

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Studio delle proprietà ottiche ed elettriche di dispositivi LED a confinamento quantico

Relatore:
Prof.ssa Anna Cavallini

Presentata da:
Giulia Venturi

Sessione II
Anno Accademico 2012/2013

Abstract

In questa tesi sono studiati i parametri fisici che determinano le proprietà ottiche ed elettriche delle sorgenti di luce LED (Light Emitting Diode) a confinamento quantico, che rappresentano la nuova frontiera dell'illuminazione ad alta efficienza e durata.

Nei capitoli introduttivi (1, 2) è riportata l'evoluzione dei LEDs dalla loro invenzione agli sviluppi più recenti. Il funzionamento di tali dispositivi fotonici è spiegato a partire dal concetto di sorgente di luce per elettroluminescenza, con particolare riferimento alle eterostrutture a confinamento quantico bidimensionale (quantum wells).

Viene riportata la trattazione matematica relativa ai processi di ricombinazione e alla competizione tra transizioni radiative e non radiative nei semiconduttori a gap diretto.

I capitoli 3 e 4 riguardano i nitruuri dei gruppi III-V, le cui proprietà hanno permesso di fabbricare LEDs ad alta efficienza ed ampio spettro di emissione, soprattutto in relazione al fatto che i LEDs a nitruuri dei gruppi III-V emettono luce anche in presenza di alte densità di difetti estesi, nello specifico dislocazioni.

Vengono riportate le tecniche di crescita di eterostrutture a nitruuri, nonché i metodi di drogaggio.

I capitoli successivi (5-10) sono dedicati alla presentazione del lavoro sperimentale svolto dalla candidata, che riguarda la caratterizzazione elettrica, ottica e strutturale di LEDs a confinamento quantico basati su nitruuri del gruppo III-V GaN e InGaN, cresciuti nei laboratori di Cambridge dal Center for Gallium Nitride.

La caratterizzazione comprende misure di corrente, capacità, elettroluminescenza, fotocorrente, microscopia ottica ed elettronica e spettroscopia a giunzione di livelli profondi.

Lo studio si pone, e raggiunge, come obiettivo finale il confronto dei risultati ottenuti su LEDs con la medesima struttura epitassiale, ma differente

densità di dislocazioni, allo scopo di comprendere meglio il ruolo che tali difetti estesi ricoprono nella determinazione dell'efficienza delle sorgenti di luce LED.

Il capitolo 11 riguarda la diffrazione a raggi X dal punto di vista teorico, con particolare attenzione ai metodi di valutazioni dello strain reticolare nei wafer a nitruri, dal quale dipende la densità di dislocazioni.

Indice

1	Introduzione	7
2	LEDs: diodi a emissione di luce	9
2.1	Dispositivi fotonici e materiali semiconduttori	10
2.2	LEDs	13
2.3	LEDs eterostrutturati a confinamento quantico	14
2.4	Processi di ricombinazione	16
2.4.1	Low-level excitation	17
2.4.2	Eccitazione ad alto livello di iniezione	18
2.4.3	Equazioni bimolecolari di tasso in quantum wells	19
2.4.4	Processi non radiativi	19
2.4.5	Processi radiativi: approccio quantomeccanico e ap- proccio semiclassico	20
3	Nitruri III-V	23
3.1	Struttura cristallina	25
3.2	Banda proibita	27
3.3	"Band engineering"	28
3.4	Metodi di drogaggio	29
3.5	Metodi di crescita	30
4	Difetti strutturali: dislocazioni	33
4.1	Generazione	34
4.2	Orientazione e intensità	35
4.3	Osservazione diretta	37

