2	Il LED	31
2.1	Caratteristiche elettriche	31
2.2	Meccanismi di ricombinazione	35
2.2.1	Ricombinazione radiativa	36
2.2.2	Ricombinazione non radiativa	38
2.3	Eterostrutture	44
2.3.1	Cenni teorici sulle buche quantiche	45
2.3.2	Effetti dell'eterogiunzione sulla resistività del dispositivo	47

2.3.3	Carrier escape	48
2.3.4	Carrier overflow	49
2.3.5	Electron-blocking layer (EBL)	51
2.4	Efficienza quantica interna	52
2.5	Proprietà ottiche del LED	53
2.5.1	Spettro di emissione	53
2.5.2	Estrazione dei fotoni	55
2.5.3	Analisi della caratteristica L-I	56
3	Wafer in esame	59
3.1	Wafer 3048	60
3.2	Wafer 3049	62
3.3	Wafer 3051	65
3.4	Wafer 3052	67
4	Strumentazione e setup utilizzati	71
4.1	Descrizione del setup	71
4.2	Strumentazione impiegata	71
4.2.1	Keithley Series 2612 Sourcemeter	71
4.2.2	Ocean Optics FLAME Spectrometer	72
4.2.3	Keysight 4284A LCR Meter	73
5	Stress sul NovaGan 30511	75
5.1	Forward Current Step Stress	75
5.2	Constant current stress	80
5.3	Misure di capacità	84
6	Confronto tra i tre wafer con buche quantiche	87
6.1	Wafer 3048 vs wafer 3052	88
6.2	Wafer 3048 vs wafer 3049	89
6.3	Wafer 3048	92
6.4	Wafer 3049	93
6.5	Wafer 3052	95

6.6	Confronto delle caratteristiche dei tre wafer	96
7	Stress e caratterizzazioni a 150 K	99
8	Conclusioni	103
8.1	Lavori futuri	104

Abstract

Il presente lavoro di tesi è rivolto allo studio e alla caratterizzazione dei meccanismi di degrado che si verificano in dispositivi LED basati sul nitruro di gallio.

In particolare, inizialmente, è stata caratterizzata con misure I-V, di capacità e di spettro una semplice giunzione p-n. A seguito di differenti tipologie di stress, sia elettrico che termico, il degrado osservato è rilevante per le caratteristiche elettriche, mentre è molto minore dal punto di vista dell'emissione ottica.

Successivamente sono state analizzate altre tre differenti giunzioni progettate con una struttura a due buche quantiche (a 405 e a 495 nm). Per questi LED vengono presentati i risultati di caratterizzazioni elettriche ed ottiche, successive a cicli di stress a corrente costante e a temperatura ambiente. Questi ultimi sono stati effettuati su diversi dispositivi, al fine di valutare le cause fisiche alla base dei meccanismi di degrado oltre che per cercare una relazione tra la potenza ottica iniziale e quella emessa al termine dello stress.

Infine, sono state eseguite alcune misure a 150 K per scoprire quali sono i meccanismi di ricombinazione non radiativa che causano il degrado durante lo stress.

I dati ottenuti hanno permesso di osservare un marcato degrado elettrico mentre quello ottico è risultato quasi nullo per i dispositivi del wafer privo di buche quantiche.

Il degrado osservato nelle strutture con buche quantiche riguarda sia le caratteristiche elettriche che ottiche ed è imputabile principalmente ad un fenomeno diffusivo di specie chimiche. Infine il meccanismo di ricombinazione non radiativa che si verifica durante lo stress di questi dispositivi è stato identificato come quello di Auger.

Introduzione

Dalla realizzazione dei primi dispositivi optoelettronici il loro sviluppo è stato notevole e la loro tecnologia ha iniziato ad occupare significative quote di mercato in diversi ambiti, tra i quali si possono citare quello domestico, medico, automobilistico, commerciale ed industriale [1], [2], [3].

Negli ultimi anni questi dispositivi vengono impiegati in svariati settori in crescita, come quello della trasmissione in fibra ottica nelle telecomunicazioni, in apparati per nuove tecniche litografiche oppure anche nel campo del fotovoltaico o dell'illuminazione.

Tra i componenti optoelettronici che hanno avuto un maggior sviluppo si trovano i LED (*Light Emitting Diodes*). Le principali ragioni per la loro crescente popolarità ed il loro utilizzo sono l'elevata efficienza di emissione ed il conseguente basso costo operativo. Infatti i LED hanno un'efficienza luminosa, misurata in lumen per watt (lm/W), molto maggiore rispetto alle tradizionali sorgenti di luce. Questa è una misura della luminosità della luce in uscita, riferita ad un'unità di potenza in ingresso. In media, un LED utilizzato in applicazioni ad uso domestico ha un tasso di efficienza almeno dieci volte superiore all'ormai antiquata lampadina ad incandescenza e di almeno due volte superiore rispetto ad una lampada fluorescente [4], [5].

Inoltre, i LED possono vantare un tempo di vita di 50000 ore [6], notevolmente maggiore rispetto alle 1200 di una lampadina ad incandescenza o alle 8000 di una a fluorescenza, oltre ad una consistente riduzione del calore emesso.

Tra gli altri vantaggi dei dispositivi a stato solido, rispetto alle sorgenti luminose tradizionali, si trovano l'intrinseca monocromaticità, la possibilità di scegliere la lunghezza d'onda in fase di progettazione, con alcuni vincoli e restrizioni, oltre alle piccole dimensioni, che permettono un più ampio campo di utilizzo. I LED presentano poi un'elevata resistenza meccanica ed è possibile integrarli con il circuito di pilotaggio, in maniera tale

da ottenere un unico sistema compatto. Visto l'ampio utilizzo di queste strutture, anche un aumento di pochi punti percentuali nell'efficienza luminosa può significare, oltre ad un risparmio economico, anche una notevole riduzione dell'impatto sull'ambiente.

Lo sviluppo e il miglioramento di queste tecnologie sono possibili grazie all'ingegnerizzazione dei dispositivi e allo studio di nuovi materiali impiegati nella loro costruzione. Tra questi il principale composto utilizzato nella realizzazione di LED e altri componenti optoelettronici, come i transistor, i laser o le celle fotovoltaiche, è il nitruro di gallio. I dispositivi basati sul GaN realizzati recentemente coprono il range blu - ultravioletto - profondo ultravioletto, e la loro minor lunghezza d'onda e caratteristica propagazione aprono un gran numero di possibilità di applicazioni quali ad esempio l'archiviazione dei dati, le tecniche di microscopia e di analisi elementale.

Nonostante lo sviluppo tecnologico delle strutture a stato solido sia stato notevole negli ultimi decenni, la ricerca e gli studi scientifici sono ancora molto attivi nell'analisi dei meccanismi di degrado che possono andare a compromettere l'affidabilità dei dispositivi. Tra questi si possono trovare fenomeni legati alle scariche elettrostatiche oppure a stress termici che possono portare a degradi dei contatti ohmici [7], [8] e dei packaging [9] o della regione attiva [7], [10], oltre a meccanismi di degrado a lungo termine [10],[11].

L'obiettivo di questa tesi è l'identificazione, grazie a diverse tipologie di stress e di caratterizzazioni, dei meccanismi di degrado a lungo termine presenti in diodi p-n e strutture LED, basati sul nitruro di gallio. Questi ultimi dispositivi sono stati ideati con una struttura epitassiale avente due buche quantiche ed un'electron blocking layer.

Riprendendo l'iter degli studi e delle sperimentazioni condotte, questa tesi è suddivisa in otto capitoli, che comprendono:

- **Capitolo 1:** struttura, caratteristiche, substrati e tecniche di crescita del nitruro di gallio.
- **Capitolo 2:** presentazione delle proprietà elettriche e ottiche del LED e descrizione delle eterostrutture.
- **Capitolo 3:** presentazione dei quattro wafer in esame e delle loro caratteristiche elettriche ed ottiche.
- **Capitolo 4:** descrizione del setup e della strumentazione impiegata.

- **Capitolo 5:** risultati degli stress e delle caratterizzazioni elettriche ed ottiche del wafer 3051, formato da una semplice giunzione p-n.
- **Capitolo 6:** risultati degli stress e del confronto tra i wafer 3048, 3049 e 3052.
- **Capitolo 7:** risultati delle misure eseguite a 150 K.
- **Capitolo 8:** conclusioni sullo studio condotto e prospettive per la sua continuazione futura.

Capitolo 1

Il nitruro di gallio

Il nitruro di gallio è un materiale semiconduttore composto da un elemento del gruppo III, il gallio, e uno del gruppo V, l'azoto.

È un materiale largamente impiegato sia nell'optoelettronica, sia in dispositivi che lavorano ad alte energie e ad alte frequenze. Oltre ad un'elevata mobilità degli elettroni tra le sue principali proprietà si trova l'elevato valore dell'Energy Gap.

I semiconduttori con band gap elevato presentano un elevato campo elettrico di breakdown, e permettono quindi di raggiungere tensioni di polarizzazione molto maggiori rispetto al GaAs o al silicio [12]. I primi problemi riscontrati nella realizzazione di dispositivi basati sul nitruro di gallio sono stati la difficoltà di trovare un substrato su cui crescere il materiale e la realizzazione di un drogaggio attivo di tipo p.

Questi problemi sono stati quasi completamente risolti: come substrati su cui far crescere il GaN vengono utilizzati lo zaffiro, il carburo di silicio o viene anche realizzato un layer di GaN per la crescita omoepitassiale, il drogaggio di tipo accettore viene invece conseguito con l'inserimento di magnesio [13].

1.1 La struttura cristallina del GaN

Il legame Ga-N nel nitruro di gallio è fortemente ionico e l'energia di legame è pari a 8,9 eV [12]. Questo forte legame ionico rende il GaN molto stabile, limitando la formazione di dislocazioni e difetti reticolari, che costituiscono la principale causa di degradazione degli altri semiconduttori dei gruppi III-V e II-VI quando essi vengono attraversati da

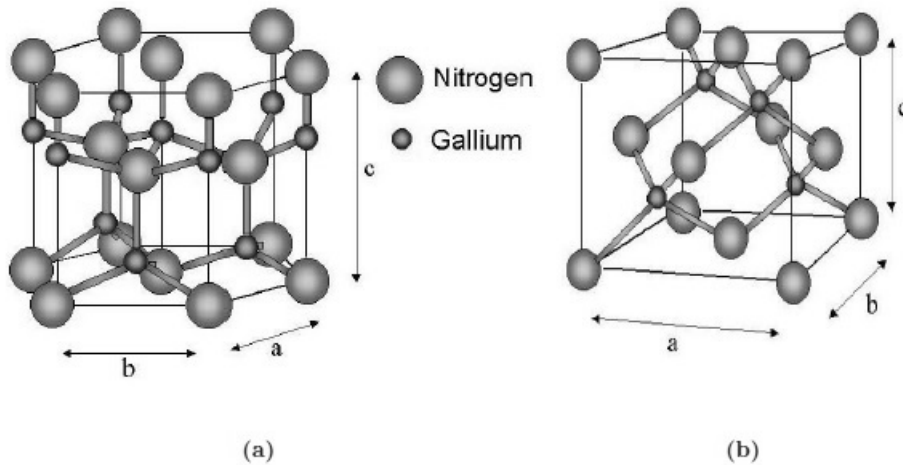


Figura 1.1: Reticolo cristallino con struttura a wurtzite e zincoblenda.

correnti elevate. Di contro, come verrà spiegato in seguito, l'impossibilità di avere un substrato nativo di GaN per la crescita, introduce una certa quantità di difetti nella struttura reticolare.

Per comprendere al meglio il comportamento dei dispositivi basati sul GaN è necessario analizzare i possibili reticoli cristallini che gli atomi di Gallio e Azoto possono formare. Le principali strutture cristalline che si possono trovare sono la wurtzite, con simmetria cubica, e la zincoblenda, con simmetria esagonale, entrambe rappresentate in figura 1.1 [14].

È possibile caratterizzare le celle elementari dei reticoli cristallini attraverso due terne: le costanti reticolari (a,b,c) che rappresentano le distanze interatomiche e gli angoli tra i legami reticolari (α , β , γ). La zincoblenda presenta costanti reticolari uguali, $a = b = c$, e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, mentre per la wurtzite $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Dalla struttura reticolare dipendono le caratteristiche elettriche del materiale: il diagramma a bande deriva dalla formazione dei legami molecolari tra gli atomi del composto.

Il nitruro di gallio è un semiconduttore a bandgap diretto, il momento del massimo della banda di valenza coincide con il momento del minimo della banda di conduzione: una transizione fra le due bande comporta solamente uno scambio di energia ma non di quantità di moto. Questo non è valido per i semiconduttori a bandgap indiretto dove i momenti non coincidono mai. In figura 1.2 è possibile vedere che, sia per un cristallo di GaN sotto forma di wurtzite che di zincoblenda, nella valle Γ si trovano il minimo di energia della banda di conduzione e il massimo della banda di valenza, allo stesso valore

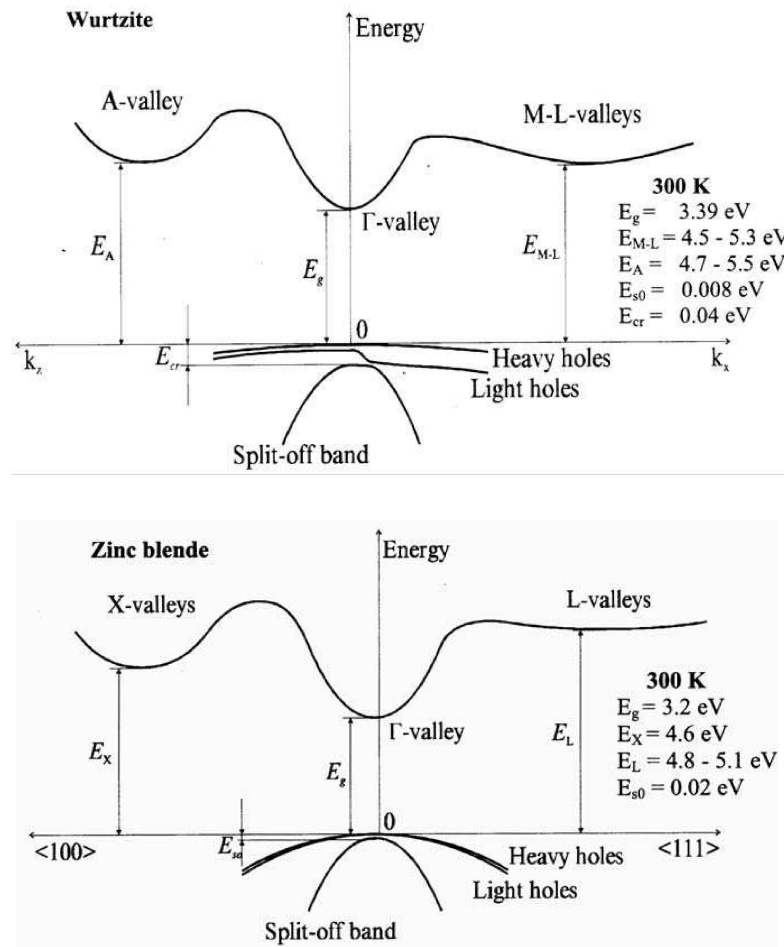


Figura 1.2: Diagramma a bande del GaN, struttura wurtzite (sopra) e zincoblenda (sotto).

della quantità di moto k .

Il valore dell'Energy Gap è strettamente legato alle costanti reticolari: più queste diminuiscono più il valore dell' E_g aumenta. Dalla figura 1.3 è possibile osservare il legame che si ha tra le costanti reticolari dei principali semiconduttori e il loro valore del gap proibito.

La molecola di GaN è una molecola polare: quando un cristallo presenta una dissimmetria locale nella disposizione della carica, si manifesta la presenza di un dipolo elettrico. La polarizzazione associata a questo fenomeno è detta polarizzazione spontanea. Oltre ad essa, nel nitruro di gallio si verifica la presenza di una polarizzazione, chiamata piezoelettrica, generata da stress di tipo meccanico causati dal forte mismatch reticolare tra GaN e substrato.

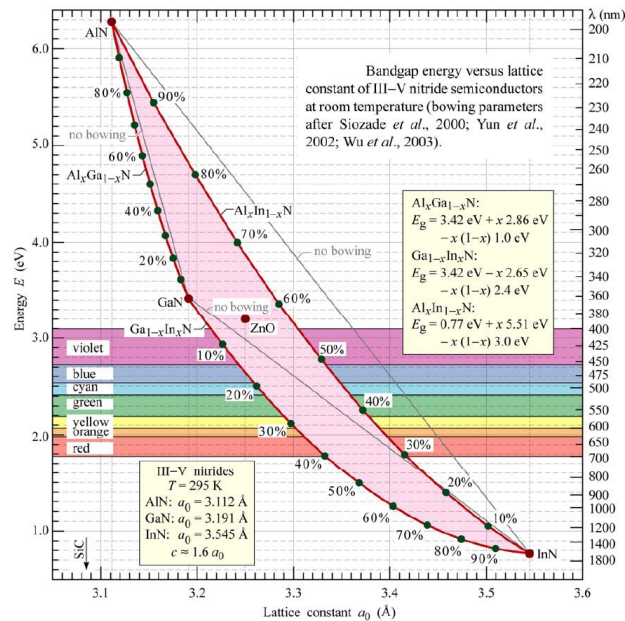


Figura 1.3: Diagramma Energy Gap in funzione della costante reticolare

Rispetto ad altri semiconduttori composti il GaN presenta numerosi vantaggi, in particolare, i più significativi sono le alte costanti piezoelettriche, l'elevata mobilità elettronica e la possibilità di raggiungere forti campi di breakdown. In tabella 1.1 vengono messe a confronto le principali proprietà del nitruro di gallio e di altri semiconduttori impiegati nell'optoelettronica.

1.2 Substrati

Per la crescita del GaN è necessario ricorrere all'eteroepitassia, ovvero alla sua crescita su substrati di materiale diverso: questo dà luogo ad alcuni problemi [15].

Questa complicazione, condivisa con molti altri semiconduttori composti, causa una considerevole variabilità nelle caratteristiche del film cresciuto a seconda del tipo di substrato utilizzato. Questo è dovuto alle diverse costanti reticolari e ai diversi coefficienti di dilatazione termica, i quali creano dislocazioni e stress meccanici nel reticolo. Per ovviare a questo, negli ultimi anni, sono state messe a punto alcune tecniche che permettono la realizzazione di spessi strati di GaN da impiegare successivamente come substrati per una crescita di tipo omoepitassiale [15].

Nel seguito vengono analizzati i principali tipi di substrati utilizzati per la crescita del

Proprietà (300°K)	Ge	Si	GaAs	GaP	GaN
Struttura cristallina	D	D	Z	Z	W Z
Costanti reticolari $a_0=b_0$ [Å]	5,64	5,43	5,65	5,45	3,19 4,52
c_0 [Å]					5,19 4,52
Bandgap [eV]	0,66	1,12	1,42	2,26	3,39
Mobilità elettronica [cm ² /V·s]	3900	1500	8500	110	1500
Mobilità delle lacune [cm ² /V·s]	1900	450	400	75	30
Campo di breakdown [10 ⁷ V/cm ²]	0,8	3	3,5	10	33
Conducibilità termica [W/cm·K]	0,606	1,412	0,455	0,97	1,15
Costante dielettrica relativa	16	11,8	12,8	11,1	9

Tabella 1.1: Proprietà dei principali semiconduttori

nitruro di gallio.

1.2.1 Zaffiro (Al₂O₃)

Il primo materiale utilizzato come substrato per la crescita del GaN è stato lo zaffiro.

Tra le motivazioni di questa scelta si trovano il basso costo, la struttura esagonale uguale a quella del GaN nella forma della wurtzite e una buona resistenza termica e meccanica. Lo zaffiro presenta però un elevato mismatch reticolare con il nitruro di gallio, pari al 16% e un *mismatch* termico pari al 39% [16].

Questa grossa differenza è l'origine di un elevato numero di difetti, dislocazioni e vacanze, che si creano nel reticolo dal GaN durante la crescita, soprattutto all'interfaccia, come mostrato in figura 1.4. La presenza di questi difetti causa una riduzione della mobilità dei portatori, un aumento del rumore e della corrente di leakage [17], [18].

Per risolvere questo problema è stato inserito uno strato buffer tra i due materiali. Il primo a proporre questa tecnica è stato Akasaki nel 1986 che con uno strato buffer di AlN di spessore 500 Å riuscì a ridurre di due ordini di grandezza la concentrazione dei portatori liberi e ad aumentare di 10 volte la mobilità elettronica [19].

Oltre a ciò lo zaffiro è un materiale elettricamente isolante: i contatti dei dispositivi vanno quindi collocati nella parte superiore e questo va a ridurre la regione di emissione

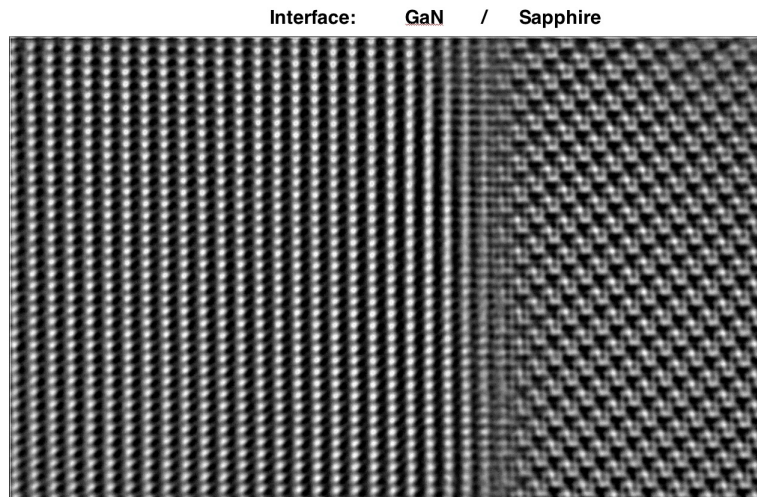


Figura 1.4: Interfaccia e *mismatch* tra GaN e zaffiro

1

luminosa.

1.2.2 Carburo di silicio (SiC)

Il carburo di silicio presenta un *mismatch* reticolare e termico inferiori rispetto allo zaffiro, rispettivamente del 3,5% e del 3,2%, permettendo quindi di ottenere molti meno difetti all'interno della struttura cristallina.

É inoltre un materiale con elevata conducibilità termica, che consente di fabbricare dispositivi per applicazioni di potenza, ed un'elevata conducibilità elettrica, la quale permette la realizzazione di LED a struttura verticale, riducendo le dimensioni del chip e i costi di produzione.

Il SiC tende a rompersi lungo alcune direzioni cristallografiche privilegiate favorendo la realizzazioni di superfici di alta qualità che si discostano poco dalla disposizione degli atomi nel reticolo ideale [20]. Di contro, è un materiale molto costoso e richiede temperature di crescita molto elevate [21].

1.2.3 Silicio (Si)

A differenza dei precedenti, il silicio è un materiale dal costo molto basso, grazie al suo grande utilizzo nella realizzazione di circuiti integrati. É infatti possibile ottenere dei wafer di silicio con elevata purezza e ottime qualità fisico-chimiche.

Di contro, il *mismatch* è molto marcato, in particolare quello reticolare è quasi del 16%, mentre quello termico è del 54%. Di conseguenza, nel GaN cresciuto su questo tipo di substrato, si vanno a creare un gran numero di difetti, i quali portano ad una consistente riduzione della ricombinazione radiativa [22].

Inoltre la resistività del Si è molto inferiore rispetto a quella dello zaffiro, del SiC o del GaN e questo può generare effetti di capacità parassite durante il funzionamento ad elevate frequenze. Per tali ragioni il silicio non viene utilizzato per la crescita del nitruro di gallio.

1.2.4 Nitruro di gallio (GaN)

Per risolvere tutte le complicazioni dovute alla presenza dei difetti generati dalle differenze reticolari tra GaN e zaffiro, carburo di silicio o silicio è possibile ricorrere all'omoepitassia, crescendo il materiale su un substrato della stessa composizione chimica. Dalla fine degli anni '90 sono state messe a punto delle tecniche che permettevano la realizzazione di GaN cresciuto eteroepitassialmente da utilizzare come substrato per una crescita omoepitassiale.

Per separare il nitruro di gallio dal substrato di zaffiro Kelly et al. propongono nel 1999 una tecnica chiamata *laser-induced liftoff* [23]. Con questo sistema i due materiali vengono divisi per effetto termico da impulsi laser inviati attraverso lo strato di zaffiro.

Un'altra tecnica messa a punto nel 2003 da Oshima et al., chiamata *void assisted separation* [24], prevede la crescita di GaN su zaffiro sul quale è depositato uno strato di titanio di circa 20 nm. Questo viene poi sottoposto ad un *annealing* di 30 minuti in un ambiente con idrogeno e azoto per la creazione di uno strato di nitruro di titanio a forma di rete. Attraverso i fori della rete vengono fatte crescere delle isole di GaN che successivamente si fonderanno insieme e sopra le quali, con tecnica HVPE, verranno cresciuti 300 nm di GaN.

All'interfaccia GaN/TiN/GaN restano quindi molti vuoti che permettono agevolmente la separazione dello strato di nitruro di gallio da utilizzare in seguito come substrato [15].

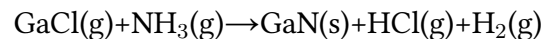
1.3 Tecniche di crescita del GaN

Tra le tecniche più diffuse per la crescita del GaN o di dispositivi ad alta mobilità basati su altri semiconduttori si trovano:

- Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE);
- Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD);
- Molecular Beam Epitaxy (MBE);
- Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO).

1.3.1 Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE)

Il primo metodo utilizzato per la crescita del GaN, tipicamente su substrati di zaffiro, è stato l'HVPE [25]. I reagenti utilizzati, provenienti da materiali molto comuni, sono in fase gassosa: l'ammoniaca come sorgente per l'azoto e una reazione tra Gallio metallico e acido cloridrico per il Gallio:



Nonostante la velocità di crescita sia abbastanza elevata ((30-130 $\mu\text{m}/\text{h}$)) gli strati ottenuti non presentano una grande qualità reticolare e quindi, per questo motivo, la tecnica è stata abbandonata negli anni '80.

Recentemente l'HVPE viene utilizzata per la realizzazione di spessi strati di GaN, da utilizzare come substrati per la crescita omoepitassiale del materiale, ottenendo così una bassissima quantità di difetti e dislocazioni negli strati superiori del wafer [26].

Uno schema di un tipico reattore per l'HVPE è riportato in figura 1.5: è possibile vedere come sia formato da zone diverse in cui la temperatura può essere controllata separatamente.

Ci sono diversi svantaggi associati a questa tecnica: la natura corrosiva dell'HCl richiede infatti appositi materiali per la realizzazioni delle pareti della camera di reazione. Inol-

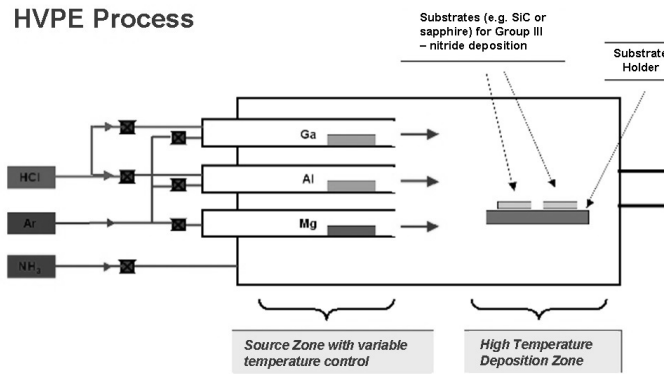


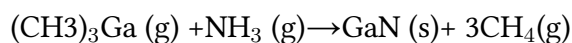
Figura 1.5: Schema di un reattore per HVPE

tre diversi addotti formati all'interno della camera sono pericolosi e potrebbero inoltre ostruire il condotto di scarico.

1.3.2 Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

La MOCVD è un processo che utilizza composti metallorganici, in una reazione con sostanze gassose, per ottenere un prodotto in fase solida che si deposita su un substrato. E' la principale tecnica utilizzate nelle produzioni commerciali e ha prodotto le migliori qualità di GaN sopra un substrato di zaffiro o di carburo di silicio.

La crescita del GaN è realizzata con una reazione tra Gallio trimetilico (TMGa) e ammoniac (NH₃):



Tra gli altri reagenti impiegati si possono trovare il (C₂H₅)Ga come precursore per il Gallio e la dimetilidrazina (CH₃)₂N₂H₂, oppure l'acido azotidrico HN₃ come precursore per ottenere l'azoto.

Per la fabbricazione del GaN con la tecnica MOCVD, con un tasso di crescita di circa 1-5 μm/h, il substrato è posto su un supporto di grafite rotante, inizialmente portato alla temperatura di 1150 °C e successivamente raffreddato fino a 450 °C, per la crescita di uno strato buffer a bassa temperatura. In un secondo tempo si procede con la crescita del

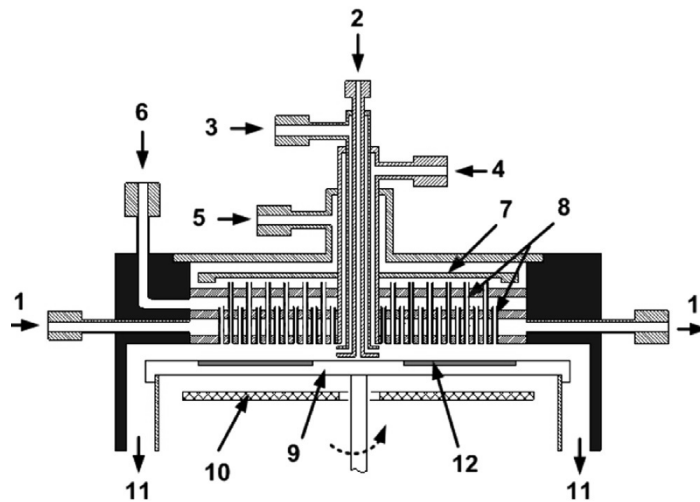


Figura 1.6: Sezione verticale di un reattore per MOCVD con due ingressi verticali (2,6) e tre orizzontali (3,4,5)

GaN, che avviene a circa 1075 °C. Per realizzare un drogaggio di tipo n con l'inserimento del magnesio biciclopentadiene Cp_2Mg viene solitamente impiegato come *gas source* il SiH_4 o il Si_2H_6 .