4.4	Dislocazioni nei LEDs a nitruri	39
5	Studio di LEDs a nitruri in funzione della densità di dislocazioni	41
5.1	Metodo di crescita e struttura epitassiale	42
5.2	Emissione di luce	45
5.3	Prelievo dei segnali elettrici	46
5.4	Diagramma a bande	48
6	Immagini SEM da elettroni secondari e EBIC	51
6.1	Risultati sperimentali	52
7	Spettroscopia di elettroluminescenza	57
7.1	Risultati sperimentali	60
8	Caratteristiche capacità-tensione	65
8.1	Capacità di una giunzione p-n	65
8.2	Capacità di un LED	67
8.3	Risultati sperimentali	68
9	Caratteristiche corrente-tensione	75
9.1	Risultati sperimentali	77
10	Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)	79
10.1	Livelli elettronici associati a difetti nei semiconduttori	80
10.2	Emissione, cattura e ricombinazione	81
10.3	Misure di transienti capacitivi	83
10.4	Misure DLTS	86
10.5	Risultati sperimentali	89
11	Diffrazione da raggi X ad alta risoluzione	95
11.1	Spazio reciproco accessibile	101
11.2	Geometrie di diffrazione	103
11.3	Risultati ottenibili da misure di diffrazione	105
11.4	Stima dello strain reticolare da misure XRD	106
12	Conclusioni	113

Capitolo 1

Introduzione

Il problema dell'approvvigionamento energetico è uno dei temi attualmente più dibattuti, poichè le fonti energetiche tradizionali risultano sempre meno adeguate a soddisfare il fabbisogno energetico mondiale, che è in costante crescita (+2.5% dal 2010 al 2011) [1].

Se da un lato gran parte degli sforzi della comunità scientifica è volto alla ricerca di fonti energetiche alternative e/o rinnovabili, dall'altro vi è grande interesse nello sviluppo di dispositivi elettrici sempre più efficienti, allo scopo di ridurre i consumi energetici.

Uno dei campi in cui questo tipo di studi è più fiorente è quello dell'illuminazione, infatti mentre i comuni elettrodomestici (frigoriferi, forni...) raggiungono ora efficienze fino all'80%, l'efficienza dei dispositivi per l'illuminazione attualmente più diffusi è ancora molto ridotta: le lampadine fluorescenti compatte che hanno sostituito le lampadine a incandescenza raggiungono a malapena efficienze del 20% (60 lumen/Watt)^[2].

La nuova frontiera dell'illuminazione ad alta efficienza e durata è costituita dalle sorgenti di luce LED (Light Emitting Diode), inventate nel 1962 da Nick Holonyak Jr ^[3].

Tali dispositivi presentano vita media eccezionale (fino a 100000 ore) e buona efficienza e stanno progressivamente sostituendo le lampadine tradizionali in molti ambiti, dall'illuminazione urbana e stradale all'illuminazione dome-

stica, dagli indicatori di stato nei pannelli di controllo industriali fino ai dispositivi luminosi delle autovetture [3].

L'efficienza per i LED commerciali si attesta al 30% (100 lumen/Watt), ma prototipi in laboratorio hanno raggiunto anche l'80% (200 lumen/Watt)[2].

Sebbene negli ultimi decenni siano stati sviluppati LEDs basati sull'uso di differenti tipi di materiali, i più promettenti sono i LEDs a nitruri dei gruppi III-V.

Questa tesi si propone di riassumere i processi fisici che si trovano alla base del funzionamento dei LEDs e di analizzare in modo approfondito le caratteristiche dei LEDs a nitruri dei gruppi III-V.

Verranno descritti i metodi di crescita e di drogaggio dei nitruri e sarà presentato uno studio sull'effetto della densità di dislocazioni sulle proprietà elettriche e ottiche del LED, ponendo a confronto i risultati sperimentali ottenuti dall'analisi di LEDs la cui struttura epitassiale è soggetta a una differente densità di dislocazioni.

Si tratta di LEDs costituiti da multi-quantum wells GaN/InGaN con emissione nel blu/UV, cresciuti dal gruppo di Cambridge di Sir Colin J. Humphreys. Il loro studio è stato condotto nell'ambito di un programma di ricerca PRIN (Progetti di Ricerca di Interesse Nazionale) *Affidabilità e condizioni di utilizzo di Light Emitting Diodes, LED, su GaN per illuminazione a stato solido.*

L'analisi dei LEDs è stata eseguita attraverso misure di caratterizzazione elettrica e ottica, nello specifico:

- caratteristica corrente-tensione e capacità-tensione
- spettroscopia di elettroluminescenza
- microscopia a elettroni secondari e misure di corrente indotta da bombardamento elettronico (EBIC)
- spettroscopia a giunzione dei livelli elettronici (deep level transient spectroscopy, DLTS)
- diffrazione a raggi X

Capitolo 2

LEDs: diodi a emissione di luce

In questo capitolo si introduce il concetto di dispositivo fotonico e di materiale semiconduttore, illustrando brevemente i più importanti processi di interazione tra un fotone e un elettrone in un semiconduttore a gap diretto, per poi spiegare il funzionamento dei dispositivi LED eterostrutturati a confinamento quantico.

2.1 Dispositivi fotonici e materiali semiconduttori

I dispositivi fotonici si distinguono in tre gruppi^[4]:

- sorgenti di luce (LED, laser)
- rivelatori di segnali ottici (fotorivelatori)
- convertitori di radiazione ottica in energia elettrica (celle solari, dispositivi fotovoltaici)

Il funzionamento della maggioranza di questi dispositivi è basato sull'uso di materiali semiconduttori: in questi materiali, come in tutti i solidi, la struttura cristallina produce un potenziale elettrico tale che le funzioni d'onda elettroniche dentro il solido sono soggette a vincoli energetici, in particolare sono presenti dei gap non nulli di energie proibite.

Nei semiconduttori il livello di Fermi cade all'interno di uno di questi gap, i cui limiti sono chiamati banda di valenza E_V (limite inferiore) e banda di conduzione E_C (limite superiore), e tale gap è dell'ordine di qualche elettronvolt.

Per valori maggiori del gap, il materiale è detto semi-isolante o isolante. Al contrario, nei metalli il livello di Fermi cade all'interno di una banda di energie permesse (vedi Fig. 2.1).

Esistono anche semiconduttori a gap nullo, ad esempio il grafene.

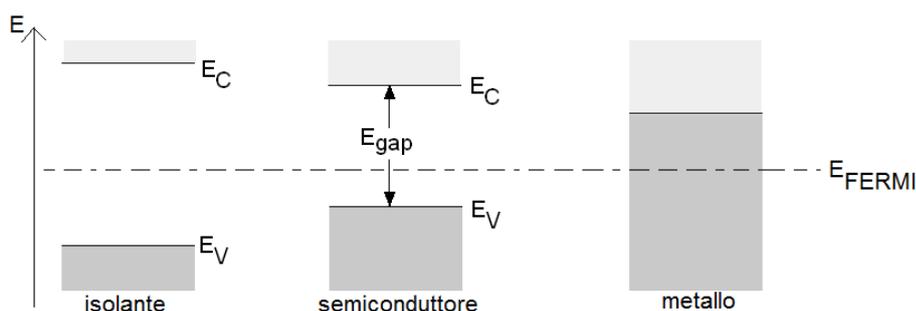


Figura 2.1: schematizzazione del diagramma energetico a bande (in approssimazione di bande piatte) per materiali isolanti, semiconduttori e metalli

In un semiconduttore gli elettroni la cui energia è pari all'energia della banda di valenza possono effettuare una transizione alla banda di conduzione (transizione interbanda) solo se viene fornita loro energia pari o superiore al

valore del gap energetico. Se l'energia fornita non è sufficiente a far compiere agli elettroni tale transizione, essa viene assorbita dal cristallo stesso in forma di quanti vibrazionali, chiamati fononi.

I limiti del gap energetico variano al variare del vettore d'onda elettronico; un semiconduttore in cui il minimo della banda di conduzione e il massimo della banda di valenza sono associati a un medesimo valore del vettore d'onda elettronico è definito *a gap diretto* e in esso sono favorite le transizioni di tipo radiativo, cioè accompagnate dall'emissione di un fotone.

In Fig. 2.2 sono mostrati i maggiori processi di interazione tra un fotone e un elettrone in un semiconduttore a gap diretto:

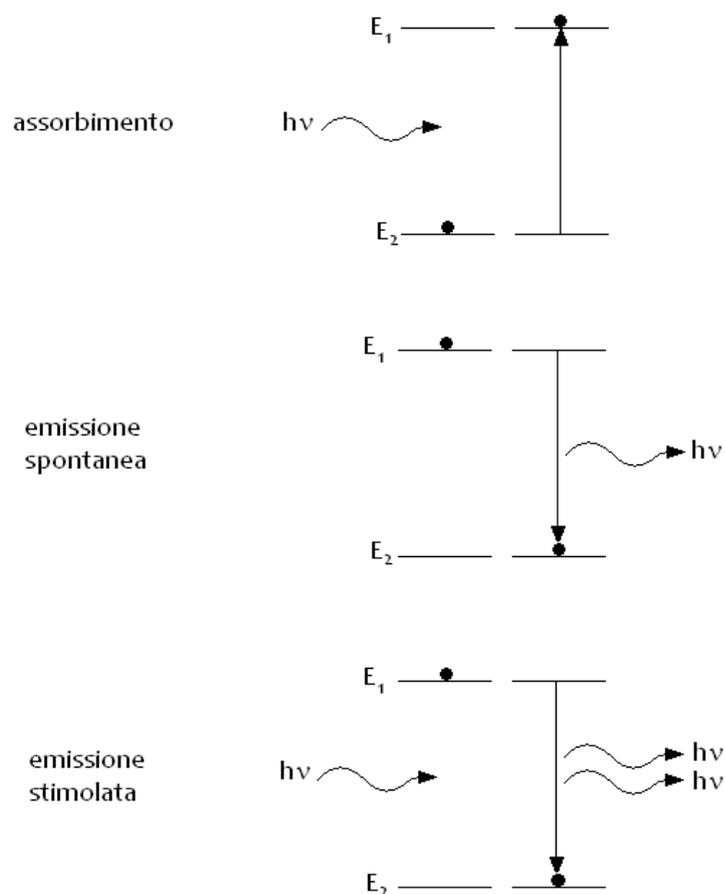


Figura 2.2: principali processi di interazione tra un fotone e un elettrone in un semiconduttore; E_1 ed E_2 rappresentano due livelli energetici generici con $E_2 > E_1$

1. assorbimento: un fotone è assorbito da un elettrone che passa dalla banda di valenza a quella di conduzione
2. emissione spontanea: un elettrone passa dalla banda di conduzione a quella di valenza emettendo un fotone
3. emissione stimolata: un fotone stimola l'emissione di un secondo fotone (coerente con il primo) per ricombinazione

Il primo processo è alla base del funzionamento di celle solari e fotorivelatori; il secondo riguarda principalmente i LED, mentre il terzo è il processo che avviene nei LASER.

Si noti che un elettrone può effettuare una transizione verso un dato livello energetico solo se tale livello non è completamente occupato, ovvero se contiene una lacuna: in quest'ottica le transizioni sopra elencate sono esempi di ricombinazione elettrone-lacuna.

Una trattazione più completa sui processi di ricombinazione radiativa e non radiativa viene presentata nel paragrafo 2.4.

2.2 LEDs

Un LED (Light Emitting Diode) è una sorgente di luce per elettroluminescenza, ovvero luminescenza indotta da corrente elettrica.

Alla base del funzionamento di questi dispositivi si trova l'utilizzo di giunzioni $p-n$ di materiale semiconduttore a gap diretto.

Applicando una tensione più positiva alla zona p e una tensione meno positiva alla zona n (polarizzazione diretta) si iniettano portatori di carica minoritari nella zona di svuotamento della giunzione, ottenendo una elevata probabilità di ricombinazione elettrone-lacuna (radiativa, poichè il semiconduttore è a gap diretto).

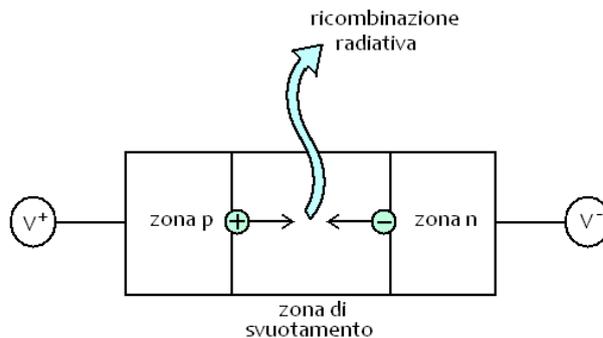


Figura 2.3: schema del processo di ricombinazione radiativa che avviene applicando una polarizzazione diretta ad una giunzione $p-n$ a semiconduttore a gap diretto

L'energia dei fotoni emessi è quella del gap energetico del semiconduttore (transizione interbanda) e può quindi variare dall'ultravioletto all'infrarosso a seconda del materiale utilizzato.