La camera di reazione per la crescita del GaN con MOCVD è stata disegnata specificatamente per le complicate reazioni chimiche impiegate in questa tecnica: deve essere infatti evitata la formazione dell'addotto tra TMGa e NH_3 prima della loro interazione con il substrato.

Inoltre, l'ammoniaca è sottoposta ad un'elevata pressione per evitare la decomposizione dei film di GaN e questo requisito, alle elevate temperature di reazione impiegate, induce un processo di convezione termica che rende lo spessore dei film non uniforme sopra il substrato [27].

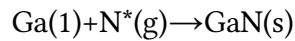
Attualmente i reattori più impiegati possono essere suddivisi in due categorie. Nei reattori orizzontali, dove il flusso principale dei gas è parallelo alla superficie del wafer, l'esaurimento dei reagenti può portare alla diminuzione del tasso di crescita lungo la direzione del flusso dei gas. Per ovviare a questa situazione è possibile l'impiego di strutture che consentono la rotazione del wafer, una soluzione che però è abbastanza complessa e che richiede una frequente manutenzione [28].

1.3.3 Molecular Beam Epitaxy (MBE)

L'epitassia da fasci molecolari è una tecnica di crescita basata sul deposito del semiconduttore in condizioni di ultra alto vuoto.

L'assenza di reagenti in forma gassosa consente un preciso controllo della composizione e dello spessore dei film del semiconduttore durante la crescita.

Per la crescita di composti III-nitruri è necessario l'azoto in forma atomica. Poiché questo elemento si trova in natura in forma di molecola è necessario spezzarne il legame molecolare, per mezzo di sorgenti plasma, come l'ECR, o di sorgenti RF. L'azoto eccitato (indicato con N^*) e il Gallio, sul substrato riscaldato, reagiscono insieme formando il GaN:



Una tipica camera per la produzione di GaN con tecnica MBE è mostrata in figura 1.7.

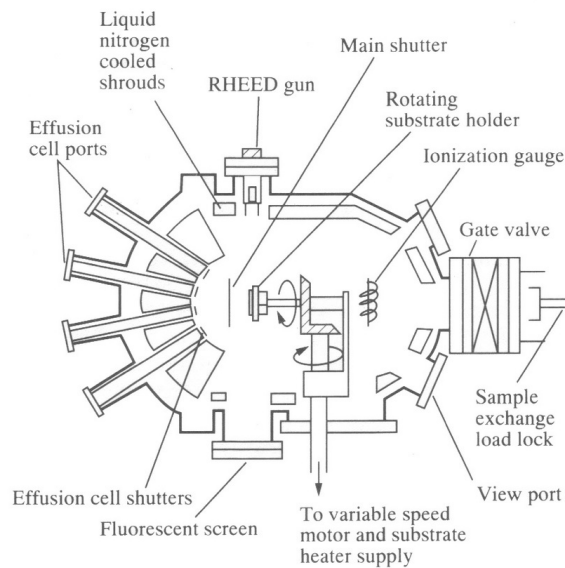


Figura 1.7: Esempio di camera per la crescita del GaN con tecnica MBE

La crescita del GaN avviene a temperature comprese tra i 600 °C e gli 800 °C, facilitando così l'introduzione di elementi volatili come l'indio o il magnesio e a pressioni inferiori ai 10^{-10} torr, con un tasso di crescita di $0.3-1 \mu\text{m/h}$.

Le velocità e le temperature di crescita non molto elevate consentono la riduzione dei difetti reticolari dovuti al mismatch termico tra substrato e GaN. Aumentare la velocità,

invece, porterebbe alla realizzazione di una superficie di scarsa qualità, con concentrazioni elevate di portatori liberi.

Tra i vantaggi di questa tecnica si trovano la semplicità della reazione chimica impiegata, la possibilità di monitorare costantemente la struttura della superficie durante il processo di crescita vista l'assenza di reagenti in fase gassosa e la presenza di un basso livello di drogaggio indesiderato, nel semiconduttore realizzato, grazie all'ambiente di ultra alto vuoto.

Attualmente l'utilizzo principale di questa tecnica risiede nel crescere facilmente strati di InGaN e strati di GaN drogato con magnesio, perché, grazie alle basse temperature utilizzate, non sono necessari trattamenti di *annealing* post-crescita per la riattivazione degli accettori. L'utilizzo dell'azoto come reagente al posto dell'ammoniaca, evita di portare a contatto il magnesio, che funge da drogante, con l'idrogeno provocandone la passivazione.

Questa tecnica non è impiegata per la produzione commerciale in larga scala a causa della bassissima pressione richiesta per realizzare un film privo di impurità, del costo elevato e della lenta velocità di crescita.

1.3.4 Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO)

Per la crescita del GaN con tecnica ELO, che permette la realizzazione di aree relativamente piccole di semiconduttore con qualità cristallina molto elevata, il substrato di partenza è costituito sempre da GaN cresciuto su zaffiro con il metodo HVPE.

Lo strato di zaffiro viene in seguito rimosso o con la procedura *laser-induced liftoff* oppure con una delaminazione che sfrutta i diversi coefficienti di dilatazione termica all'interfaccia.

Il primo step nel processo ELO è la crescita di uno strato di GaN di alcuni micron di spessore su un substrato di Zaffiro oppure su un layer di AlN già predisposto. Tramite tecniche di CVD viene poi depositato superiormente un ulteriore strato maschera di dielettrico, sul quale, con tecniche litografiche vengono aperte delle finestre.

La crescita del GaN parte inizialmente dalle finestre e prosegue poi lateralmente andando a creare una struttura chiamata "ala". Partendo da diverse finestre le ali possono infine congiungersi per formare un unico strato di nitruro di gallio [29], come in figura 1.8.

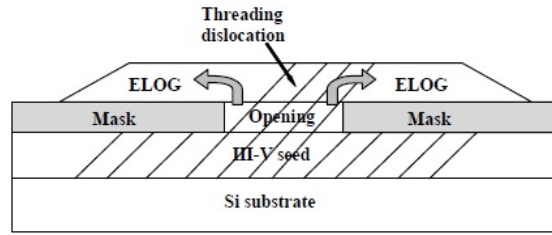


Figura 1.8: Descrizione schematica della tecnica ELO

1.4 Contatti su GaN

Per il corretto funzionamento di dispositivi optoelettronici e microelettronici in generale, è importante realizzare contatti elettrici che presentino determinate caratteristiche. Innanzitutto essi devono avere una bassa resistività per minimizzare le perdite per effetto Joule, evitando di ridurre l'efficienza energetica ed anche il riscaldamento del dispositivo. Inoltre devono costituire un sistema stabile dal punto di vista chimico e, per una parte dei dispositivi optoelettronici, essere trasparenti a determinate lunghezze d'onda. Esistono due tipi di contatti ohmici a bassa resistività: Schottky e basati sull'effetto tunnel, schematizzati entrambi in figura 1.9. Nel primo caso la barriera di potenziale Φ_B che i portatori vedono tra metallo e semiconduttore ha un'altezza tale da permetterne il naturale trasferimento senza grossi ostacoli. Nel secondo caso, invece, gli elettroni passano attraverso la barriera grazie all'effetto tunnel.

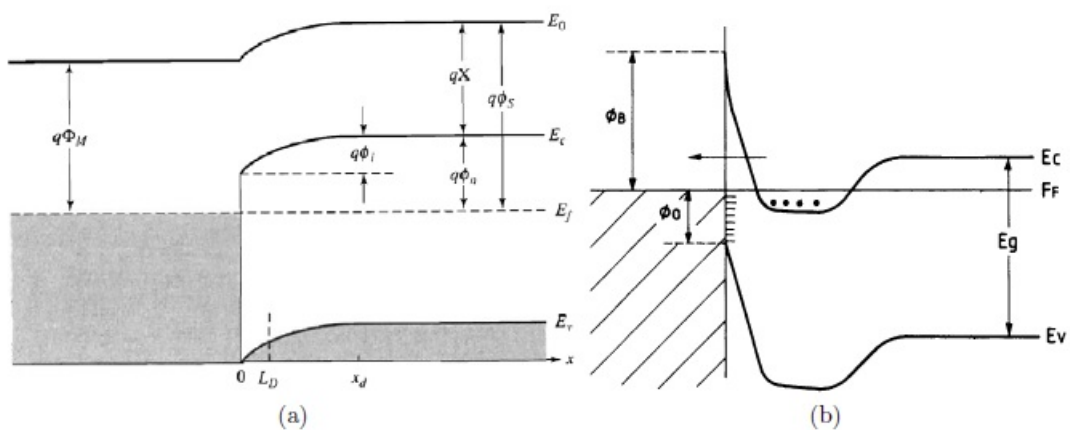


Figura 1.9: Schematizzazione del diagramma a bande di una giunzione metallo/semiconduttore di tipo n per un contatto Schottky (a) e per un contatto basato su effetto tunnel (b).

1.4.1 Contatti ohmici su n-GaN

I primi studi sui contatti ohmici con GaN di tipo n si sono concentrati su metalli con bassa funzione di lavoro, come ad esempio il Ti (4,33 eV) o l'Al (4,28 eV) e sono stati realizzati su semiconduttori estremamente drogati (con $N_D > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [30]. Questi materiali tendono ad ossidarsi facilmente quindi sono poco adatti specialmente per applicazioni di potenza che comportano un utilizzo ad elevate temperature.

Una possibile alternativa prevede l'impiego di un doppio strato Ti/Al dove lo strato superiore di Al permette di creare una funzione di lavoro relativamente bassa e stabile grazie ad una ricottura del materiale. È possibile osservare che la resistività del contatto diminuisce all'aumentare della temperatura di ricottura, fino a giungere a valori inferiori ai $10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ per T comprese tra i 650 °C e gli 850 °C.

Di contro è molto facile che si verifichi una contaminazione con l'ossigeno durante il processo di ricottura, fenomeno che porta all'aumento della resistività del contatto. Inoltre, il livello superiore di Al tende a scoppiare, incrementando la rugosità della superficie [31].

Per risolvere questi problemi sono state ideate soluzioni multi layer, comprendenti elementi come ad esempio i metalli di transizione vanadio ed afnio. La resistenza del contatto dipende anche dal drogaggio del GaN, essa diminuisce al diminuire del drogaggio anche se resta comunque predominante l'effetto dovuto alla ricottura. Partendo da un'altezza di barriera di 1,21 eV dopo una ricottura a 600 °C si arriva ad un'altezza pari a 0,81 eV se la ricottura avviene a 800 °C. Dai risultati sperimentali si evince che un miglioramento della resistenza del contatto dipende da un effetto combinato tra la riduzione dell'altezza di barriera e da un incremento della concentrazione dei portatori, incrementando il tunnelling delle cariche attraverso la sottile barriera [32].

La diminuzione di ρ_c causata dalla ricottura può essere attribuita alla formazione di uno strato epitassiale di TiN all'interfaccia con il nitruro di gallio. Si forma in questo caso una barriera Schottky più bassa rispetto al contatto con il Ti [33].

1.4.2 Contatti ohmici su p-GaN

Nella formazione di contatti ohmici con il p-GaN si riscontrano alcune difficoltà di natura fisica:

- è difficile ottenere una piccola altezza di barriera Φ_B visto l'elevato band gap del semiconduttore e i valori tipici delle funzioni lavoro dei metalli (solitamente compresi tra i 4 e i 5 eV);
- secondariamente è complicato avere un'elevata concentrazione di lacune libere nel GaN di tipo p.

Per realizzare contatti ohmici con il p-GaN sono stati impiegati diversi metalli (Ag, Ru, Ir, ...) ma anche strutture multi livello.

Tra questi sistemi sono stati privilegiati quelli come il Ni, il Pd o il Pt, adatti per ottenere una ridotta altezza di barriera.

Tuttavia le resistività dei contatti con il p-GaN hanno valori compresi tra 10^{-2} e 10^{-5} cm², sempre maggiori di uno o due ordini di grandezza rispetto contatto con l'n-GaN [34].

Il metallo più impiegato nella realizzazione di contatti ohmici per il GaN di tipo p è il nichel, solitamente combinato con una copertura in oro.

A differenza dei contatti realizzati con il GaN di tipo n non si verifica un decremento della resistività con l'aumento della temperatura di ricottura. Secondariamente i valori di ρ_c ottenuti dopo una ricottura in ambiente in un atmosfera ossidante sono inferiori rispetto a quelli ottenuti in un ambiente neutro. Si può trovare una spiegazione di ciò nella presenza dell'idrogeno nello strato del p-GaN, che è responsabile della passivazione elettrica degli accettori di magnesio, attraverso la formazione di molecole stabili e neutre di Mg-H portando alla riduzione della concentrazione degli accettori N_A [35].

Capitolo 2

Il LED

2.1 Caratteristiche elettriche

I diodi LED vengono realizzati attraverso una giunzione p-n, dove una regione di semiconduttore di tipo p è contattata ad una di tipo n. Per lo studio delle caratteristiche elettriche è conveniente fare alcune semplificazioni:

- giunzione brusca: nelle due regioni del semiconduttore la concentrazione è uniforme, con una variazione a gradino;
- i droganti sono completamente ionizzati: nella regione di tipo p la concentrazione dei portatori è pari ad N_A mentre nella regione di tipo n è pari ad N_D , con N_A e N_D concentrazione dei droganti accettore e donore;
- non ci sono compensazioni dei droganti da parte delle impurità.

Nella regione prossima alla giunzione, poiché vi è inizialmente un gradiente di concentrazione dei portatori di carica, i maggioritari fluiscono per diffusione dalla regione a maggior concentrazione verso quella a minore concentrazione. Quando i portatori liberi si ricombinano la carica fissa dei droganti ionizzati non è più equilibrata e ciò dà luogo alla formazione di un campo elettrico che si oppone al flusso di diffusione. L'equilibrio viene raggiunto quando i portatori che diffondono verso la regione a densità minore è esattamente bilanciato con il moto nella direzione opposta dei portatori causato dal campo elettrico. Si crea così, in prossimità della giunzione, una regione in cui si trova solamente carica fissa ma non portatori liberi, detta regione di carica spaziale (RCS) (figura 2.1a) ai

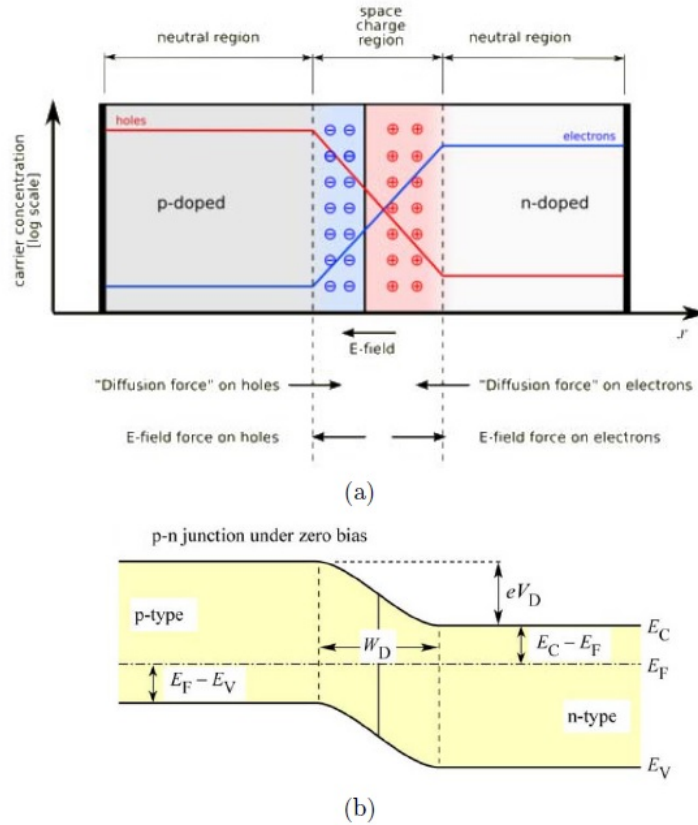


Figura 2.1: Giunzione p-n brusca con regione di carica spaziale e schema dei movimenti di trasporto di elettroni e lacune (a) e diagramma a bande, in assenza di polarizzazione applicata, con in evidenza il potenziale di built-in (b).

cui capi è presente una tensione, ϕ_i , detta potenziale di built-in (figura 2.1b), che rappresenta la barriera che i portatori devono superare per passare nella regione di carica opposta:

$$\phi_i = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad (2.1)$$

dove k è la costante di Boltzmann, T è la temperatura, q la carica elementare ed n_i è la concentrazione di portatori intrinseca.

Quando si applica una tensione esterna alla giunzione p-n, questa cade quasi completamente all'interno della zona di svuotamento (RCS) poiché essa è una zona altamente resistiva a causa dell'assenza di portatori liberi, la sua larghezza è data dalla relazione:

$$W_d = \sqrt{\frac{2\epsilon}{q} (\phi_i - V) \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right)} \quad (2.2)$$

dove V è la tensione di polarizzazione applicata alla giunzione mentre ϵ è la costante dielettrica del semiconduttore. L'applicazione di una polarizzazione diretta ($V > kT/q$)

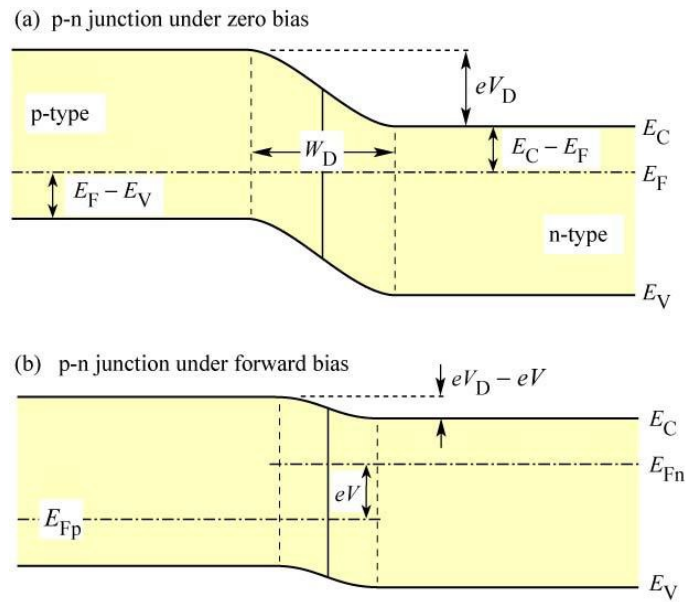


Figura 2.2: Diagramma a bande di una giunzione pn in polarizzazione nulla e diretta

riduce l'altezza della barriera di una quantità pari alla tensione applicata (figura 2.2) e riduce inoltre l'estensione della regione di carica spaziale, come si può denotare dall' eq. (2.2). In questa situazione si crea un apprezzabile sbilanciamento tra i flussi dei portatori maggioritari e minoritari che attraversano in verso opposto la giunzione: si ottiene così un flusso di cariche, e quindi una corrente, che varia esponenzialmente con la tensione applicata ai suoi capi.

Invece l'applicazione di una polarizzazione inversa ha l'effetto opposto sia sull'altezza di barriera che aumenta, sia sulla larghezza della regione di svuotamento che si allarga. Anche in questo caso abbiamo uno sbilanciamento del flusso di cariche ma la corrente che fluisce attraverso la giunzione, detta corrente di *leakage*, è dell'ordine delle decine di nA.

L'equazione della corrente per un diodo ideale è l'equazione di Shockley:

$$I_D = I_S(e^{qV/kT} - 1) \quad \text{con} \quad I_S = qA \left(\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p} \frac{n_i^2}{N_D}} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n} \frac{n_i^2}{N_A}} \right) \quad (2.3)$$

con D_n e D_p costanti di diffusione per gli elettroni e per le lacune, τ_n e τ_p tempi di vita dei portatori minoritari.

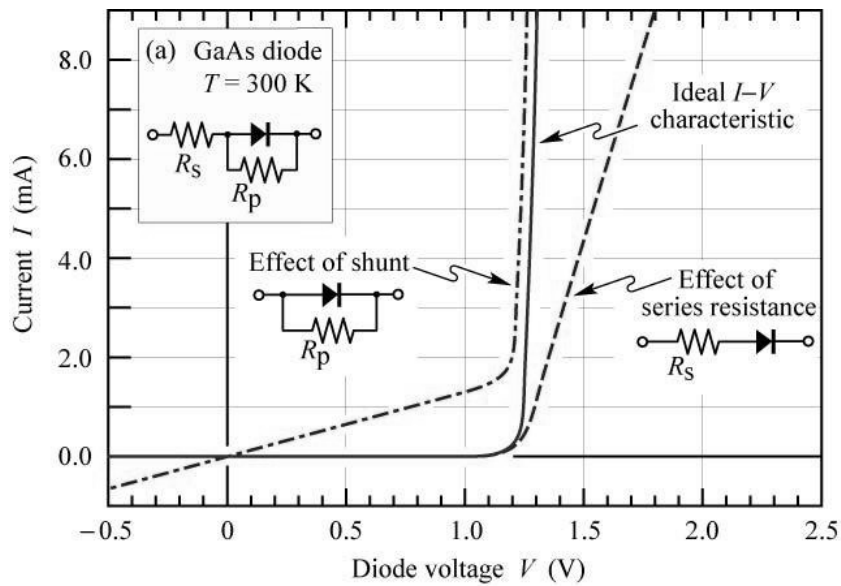


Figura 2.3: Caratteristica I-V per un diodo ideale ed effetti delle resistenze serie e parallelo.

La caratteristica reale di un diodo è però influenzata dalla presenza di resistenze parassite. Infatti un diodo normalmente ha in serie una resistenza dovuta ai contatti e alla parte massiva non drogata di materiale, e una resistenza in parallelo dovuta a possibili cammini ohmici che portano la corrente a fluire in zone diverse della giunzione, dovuti ad esempio, a danni della struttura p-n o alla presenza di imperfezioni superficiali.

La caratteristica reale del diodo mostra un comportamento lineare ad alte tensioni, per effetto della resistenza serie, quando la caduta di potenziale della resistenza aumenta con l'aumentare della corrente, questa non è più trascurabile e si somma alla caduta di tensione ai capi del diodo.

A basse tensioni è possibile osservare l'effetto della presenza della resistenza parallelo: la corrente che scorre in essa è decisamente superiore a quella che scorre nel diodo. La caratteristica sarà quindi ancora lineare in una zona dove l'andamento dovrebbe essere piatto. Questi fenomeni sono visibili in figura 2.3.

All'aumentare della polarizzazione inversa aumentano sia la regione di carica spaziale che il campo elettrico massimo.

Ad un certo valore di potenziale negativo il diodo entra nella regione di **breakdown**. Questo processo si verifica in un modo piuttosto brusco e la corrente aumenta rapida-

mente, per piccole variazioni della tensione applicata.

Il modulo della tensione in cui si verifica questo fenomeno è detta tensione di breakdown.

Sono stati identificati due differenti meccanismi di breakdown:

- a valanga: all'aumentare della tensione di polarizzazione negativa aumenta anche il campo elettrico che accelera i portatori liberi. Quando essi si muovono nella regione di svuotamento collidono con gli atomi fissi. Ad un certo punto il campo elettrico diventa talmente forte da dare ai portatori un'energia sufficientemente grande per rompere i legami degli orbitali e generare altre coppie elettrone-lacuna. Questi vengono a loro volta accelerati dal campo elettrico e collidono contro altri atomi, andando ad aumentare rapidamente la corrente che attraversa la giunzione;
- zener: si verifica solamente in diodi fortemente drogati. L'elevato livello del drogaggio dà luogo alla formazione di una strettissima regione di svuotamento. L'applicazione di una tensione negativa fa sì che i portatori passino tra banda di conduzione e banda di valenza per effetto tunnel, incrementando, anche questa volta, la corrente.

2.2 Meccanismi di ricombinazione

In un semiconduttore generico elettroni e lacune possono ricombinarsi tra di loro in maniera radiativa oppure non radiativa.

In optoelettronica la componente radiativa dei processi di ricombinazione deve essere massimizzata, a differenza di quella non radiativa che deve essere minimizzata, ma che tuttavia non è possibile eliminare del tutto.

In condizione di equilibrio dinamico, in un semiconduttore drogato o non drogato, ad una temperatura fissata, il prodotto tra la concentrazione di elettroni e di lacune è costante, in accordo con la legge dell'azione di massa:

$$n_0 p_0 = n_i^2 \quad (2.4)$$

dove n_0 e p_0 sono rispettivamente le concentrazioni all'equilibrio di elettroni e lacune mentre n_i è la concentrazione intrinseca dei portatori.

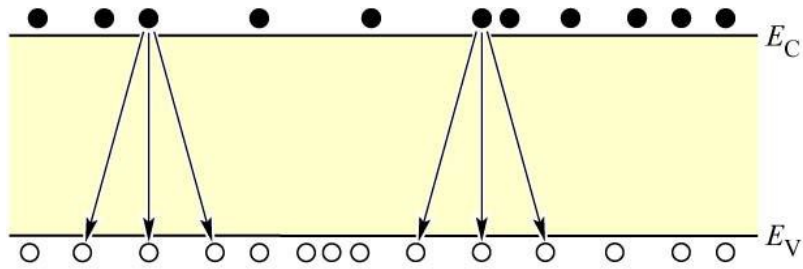


Figura 2.4: Schema della dipendenza del tasso di ricombinazione dal prodotto np .

Questa relazione indica che questo prodotto è indipendente dalle quantità di impurità di tipo donore o accettore presenti.

Si possono inoltre generare elettroni o lacune in eccesso grazie all'assorbimento di fotoni, all'iniezione di una corrente oppure grazie ad un fascio di elettroni.

Il fenomeno di creazione di una coppia elettrone-lacuna è detto generazione. Il fenomeno opposto, che prevede l'annichilazione di una coppia elettrone lacuna, è invece detto ricombinazione.

In particolare elettroni e lacune possono ricombinarsi in due modi differenti: se il processo porta alla formazione di un fotone è detto ricombinazione radiativa, se invece non porta all'emissione di un fotone è detto ricombinazione non radiativa.

2.2.1 Ricombinazione radiativa

La probabilità per un elettrone di ricombinare con una lacuna è direttamente proporzionale alla concentrazione di elettroni e lacune, come illustrato in figura 2.4. È quindi possibile calcolare il tasso di ricombinazione nel seguente modo:

$$R = -\frac{dn}{dt} = -\frac{dp}{dt} = Bnp \quad (2.5)$$

dove B è detto coefficiente di ricombinazione bimolecolare, mentre n e p sono rispettivamente la concentrazione di elettroni e lacune. All'equilibrio il tasso di ricombinazione R_0 è pari a quello di generazione G_0 , di conseguenza la ricombinazione netta:

$$R_{nett} = R - G = R_0 - G_0 \quad (2.6)$$

è pari a zero.

Considerando invece una situazione al di fuori dell'equilibrio, le concentrazioni dei por-

tatori valgono:

$$n = n_0 + \Delta n \quad p = p_0 + \Delta p \quad (2.7)$$

con Δn e Δp concentrazioni dei portatori in eccesso. Elettroni e lacune sono generate a coppie quindi si ha che $\Delta n = \Delta p$.

Sostituendo la (2.7) nella (2.5) si ottiene:

$$R = Bnp = B(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) \quad (2.8)$$

É necessario ora distinguere tra due possibili situazioni di bassa o alta eccitazione.

In condizioni di bassa eccitazione, $\Delta n \ll (n_0 + p_0)$, l'equazione (2.8) diventa:

$$R = Bn_i^2 = B(n_0 + p_0)\Delta n(t) = R_0 + R_{ecc} \quad (2.9)$$

La concentrazione dei portatori in funzione del tempo si può, in queste condizioni, esprimere nella forma:

$$\frac{dn(t)}{dt} = G - R = (G_0 + G_{ecc}) - (R_0 + R_{ecc}) = R_{ecc} - G_{ecc} \quad (2.10)$$

Se all'istante di tempo $t=0$ si annulla la generazione G_{ecc} si ottiene, inserendo in (2.10) la (2.9):

$$\frac{dn(t)}{dt} = -B[n_0 + p_0]\Delta n(t) \quad (2.11)$$

La soluzione di quest'equazione differenziale è:

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 e^{-t/\tau} \quad (2.12)$$

dove τ è il tempo di vita dei portatori, parametro che dipende dal drogaggio del semiconduttore

$$\tau = \frac{1}{B(n_0 + p_0)} \quad (2.13)$$

Le concentrazioni dei portatori, terminata la fase di eccitazione, decrescono con andamento esponenziale con costante di tempo τ . Tuttavia, solamente una piccola parte dei portatori maggioritari ricombina: il loro lifetime è infatti molto più lungo rispetto a quello dei minoritari, e a fini pratici si può assumere infinito. In condizioni di bassa eccitazione, quindi, è il tempo di vita dei minoritari a limitare la velocità di risposta dei dispositivi.

In condizioni di alta iniezione, $\Delta n \gg (n_0 + p_0)$, la densità dei portatori generati è molto maggiore rispetto alla concentrazione che si ha all'equilibrio. Il tasso di ricombinazione (2.5) diventa ora:

$$R = -\frac{dn}{dt} = -\frac{dp}{dt} = -B\Delta n^2 \quad (2.14)$$

La soluzione di quest'equazione differenziale è, con la condizione iniziale $\Delta n(0) = \Delta n_0$, è:

$$\Delta n(t) = \frac{1}{Bt + \Delta n_0^{-1}} \quad (2.15)$$

che rappresenta un decadimento di tipo non esponenziale. Seguendo la definizione di costante di tempo per una funzione esponenziale, dove questa è il tempo in cui la funzione si riduce ad un fattore di $1/e$ del suo valore iniziale è possibile trovare un'artificiosa costante di tempo:

$$\tau(t) = -\frac{\Delta n(t)}{\frac{d\Delta n(t)}{dt}} = t + \frac{1}{B\Delta n_0} \quad (2.16)$$

Dall'eq. (2.16) si nota che il tempo di vita dei portatori minoritari aumenta all'aumentare di t . Per tempi sufficientemente lunghi la costante di tempo approssima il valore che si ha in condizioni di bassa eccitazione.

2.2.2 Ricombinazione non radiativa

Se in un evento di ricombinazione radiativa viene emesso un fotone con energia pari al gap tra le bande, in un semiconduttore si possono verificare anche eventi di tipo non radiativo. In questo caso l'energia degli elettroni è convertita in fononi, come mostrato in figura 2.5.

La causa principale della ricombinazione non radiativa è la presenza nel semiconduttore di difetti, che ne modificano le proprietà e il comportamento, come la presenza di atomi diversi nella struttura reticolare.

La presenza di difetti causati da atomi di diversi elementi dà luogo a differenti strutture di livelli energetici, anche interni al gap proibito, i quali sono ottimi centri di ricombinazione, in particolare se essi sono prossimi alla metà dell'Energy Gap.

Questo fenomeno prende il nome di **ricombinazione attraverso i livelli profondi**, mostrata schematicamente in figura 2.6.

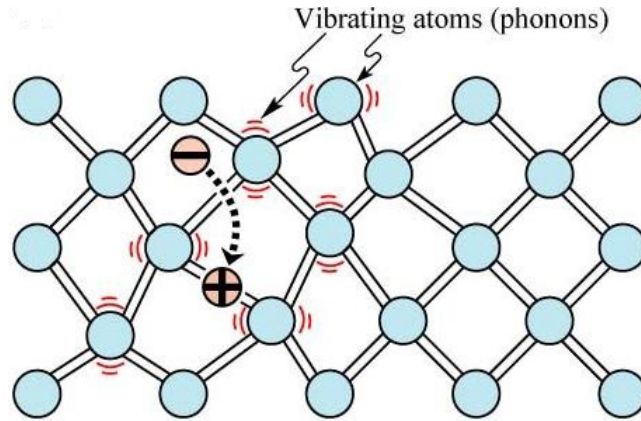


Figura 2.5: Processo di ricombinazione non radiativa.

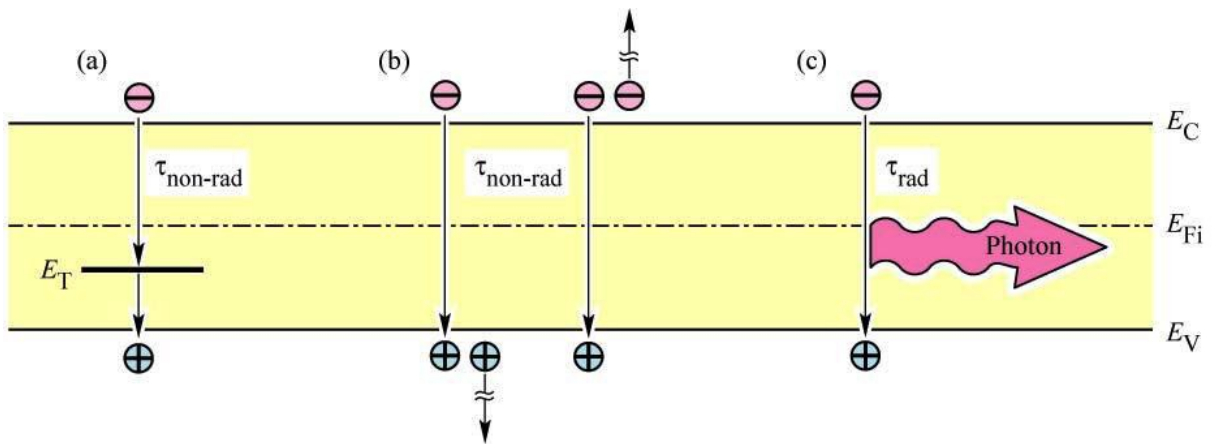


Figura 2.6: Diagramma a bande dove si illustrano meccanismi di ricombinazione: (a) non radiativa attraverso livelli profondi, (b) non radiativa attraverso il meccanismo di Auger, (c) radiativa.

Secondo la teoria di Shockley, Read e Hall il tasso di ricombinazione non radiativa attraverso stati trappola al livello energetico E_T e concentrazione N_T è:

$$R_{SRH} = \frac{N_T v_{th} \sigma_n \sigma_p (pn - n_i^2)}{\sigma_n (n_0 + \Delta_n + n_1) + \sigma_p (p_0 + \Delta_p + p_1)} \quad (2.17)$$

dove $\Delta n = \Delta p$, v_n e v_p sono le velocità termiche di elettroni e lacune mentre σ_n e σ_p sono le sezioni di cattura delle trappole. Invece n_1 e p_1 rappresentano le concentrazioni di elettroni e lacune con il livello di Fermi situato al livello degli stati trappola:

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_T - E_{Fi}}{kT}\right) \quad p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_{Fi} - E_T}{kT}\right) \quad (2.18)$$

con E_{Fi} livello di Fermi nel semiconduttore intrinseco.

Il tempo di vita dei portatori si può ottenere a partire dall'equazione $R_{SRH} = \Delta n / \tau$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{p_0 + n_0 + \Delta n}{(N_T v_p \sigma_p)^{-1} (n_0 + n_1 + \Delta n) + (N_T v_n \sigma_n)^{-1} (p_0 + p_1 + \Delta p)} \quad (2.19)$$

Se si considera un semiconduttore di tipo p ($p_0 \gg n_0$ e $p_0 \gg p_1$) e una piccola variazione rispetto all'equilibrio ($\Delta n \ll p_0$), il tempo di vita dei minoritari è dato da:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{n0}} = N_T v_n \sigma_n \quad (2.20)$$

Da questo risultato si evince che il tasso di ricombinazione R_{SRH} è limitato dal tasso di cattura dei portatori minoritari.

Il tempo di vita dei maggioritari è ottenibile in modo analogo:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{p0}} = N_T v_p \sigma_p \quad (2.21)$$

È possibile riscrivere l'equazione (2.19) nel seguente modo:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{p_0 + n_0 + \Delta n}{\tau_{p0} (n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0} (p_0 + p_1 + \Delta p)} \quad (2.22)$$

In condizioni di leggero scostamento dall'equilibrio (condizione di bassa emissione) e con $v_n = v_p$ e $\sigma_n = \sigma_p$ si può esprimere il tempo di vita medio dei portatori minoritari come:

$$\tau_n = \frac{n_0 + p_0 + n_i \cosh\left(\frac{E_t - E_{Fi}}{kT}\right)}{n_0 + p_0} \tau_0 \quad (2.23)$$

La funzione cosh presenta un minimo quando il suo argomento è pari a zero, in questo caso quando $E_t = E_{Fi}$.

Questo significa che il tempo di vita dei minoritari è minimizzato quando il livello degli stati trappola è prossimo al livello di Fermi intrinseco.

Questo dimostra che i livelli profondi sono ottimi centri di ricombinazione quando sono vicini al centro dell'Energy Gap.

Quest'ultima equazione rivela inoltre la dipendenza della ricombinazione Shockley-Read-Hall dalla temperatura: quando T cresce il tempo di vita della ricombinazione non radiativa diminuisce. È tuttavia possibile che in alcuni casi si abbia una ricombinazione

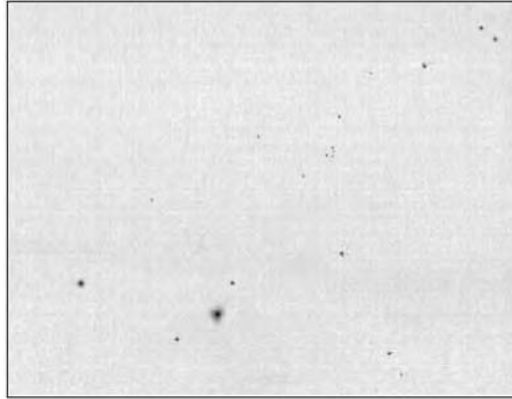


Figura 2.7: Catodoluminescenza di un layer di GaAs: i punti neri sono dovuti a larghi ammassi di centri di ricombinazione non radiativa.

radiativa attraverso i livelli profondi.

Un'esempio di ricombinazione radiativa attraverso i livelli profondi nel nitruro di gallio è mostrato in figura 2.7. Essa è dovuta alla presenza di vacanze nel gallio, un difetto comune nei semiconduttori GaN di tipo n [36], [37], [38].

Lo spettro di luminescenza mostra una transizione da banda a banda a 365 nm e una transizione attraverso i livelli profondi intorno ai 550 nm. Quest'ultima transizione si verifica in prossimità del giallo nello spettro di emissione visibile, come in figura 2.8.

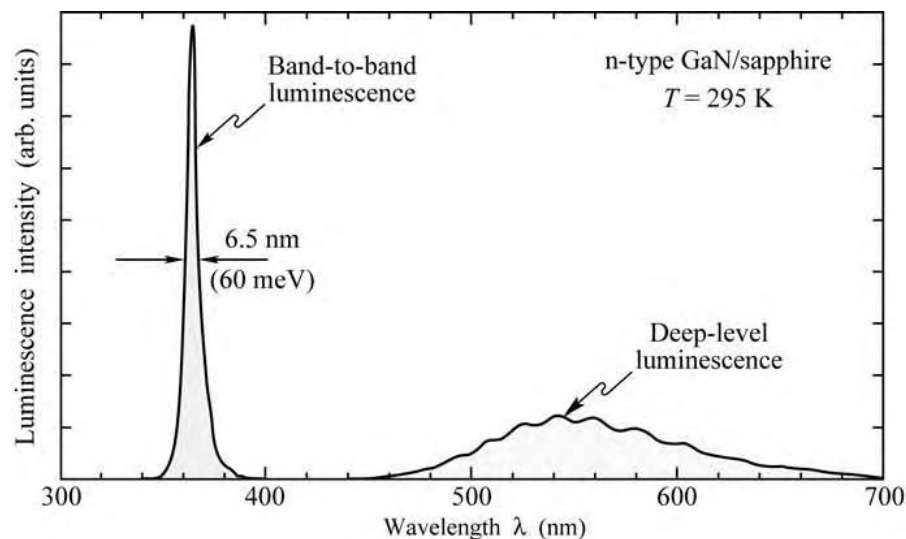


Figura 2.8: Spettro di emissione del GaN a 365 nm, la luminescenza a 550 nm è dovuta alle ricombinazioni attraverso i livelli profondi.

La **ricombinazione Auger** è un altro importante meccanismo di ricombinazione non radiativa, rappresentata in figura 2.6 (b). A seguito di una ricombinazione banda-banda tra un elettrone ed una lacuna, l'energia disponibile viene dissipata attraverso l'eccitazione di un elettrone libero nella banda di conduzione oppure di una lacuna nella banda di valenza. Il portatore eccitato perderà in seguito la sua energia in multiple emissioni di fononi, finché non tornerà in prossimità del limite della banda proibita.

Il tasso di ricombinazione dovuto ai processi di Auger è dato da:

$$R_{Auger} = c_p n p^2 \quad (2.24)$$

e da

$$R_{Auger} = c_n n^2 p \quad (2.25)$$

Da ciò si evince che la ricombinazione di Auger è proporzionale al quadrato della concentrazione dei portatori perché sono richiesti due portatori dello stesso tipo (o due elettroni o due lacune).

Il primo processo, eq. (2.24), accade più frequentemente nei semiconduttori di tipo p vista l'abbondanza di lacune.

Il secondo processo, eq. (2.25), si verifica principalmente nei semiconduttori di tipo n grazie all'abbondanza di elettroni.

Durante un processo di ricombinazione Auger energia e momento si conservano. A causa delle differenze tra la strutture nella banda di valenza e conduzione i due coefficienti di Auger C_p e C_n sono solitamente differenti.

In condizioni di alta eccitazione, il tasso di ricombinazione Auger si riduce a:

$$R_{Auger} = (C_p + C_n) n^3 = C n^3 \quad (2.26)$$

dove C è il coefficiente di Auger. Tipici valori di C per semiconduttori del gruppo III-V sono 10^{-28} - 10^{-29} cm⁶/s.

Dalla dipendenza del tasso di ricombinazione Auger da n^3 , descritta dall'eq. (2.26) si deduce che essa riduce la luminescenza solamente in condizioni di alta eccitazione. In condizioni di bassa eccitazione il tasso di ricombinazione Auger è molto basso e quindi può essere trascurato.

Un terzo meccanismo di ricombinazione non radiativa è la **ricombinazione superficiale** che si verifica in prossimità dei margini del semiconduttore.

Le proprietà dei semiconduttori dipendono molto dalla sua struttura reticolare, periodica all'interno del materiale. Alla superficie però, la periodicità è interrotta e questo porta a grossi cambiamenti nel diagramma a bande, tra cui la presenza di stati energetici accessibili nel gap proibito. Infatti alcuni orbitali di valenza non formano un legame chimico: questi orbitali, che sono parzialmente riempiti, sono chiamati legami pendenti e vanno a formare degli stati energetici all'interno dell'Energy Gap. Essi altro non sono che centri di ricombinazione, che in base al tipo di carica degli orbitali di valenza, possono essere di tipo accettore o di tipo donore.

Questi legami pendenti possono ricombinarsi e formare legami con atomi vicini nello stesso piano di superficie. È quindi possibile che la struttura atomica superficiale sia diversa da quella interna con stati energetici differenti, la cui posizione è molto difficile da prevedere.

Per calcolare gli effetti della ricombinazione superficiale, di un semiconduttore di tipo p soggetto ad illuminazione è necessario risolvere l'equazione di continuità:

$$\frac{\partial \Delta n(x, t)}{\partial t} = G - R + \frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial x} J_n \quad (2.27)$$

dove J_n è la densità di corrente per gli elettroni in afflusso verso la superficie.

Con l'ipotesi che essa sia una corrente puramente diffusiva e che R sia pari alla velocità di ricombinazione massiva $\Delta n(x, t)/\tau_n$ è possibile scrivere l'eq. (2.27) come:

$$\frac{\partial \Delta n(x, t)}{\partial t} = G - \frac{\Delta n(x, t)}{\tau_n} + D_n \frac{\partial^2 \Delta n(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.28)$$

in cui D_n è la costante di diffusione degli elettroni.

Se si impone come condizione al contorno che tutti gli elettroni diffusi verso la superficie si ricombinino attraverso gli stati superficiali con velocità S (cm/s) si trova, come soluzione della (2.28), la concentrazione dei portatori:

$$n(x) = n_0 + \Delta n_\infty \left[1 - \tau_n \frac{S \exp(-x/L_n)}{L_n + \tau_n S} \right] \quad (2.29)$$

dove Δn_∞ è l'eccesso di portatori minoritari nel semiconduttore bulk mentre L_n è la loro lunghezza di diffusione.

In figura 2.9 sono riportati uno schema della ricombinazione negli stati prossimi alla superficie e la concentrazione dei portatori lungo il semiconduttore.

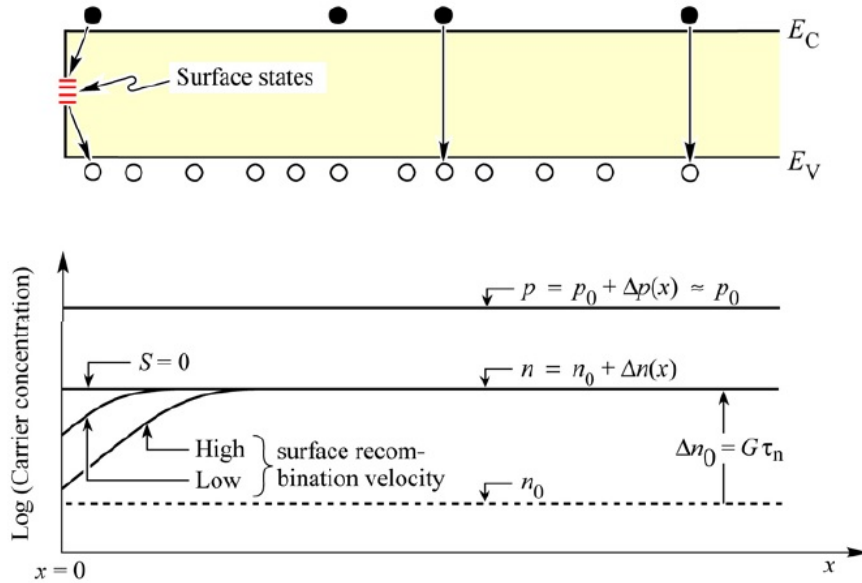


Figura 2.9: Diagramma a bande con schematizzata una ricombinazione in prossimità della superficie e concentrazione dei portatori lungo l’asse x per un semiconduttore di tipo p, al variare della velocità di ricombinazione S.

2.3 Eterostrutture

La struttura analizzata in precedenza è quella del diodo ad omogiunzione: in questo tipo di dispositivi i portatori, dopo aver attraversato la regione di carica spaziale, diffondono nella regione quasi neutra di polarità opposta, mediamente dopo aver percorso una distanza detta lunghezza di diffusione:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \tag{2.30}$$

per elettroni e lacune, dove $\tau_{n,p}$ è il tempo di vita dei portatori minoritari.

Queste lunghezze possono arrivare anche all’ordine di alcune decine di micrometri: gli eventi di ricombinazione sono dispersi in un’unità di volume molto grande (figura 2.10 (a)).

Per aumentare la densità degli eventi di ricombinazione vengono realizzate le eterostrutture.

In questi sistemi materiali diversi, con E_g differenti, vengono cresciuti l’uno sull’altro. Nella realizzazione dei LED il materiale con Energy Gap inferiore viene cresciuto all’interno di due semiconduttori con E_g elevato.

In questo modo si crea una struttura a bande formata da una buca delimitata da due bar-

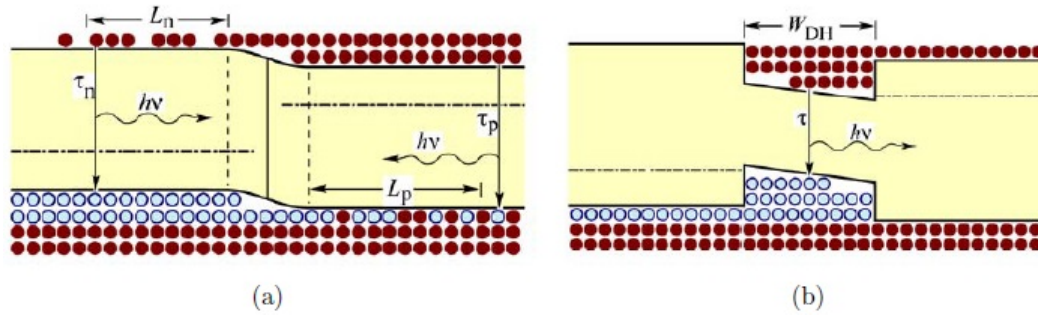


Figura 2.10: Distribuzione dei portatori in prossimità di una giunzione in una struttura a omogiunzione (a) e ad eterogiunzione (b)

riere di potenziale, come mostrato in figura 2.10 (b).

Questa particolare conformazione assunta dalla banda di conduzione, e dalla banda di valenza, prende il nome di buca di potenziale o *quantum well* ed ha lo scopo di aumentare la concentrazione di elettroni e lacune per aumentare la ricombinazione ed evitare che i portatori diffondano nella regione quasi neutra. Questo aumento della concentrazione va ad aumentare il tasso di ricombinazione radiativa, che come detto in precedenza vale:

$$R = Bnp \quad (2.31)$$

2.3.1 Cenni teorici sulle buche quantiche

Nei semiconduttori la concentrazione di portatori $n(E)$ è data dal prodotto tra la densità degli stati disponibili $g(E)$ e la distribuzione della probabilità di occupazione di questi ultimi (distribuzione di Fermi-Dirac) $f_n(E)$. Nella progettazione della struttura dei dispositivi il fattore su cui si va ad agire è la densità degli stati.

In particolare questa è definita dal tipo di confinamento dei portatori: dalla realizzazione di apposite eterostrutture si ha un confinamento energetico delle cariche ed una conseguente quantizzazione degli stati disponibili come mostrato in figura 2.11. Nelle buche quantiche i portatori possono muoversi liberamente solo nelle direzioni parallele ad essa, mentre sono vincolati nella direzione perpendicolare da barriere di potenziale.

Partendo dalla funzione d'onda di una particella $\psi(x, y, z)$ è possibile determinare la sua energia totale:

$$E = E_k + E_i = E_i + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_y^2 + k_z^2) \quad (2.32)$$

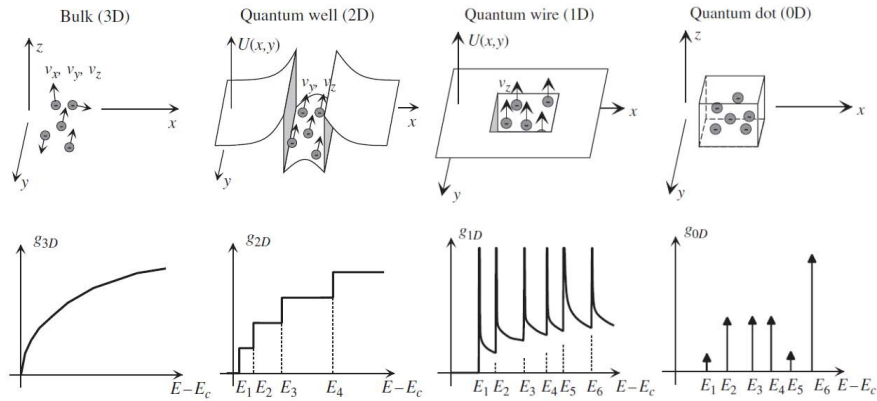


Figura 2.11: Gradi di libertà per un elettrone e conseguenti distribuzioni delle densità di stati

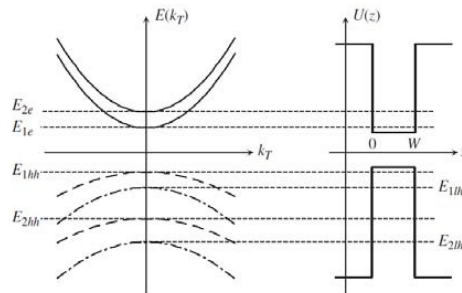


Figura 2.12: Approssimazione della relazione di dispersione per le sotto-bande della buca quantica

dove E_i sono gli stati energetici permessi con una struttura che prevede una buca quantica, E_k è l'energia cinetica e m^* la massa efficace della particella.

Questa espressione è valida per ogni i e da essa è possibile notare che la quantum well introduce nelle bande di valenza e di conduzione una struttura a sotto-bande. Per ognuna di queste bande è presente una dispersione, come per le particelle libere, approssimativamente parabolica, come in figura 2.12. Il moto delle cariche è simile a quello presente nel bulk tridimensionale, con la differenza di un limitazione al piano (x,y) : si parla in questo caso di gas 2D.

È importante osservare come lo stato fondamentale per un elettrone confinato in una quantum well non corrisponde esattamente al fondo della buca ma presenta una differenza energetica di cui è importante tenere conto nella valutazione della lunghezza d'onda di emissione del dispositivo oltre che della tensione di lavoro.

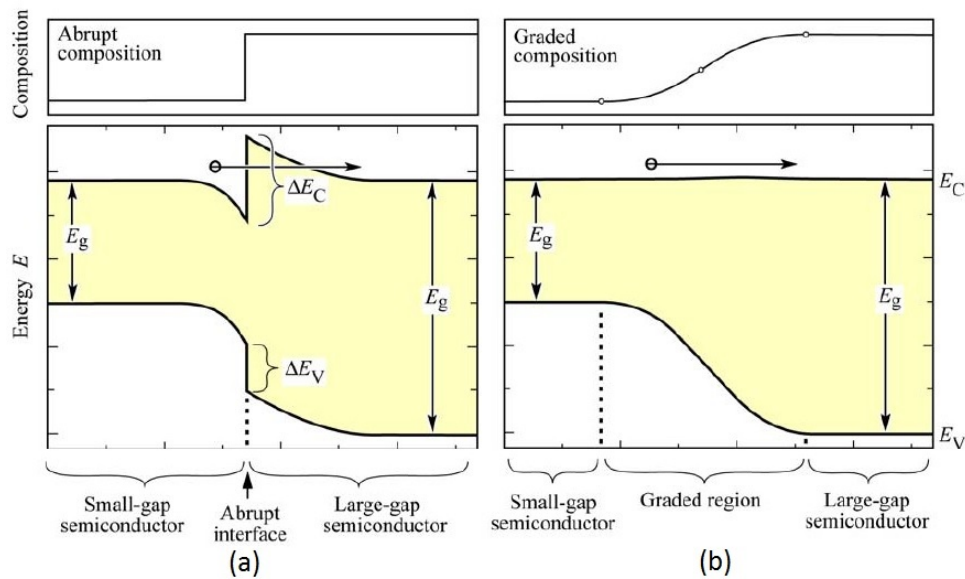


Figura 2.13: Diagramma a bande di un'eterogiunzione tra semiconduttori di tipo n con diverso energy gap, brusca (a) e graduale (b)

2.3.2 Effetti dell'eterogiunzione sulla resistività del dispositivo

L'utilizzo delle strutture ad eterogiunzione oltre ad un miglioramento dell'efficienza dei LED porta anche ad alcune problematiche.

Una di queste è l'aumento della resistività all'interfaccia tra le differenti strutture. Quando si accostano due materiali con E_g differenti si genera un trasferimento di elettroni, dal semiconduttore con gap maggiore, verso gli stati a livello energetico inferiore della struttura che si trova nel mezzo della giunzione.

Come risultato di ciò si crea un dipolo elettrostatico che porta al piegamento delle bande, come mostrato in figura 2.13 (a). I portatori possono superare queste barriere di potenziale grazie all'effetto tunnel oppure attraverso un'emissione termica.

La potenza termica prodotta dalle resistenze dovute alle eterostrutture porta ad un riscaldamento della regione attiva e ad una conseguente decrescita dell'efficienza radiativa.

È stato dimostrato che è possibile eliminare completamente la discontinuità delle bande, facendo variare gradatamente in modo parabolico la composizione del semiconduttore in prossimità della giunzione [39]: in questo modo si ottiene una variazione lineare del diagramma a bande come riportato in figura 2.13 (b).

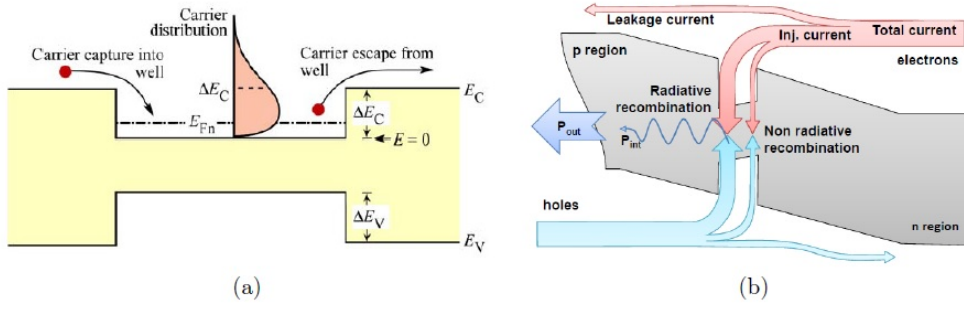


Figura 2.14: Distribuzione energetica dei portatori all'interno di una buca quantica (a). Bilancio delle correnti nella doppia eterostruttura (b).

2.3.3 Carrier escape

Idealmente tutte le cariche intrappolate nella buca quantica dovrebbero dare luogo ad un fenomeno di ricombinazione.

Tipicamente le barriere di potenziale che delimitano la quantum well sono dell'ordine delle diverse centinaia di eV, quindi molto maggiori dell'energia termica media di un portatore libero, pari a kT . Nonostante ciò, alcuni portatori possono scappare dalla buca verso gli stati posti al di sopra della barriera.

La concentrazione di questi ultimi nella regione attiva segue la distribuzione di Fermi-Dirac, come riportato in figura 2.14 (a). È possibile osservare che alcune cariche possiedono un'energia superiore all'altezza di barriera. Se si considerano gli elettroni nella regione attiva ai cui margini è presente un'altezza di barriera ΔE_C , la concentrazione delle cariche con energia maggiore è data da:

$$n_B = \int_{E_B}^{\infty} \rho_{DOS} f_{FD}(E) dE \quad (2.33)$$

con ρ_{DOS} densità degli stati, $f_{FD}(E)$ funzione della distribuzione di Fermi-Dirac, E_B altezza di barriera.

In un semiconduttore bulk, la concentrazione di portatori con energia maggiore di E_B è data da:

$$n_B = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_B}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_C}}{1 + e^{(E - E_{Fn})/kT}} dE \quad (2.34)$$

dove E_{Fn} è il quasi-livello di Fermi nella regione n. Considerando solo gli elettroni con energia superiore a quella di Fermi, la distribuzione di Fermi-Dirac può essere approssi-

mata con quella di Boltzmann, ottenendo:

$$n_B = N_C e^{(E_{F_n} - E_B)/kT} \quad (2.35)$$

dove N_C è la densità effettiva degli stati nella regione attiva.

2.3.4 Carrier overflow

Contrariamente al carrier escape il meccanismo di carrier overflow avviene in condizioni di alta iniezione: l'elevata concentrazione dei portatori fa sì che il livello di Fermi "superi" l'altezza della barriera.