Per poter costruire un LED è necessario lavorare con semiconduttori a gap diretto che si possano drogare p o n , con un bandgap opportunamente scelto a seconda del colore desiderato per l'emissione del fotone e che siano trasparenti ai fotoni che emettono.

2.3 LEDs eterostrutturati a confinamento quantico

I moderni LEDs sono eterostrutture composte da un layer di materiale semiconduttore a gap diretto posto tra due layers più spessi di altro materiale semiconduttore con bandgap maggiore, uno drogato p , l'altro drogato n .

Se il layer centrale è sufficientemente sottile (qualche raggio effettivo di Bohr), allora questo tipo di struttura produce il confinamento quantico dei portatori in una buca di potenziale unidimensionale, cioè una *quantum well*:

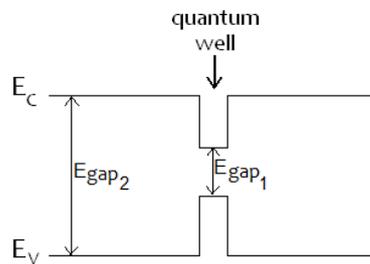


Figura 2.4: diagramma energetico di una generica quantum well

Applicando all'eterostruttura una tensione diretta si iniettano portatori nella quantum well e si ottiene una ricombinazione radiativa migliore rispetto a una semplice giunzione $p-n$ o $p-i-n$, in quanto i portatori che giungono nella quantum well vi risultano confinati e dunque la probabilità di ricombinazione elettrone-lacuna cresce significativamente:

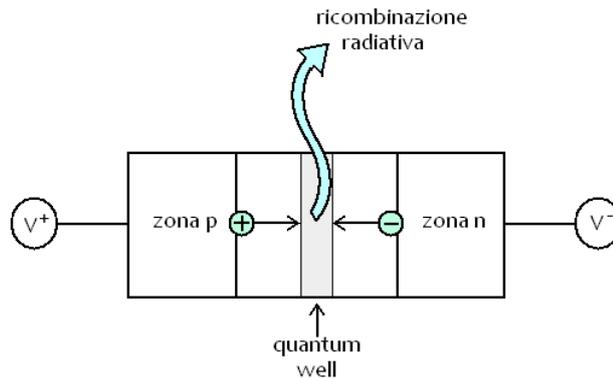


Figura 2.5: schema del processo di ricombinazione radiativa che avviene applicando una polarizzazione diretta ad una giunzione $p-n$ contenente una layer di semiconduttore a gap diretto nel quale si ha confinamento quantico

E' possibile costruire strutture di questo tipo in serie (multi quantum wells).

In Fig. 2.6 è rappresentato lo schema delle bande energetiche di una quantum well di larghezza d :

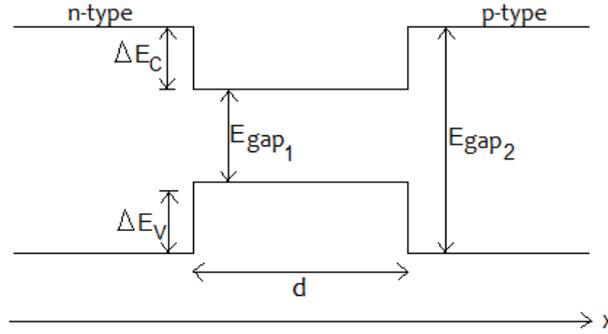


Figura 2.6: diagramma a bande di una generica quantum well di larghezza d

ΔE_C e ΔE_V (detti anche band-offset) sono rispettivamente la differenza tra le bande di conduzione e di valenza dei cristalli che costituiscono l'eterogiunzione.

Supponendo per semplicità che le pareti della quantum well abbiano altezza infinita risulta che lo spettro energetico elettronico assume valori discreti nella direzione perpendicolare alla quantum well stessa^[5]. Si ha quindi che nella zona di confinamento i livelli energetici permessi sono gli E_n tali che:

$$E_n = E_C + \frac{\hbar^2}{2m^* [k_x(n)^2 + k_y^2 + k_z^2]}$$

$$k_x(n) = \frac{\pi}{d}n$$

dove k_x , k_y , k_z sono le componenti del vettore d'onda delle funzioni d'onda degli elettroni confinati.

$$\Psi_{el}(x, y, z) = \begin{cases} A_n \sin\left(\frac{n\pi}{d}x\right) e^{\pm i(k_y \cdot y + k_z \cdot z)} & 0 \leq x \leq d \\ 0 & \text{altrove} \end{cases}$$

2.4 Processi di ricombinazione

Elettroni e lacune nei semiconduttori possono ricombinare in modo radiativo, ovvero accompagnato dall'emissione di un fotone, oppure non radiativo^[5].

Nei dispositivi per l'emissione di luce, è ovviamente da preferire il primo processo; tuttavia la ricombinazione radiativa non può essere completamente annullata. E' però possibile minimizzarla in un molti modi.

In un semiconduttore in condizioni di equilibrio (privo di stimoli esterni quali luce o corrente), la legge di massa afferma che a temperatura fissata il prodotto delle concentrazioni di elettroni n_0 e lacune p_0 è costante:

$$n_0 p_0 = n_i^2$$

con n_i è la densità di portatori intrinseca.

Un eccesso di portatori può essere generato dall'assorbimento di luce o dall'iniezione di corrente; le concentrazioni totali di portatori sono quindi:

$$n = n_0 + \Delta n$$

$$p = p_0 + \Delta p$$

dove Δn e Δp sono gli elettroni e lacune in eccesso, rispettivamente.

Consideriamo ora i tassi di ricombinazione dei portatori. Consideriamo ad esempio un elettrone libero in banda di conduzione; la probabilità che esso ricombini con una lacuna è proporzionale alla concentrazione di lacune e di elettroni, $R \propto pn$. Il tasso di ricombinazione per unità di volume è pertanto:

$$R = -\frac{dn}{dt} = -\frac{dp}{dt} = Bnp \quad \text{equazione bimolecolare del tasso}^{[5]}$$

dove B è detto coefficiente di ricombinazione bimolecolare, che per i semiconduttori dei gruppi III-V vale tipicamente $10^{-11} - 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Consideriamo ora un semiconduttore soggetto a fotoeccitazione. Poichè elettroni e lacune sono generati e annichilati a coppie, si ha:

$$\Delta n(t) = \Delta p(t)$$

Sostituendo nell'equazione bimolecolare del tasso, otteniamo:

$$R = B [n_0 + \Delta n(t)][p_0 + \Delta p(t)]$$

2.4.1 Low-level excitation

Poniamoci in condizioni di low level excitation, ovvero nella situazione in cui la concentrazione di portatori in eccesso è molto minore della concentrazione totale di portatori $\Delta n \ll (n_0 + p_0)$, si può quindi trascurare il prodotto $\Delta n \Delta p$:

$$R = B n_i^2 + B(n_0 + p_0)\Delta n(t) = R_0 + R_{\text{eccesso}}$$

dove R_0 è il tasso di ricombinazione all'equilibrio, mentre R_{eccesso} è il tasso di ricombinazione di eccesso.

La concentrazione di portatori in funzione del tempo può essere calcolata dall'equazione:

$$\frac{dn(t)}{dt} = G - R = (G_0 + G_{\text{eccesso}}) - (R_0 + R_{\text{eccesso}})$$

dove G_0 ed R_0 sono i tassi di generazione e ricombinazione all'equilibrio.

Supponiamo che a un dato istante $t = 0$ l'eccitazione sia rimossa, ovvero $G_{\text{eccesso}} = 0$. Abbiamo allora che, ponendo $G_0 = R_0$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\Delta n(t) &= -B(n_0 + p_0)\Delta n(t) \\ \rightarrow \Delta n(t) &= \Delta n_0 e^{-B(n_0 + p_0)t} \\ \rightarrow \Delta n(t) &= \Delta n_0 e^{-t/\tau} \end{aligned}$$

dove $\Delta n_0 = \Delta n(t = 0)$ e τ è il tempo di vita dei portatori:

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

Per semiconduttori con uno specifico tipo di drogaggio, questa equazione si riduce a:

$$\begin{aligned} \tau_n &= \frac{1}{Bp_0} = \frac{1}{BN_A} \quad \text{per semiconduttori in cui } N_A \gg N_D \\ \tau_p &= \frac{1}{Bn_0} = \frac{1}{BN_D} \quad \text{per semiconduttori in cui } N_D \gg N_A \end{aligned}$$

dove N_A e N_D sono le concentrazioni di accettori e donori, rispettivamente, e τ_n e τ_p sono i tempi di vita di elettroni e lacune, che dipendono dal drogaggio del materiale.