In questa situazione si ha una saturazione dei portatori nella buca quantica ed una conseguente saturazione della potenza ottica emessa dal dispositivo.

Infatti il fluire dei nuovi portatori oltre la quantum well, nella regione quasi neutra, non offre un contributo che va ad incrementare la ricombinazione radiativa.

In condizioni di bassa iniezione il fenomeno del carrier overflow può, invece, essere trascurato.

Considerando un LED con doppia eterostruttura con una regione attiva di spessore W_{DH} , l'equazione di continuità risulta:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{J}{qW_{DH}} - Bnp \quad (2.36)$$

In condizioni di regime stazionario $dn/dt=0$ e in condizioni di alta iniezione $n=p$, la concentrazione dei portatori vale:

$$n = \sqrt{\frac{J}{qBW_{DH}}} \quad (2.37)$$

All'aumentare della corrente, la concentrazione dei portatori aumenta insieme al livello di Fermi.

In condizioni di alta eccitazione, la seguente equazione non è più valida:

$$\frac{E_f - E_c}{kT} = \ln\left(\frac{n}{N_C}\right) \quad (2.38)$$

e la posizione del livello di Fermi è data da:

$$\frac{E_f - E_c}{kT} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{n}{N_C}\right)^{2/3} \quad (2.39)$$

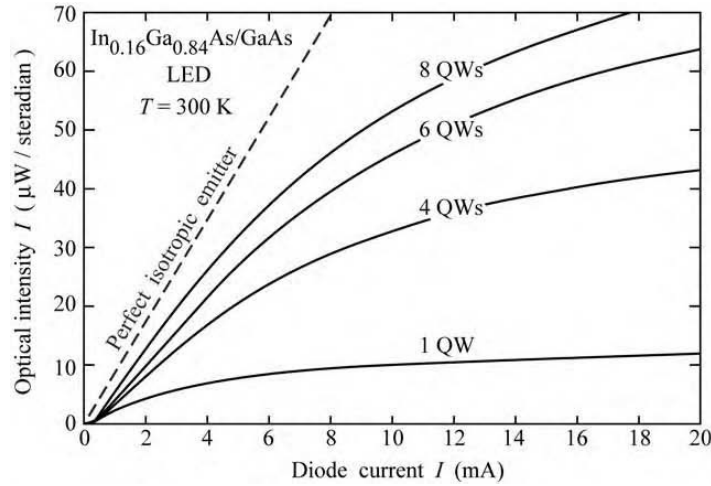


Figura 2.15: Potenze ottiche emesse da un InGaAs/GaAs LED con 1,4,6,8 buche quantiche

Per una corrente sufficientemente elevata E_F raggiunge l'altezza della barriera (i.e. $E_F - E_C = \Delta E_C$). La concentrazione dei portatori per cui si verifica l'overflow può essere determinata sostituendo l'ultima relazione nella (2.39):

$$n^2 = \left(\frac{\Delta E_C}{kT} \right)^3 \left(\frac{4N_C}{3\sqrt{\pi}} \right)^2 \quad (2.40)$$

Utilizzando l'equazione di continuità (2.36) è possibile determinare il valore della corrente a cui si raggiunge l'overflow:

$$J = qW_{DH} B n^2 = \left(\frac{\Delta E_C}{kT} \right)^3 \left(\frac{4N_C}{3\sqrt{\pi}} \right)^2 q B W_{DH} \quad (2.41)$$

L'overflow dei portatori si può verificare, sia in banda di conduzione che in banda di valenza, a seconda dei valori delle densità degli stati (N_C , N_V) e delle discontinuità delle bande (ΔE_C , ΔE_V).

L'entità della corrente di leakage aumenta al diminuire del volume attivo del dispositivo, il quale può essere incrementato in due modi: estendendo la larghezza della quantum well oppure aumentando il numero stesso delle buche quantiche nella regione attiva. Per quest'ultima configurazione è stato sperimentalmente dimostrato come ad un aumento del numero di quantum wells corrispondano l'incremento della potenza ottica di saturazione e l'incremento della corrente di iniezione a cui essa si verifica [40], come mostrato dalla figura 2.15.

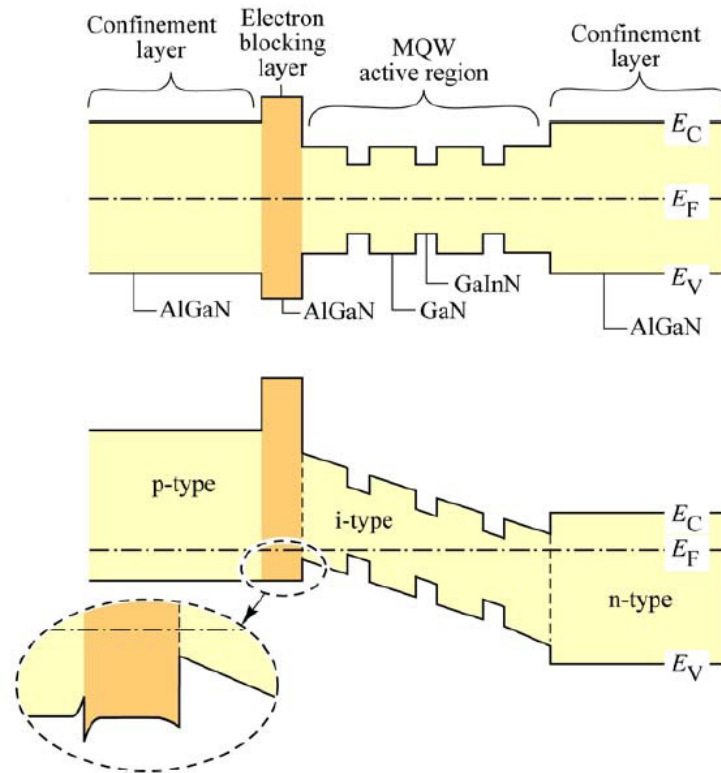


Figura 2.16: Struttura a bande di un LED basato su multiple quantum wells ed EBL, con drogaggio applicato (sopra) e senza (sotto).

2.3.5 Electron-blocking layer (EBL)

È stato appena mostrato come i portatori tendono ad uscire dalla regione attiva e a diffondere negli strati di confinamento.

In particolare, la corrente di leakage di elettroni è maggiore di quella delle lacune a causa della loro maggiore costante di diffusione nei semiconduttori del gruppo III-V.

Per ridurre questo corrente di leakage vengono utilizzate particolari strutture che limitano la dispersione dei portatori, detti *electron blocking layers*.

Il diagramma a bande di un LED basato su buche quantiche in InGaIn/GaN a cui è stato aggiunto un electron blocking layer in AlGaIn, posizionato al limite della regione p, è rappresentato in figura 2.16. Nella struttura non dopata, è possibile osservare che l'electron blocking layer rappresenta una barriera che impedisce il flusso della corrente, sia in banda di conduzione che in banda di valenza.

Tuttavia, con l'aggiunta del drogaggio, le nuove eterointerfacce non offrono particolari ostacoli al flusso di lacune dalla rispettiva zona di conduttività.

L'inserto di figura 2.16 mostra in dettaglio il fronte dell'EBL in banda di valenza: sono presenti delle piccole barriere di potenziale che le lacune si trovano a dover superare. Queste sono però facilmente rimovibili attraverso una gradazione della giunzione.

2.4 Efficienza quantica interna

Nelle pagine precedenti sono stati illustrati alcuni meccanismi di ricombinazione non radiativa: questi processi possono essere ridotti, ma non totalmente eliminati.

Ad esempio la ricombinazione presso gli stati superficiali può essere fortemente ridotta progettando il dispositivo in modo da posizionare la zona attiva lontano da tutte le parti esterne.

Tuttavia anche se la separazione è larga, alcune lacune continueranno a diffondere in prossimità della superficie e ricombinare in maniera non radiativa.

Come per la ricombinazione superficiale, anche la ricombinazione presso gli stati profondi e la ricombinazione Auger non possono essere completamente eliminate. Infatti tutti i cristalli dei semiconduttori hanno alcuni difetti interni, presenti con una concentrazione che può anche essere molto bassa, ma mai pari a zero.

Da considerazioni termodinamiche è possibile prevedere che se è necessaria un'energia E_a per creare un difetto puntuale in un reticolo cristallino, la probabilità che un difetto si formi in un sito specifico del cristallo, è data dall'esponenziale di $(-E_a/kT)$.

Il prodotto tra la concentrazione di siti nel cristallo e questo esponenziale dà come risultato la concentrazione dei difetti. Un difetto puntuale o un'insieme di difetti può dare luogo ad uno stato profondo all'interno del gap, che può essere un centro di ricombinazione non radiativa. È inoltre da considerare che è molto difficile fabbricare materiali con un livello di impurità inferiore ad una parte per miliardo.

Per quantificare l'impatto di questi fattori viene utilizzata l'efficienza quantica interna (IQE), ossia il rapporto tra il numero di fotoni emessi e il numero totale degli eventi di ricombinazione all'interno del semiconduttore.

Se all'inizio i semiconduttori composti del gruppo III-V raggiungevano valori di IQE inferiori all'1%, oggi è possibile ottenere efficienze anche superiori al 99%, grazie ai miglioramenti ottenuti sulla qualità del cristallo e alla riduzione della concentrazione di difetti ed impurità.

Il contributo parziale di ogni tipo di meccanismo è dato dal tempo di vita caratteristico τ_i ad esso associato.

Se il lifetime di un evento radiativo è indicato con τ_r , mentre per uno non radiativo è denotato con τ_{nr} , la probabilità totale di ricombinare è data dalla somma delle probabilità radiativa e non radiativa.

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1} \quad (2.42)$$

L'efficienza quantica interna è data dal rapporto tra la probabilità di evento radiativo e la probabilità di ricombinazione:

$$\eta_{int} = \frac{\tau_r^{-1}}{\tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}} \quad (2.43)$$

2.5 Proprietà ottiche del LED

Nella caratterizzazione di un dispositivo optoelettronico occupano una posizione centrale le proprietà ottiche dei dispositivi.

Venranno nel seguito analizzati, in particolar modo, lo spettro di emissione e la curva della potenza ottica emessa.

2.5.1 Spettro di emissione

Il principio fisico alla base del funzionamento del LED è l'emissione spontanea: un fotone viene emesso spontaneamente a seguito di una ricombinazione tra un elettrone in banda di conduzione ed una lacuna in banda di valenza.

Si assume che elettroni in banda di conduzione e lacune in banda di valenza abbiano una distribuzione parabolica:

$$E_e = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad e \quad E_h = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.44)$$

illustrate in figura 2.17(a). Nel processo di emissione la quantità di moto del fotone emesso, pari a $p = \hbar k \approx E_g/q$, è di alcuni ordini di grandezza inferiore a quella delle particelle che ricombinano, uguale a $\sqrt{2m^*kT}$. Nei LED a semiconduttore a gap diretto le regole di quanto-meccanica favoriscono le transizioni in cui vi è solo una variazione dell'energia, ma non della quantità di moto.

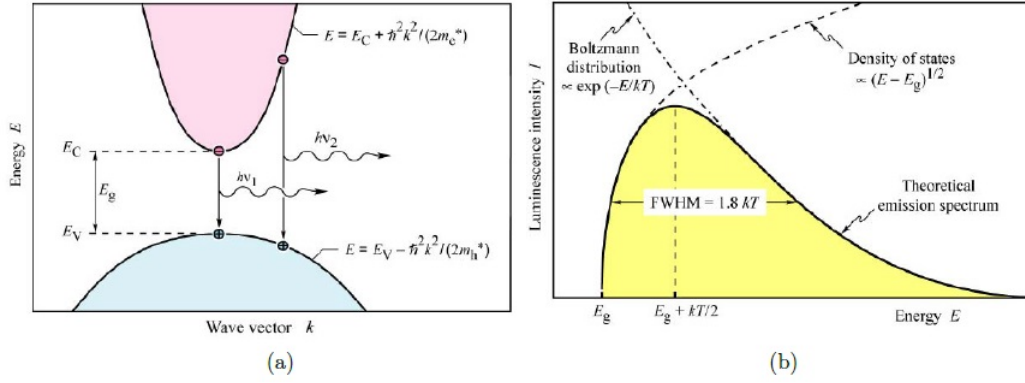


Figura 2.17: Relazione di dispersione per elettroni e lacune (a). Spettro teorico di emissione di un LED basato su omogiunzione (b).

É possibile quindi calcolare l'energia del fotone emesso nel seguente modo:

$$E_{ph} = h\nu = E_e - E_h = E - G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*} \quad (2.45)$$

dove $m_r^* = (m_e^{*-1} + m_h^{*-1})^{-1}$ è la massa efficace ridotta. Attraverso la relazione di dispersione congiunta, eq. (2.44), si può calcolare la densità di stati per un semiconduttore:

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_r^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_g} \quad (2.46)$$

La probabilità di occupazione degli stati in banda è data dalla distribuzione di Boltzmann:

$$f_B(E) = e^{-E/kT} \quad (2.47)$$

Moltiplicando la (2.46) e la (2.47) si ottiene una stima dell'andamento dell'intensità di emissione:

$$I(E) \propto \sqrt{E - E_g} e^{-E/(kT)} \quad (2.48)$$

riportata in figura 2.17(b). Il massimo dell'intensità si verifica per un'energia $E_g + kT/2$. La larghezza a metà dell'altezza vale invece :

$$\Delta E = 1,8kT \quad oppure \quad \Delta \lambda = \frac{1,8kT\lambda^2}{hc} \quad (2.49)$$

Ad esempio, la larghezza di banda spettrale, per un dispositivo basato su GaAs, con emissione a 870 nm a temperatura ambiente, è di circa 28 nm, sufficientemente stretta per essere percepita come monocromatica dall'occhio umano.

In caso di presenza di quantum well, lo spettro di emissione non dipenderà più dall' E_g

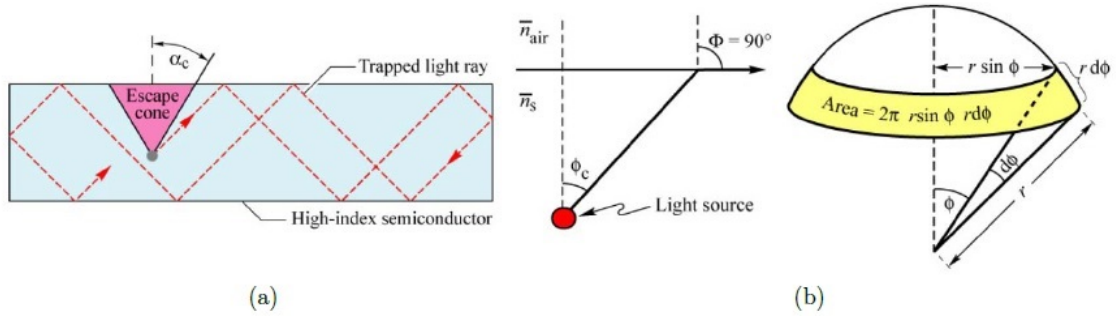


Figura 2.18: Rifrazione totale nel chip di semiconduttore (a). Determinazione dell'angolo critico e del cono di fuga della luce (b).

ma la ricombinazione avverrà tra le sotto-bande generate dal confinamento spaziale dei portatori.

Inoltre a causa delle fluttuazioni nella composizione del semiconduttore lo spettro di emissione subisce un allargamento descrivibile sperimentalmente da una distribuzione gaussiana.

2.5.2 Estrazione dei fotoni

La luce generata all'interno del semiconduttore può uscire solamente se l'angolo di incidenza è inferiore al valore critico, come in figura 2.18(a), dato dalla legge di Snell:

$$\Phi_c = \arcsin \frac{\bar{n}_{air}}{\bar{n}_s} \approx \frac{\bar{n}_{air}}{\bar{n}_s} \quad (2.50)$$

dove n_{air} e n_s sono gli indici di rifrazione dell'aria e del semiconduttore.

Quest'angolo è approssimabile al rapporto tra gli indici di rifrazione perché i semiconduttori utilizzati nell'optoelettronica hanno in genere $n > 2,5$.

Se si assume che la luce venga emessa da una sorgente puntiforme, una volta nota la porzione di superficie sferica coperta dal cono di fuga, riportata in figura 2.18(b), è possibile stimare la frazione di potenza emessa che esce dal dispositivo:

$$P_{esc} = P_{src} \frac{2^2(1 - \cos\Phi_c)}{4^2} \quad (2.51)$$

dove P_{src} è la potenza ottica totale emessa dalla sorgente.

La frazione di luce emessa dentro il semiconduttore che riesce ad uscire è data da:

$$\frac{P_{esc}}{P_{src}} = \eta_{extr} = \frac{1}{2}(1 - \cos\Phi_c) \approx \frac{1}{4} \frac{n_{air}^2}{n_s^2} \quad (2.52)$$

2.5.3 Analisi della caratteristica L-I

Dall'analisi della caratteristica I-V è possibile ricavare informazioni sui meccanismi di trasporto dominanti, da quella potenza ottica-corrente è possibile desumere qual è il meccanismo di ricombinazione più favorevole ad una data corrente.

Sono già stati presentati i principali meccanismi di ricombinazione in un LED: quello radiativo con tasso di ricombinazione Bn^2 , quello non radiativo attraverso i livelli profondi e Auger, con rate, rispettivamente, $A_n N_T$ e cn^3 (quest'ultimo considerato in regime di alta iniezione).

In condizioni di regime stazionario, l'equazione del tasso di ricombinazione può essere espressa come:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{J}{qd} - A_n N_T - Bn^2 - Cn^3 = 0 \quad (2.53)$$

con J densità di corrente attraverso la regione attiva di spessore d , N_T densità degli stati trappola.

Ipotizzando di essere in un semiconduttore poco dopato, cioè con $n=p > N_A, N_D$ e di escludere il contributo della ricombinazione Auger, trascurabile nei semiconduttori a largo gap come il GaN, l'eq. (2.53) può essere riscritta come:

$$\frac{J}{qd} \approx A_n N_T + Bn^2 \quad (2.54)$$

In regime di alta iniezione, $n \approx p \gg N_A, N_D$, quindi la ricombinazione radiativa prevale su quella non radiativa $A_n N_T \ll Bn^2$, la (2.54) diventa:

$$\frac{J}{qd} \approx Bn^2 \quad (2.55)$$

Essendo l'intensità luminosa proporzionale solamente alla ricombinazione radiativa, $L \propto Bn^2$, si evince che c'è una dipendenza lineare tra potenza ottica emessa e corrente iniettata.

In condizioni di bassa iniezione invece, prevale la ricombinazione non radiativa, $A_n N_T \gg Bn^2$, pertanto la (2.54) diventa ora:

$$\frac{J}{qd} \approx A_n N_T \quad \text{con} \quad L B n^2 \approx \frac{B}{A^2} \left(\frac{J}{qd} \right)^2 \quad (2.56)$$

In questo caso la potenza ottica dipende dal quadrato della corrente. In figura 2.19 sono evidenziate le zone in cui la potenza ottica emessa L ha dipendenza dal quadrato della

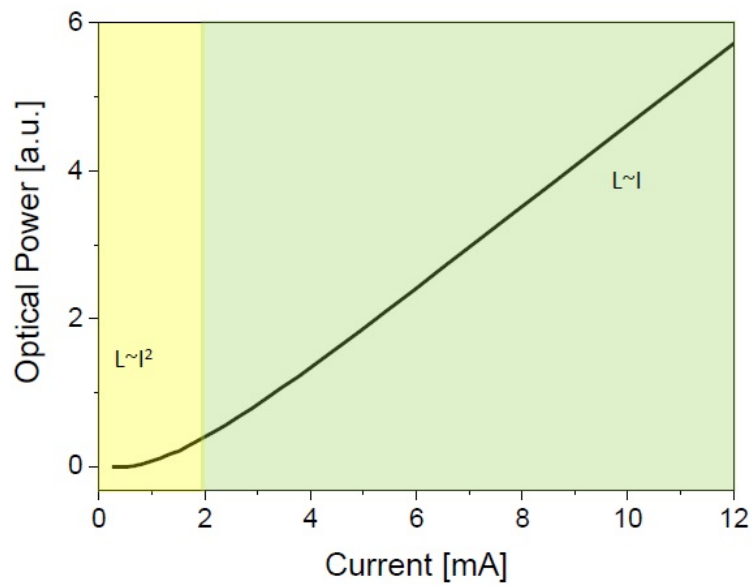


Figura 2.19: Curva potenza ottica vs corrente.

corrente (in condizioni di bassa iniezione) oppure proporzionale (in condizioni di alta iniezione).

Capitolo 3

Wafer in esame

In questo lavoro di tesi sono stati caratterizzati quattro differenti wafer prodotti da Novagan, azienda svizzera che si occupa di crescita epitassiale e realizzazioni di dispositivi basti sul nitruro di gallio.

I wafer presi in considerazione sono stati identificati con un numero crescente : 3048, 3049, 3051 e 3052.

Gli stress e le misure eseguiti hanno mirato all'analisi e alla caratterizzazione delle loro proprietà elettriche ed ottiche.

Tutti e quattro i wafer in esame hanno forma circolare, diametro di due pollici e sono divisi in tre sezioni principali, riportate in figura 3.1.

La prima sezione è stata quella utilizzata in tutti i dispositivi negli studi di questa tesi. È realizzata con strutture LED con contatti semitrasparenti per l'anodo, in cui il contatto metallico è a forma di croce, per ottimizzare la dispersione dei portatori in tutta la regione attiva.

La seconda sezione è costituita da strutture LED con contatti opachi: la luce prodotta può venire emessa solamente dai bordi esterni.

La terza sezione è invece formata da 50 contatti ohmici e 50 contatti Schottky di tipo p. Le prime due sezioni contengono LED di tre differenti aree: dispositivi di $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$, di area $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ e infine di area $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$. Di questi solamente i dispositivi di area maggiore sono stati presi in considerazione in questo lavoro. In figura 3.2 è mostrata un struttura LED caratterizzata in questa tesi. In tutti questi dispositivi il

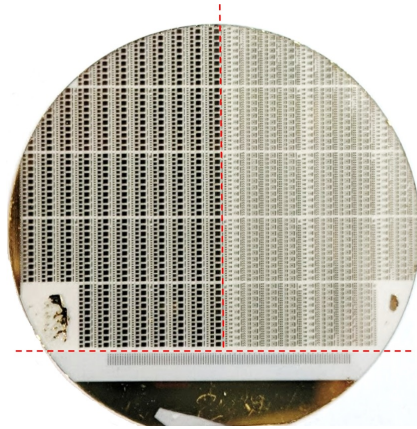


Figura 3.1: Vista dall'alto di uno dei tre wafer, le linee rosse evidenziano le tre differenti aree.

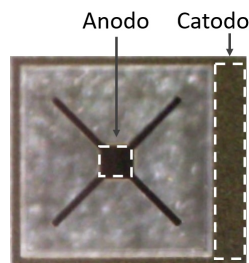


Figura 3.2: Struttura LED con indicati i contatti di anodo e catodo.

substrato è di zaffiro e sopra di esso è cresciuto un layer di $3 \mu\text{m}$ di nitruro di gallio.

3.1 Wafer 3048

Nella struttura denominata come 3048, riportata in figura 3.3, al di sopra dello strato di GaN intrinseco è stato cresciuto un ulteriore layer di nitruro di gallio, drogato con del silicio, dello spessore di $1,5 \mu\text{m}$, sul quale è depositato il contatto di catodo.

Al di sopra è posta la zona attiva formata due buche quantiche, dello spessore ciascuna di 2 nm , separate da strati di GaN intrinseco di 10 nm .

Per il wafer 3048 la quantum well prossima al lato n, su cui è depositato al contatto di catodo, è progettata per ricombinazioni radiative con emissione di fotoni a 495 nm .

La seconda buca quantica, prossima al lato p della giunzione e all'electron blocking layer è a 405 nm .

L'EBL è stato realizzato con AlGaIn:Mg, dove la concentrazione di alluminio è del 20%,

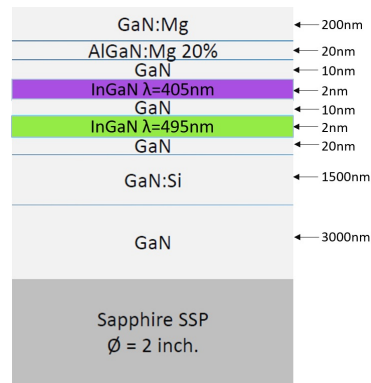


Figura 3.3: Struttura di un LED Novagan 3048.

la cui altezza è di 20 nm.

Alla sommità del dispositivo è stato cresciuto un layer di 200 nm di GaN, drogato con del magnesio, su cui è depositato il contatto di anodo.

Una tipica caratteristica I-V di un dispositivo appartenente al wafer descritto in questa sezione è presentata in figura 3.4.

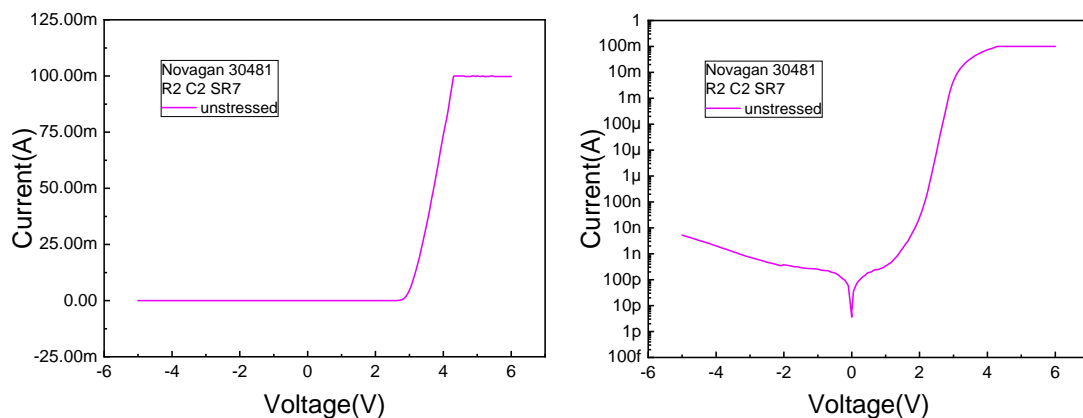


Figura 3.4: Caratteristica I-V di un dispositivo del wafer 3048 in scala lin - lin (sx) e in scala log - lin (dx).

Per quanto riguarda la caratterizzazione ottica, in figura 3.5 è graficata la potenza ottica emessa in funzione della lunghezza d'onda.

È evidente la presenza di due picchi di emissione dovuti alle due buche quantiche a 405 nm e 495 nm.

In particolare è possibile osservare uno spostamento della lunghezza d'onda del picco dovuto alla buca a 495 nm la cui causa è probabilmente la non esatta concentrazione di indio nello strato della quantum well.

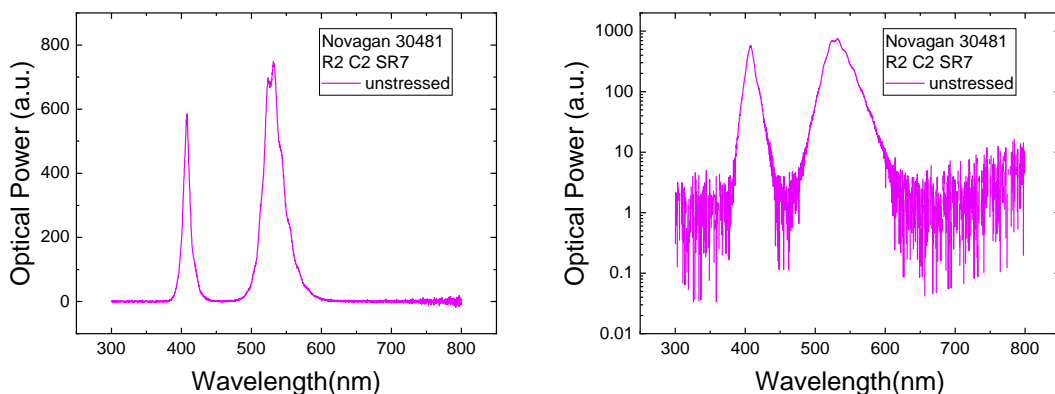


Figura 3.5: Elettroluminescenza risolta spettralmente alla corrente di 1 mA di un dispositivo del wafer 3048 in scala lin - lin (sx) e in scala log - lin (dx).

Dallo studio dello spettro è possibile ricavare l'andamento della curva L-I, a temperatura ambiente, riportata in figura 3.6.

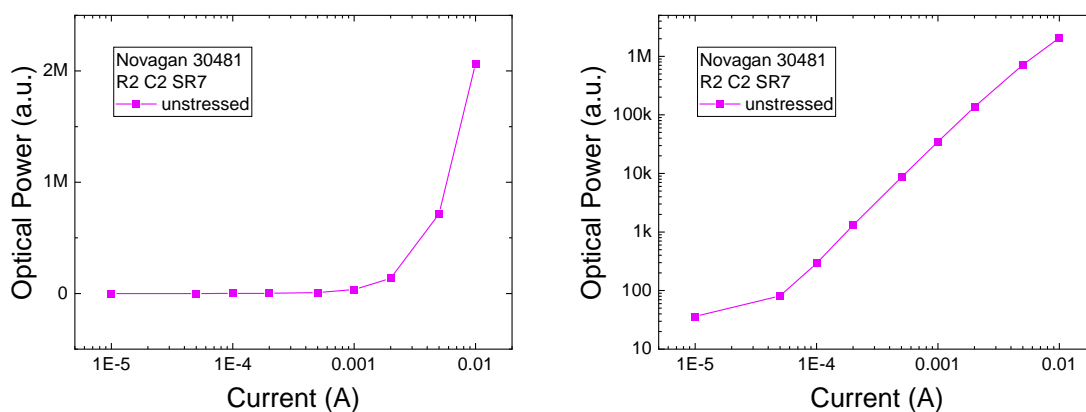


Figura 3.6: Grafico della potenza ottica in funzione della corrente di caratterizzazione di un dispositivo del wafer 3048 in scala lin - log (sx) e in scala log - log (dx).

Da questi grafici è possibile stimare per quali valori della corrente il dispositivo può considerarsi in condizione di bassa iniezione e per quali in condizione di alta iniezione.

3.2 Wafer 3049

La struttura di questo wafer è simile a quella del 3048, l'unica differenza è data dall'altezza dell'electron blocking layer.

Lo strato dell'EBL è sempre costituito da AlGaN:Mg, cambia però la concentrazione dell'Al, che in questo caso è del 15%. Si crea quindi un minor confinamento degli elettroni nella zona attiva.

Non è inoltre da escludere che l'EBL funga anche da barriera di potenziale che vada ad ostacolare l'iniezione delle lacune rispetto al wafer 3048.

La struttura è schematizzata in figura 3.7.

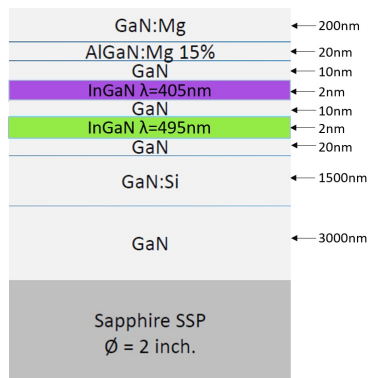


Figura 3.7: Struttura di un LED Novagan 3049.

Una tipica caratteristica I-V di un dispositivo appartenente al wafer descritto in questa sezione è presentata in figura 3.8.

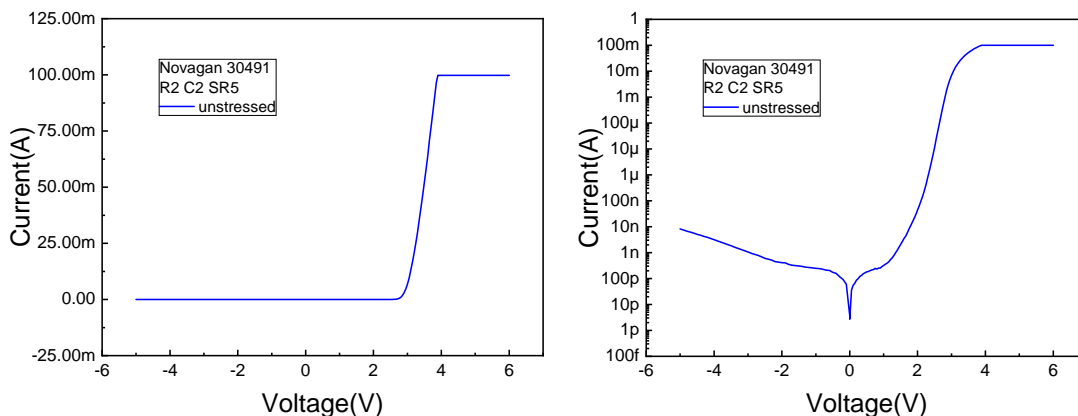


Figura 3.8: Caratteristica I-V di un dispositivo del wafer 3049 in scala lin - lin (sx) e in scala log - lin (dx).

I LED di questo wafer sono realizzati, come il 3048 e il 3052, con una struttura *color coded*: le coppie elettrone-lacune che ricombinano nelle due differenti buche quantiche provocano l'emissione di fotoni con un'energia e, conseguentemente, con una lunghezza

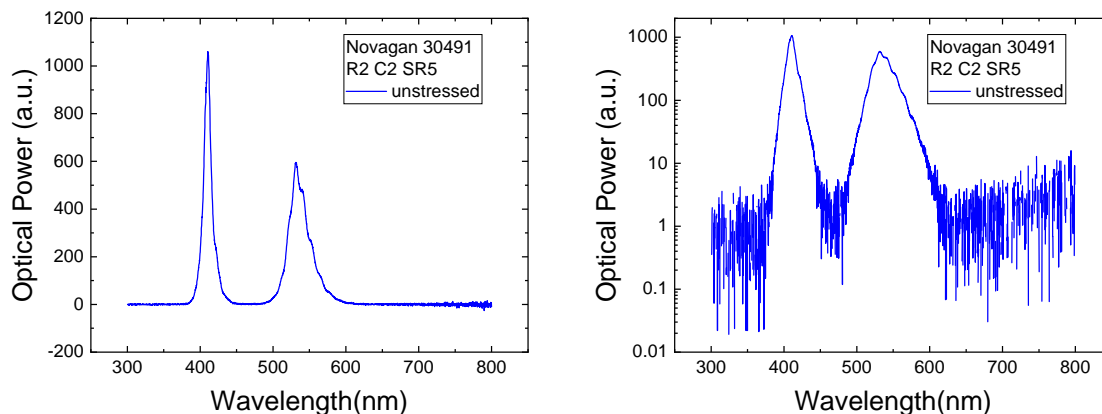


Figura 3.9: Elettroluminescenza risolta spettralmente alla corrente di 1 mA di un dispositivo del wafer 3049 in scala lin - lin (sx) e in scala log - lin (dx).

d'onda differente.

Anche dal grafico dell' elettroluminescenza del 3049, riportato in figura 3.9 si possono chiaramente individuare i due picchi, dovuti al contributo della ricombinazione radiativa nelle due quantum wells.

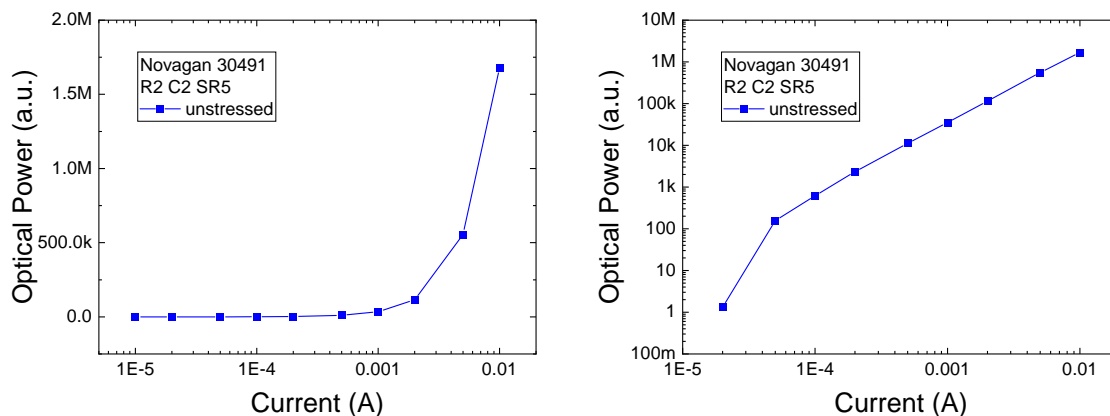


Figura 3.10: Grafico della potenza ottica in funzione della corrente di caratterizzazione di un dispositivo del wafer 3049 in scala lin - log (sx) e in scala log - log (dx).

In figura 3.10 è infine riportata la curva LI per analizzare quali sono le correnti in cui il LED è in condizioni di alta o bassa iniezione.

3.3 Wafer 3051

La struttura 3051 è quella che più si differenzia dalle altre tre.

È infatti una semplice giunzione pn, priva di buche quantiche. Come negli altri dispositivi il contatto dell'anodo è depositato sopra uno strato di GaN drogato con magnesio, quello di catodo al di sopra di un layer di GaN drogato con il silicio, come si può vedere in figura 3.11.

È sempre presente l'electron blocking layer con concentrazione di alluminio del 20%.

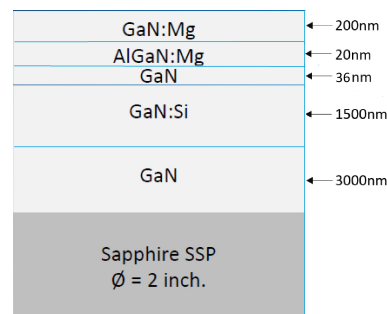


Figura 3.11: Struttura di un LED Novagan 3051.

Una tipica caratteristica I-V di un dispositivo appartenente al wafer 3051 è presentata in figura 3.12.

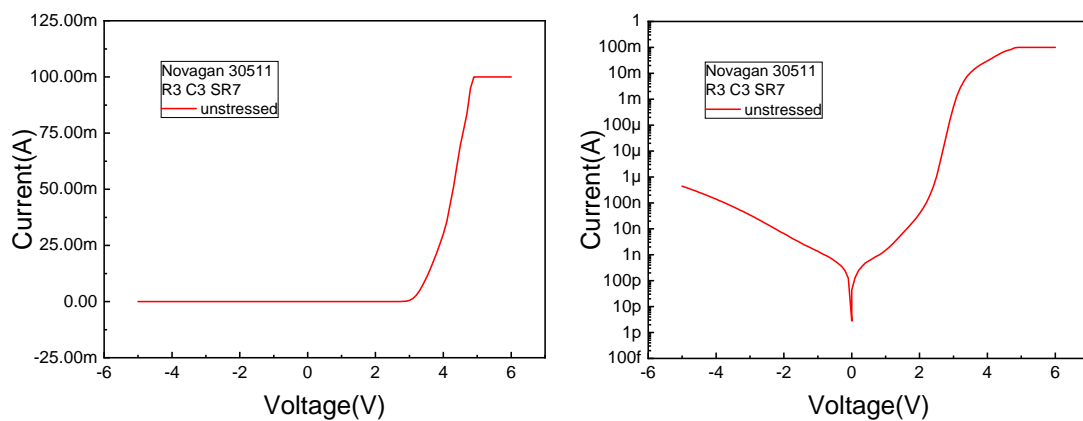


Figura 3.12: Caratteristica I-V di un dispositivo del wafer 3051 in scala lin - lin (sx) e in scala log - lin (dx).

Dallo studio delle caratteristiche ottiche è molto facile notare, in questo caso, l'assenza dei due contributi alle lunghezze d'onda di 405 nm e 495 nm, vista l'assenza delle

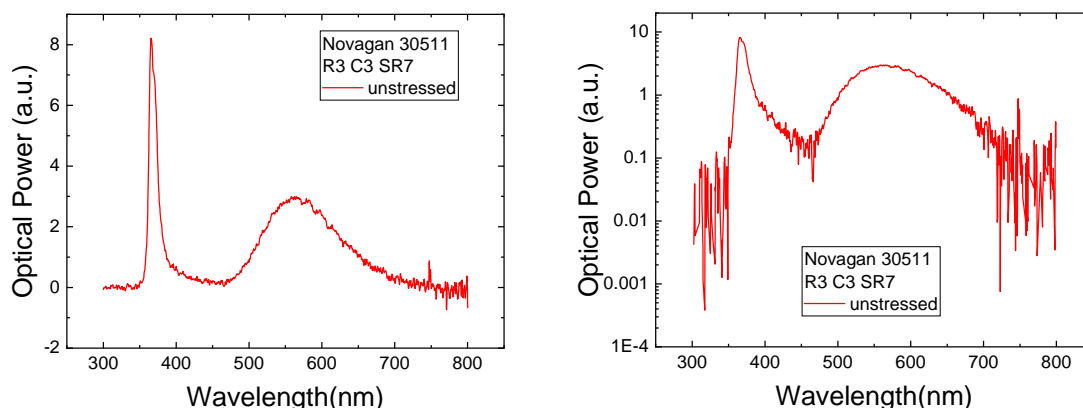


Figura 3.13: Elettroluminescenza risolta spettralmente alla corrente di 1 mA di un dispositivo del wafer 3051 in scala lin - lin (sx) e in scala log - lin (dx).

buche quantiche in questa struttura.

Si osserva invece, in figura 3.13, un picco di emissione a 365 nm, tipico della ricombinazione banda-banda del nitruro di gallio [41].

Il contributo visibile alle lunghezze d'onda intorno ai 550 nm è dovuto a un fenomeno di ricombinazione nei livelli profondi, che per via del colore della luce visibile emessa, prende il nome di *yellow luminescence*.

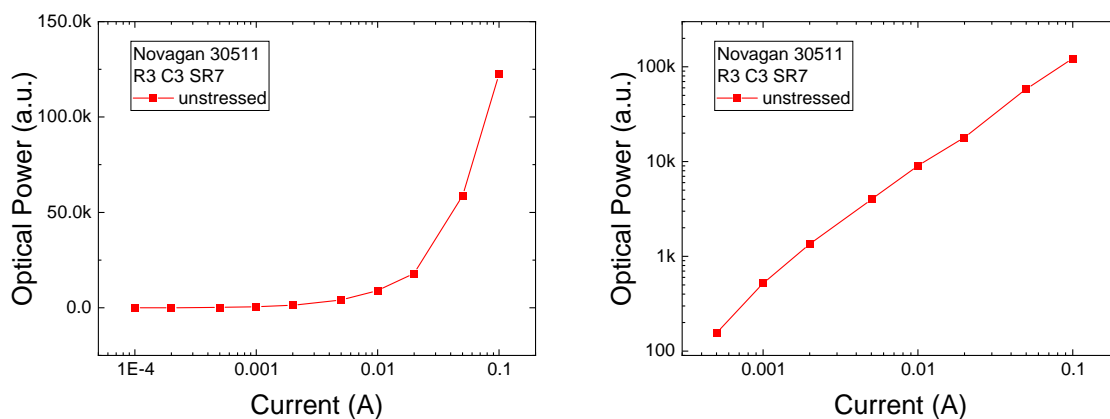


Figura 3.14: Grafico della potenza ottica in funzione della corrente di caratterizzazione di un dispositivo del wafer 3051 in scala lin - log (sx) e in scala log - log (dx).

Dall'analisi della potenza ottica emessa è possibile ottenere il grafico della curva L-I,

rappresentato in figura 3.14.

3.4 Wafer 3052

L'ultima struttura, rappresentata in figura 3.15, è realizzata in modo analogo a quella del 3048. Da essa si discosta solamente per l'inversione delle buche quantiche nella zona attiva: la buca a 405 nm si trova in prossimità del lato p, mentre quella a 495 nm è posta sul lato n della giunzione.

L'EBL è sempre realizzato con uno strato di AlGaIn:Mg di 20 nm con una concentrazione di alluminio del 20%.

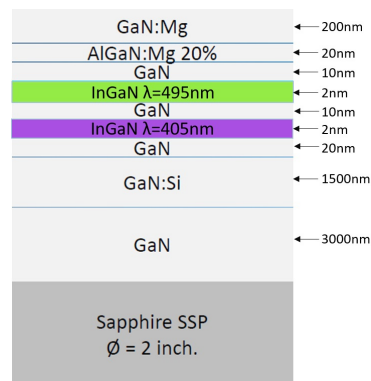


Figura 3.15: Struttura di un LED Novagan 3052.

Una tipica caratteristica I-V di un dispositivo appartenente al wafer 3052 è presentata in figura 3.16.

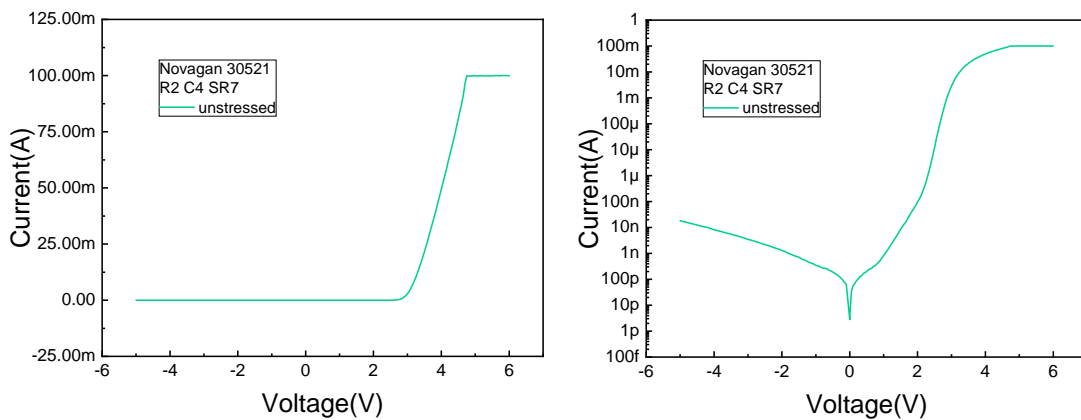


Figura 3.16: Caratteristica I-V di un dispositivo del wafer 3052 in scala lin - lin (sx) e in scala log - lin (dx).

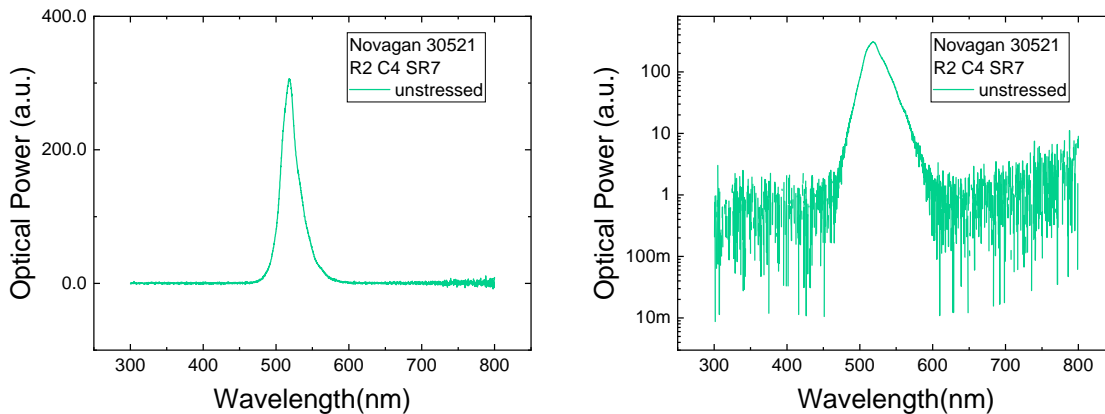


Figura 3.17: Elettroluminescenza risolta spettralmente alla corrente di 1 mA di un dispositivo del wafer 3052 in scala lin - lin (sx) e in scala log - lin (dx).

La differenza nel posizionamento delle buche quantiche da luogo ad una caratteristica ottica con un unico picco di emissione, come è possibile osservare dalla figura 3.17.

Non è infatti visibile nessun contributo della potenza ottica proveniente dalla buca quantica a 405 nm. Questo diverso andamento della potenza ottica in funzione della lunghezza d'onda è dovuto principalmente a due motivi:

- la buca a 405 nm, per questo wafer, è la più lontana dal lato p della giunzione. Da questo lato vengono iniettate le lacune, che sono i portatori con mobilità inferiore. Queste dovrebbero percorrere tutta la giunzione senza ricombinarsi se non nella quantum well più distante;
- la profondità della buca di potenziale a 495 nm non favorisce l'overflow delle lacune, andando quindi a limitare la concentrazione di quelle che riescono a raggiungere la buca dove avvengono le emissioni a lunghezza d'onda minore.

Anche per il wafer di questa sezione è stata ottenuta la curva L-I riportata in figura 3.18.

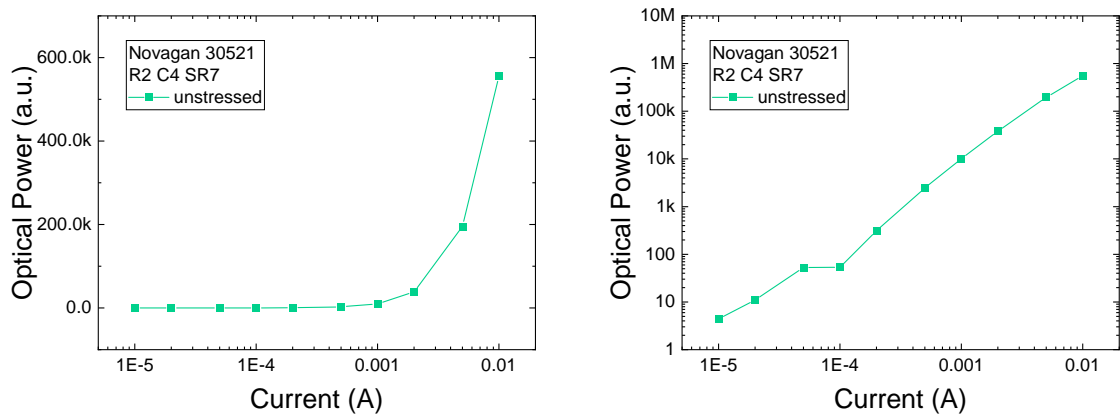


Figura 3.18: Grafico della potenza ottica in funzione della corrente di caratterizzazione di un dispositivo del wafer 3052 in scala lin - log (sx) e in scala log - log (dx).

Capitolo 4

Strumentazione e setup utilizzati

4.1 Descrizione del setup

Per le caratterizzazioni e l'esecuzione degli stress è stato realizzato un apposito setup comprendente i diversi strumenti impiegati nelle diverse prove.

I wafer sono stati posizionati su una cella di Peltier per il mantenimento costante della temperatura, controllabile attraverso l'Arroyo 5310 TECSource.

Il contatto elettrico tra strumentazione e LED è stato realizzato con due punte metalliche, controllabili attraverso dei manipolatori Cascade Microtech, regolabili nelle tre direzioni x , y , z dello spazio. L'intera struttura è stata poi coperta in modo tale da condurre misure e stress al buio, per evitare il rumore indotto dalla fotogenerazione di portatori.

I diversi strumenti impiegati supportano il controllo tramite l'interfaccia GPIB e il software applicativo LabView. Questo permette il controllo e la sincronizzazione di diversi strumenti all'interno del setup, oltre a dare la possibilità di raccogliere dati con un computer per la successiva elaborazione.

4.2 Strumentazione impiegata

4.2.1 Keithley Series 2612 Sourcemeter

Per il rilievo della caratteristica I-V è stato impiegato il *Keithley Series 2612 Sourcemeter*. Questo strumento è dotato di due SMU (*Source-Measurement Unit*) ed è in grado di erogare una tensione oppure una corrente e di leggere il valore dell'altro parametro.

Le massime tensioni erogabili sono ± 200 V mentre le massime correnti sono $\pm 1,5$ A.

La caratteristica I-V è stata acquisita con una misurazione a due terminali.

Lo strumento è stato inoltre utilizzato per fornire al campione le diverse correnti di caratterizzazione durante le misure L-I oltre che alle diverse correnti di stress e a misurare i conseguenti valori di tensione ai capi del LED.

4.2.2 Ocean Optics FLAME Spectrometer

Lo spettrometro è lo strumento necessario per rilevare la densità spettrale di potenza emessa da una sorgente luminosa, acquista attraverso un cavo in fibra ottica collegato al suo ingresso e posto in prossimità del campione.

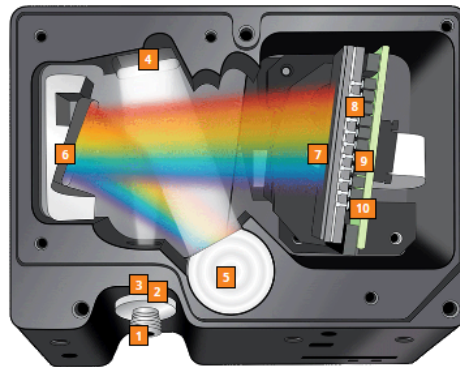


Figura 4.1: Ocean Optics FLAME: schema di funzionamento interno.

Le 10 componenti interne indicate in figura 4.1 sono:

- 1. Ingresso per la fibra ottica (connettore SMA 905).
- 2. Fessura che permette la regolazione della quantità di luce in ingresso.
- 3. Filtro che consente di limitare la banda della luce in ingresso.
- 4. Specchio collimatore che focalizza la luce verso il reticolo di diffrazione.
- 5. Reticolo posizionato su un supporto rotante.
- 6. Specchio che focalizza la luce diffratta sul piano del detector.
- 7. Lenti cilindriche per la focalizzazione.
- 8. Detector CCD con range effettivo 190-1100 nm.

- 9. Array di filtri
- 10. Detector UV/VIS.

L'acquisizione dello spettro può essere sincronizzata con l'accensione dei dispositivi tramite un comando di trigger esterno fornito dal Source Meter.

Il tempo di integrazione iniziale è stato fissato a dieci secondi. Esso veniva poi dimezzato ogni qual volta il CCD andava in saturazione durante la misura.

Il programma Labiew utilizzato per la gestione delle misure fotometriche integra inoltre delle correzioni ausiliarie atte a compensare la corrente di buio, la stray light e la non linearità del detector.

La calibrazione dello spettrometro è stata fatta, dopo l'installazione del setup, attraverso il rilievo della potenza ottica di un'apposita lampada di cui era già noto lo spettro di emissione.

4.2.3 Keysight 4284A LCR Meter

Per le misure di carica e capacità è stato impiegato il *Keysight 4284A LCR Meter*.

Il range di frequenze dello strumento è compreso tra 20 Hz e 1 MHz ed in questo lavoro è stato impiegato per effettuare misure a 100 kHz e 1 MHz.

Lo strumento consente anche di realizzare misure di induttanza e di resistenza, oltre a quelle capacitive, di dispositivi elettronici.

Capitolo 5

Stress sul NovaGan 30511

5.1 Forward Current Step Stress

Questa tipologia di stress accelerato prevede l'erogazione di correnti sempre più elevate, per un tempo uguale e prefissato, fino alla *failure* del dispositivo in considerazione. In tal modo è possibile ottenere una stima del tempo di vita del componente, testato in tempi relativamente brevi, attraverso modelli statistici [42].

In particolare, con questo stress si è provveduto ad una caratterizzazione elettrica ed ottica iniziale, seguita da un primo step, di durata prestabilita, con l'erogazione della corrente di polarizzazione iniziale. Successivamente è stata eseguita una nuova caratterizzazione e poi un nuovo step, della stessa durata del precedente, ma con un aumento della corrente di stress.

Si è così proseguito fino alla *failure* del dispositivo per ottenere, in tal modo, una stima della massima corrente che esso è in grado di sostenere.

Il forward current step stress è stato eseguito sul LED denominato R3 C3 SR7, del wafer NovaGaN 3051. Tale stress prevedeva una corrente di bias iniziale di 40 mA, erogata per un tempo pari a 100 minuti. Gli incrementi sono stati di 30 mA, fino al valore di 150 mA, seguiti da aumenti di 20 mA, fino al fallimento del dispositivo.

La caratterizzazione iniziale e intermedia prevedeva un rilievo della caratteristica tensione-corrente da -5 V a +6 V, con una corrente di *compliance* di 100 μ A in inversa e 100 mA in diretta. Le caratterizzazioni ottiche invece sono state eseguite a 31 correnti comprese

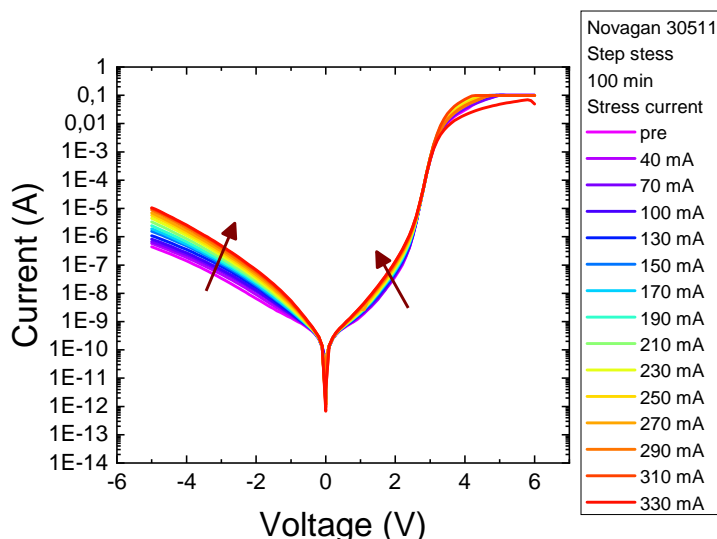


Figura 5.1: Caratteristica tensione-corrente durante lo step stress.

nell'intervallo $100 \mu\text{A}$ - 100 mA , per un range di lunghezze d'onda da 300 ad 800 nm.

Sono di seguito riportati i risultati ottenuti in questo step stress.

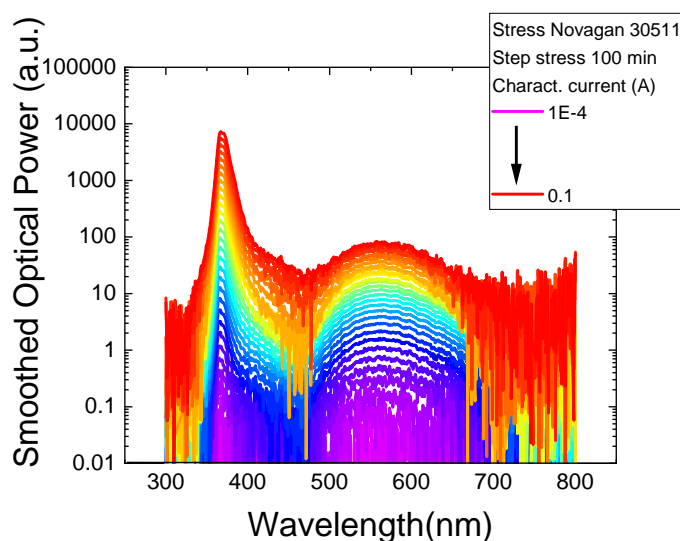


Figura 5.2: Potenza ottica in funzione della lunghezza d'onda acquisita prima dello stress.

In figura 5.1 sono mostrate le curve I-V acquisite prima dell'inizio dello stress ed al termine di ciascuno step. Da questo grafico è chiaramente visibile un degrado elettrico marcato nelle regione in inversa e anche se, minore in proporzione, anche in quella in diretta. In quest'ultima zona è possibile osservare una doppia pendenza della curva: alle basse tensioni di polarizzazione diretta intervengono infatti altri meccanismi di ricom-

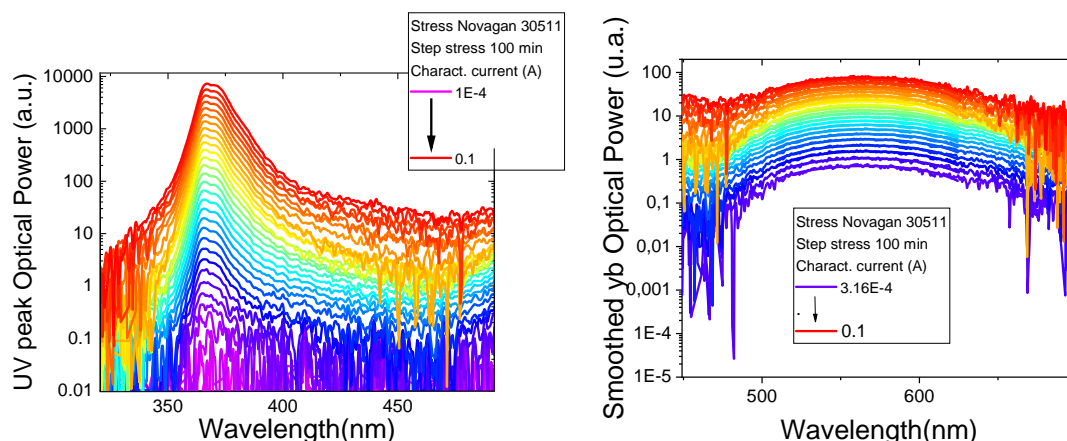


Figura 5.3: Particolari della potenza ottica in funzione della lunghezza d'onda caratterizzazione nei range 320-450 nm (sx) e 450-700 nm (dx).

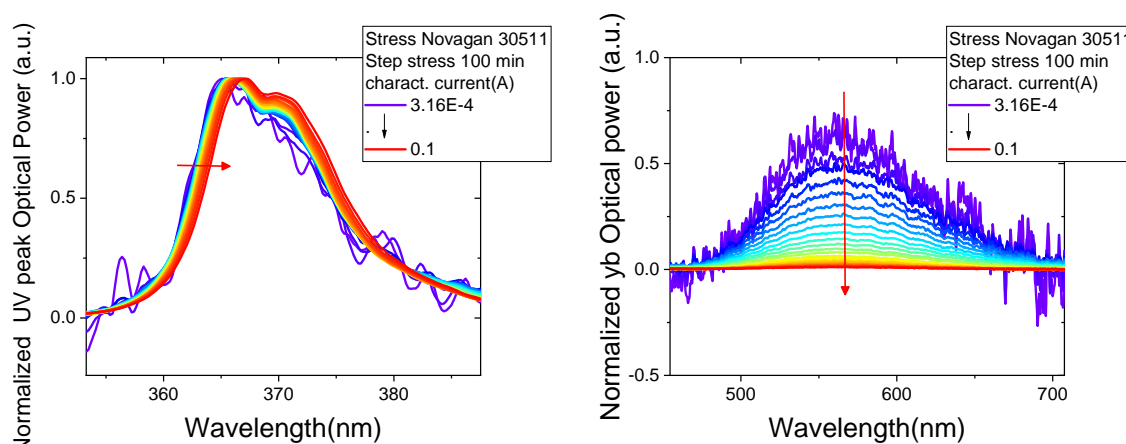


Figura 5.4: A sinistra particolare del picco a 365 nm, a destra emissione in banda gialla.

binazione per effetto tunnel attraverso degli stati trappola.

Le caratteristiche ottiche acquisite prima dello stress, sono invece riportate in figura 5.2, dove si osserva la presenza di un picco di emissione nell'ultravioletto ed un'emissione in banda gialla, dovuto alla ricombinazione attraverso i livelli profondi [36]. Sono in particolare evidenziate, in figura 5.3, le lunghezze d'onda nella fasce 320-450 nm e 450-700 nm. È evidente l'aumento della potenza ottica emessa all'aumentare della corrente di caratterizzazione, sia per il picco UV che per il picco di emissione nel giallo.

Dai grafici dei valori normalizzati rispetto al massimo si evince un *redshift* del picco di emissione nell'ultravioletto oltre che ad una consistente riduzione dell'altezza della banda gialla rispetto al picco a 365 nm: al crescere della corrente va ad aumentare la ricombinazione radiativa tra coppie in banda di valenza e di conduzione rispetto alla ri-

combinazione che avviene ai livelli profondi (figura 5.4). Dalla figura a sinistra si vede la presenza di una gobba nell'andamento della potenza ottica a 370 nm, che tende ad aumentare rispetto al massimo dell'emissione.

Analizzando però le curve L-I alla stessa correnti di caratterizzazione si nota facilmente l'assenza di degrado ottico per correnti di stress fino a 330 mA: in figura 5.5 è riportato lo spettro alla corrente di caratterizzazione di 1 mA.

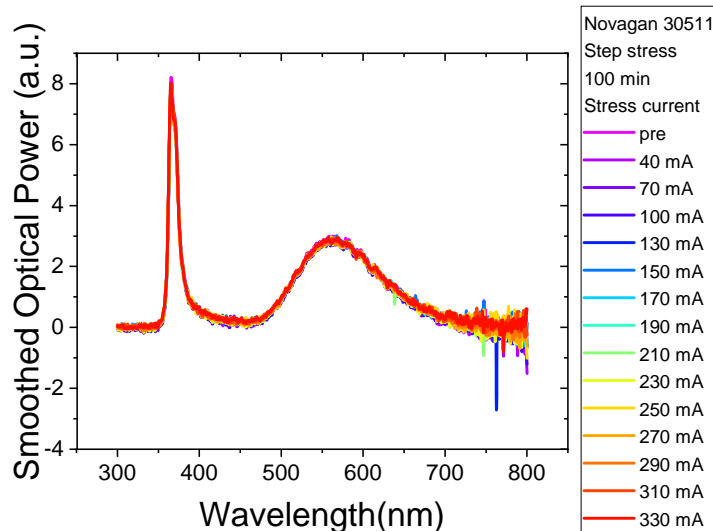


Figura 5.5: Potenza ottica in funzione della lunghezza d'onda durante lo step stress, alla corrente di caratterizzazione di 1 mA

In figura 5.6 sono rappresentate le potenze ottiche dell'emissione nell'ultravioletto (tra 350 e 400 nm) e dell'emissione in banda gialla (tra 450 e 700 nm): comparando le due caratteristiche si osserva un comportamento differente. Nel plot del picco UV è presente un andamento super-lineare, ovvero la curva è proporzionale ad I^α con $\alpha > 1$. Nel grafico della potenza ottica della banda gialla l'andamento è sub-lineare, la proporzionalità è con I^α con $\alpha < 1$.

Negli andamenti dell'efficienza di emissione, riportati in figura 5.7, non vi sono cambiamenti visibili durante lo stress. L'emissione UV presenta un picco alle alte correnti, mentre l'emissione in banda gialla, come previsto, ha un picco alle correnti intermedie. Infine viene riportato, in figura 5.8 l'andamento della tensione del LED durante lo stress. È possibile osservare come vi sia un aumento di oltre 1,5 V dall'inizio al termine dello stress. Inoltre si nota come il valore della differenza di potenziale si porti a valori superiori a 7 V, non riportati in figura, a causa della *failure* del dispositivo.

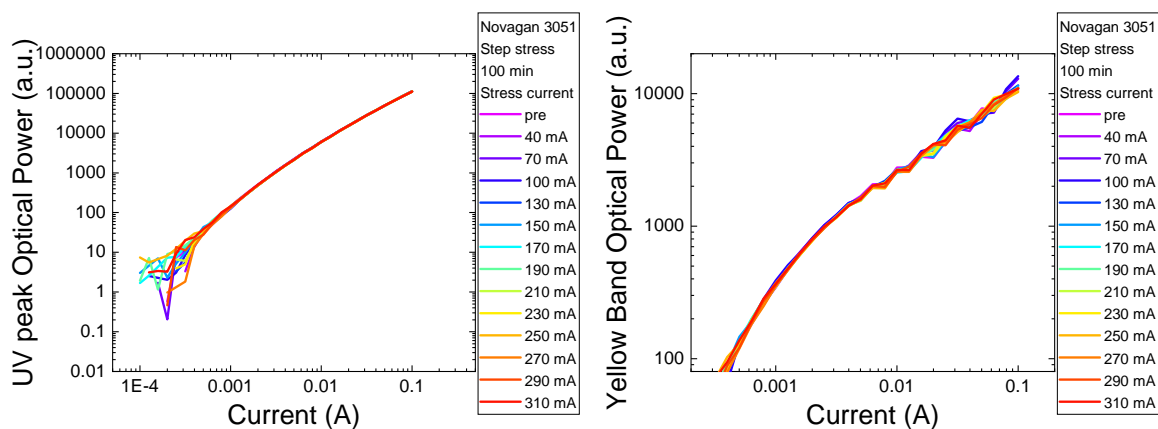


Figura 5.6: Andamenti della potenza ottica in funzione della corrente di caratterizzazione: a sinistra particolare del picco a 365 nm, a destra per l'emissione in banda gialla.

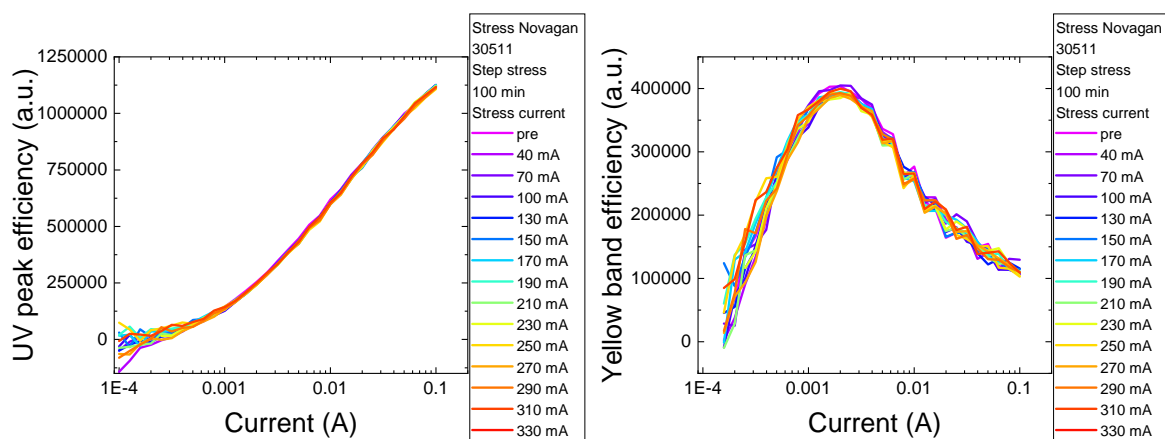


Figura 5.7: Efficienza dell'emissione ottica per il picco UV (sx) e per la banda gialla (dx) al variare della corrente di caratterizzazione.

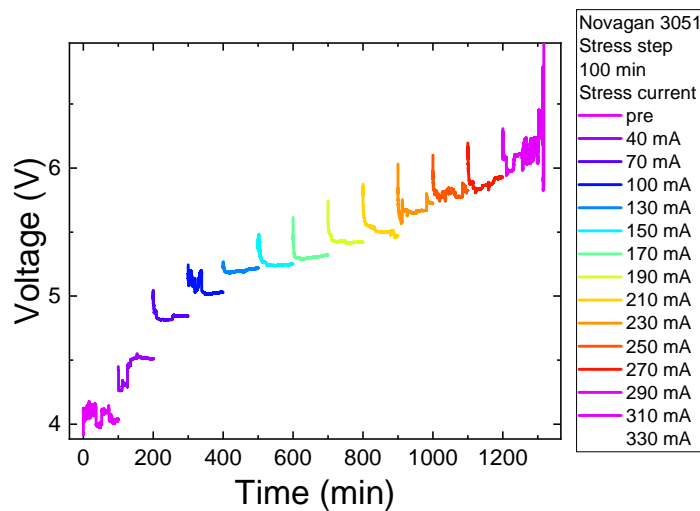


Figura 5.8: Tensione ai capi del LED durante lo step stress.

5.2 Constant current stress

Successivamente un altro LED di dimensioni $500 \times 500 \mu\text{m}$ del wafer 3051 è stato stressato, questa volta con l'applicazione di una corrente di polarizzazione costante, pari a 470 mA. Lo stress a corrente costante viene eseguito fornendo al dispositivo una corrente continua, tipicamente superiore al limite nominale indicato dal costruttore, per accelerarne il degrado.

Lo stress è stato preceduto da una caratterizzazione ottica ed elettrica. Lo stress è iniziato con una durata di un minuto, con step logaritmici (1,3,5,10, ...), fino a 5000 minuti complessivi. Questo è stato fatto poiché si suppone che i processi di degrado si manifestino con andamento di tempo esponenziale. In questo caso le caratterizzazioni sia elettriche che ottiche sono state eseguite a quattro diversi valori di temperatura: 25 °C, 40 °C, 55 °C, 70 °C. Inoltre lo stress precedente era stato fatto alla temperatura di 25 °C mentre in questo caso si è portato il LED alla temperatura di 70 °C, durante la polarizzazione a 470 mA.

Le caratteristiche elettriche, acquisite alla temperatura di 25 °C, ad ogni intervallo dello stress, sono riportate in figura 5.9. Si osserva sempre un forte aumento della corrente di leakage oltre ad un incremento della corrente, anche quando la tensione applicata è positiva e compresa tra 0 e 3,5 V.

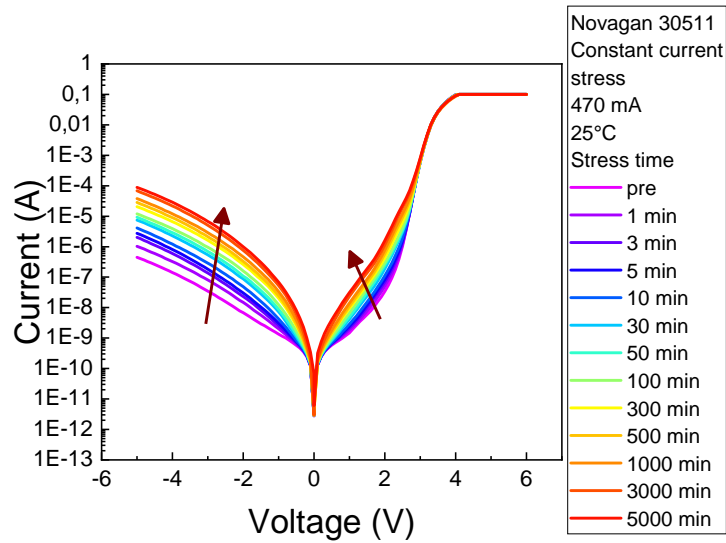


Figura 5.9: Caratteristiche elettriche a 25 °C durante lo stress a corrente costante.

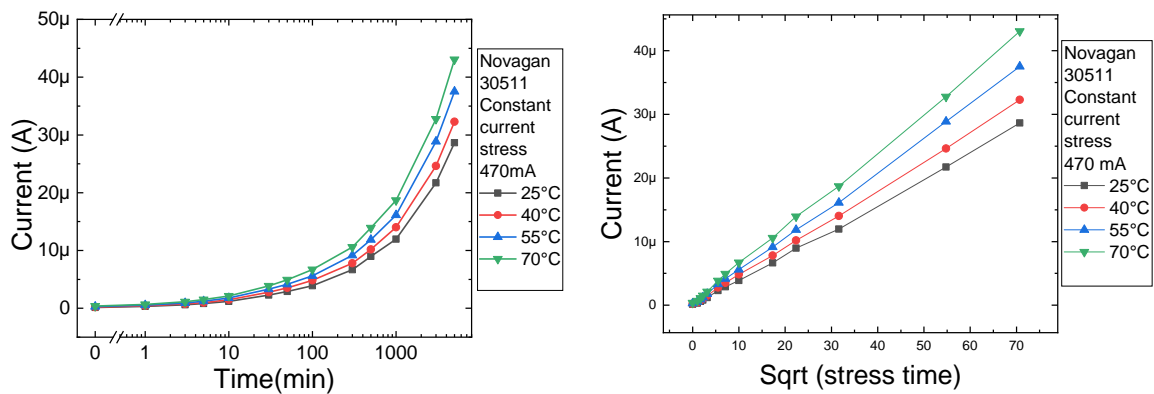


Figura 5.10: Corrente a -4 V durante lo stress in funzione del tempo (sx) e della sua radice quadrata (dx).

Di questa caratteristica sono stati in particolar modo osservati i valori della corrente, alla tensione di -4 V. Questi sono stati riportati in figura 5.10, sia in funzione del tempo di stress che in funzione della sua radice quadrata. Da quest'ultimo grafico si riscontra una proporzionalità diretta tra la corrente a -4 V e la radice quadrata del tempo, in accordo con la legge di Fick:

$$J = -\frac{dN}{dt} \quad (5.1)$$

Risulta inoltre molto evidente quanto le caratteristiche I-V di figura 5.9 si discostino da

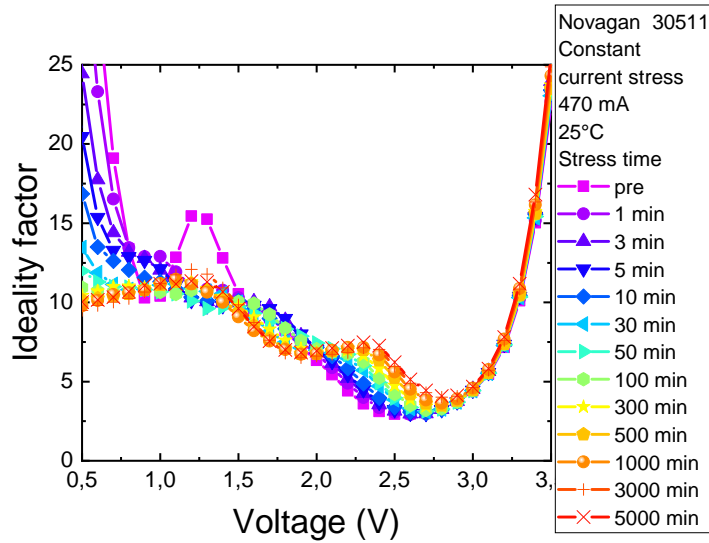


Figura 5.11: Andamento del fattore di idealità per tensioni comprese tra 0,5 e 3,5 V.

una curva ideale. L'espressione con cui è invece possibile rappresentarle è la seguente:

$$I = I_S \left(\exp \left[\frac{V}{\eta V_T} \right] - 1 \right) \quad (5.2)$$

dove η è chiamato fattore di idealità, esprimibile come:

$$\eta = \frac{1}{V_T} \left(\frac{\partial \ln[\sigma_D]}{\partial V} \right)^{-1} \quad (5.3)$$

Questo fattore, che dovrebbe valere 1 per un diodo ideale, tiene conto di tutte le ricombinazioni che non avvengono tra banda di conduzione e banda di valenza, oppure che si verificano in altre zone del dispositivo.

Il fattore d'idealità del LED in questione è riportato in figura 5.11, in funzione della tensione e durante lo stress. Esso assume valori elevati, compresi tra 10 e 2,5, come ci si aspetta per un diodo basato sul nitrato di gallio. Si osserva la presenza di un doppio punto di minimo, invece di uno unico, in prossimità della tensione di accensione. È possibile spiegare questo fenomeno ipotizzando la presenza di diversi meccanismi di ricombinazione che si verificano nella giunzione.

Viene successivamente riportata, in figura 5.12 lo spettro di emissione alla corrente di caratterizzazione di 1 mA, ottenuta al termine di ciascuno step dello stress. Dall'elaborazione di questi dati è possibile estrarre le curve della potenza ottica emessa, sia nel range dell'ultravioletto, sia nelle lunghezze d'onda della banda gialla. Questi risultati sono stati riportati in figura 5.13, normalizzati rispetto al valore iniziale, ovvero alla potenza emessa

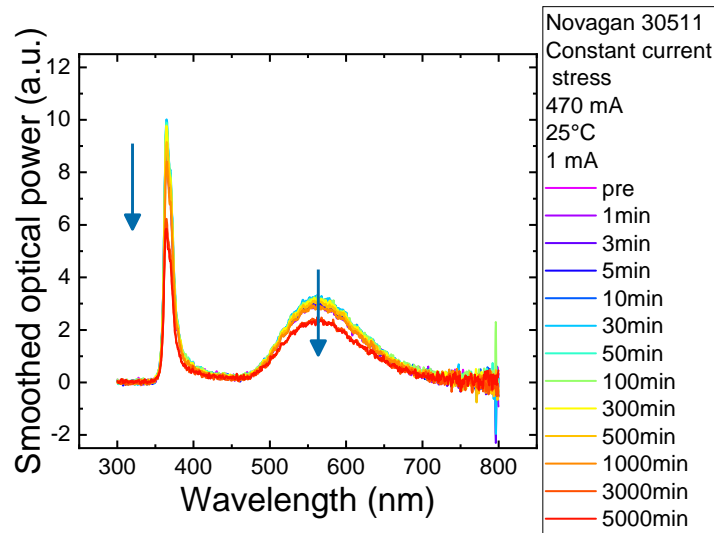


Figura 5.12: Caratteristiche ottiche a 25 °C e con corrente di caratterizzazione di 1 mA, durante lo stress a corrente costante.

dal LED non ancora stressato, per le quattro differenti temperature di caratterizzazione. In questi grafici sono riportati i valori della potenza ottica emessa: i valori rimangono pressoché invariati durante gli step iniziali, mentre si osserva un degrado a partire dallo stress della durata di 300 minuti, molto più marcato alle alte temperature. Nel dettaglio, a 70 °C, l'emissione nell'ultravioletto si riduce del 60% e quella in banda gialla oltre del 40% rispetto ai livelli iniziali.

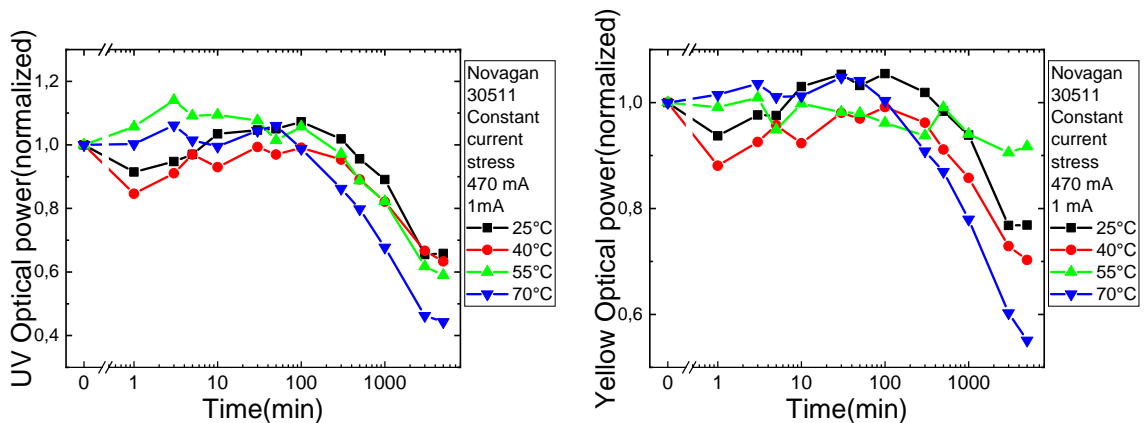


Figura 5.13: Potenza ottica del picco di emissione UV e dell'emissione in banda gialla, normalizzati rispetto al valore iniziale.

5.3 Misure di capacità

In alcuni dispositivi del wafer 3051, sono state condotte, in parallelo ad uno stress, alcune misure di capacità. Nello specifico, questi campioni sono stati sottoposti ad un *Constant current stress* a 200 mA, applicata per intervalli temporali di durata logaritmica, da 1 a 8000 minuti, alla temperatura di 70 °C. Prima dell'applicazione della polarizzazione ed al termine di ciascun intervallo sono state effettuate una caratterizzazione elettrica ed una ottica a 25 °C, 40 °C, 55 °C, 70 °C oltre che a rilievi di capacità in funzione della tensione o della frequenza.

Per poter svolgere questo tipo di caratterizzazioni in maniera automatizzata, contattando quindi il campione anche all' LCR Meter, è stata impiegata una Switch matrix HP 3488A. Questo è un semplice strumento, formato da una serie di interruttori meccanici azionati da un controllo elettrico, capace di fungere da multiplexer tra la strumentazione impiegata e i dispositivi. In particolare, ha consentito di connettere il campione al 2612 Sourcemeter oppure all'LCR Meter.

Il degrado delle caratteristiche elettriche ed ottiche ha seguito l'andamento descritto nel paragrafo precedente.

Viene successivamente riportata, in figura 5.14, la carica, calcolata dalle misure di capacità, in funzione della profondità. L'andamento della misura a 100 kHz presenta un massimo intorno ai 40 nm, mentre a 1 MHz è intorno ai 55 nm.

In figura 5.15 sono illustrati gli andamenti della carica, ma in funzione della tensione. Entrambe le curve presentano un massimo per una tensione compresa tra 0 V e 2 V.

Infine, in figura 5.16 viene riportata la capacità al variare della tensione, alle frequenze di 100 kHz e 1 MHz. Si può osservare come la capacità aumenti linearmente con la tensione.

Si può chiaramente notare come per tutte queste caratteristiche non è presente un significativo degrado durante gli 8000 minuti dello stress, se non qualche piccolo accenno in prossimità del massimo delle curve.

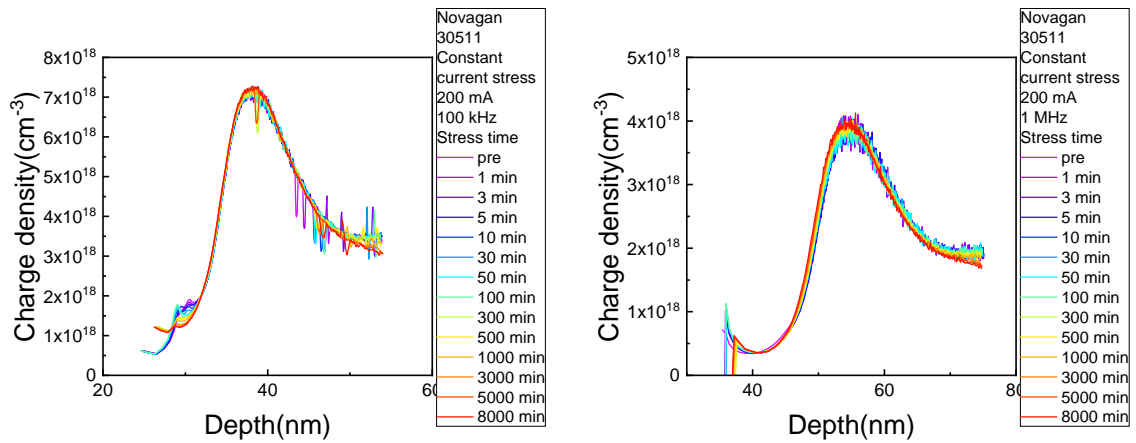


Figura 5.14: Densità di carica in funzione della profondità a 100 kHz (sx) e 1 MHz (dx).

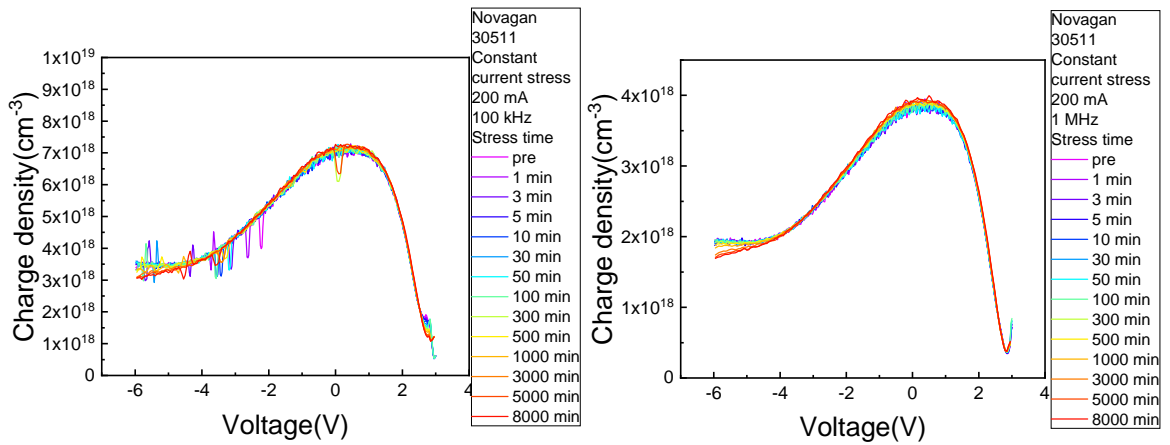


Figura 5.15: Densità di carica in funzione della tensione a 100 kHz (sx) e 1 MHz (dx).

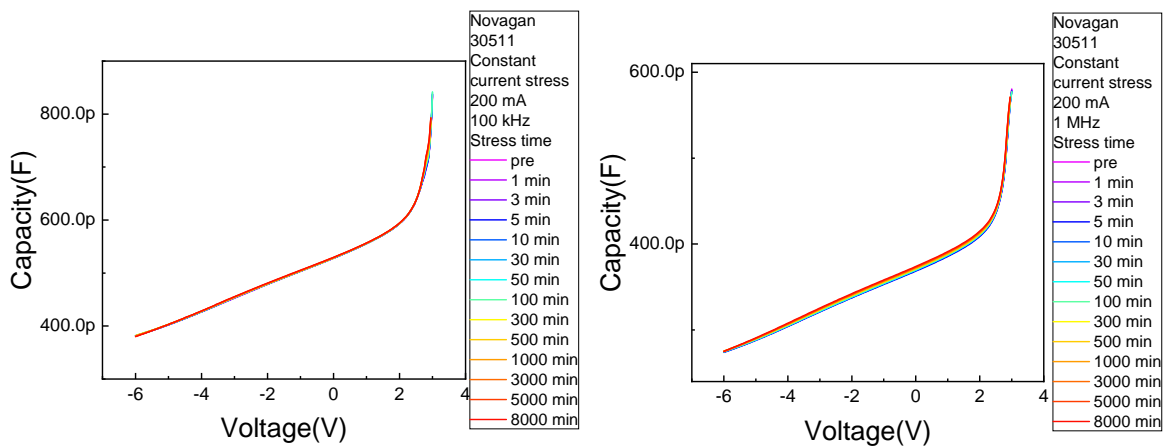


Figura 5.16: Capacità in funzione della tensione a 100 kHz (sx) e 1 MHz (dx).

Capitolo 6

Confronto tra i tre wafer con buche quantiche

Dopo un'analisi più dettagliata di alcuni campioni del 30511, sono stati stressati ed analizzati i LED dei wafer NovaGan 30481, 30491, 30521, ovvero le tre differenti strutture realizzate con due buche quantiche, a 405 nm e 495 nm.

Gli stress effettuati su questi dispositivi sono stati dei *Constant current stress* di durata pari a 1000 minuti. All'inizio dello stress e durante ogni interruzione, predisposta ad intervalli di tempo logaritmici, sono state effettuate una caratterizzazione elettrica ed una ottica.

È stata scelta una corrente di stress di 200 mA e ed una temperatura di 25 °C, mantenuta anche durante le differenti caratterizzazioni. Le curve tensione-corrente vengono acquisite sempre per un valore di tensione compreso tra -5 e 6 V, con una corrente di compliance di 100 μ A in inversa e 100 mA in diretta, per un range di lunghezze d'onda da 300 a 800 nm. Le caratterizzazioni ottiche sono invece eseguite a 10 correnti comprese nell'intervallo 10 μ A - 10 mA.

Per maggiore chiarezza e semplicità, le caratteristiche elettriche ed ottiche dei dispositivi dei tre wafer vengono confrontate a due a due.

6.1 Wafer 3048 vs wafer 3052

Il primo confronto viene fatto tra un LED del wafer 3048 ed uno del wafer 3052. Si ricorda come la concentrazione di alluminio nell'EBL, pari al 20%, sia la stessa per i due dispositivi e che i due si differenziano per la posizione delle buche quantiche, invertita rispetto ai lati p ed n della giunzione.

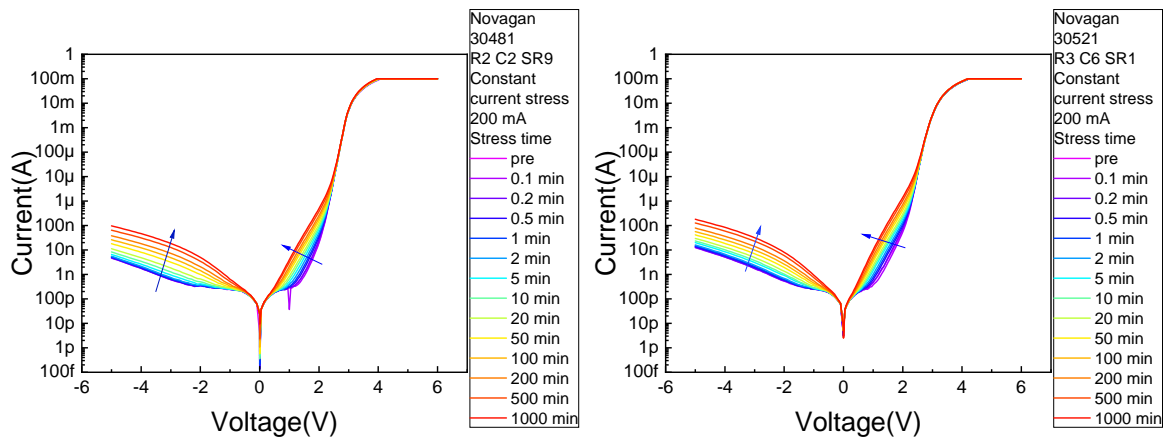


Figura 6.1: Caratteristiche elettriche di un dispositivo del wafer 3048 (sx) e di uno del wafer 3052 (dx).

Dalle rispettive caratteristiche elettriche, riportate in figura 6.1, è possibile osservare come per il 3052 vi sia una maggiore corrente di leakage in inversa. Inoltre, sempre il LED 3052 studiato, presenta una maggiore resistenza serie. L'aumento della corrente di leakage, con l'aumento del tempo di stress, può essere attribuito alla creazione di difetti puntuali, allineati in corrispondenza di *threading dislocations*, che vanno a favorire il transito di un elettrone da una regione all'altra della giunzione per effetto tunnel.

L'analisi dello spettro viene invece presentata a due differenti valori della corrente di caratterizzazione: $100 \mu\text{A}$ e 1 mA . Per quanto riguarda gli andamenti della potenza ottica a $100 \mu\text{A}$, si può notare in figura 6.2, come vi sia un calo a tutte le lunghezze d'onda e che questo risulti più accentuato per il LED 3052. Se all'inizio dello stress il picco di emissione a 495 nm mostra un'altezza confrontabile tra i due campioni, si nota come vi sia un degrado minore, all'aumentare del tempo di stress, per il 3048. Nelle condizioni di bassa iniezione quindi è possibile che la generazione di centri di ricombinazione non radiativa sia causata da un processo diffusivo di alcune specie chimiche, come il magnesio o l'idrogeno, che ha origine nella zona di tipo p [43].

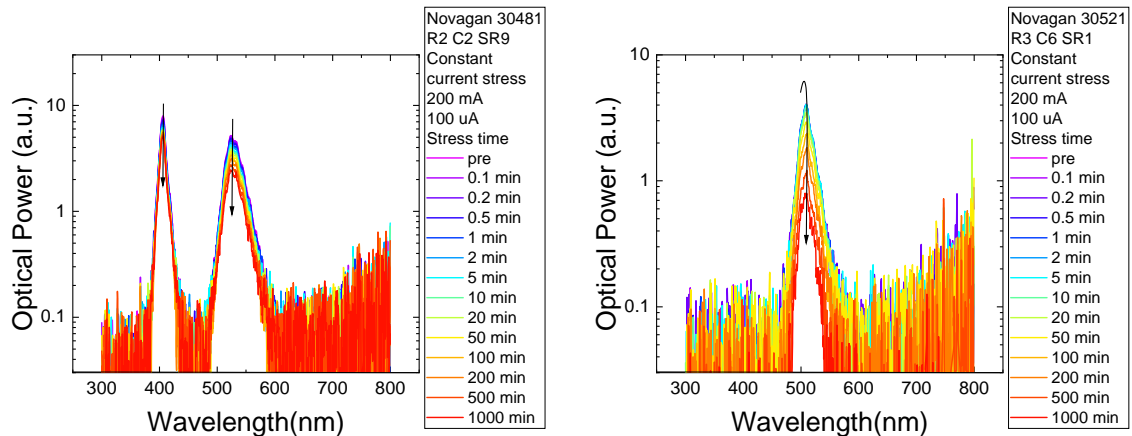


Figura 6.2: Spettro di emissione, alla corrente di $100 \mu\text{A}$, per un dispositivo del wafer 3048 (sx) e per uno del wafer 3052 (dx).

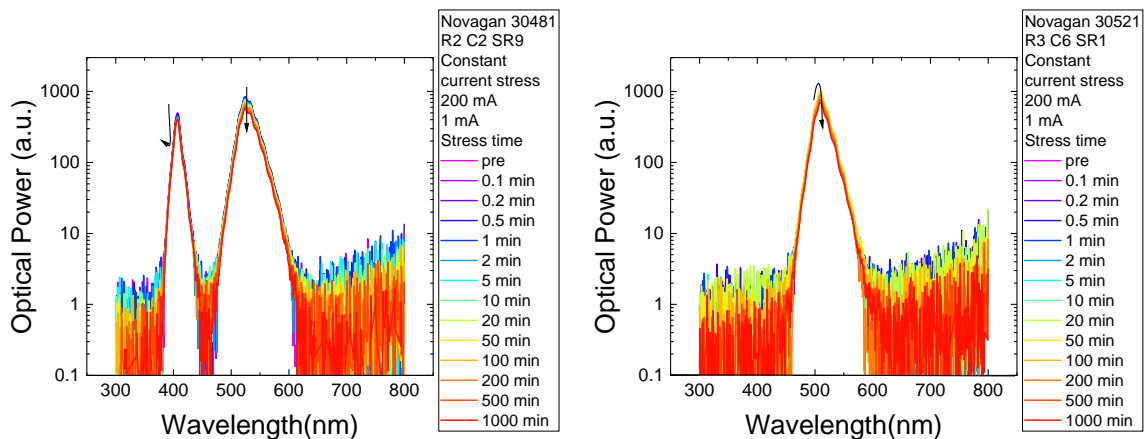


Figura 6.3: Spettro di emissione, alla corrente di 1 mA , per un dispositivo del wafer 3048 (sx) e per uno del wafer 3052 (dx).

Alla corrente di caratterizzazione di 1 mA , figura 6.3, il degrado ottico è molto meno marcato per entrambi i dispositivi. In questa situazione la concentrazione dei portatori iniettata è tale da andare a saturare la gran parte dei difetti che si è creata nel corso dello stress.

6.2 Wafer 3048 vs wafer 3049

I campioni del wafer 3048 e del wafer 3049 si differenziano per la concentrazione di alluminio nell'EBL, pari al 20% nel primo caso e al 15% nel secondo caso. La posizione delle due buche quantiche è invece la stessa per entrambi i wafer.

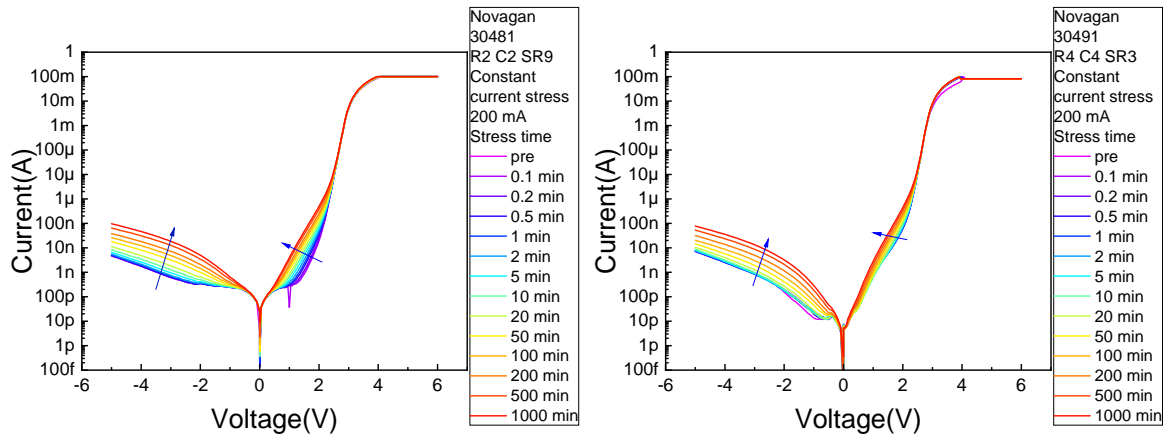


Figura 6.4: Caratteristiche elettriche di un dispositivo del wafer 3048 (sx) e di uno del wafer 3049 (dx).

Le caratteristiche elettriche, riportate in figura 6.4, mostrano andamenti molto simili. Come unica differenza si nota un minore contributo della resistenza parallelo, all'inizio dello stress, per il campione del wafer 3049. I due andamenti poi si riallineano a valori simili andando verso la fine dello stress.

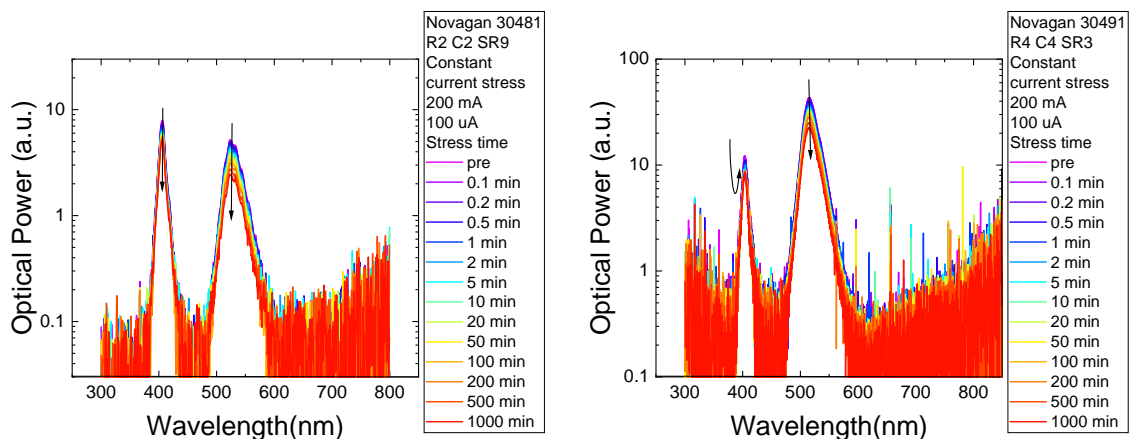


Figura 6.5: Spettro di emissione, alla corrente di $100 \mu A$, per un dispositivo del wafer 3048 (sx) e per uno del wafer 3049 (dx).

Dalle curve dello spettro, alla corrente di caratterizzazione di $100 \mu A$, rappresentate in figura 6.5, si osserva un degrado dell'emissione per ciascuno dei due contributi alle lunghezze d'onda di 405 e 495 nm, per entrambi i campioni. È inoltre evidente come l'altezza a 405 nm sia comparabile per tutti e due i dispositivi. Questo picco è però il più alto per il wafer 3048 mentre, per il wafer 3049, è decisamente superiore l'emissione a 495 nm.

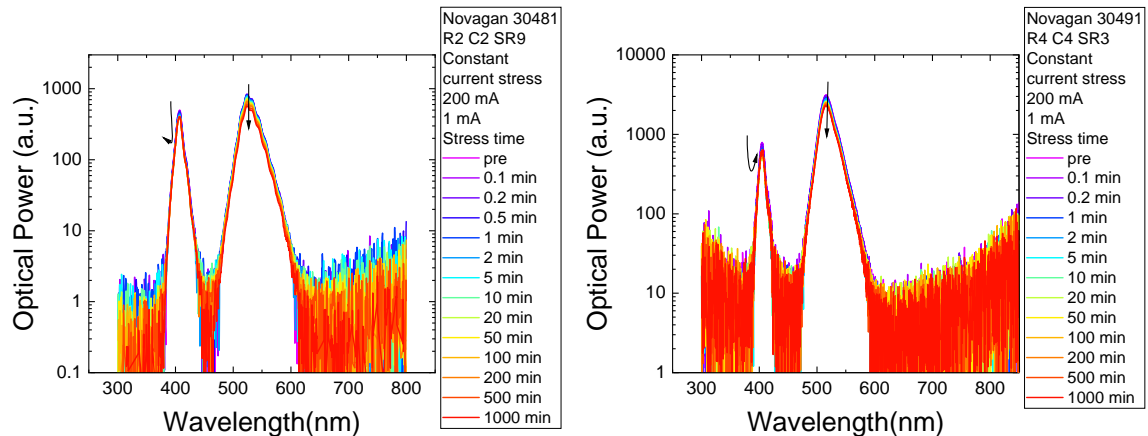


Figura 6.6: Spettro di emissione, alla corrente di 1 mA, per un dispositivo del wafer 3048 (sx) e per uno del wafer 3049 (dx).

Le caratteristiche ottiche a 1 mA sono mostrate in figura 6.6. In entrambe è ben visibile un degrado della potenza ottica dei picchi di emissione, all'aumentare del tempo di stress. Inoltre, si osserva in questo caso, per entrambi i campioni, come il picco massimo di emissione sia quello della buca quantica a 495 nm, a differenza di quanto visto ad una corrente di caratterizzazione più bassa. Questo si verifica perché la buca a 495 nm è la più profonda, quindi l'accumulo di cariche è favorito. A basse correnti, invece, il trasporto delle lacune è critico ed esse possono andare incontro a ricombinazione prima di raggiungere la buca a 495 nm, quindi l'altezza del picco ad essa associato è relativamente più basso.

Andando verso la fine dello stress si osserva una leggera inversione dell'altezza dell'emissione della buca a 405 nm, ma solo per il LED del wafer 3049. La minore altezza dell'EBL in questo dispositivo permette una migliore iniezione delle lacune, consentendo un aumento della potenza ottica emessa dalla buca più vicina al lato p. L'electron blocking layer non rappresenta quindi solamente una barriera di confinamento per gli elettroni, ma va a creare una barriera di potenziale anche per le lacune, nella banda di valenza. Le lacune, avendo una mobilità inferiore rispetto agli elettroni, risentono maggiormente di una barriera di potenziale che, anche se ridotta, può contrastare fortemente l'iniezione dei portatori.

Dalla lettura dei valori delle cadute di tensione durante lo stress, figura 6.7, si nota come

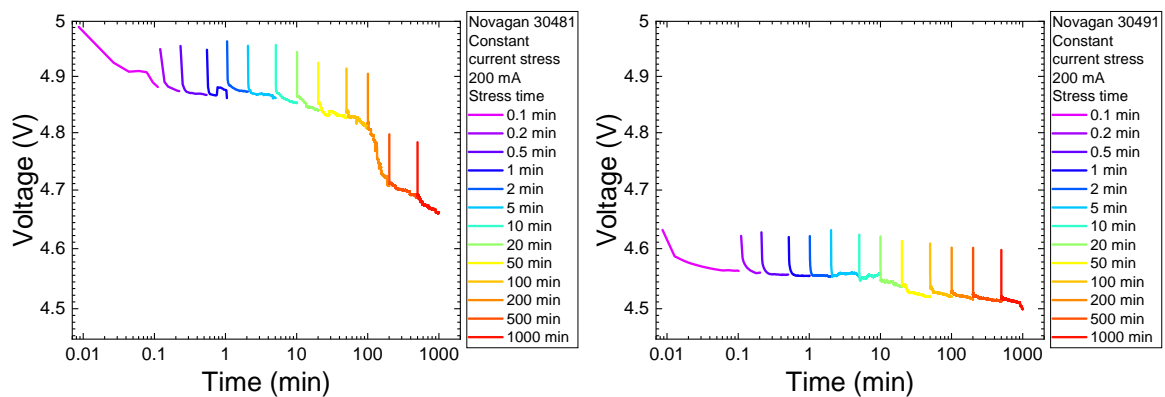


Figura 6.7: Caduta di tensione, durante lo stress, per un dispositivo del wafer 3048 (a sx) e del wafer 3049 (a dx).

la tensione ai capi del dispositivo del wafer 3048 sia superiore rispetto a quella ai capi del LED del wafer 3049. Questo è causato, come riportato in precedenza, dall'altezza della barriera di potenziale che l'electron blocking layer costituisce per le lacune.

Nel seguito, ci si soffermerà sull'andamento della potenza emessa, in particolare con l'analisi dell'altezza dei diversi picchi, normalizzati rispetto al valore iniziale, presentata singolarmente per ciascuno dei tre wafer.

6.3 Wafer 3048

I dispositivi stressati del wafer 3048 i cui risultati sono riportati nei successivi grafici sono otto. In figura 6.8 sono rappresentati gli andamenti della potenza ottica di emissione dei picchi a 405 e 495 nm, per una corrente di caratterizzazione di $100 \mu\text{A}$. È evidente un decremento monotono della potenza ottica emessa in entrambe le figure, fino a valori pari al 40% del valore iniziale.

I picchi di emissione a 1 mA sono invece riportati in figura 6.9. Entrambe le altezze restano costanti solamente per il primo minuto di stress, per poi decrescere fino a raggiungere, a 100 minuti, un valore compreso tra il 65% e l'80% dell'emissione iniziale.

Si può quindi valutare come i fenomeni di ricombinazione non radiativa aumentino allo stesso modo, durante lo stress, per entrambe le correnti di caratterizzazione, anche se sono più evidenti per correnti di intensità inferiore. In particolare, questi sono fenomeni

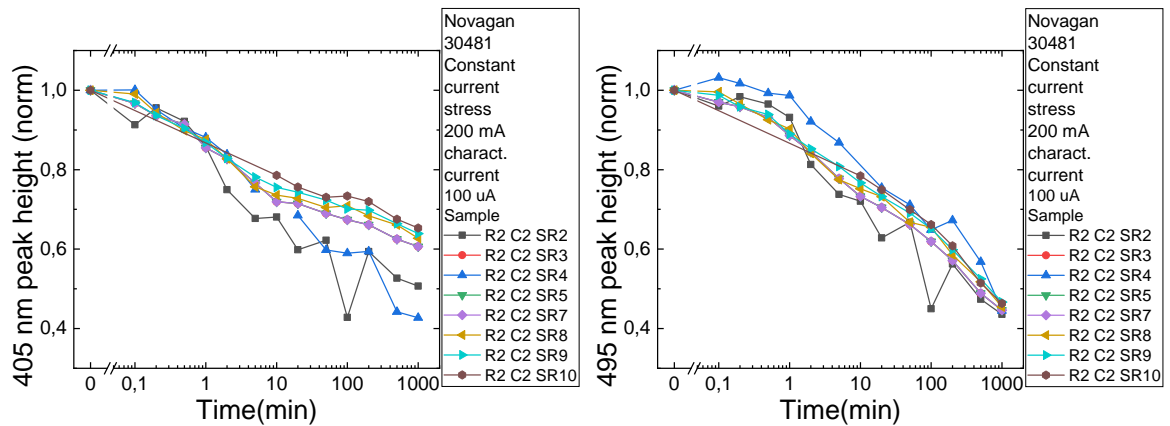


Figura 6.8: Altezza dei picchi di emissione a 405 nm e 495 nm per una corrente di caratterizzazione di $100 \mu A$.

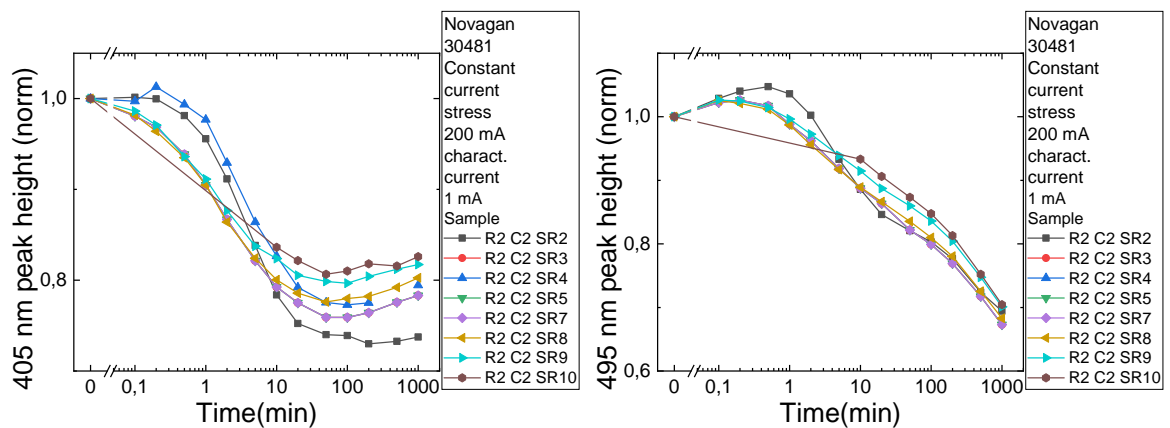


Figura 6.9: Altezza dei picchi di emissione a 405 nm e 495 nm per una corrente di caratterizzazione di 1 mA.

non radiativi (ricombinazione SRH) proprio perché vanno ad influenzare maggiormente la potenza ottica a basse correnti.

6.4 Wafer 3049

Del wafer 30491 sono stati stressati dieci diversi dispositivi. Dall'elaborazione dei dati vengono riportate in figura 6.10 le altezze dei picchi di emissione a 405 nm e 495 nm, alla corrente di caratterizzazione di $100 \mu A$, durante lo stress di 1000 minuti.

Si osserva per entrambi i picchi di emissione una forte diminuzione nei primi 10 minuti dello stress, seguita da un aumento che tende a stabilizzarsi a 1000 minuti per il picco a

405 nm, mentre continua a decrescere per il picco a 495 nm.

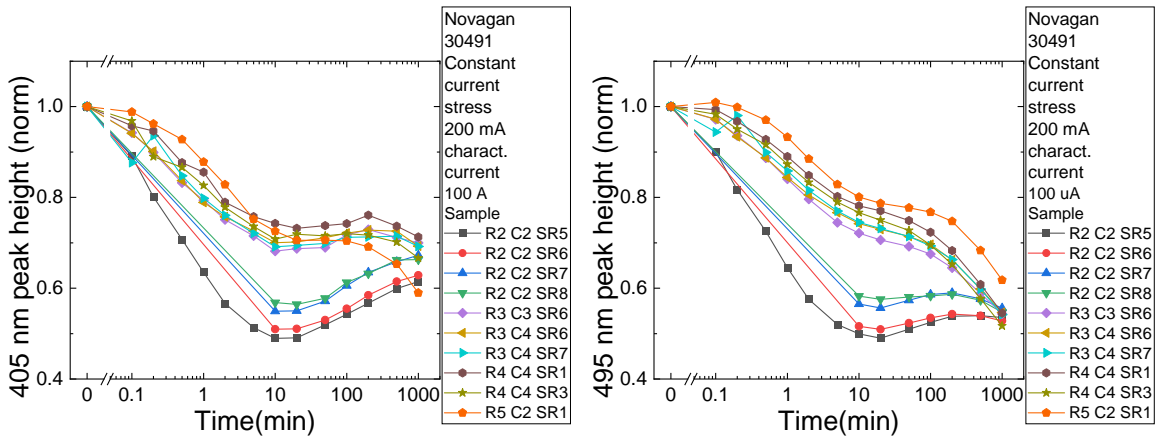


Figura 6.10: Altezza dei picchi di emissione a 405 nm e 495 nm per una corrente di caratterizzazione di 100 μ A.

In figura 6.11 vengono riportate le medesime caratteristiche ma alla corrente di caratterizzazione di 1 mA. Si nota un andamento analogo al precedente, ma a questo valore di corrente l'aumento dopo i 10 minuti è inferiore rispetto al valore iniziale. Da questo è possibile desumere che all'aumentare della corrente vi sia un aumento dei fenomeni di ricombinazione non radiativa rispetto a quelli radiativi.

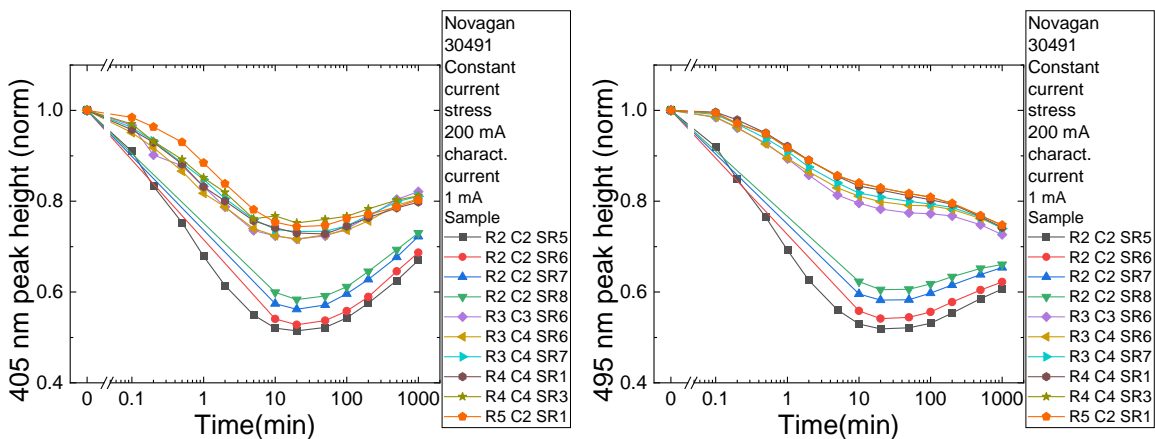


Figura 6.11: Altezza dei picchi di emissione a 405 nm e 495 nm per una corrente di caratterizzazione di 1 mA.

6.5 Wafer 3052

Per il wafer 3052 vengono riportati i dati di dieci differenti dispositivi stressati. Dall'elaborazione dei dati vengono riportate in figura 6.12 le altezze dell'unico picco di emissione, alla corrente di caratterizzazione di $100 \mu\text{A}$, durante lo stress di 1000 minuti. Si osserva un leggero aumento fino a 10 minuti seguito da un forte decremento, che arriva fino all'80%, per il restante tempo di stress.

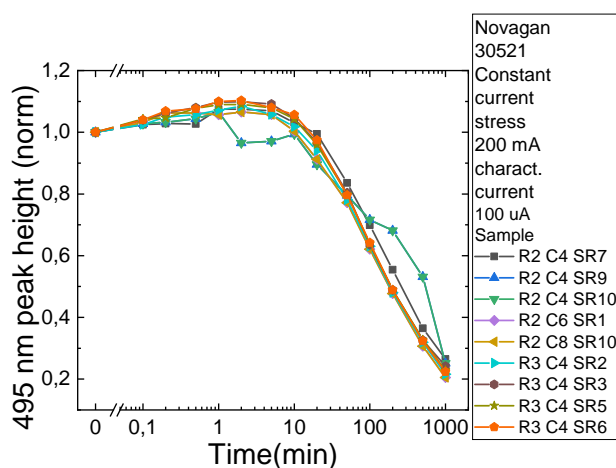


Figura 6.12: Altezza del picco di emissione del wafer 3052 per una corrente di caratterizzazione di $100 \mu\text{A}$.

In figura 6.13 vengono riportate le medesime caratteristiche ma alla corrente di caratterizzazione di 1 mA . Si nota un andamento analogo al precedente, ma con una crescita

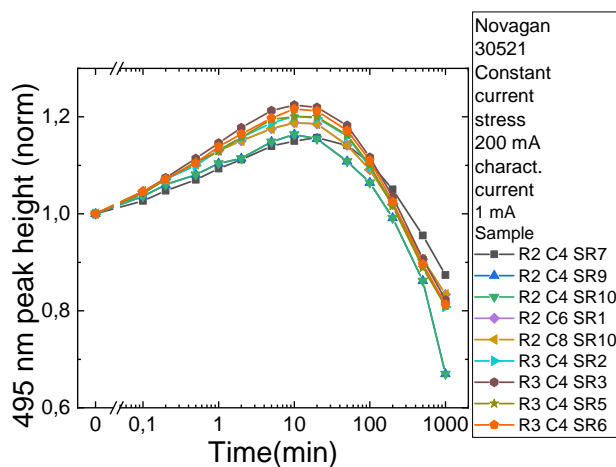


Figura 6.13: Altezza del picco di emissione del wafer 3052 per una corrente di caratterizzazione di 1 mA .

iniziale più significativa rispetto alle curve a $100 \mu\text{A}$ e un degrado dell'emissione che raggiunge solamente il 20% del valore iniziale.

Soprattutto alle basse correnti, lo stress causa un forte degrado dell'emissione ottica, che invece è molto più limitato per correnti di caratterizzazione maggiore.

6.6 Confronto delle caratteristiche dei tre wafer

Riassumendo quanto detto in precedenza, si può dire che per tutti e tre i dispositivi si ha un incremento della corrente di leakage simile durante lo stress. In particolare, l'aumento maggiore si ha per il wafer 3052. Questo può essere attribuito, per tutti i wafer, ad un processo di diffusione di specie chimiche. La creazione di difetti si verifica in tutti e tre i dispositivi e può essere imputabile alle elevate densità di corrente e all'elevata temperatura, causata dall'auto riscaldamento del campione, a cui sono sottoposti i LED durante lo stress.

Per quasi tutti i picchi di emissione si ha un decremento della potenza ottica causato dalla generazione di centri di ricombinazione non radiativa, ad eccezione del picco a 405 nm, del wafer 3048 a 1 mA e ad entrambe le correnti per il wafer 3049.

Inoltre, dall'andamento dei picchi di emissione durante lo stress, in tutti i wafer si può osservare la presenza di diversi meccanismi di degrado, che si sviluppano con tempi diversi.

L'EBL può essere anche una barriera che ostacola la diffusione delle lacune, oltre che un meccanismo che evita il transito degli elettroni verso la regione p, senza che essi si ricombinino nella zona attiva. Questo comporta una diminuzione dell'efficienza e un aumento della tensione ai capi del dispositivo.

Già dall'analisi delle potenze ottiche dei primi dispositivi si è osservata una possibile relazione di linearità tra la potenza ottica emessa da un LED vergine e la potenza emessa al termine dello stress.

Si è quindi proseguito con la caratterizzazione durante lo stress, a 1000 minuti, a corrente costante, di una serie di campioni dei wafer NovaGan 3048, 3049 e 3052.

In figura 6.14 viene quindi riportato il **decremento della potenza ottica** in funzione della potenza ottica iniziale emessa, ad una corrente di caratterizzazione di $100 \mu\text{A}$. Nel-

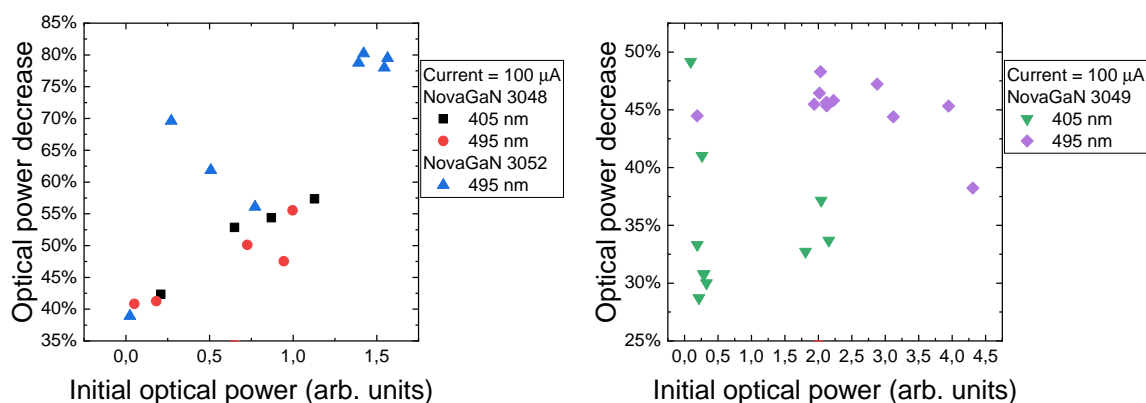


Figura 6.14: Decremento della potenza ottica durante lo stress in funzione della potenza ottica iniziale a $100 \mu A$, a sinistra per i campioni dei wafer 3048, 3051 e 3052, a destra per il wafer 3049.

l'immagine di sinistra, riferita ai risultati ottenuti per i wafer 3048 e 3052, si osserva un effettivo andamento lineare. Nell'immagine di destra, relativa al wafer 3049, vi è una diversa relazione di linearità tra i due parametri.

Questo può essere dovuto alla differenza di altezza dell'electron blocking layer, visto che solo per il 3049 è ottenuto con uno strato di AlGaIn:Mg, con concentrazione di alluminio pari al 15% invece che del 20%, che rende i campioni non direttamente comparabili.

Capitolo 7

Stress e caratterizzazioni a 150 K

I grafici delle figure 6.12 e 6.13 illustrano gli andamenti dell'emissione ottica della buca quantica a 495 nm del wafer 3052. Da questi risultati si osserva una diminuzione della potenza emessa durante lo stress, in particolare dopo 10 minuti dall'inizio dell'erogazione della corrente di polarizzazione. Questo degrado è dovuto al crescere dei fenomeni di ricombinazione non radiativa, rispetto agli eventi radiativi. Al fine di valutare se il degrado osservato durante lo stress sia dovuto alla ricombinazione Auger, sono stati eseguiti alcuni stress e caratterizzazioni su alcuni dispositivi di questo wafer, alla temperatura di 150 K. A tale temperatura infatti, i fenomeni di ricombinazione attraverso i livelli profondi vengono quasi completamente abbattuti, mentre si possono ancora manifestare eventi di ricombinazione non radiativa attraverso il meccanismo Auger. Infatti, dall'equazione (2.23), che esprime il tempo di vita SRH in un semiconduttore dopato, si evince chiaramente la dipendenza dalla temperatura: se questa si riduce, decresce anche il rate di ricombinazione SRH.

Questi stress sono stati eseguiti in un apposita probe criogenica, che permette, grazie all'utilizzo dell'azoto liquido, di raggiungere temperature fino a 80 K. La probe impiegata consente di effettuare stress e caratterizzazioni elettriche ed ottiche sul campione in esame. Questo viene posto in una camera a vuoto, che è importante per due ragioni. Esso assicura l'isolamento termico per la refrigerazione criogenica, utilizzata per portare a basse temperature il dispositivo ed inoltre, previene la presenza di particolato oppure del vapore acqueo, che condensando, possono portare alla contaminazione del campione durante la misura.

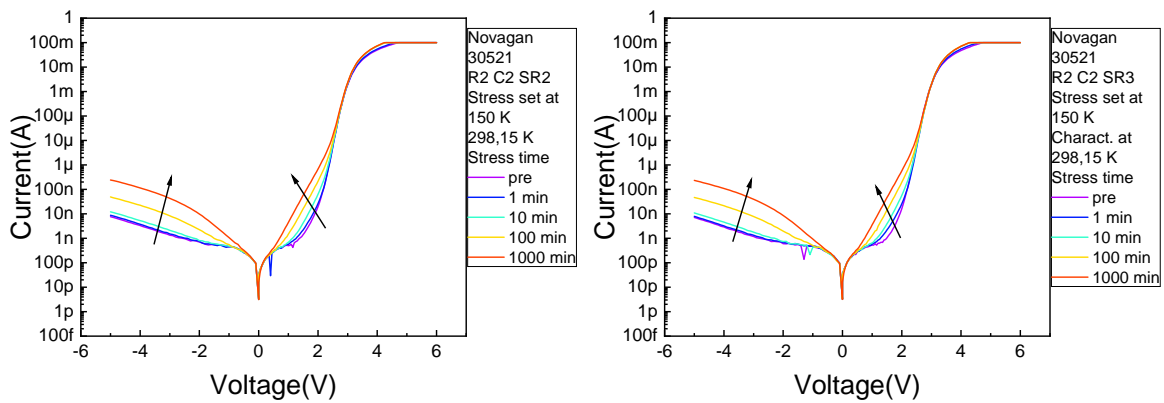


Figura 7.1: Caratteristiche tensione-corrente acquisite a 298,15 K durante gli stress.

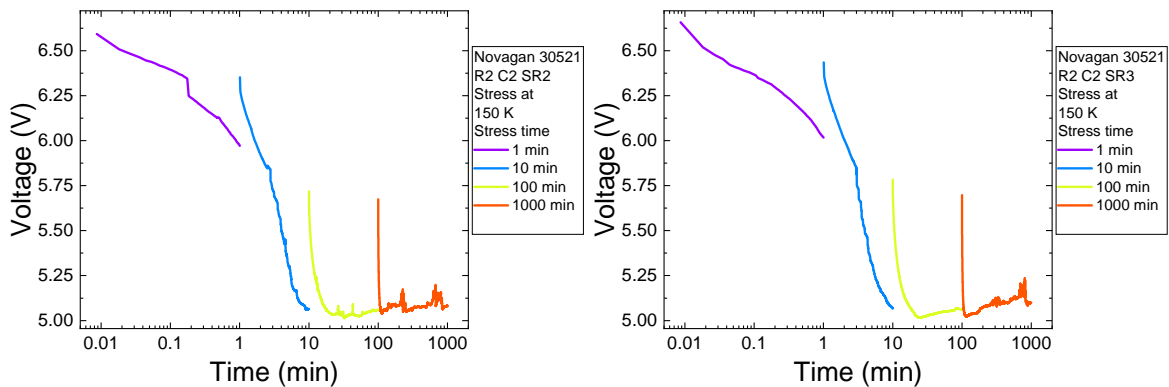


Figura 7.2: Tensioni ai capi dei campioni durante lo stress.

In questa particolare probe sono stati studiati tre differenti campioni del wafer 3052. Il ciclo delle misure era così composto: caratterizzazioni elettriche ed ottiche a 298,15 K, caratterizzazioni a 150 K, stress, caratterizzazioni a 150 K, ripartenza dalle caratterizzazioni a 298,15 K per lo step successivo. Nel dettaglio, i dispositivi sono stati sottoposti ad un constant current stress a 200 mA, alla temperatura di 150 K, per una durata complessiva di 1000 minuti con intervalli ad 1, 10 e 100 minuti.

In figura 7.1, vengono riportate le curve IV, alla temperatura di 298,15 K, acquisite durante lo stress per i campioni R2 C2 SR2 e SR3. Da queste si nota un aumento della corrente di leakage, oltre ad un aumento della corrente quando la tensione è compresa tra 1 e 2,5 V. Quest'ultimo comportamento è dovuto a percorsi che si creano attraverso i livelli in cui si formano, durante lo stress, stati trappola. L'andamento della tensione durante lo stress, riportato in figura 7.2, non presenta significativi comportamenti che

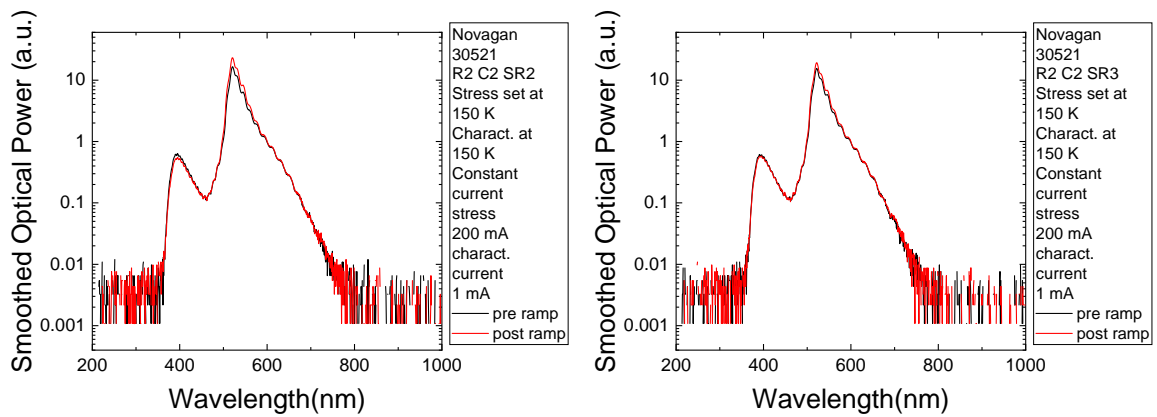


Figura 7.3: Spettri di emissione al termine dello step di 100 minuti, a temperatura pari a 150 K.

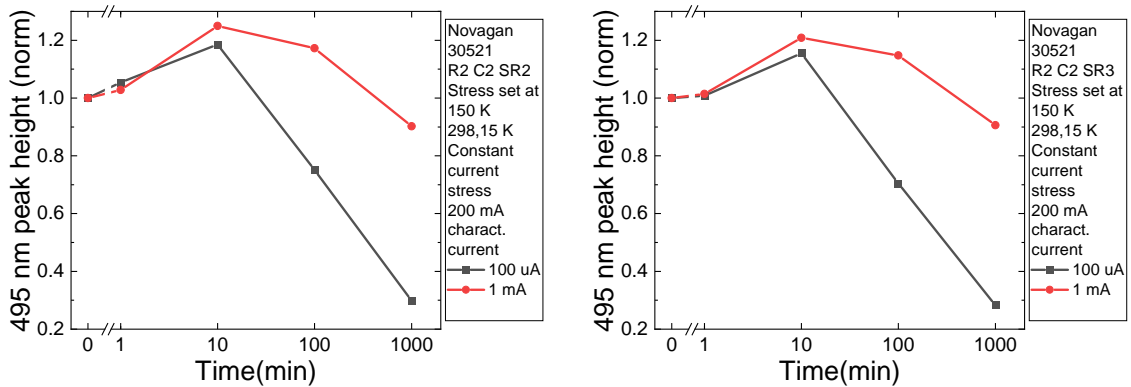


Figura 7.4: Altezza dei picchi di emissione a 495 nm alle correnti di caratterizzazione di 100 μA e 1 mA.

lo differenziano da quelli effettuati a temperatura ambiente.

Nei grafici di figura 7.3, sono rappresentati gli spettri, alla corrente di 1 mA, acquisiti prima e dopo la rampa di temperatura dopo 100 minuti di stress, ma soprattutto alla temperatura di 150 K. Da questi grafici, a differenza di quelli ottenuti a temperatura ambiente, si osserva, oltre ad un'asimmetria delle curve di emissione, anche la presenza del picco dovuto alla buca quantica a 405 nm. Questo si verifica perché a 150 K alcune lacune riescono ad arrivare anche alla buca più distante, senza ricombinarsi in precedenza, in maniera non radiativa.

Le altezze dei picchi di emissione a 495 nm, alle correnti di caratterizzazione di 100 μA e 1 mA sono riportate nei grafici di figura 7.4. Si osserva un leggero aumento nei primi 10

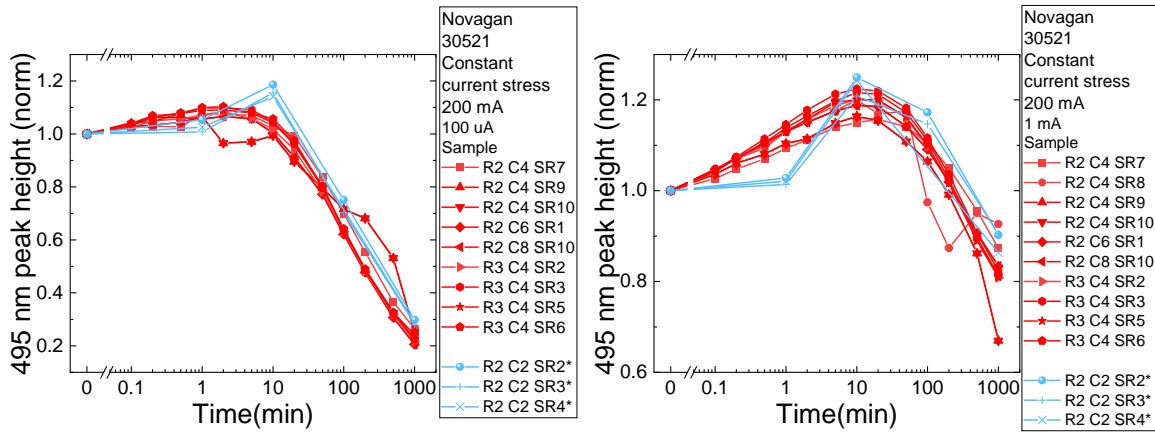


Figura 7.5: Altezza dei picchi di emissione a 495 nm alle correnti di caratterizzazione di $100 \mu\text{A}$ (sx) e 1 mA (dx). In rosso sono riportate le curve durante lo stress a temperatura ambiente, in azzurro a 150 K.

minuti, seguito da un degrado dell'emissione, che è superiore anche al 70% alla corrente di $100 \mu\text{A}$.

Questi valori vengono infine confrontati con gli andamenti acquisiti in precedenza, sempre sul campione 3052. I risultati sono riportati in figura 7.5. Da queste curve si osserva chiaramente come il comportamento ottenuto durante lo stress a temperatura ambiente sia lo stesso di quello che si verifica per i tre campioni stressati a 150 K. Si può quindi concludere dicendo che il meccanismo di ricombinazione non radiativa che va ad aumentare il degrado durante lo stress sia quello di Auger.

Capitolo 8

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state analizzate le caratteristiche elettriche ed ottiche di differenti strutture LED basate sul nitruro di gallio, con lo scopo di identificare quali sono i meccanismi fisici di degrado che possono andare a limitare l'affidabilità di questi dispositivi.

Nella prima parte di questa tesi sono stati caratterizzati dei LED realizzati con una semplice giunzione p-n, priva di buche quantiche ed EBL. Questi dispositivi sono stati caratterizzati dal punto di vista elettrico ed ottico, sia durante gli step stress che durante gli stress a corrente costante. Dalle caratterizzazioni elettriche fatte durante questi stress è stato possibile constatare un aumento della corrente di leakage in regimi di polarizzazione inversa e di bassa polarizzazione diretta, dove si può avere generazione di difetti di punto, nei pressi di threading dislocations, che porta alla formazione di cammini conduttivi per i portatori. Poiché questi dispositivi non sono stati progettati con strutture che vanno ad aumentare la ricombinazione radiativa, il degrado ottico non è risultato rilevante, se non per tempi superiori ai 300 minuti, durante lo stress a corrente costante a 470 mA. Anche dalle misure di capacità e dai conseguenti valori di carica ottenuti, in funzione della profondità e della tensione, non si sono riscontrati particolari risultati.

Nella seconda parte di questo lavoro sono state invece caratterizzate tre differenti strutture, realizzate con buche quantiche a 405 e 495 nm ed electron blocking layer. Numerosi campioni di queste tre differenti strutture sono stati sottoposti ad un constant current stress a 200 mA, a temperatura ambiente, per una durata complessiva di mille minuti. Per questi LED si osserva un analogo degrado delle caratteristiche elettriche, compara-

bile con quello del wafer 3051. In aggiunta si osserva, per queste strutture con buche quantiche, anche un degrado della potenza ottica emessa, maggiormente visibile alla corrente di caratterizzazione di $100 \mu A$. Tale calo dell'elettroluminescenza è causato dal tasso di generazione di centri di ricombinazione non radiativa durante lo stress.

È stata riscontrata anche una prima fase di annealing dei droganti, in cui la densità di corrente iniettata e la dissipazione di potenza all'interno del dispositivo ne ha permesso l'attivazione inducendo un aumento della potenza ottica emessa nei primi 10 minuti dello stress. Analizzando il fenomeno di degrado, osservato sia dal punto di vista ottico che elettrico, per i campioni in esame, è stato possibile confermare, grazie alle particolari e differenti strutture epitassiali dei dispositivi, la presenza di un processo diffusivo.

Dall'analisi delle altezze dei picchi di emissione, in tutti i wafer, si osserva l'effetto di diversi meccanismi di ricombinazione che intervengono, durante lo stress, sviluppandosi però con tempistiche diverse.

Infine, sono state eseguite delle misure con la probe criogenica su alcuni campioni del wafer 3052. Comparando i dati della potenza ottica emessa durante gli stress a 150 K con quelli a temperatura ambiente, è stato possibile valutare come il meccanismo di ricombinazione non radiativa predominante durante lo stress sia quello di Auger. A temperature molto basse infatti, la ricombinazione attraverso i livelli profondi viene quasi del tutto eliminata.

8.1 Lavori futuri

Questo lavoro di tesi offre diversi ed interessanti spunti per una prosecuzione dell'attività di ricerca, tra i quali, ad esempio:

- impiegare tecniche di studio dei livelli profondi come DLOS o DLTS per rilevare le impurità presenti all'interno del semiconduttore, che danno luogo a stati trappola all'interno dell'Energy Gap oltre che a caratterizzarle in maniera più approfondita;
- stressare i diversi dispositivi caratterizzati in questo lavoro di tesi, per un tempo superiore ai mille minuti, in maniera tale da poter comprendere maggiormente la cinetica del degrado che affligge tali strutture LED;
- stressare a 150 K anche i dispositivi dei wafer 3048 e 3049;

- studiare ed analizzare le strutture con differenti aree ($300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ e $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$) e quelle con doppio contatto presenti su tutti e quattro i wafer caratterizzati, in parte, in questo lavoro di tesi.

Bibliografia

- [1] G. Nocchi, “World led lighting markets (2015 update),” tech. rep., Frost Sullivan, 2015.
- [2] X. Zhu, Q. Zhu, H. Wu and C. Chen, “Optical design of led-based automotive headlamps,” *OpticsLaser Technology*, vol. 45, pp. 262–266, 2013.
- [3] Osram.com, “Osram applications”, <http://www.osram.com/osram.com/applications/home/index.jsp>, 2016.
- [4] “Energy star qualified light bulbs - 2006 partner resource guide,” tech. rep., *Energy Star*, 2006.
- [5] W. R. Gifford, M. L. Goldberg, P. M. Tanimoto, D. Celnicker, and M. Poplawski, “Residential lighting end-use consumption study: Estimation framework and initial estimates,” tech. rep., D.K. *Energy and P.N.N.L. Sustainability*, 2012
- [6] L. Liu et al. «The Investigation of LED’ s Reliability Through Highly Accelerated Stress Testing Methods», pp. 2-4, 2012.
- [7] Enrico Zanoni et al., ”Aging behavior , reliability and failure physics of GaN-based optoelectronic components”, pp. 1–8, 2016.
- [8] M. Meneghini et al., ”A model for the thermal degradation of metal/ (p-GaN) interface in GaN-based light emitting diodes”, *Journal of Applied Physics* 103.6, 2008.
- [9] M. Meneghini et al., ”Microelectronics Reliability Chip and package related degradation of high power white LEDs” *Microelectronics Reliability* 52.5, pp. 804-812, 2012.

- [10] N. Trivellin et al., "A review on the reliability of GaN-based laser diodes", *IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings*, pp. 1–6, 2010.
- [11] L. Trevisanello et al., "Thermal stability analysis of High Brightness LED during high temperature and electrical aging", pp. 1–10, 2007.
- [12] S. Rumyantsev, M. Shur, M. Levinshtein, "Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe", 2001.
- [13] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, and K. Hiramatsu, "Photoluminescence of mg-doped p-type gan and electroluminescence of gan p-n junction led", *Journal of Luminescence*, vol. 48 - 49, pp. 666–670, 1991.
- [14] S. H. Park and S. L. Chuang, Comparison of zinc-blende and wurtzite GaN semiconductors with spontaneous polarization and piezoelectric field effects, *Journal of Applied Physics* 87,2000.
- [15] Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi, and A. Usui, "Preparation of freestanding GaN wafers by hydride phase vapor epitaxy with void-assisted separation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. L1–L3, January 2003.
- [16] S.C. Jain et a, "III-nitrides: growth, characterization and properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 62, 2000.
- [17] Z. F. Li, W. Lu, H.J. Ye, Z. Chen, "Carrier concentration and mobility in GaN epilayers on sapphire substrate studied by infrared reflection spectroscopy", *Journal of Applied Physics*, vol 86, 1999.
- [18] D. S. Li, H. Chen, H. B. Yu, H. Q. Jia, Q. Huang, and J. M. Zhou, "Dependence of leakage current on dislocations in GaN-based light-emitting diodes", *Journal of Applied Physics*, vol 96, 2004.
- [19] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, pp. 353-355, 1986.

- [20] V. Härle, B. Hahn, H.-J. Lugauer, S. Bader, G. Bruderl, D. Eisert, U. Strauss, U. Zehnder, A. Lell, and N. Hiller, "GaN-Based LEDs and Lasers on SiC," *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 180, pp. 5–13, 2000.
- [21] S. N. Mohammad and H. Morko, "Progress and Prospects of group-III Nitride Semiconductors," *Progr. Quant. Electr.*, vol. 20, no. 5/6, pp. 361–525, 1996.
- [22] S. Pal and C. Jacob, "Silicon—a new substrate for GaN growth", *Bulletin of Materials Science*, vol.27, pp. 501–504, 2004.
- [23] M. K. Kelly, R. P. Vaudo, V. M. Phanse, L. Görgens, O. Ambacher, and M. Stutzmann, "Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser-Induced Liftoff," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. L217–L219, 1999.
- [24] Yuichi Oshima, Takeshi Eri, Masatomo Shibata, Haruo Sunakawa, Kenji Kobayashi, Toshinari Ichihashi and Akira Usui, "Preparation of Freestanding GaN Wafers by Hydride Vapor Phase Epitaxy with Void-Assisted Separation", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42 ,2003.
- [25] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. phys. lett.*, 15, 327, 1969.
- [26] J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, and C. Wetzel, "Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors," *INSPEC publication*, EMIS Datareviews series, 23.
- [27] M. Dauelsberg, C.Martin, H. Protzmann, A.R. Boyd, E.J. Thrush, J. Käppeler, M. Heuken, R.A. Talalaev, E.V. Yakovlev, A.V.Kondratyev, "Modeling and process design of III-nitride MOVPE at near-atmospheric pressure in close coupled shower head and planetary reactors", *J.Cryst.Growth* 298, pp. 418–424, 2007.
- [28] H. Tokunaga, H.Tan, Y.Inaishi,T.Arai,A.Yamaguchi, J.Hidaka, "Performance of multi wafer reactor GaN MOCVD system", *J.Cryst.Growth* 221, pp. 616–621, 2000.
- [29] D. Gogova, E. Talik, I. G. Ivanov, and B. Monemar, "Large-area free-standing GaN substrate grown by hydride vapor phase epitaxy on epitaxial lateral overgrown GaN template", *Physica*, vol. 371, pp. 133-139, 2006.

- [30] J.S. Foresi, T.D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 1993.
- [31] Q.Z. Liu, S.S. Lau, *Solid-State Electron*, 42, 1998.
- [32] G Greco, F. Iucolano, F Roccaforte, "Ohmic contacts to Gallium Nitride materials", *Applied Surface Science* 383, pp. 324–345, 2016.
- [33] J.-W. Jeon, T.-Y. Seong, H. Kim, K.-K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 94, 2009.
- [34] H.W. Jang, C.M. Jeon, J.L. Lee, *Phys. Status Solidi (c)*, pp. 227–230, 2002.
- [35] W. Gotz, R.S. Kern, C.H. Chen, H. Liu, D.A. Steigerwald, R.M. Fletcher, *Mater.Sci. Eng. B* 59, 1999.
- [36] J. Neugebauer and C. Van de Walle, "Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN" , *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, pag. 503, 1996.
- [37] E. F. Schubert, I. Goepfert and J.M. Redwing, "Evidence of compensating centers as origin of yellow luminescence in GaN" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, pag. 3224, 1997.
- [38] K. Saarinen et al. "Observation of native Ga vacancies in GaN by positron annihilation" *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pag. 3030, 1997.
- [39] E. F. Schubert, L. W. Tu, G. J. Zyzdik, R. F. Kopf, A. Benvenuti, and M. R. Pinto, "Elimination of heterojunction band discontinuities by modulation doping", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, 1992 .
- [40] N. Hunt, E. Schubert, D. Sivco, A. Cho, and G. Zyzdik, "Power and efficiency limits in single-mirror light emitting diodes with enhanced intensity", *Electronics Letters*, vol. 28, pp. 2169–2171, 1992.
- [41] Da. Morita, M. Sano, M. Yamamoto, T. Murayama, S. Nagahama and T. Mukai, "High Output Power 365 nm Ultraviolet Light Emitting Diode of GaN-Free Structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, 2002.
- [42] W. Nelson, "Accelerated Life Testing - Step-Stress Models and Data Analyses", *IEEE Transactions on Reliability R-29.2*, pp. 103–108, 1980.

- [43] C. De Santi et al., "Degradation of InGaN laser diodes caused by temperature and current-driven diffusion processes". *Microelectronics Reliability* 64, pp. 623–626, 2016.