L'equazione di tasso si semplifica allora riducendosi alle equazioni molecolari del tasso:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\Delta n(t) &= -\frac{\Delta n(t)}{\tau_n} \\ \frac{d}{dt}\Delta p(t) &= -\frac{\Delta p(t)}{\tau_p}\end{aligned}$$

2.4.2 Eccitazione ad alto livello di iniezione

Poniamoci in condizioni di eccitazione ad alto livello di iniezione (in inglese high level excitation), ovvero nella situazione in cui la concentrazione di portatori in eccesso è molto maggiore della concentrazione totale di portatori:

$$\Delta n \gg (n_0 + p_0)$$

L'equazione del tasso si scrive:

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} = -B \Delta n^2$$

da cui:

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

ovvero otteniamo una soluzione non esponenziale, differentemente dal caso di bassa iniezione. Possiamo definire la seguente funzione, detta tempo di vita:

$$\begin{aligned}\tau(t) &= -\frac{\Delta n(t)}{\frac{d\Delta n(t)}{dt}} \\ &= t + \frac{1}{B\Delta n_0}\end{aligned}$$

che evidentemente non è costante nel tempo: il tempo di vita dei portatori cresce nel tempo e per tempi sufficientemente lunghi il sistema evolverà verso la condizione di bassa iniezione^[5].

2.4.3 Equazioni bimolecolari di tasso in quantum wells

Vediamo ora le equazioni di tasso per strutture a quantum wells, che confinano i portatori tra due barriere di potenziale.

Consideriamo una quantum well di larghezza L_{QW} e ipotizziamo che le bande di conduzione e di valenza abbiano, rispettivamente, concentrazione di portatori n^{2D} e p^{2D} .

La concentrazione effettiva di elettroni e lacune in tre dimensioni può essere approssimata come $\frac{n^{2D}}{L_{QW}}$ e $\frac{p^{2D}}{L_{QW}}$, rispettivamente, da cui:

$$R = B \frac{n^{2D}}{L_{QW}} \frac{p^{2D}}{L_{QW}}$$

Da questa equazione si evince che una diminuzione della larghezza della quantum well permette di ottenere una maggiore concentrazione di portatori in tre dimensioni e il tempo di vita di tali portatori viene ridotto, mentre il tasso di ricombinazione radiativa aumenta.

Si noti che per larghezze molto piccole (ad esempio, < 100 Å per strutture AlGaAs/GaAs), le funzioni d'onda elettroniche non scalano più con L_{QW} , che deve essere sostituita dalla larghezza di distribuzione dei portatori, che in generale è maggiore di L_{QW} in quanto la funzione d'onda penetra dentro le barriere di potenziale^[5].

2.4.4 Processi non radiativi

Nei processi di ricombinazione non radiativa, l'energia elettronica è convertita in energia vibrazionale degli atomi del reticolo cristallino, ovvero in fononi, ovvero in calore.

I principali meccanismi di ricombinazione non radiativa sono i seguenti^[5]:

- ricombinazione SRH: questo tipo di ricombinazione non radiativa è legato alla presenza di difetti reticolari, che tipicamente introducono livelli energetici nel gap di energie proibite del semiconduttore. Essi si comportano come centri di ricombinazione, in particolare se la loro energia è vicina alla metà del bandgap (deep levels).

La ricombinazione attraverso livelli deep è efficacemente descritta dal modello di Schokley-Read-Hall, da cui il nome.

- ricombinazione Auger: in questo processo, l'energia derivante dalla ricombinazione eccita un elettrone interno alla banda di conduzione (o una lacuna dentro la banda di valenza). Il portatore eccitato perde l'energia tramite successive emissioni di fononi fino a raggiungere il limite di banda.
- ricombinazione dovuta a dangling bonds: in questo caso la ricombinazione avviene in presenza di stati elettronici interni al gap di energie proibite, localizzati sulla superficie e dovuti alla mancanza di atomi vicini.

2.4.5 Processi radiativi: approccio quantomeccanico e approccio semiclassico

I processi di ricombinazione radiativa possono essere descritti in modo rigorosamente quantomeccanico o tramite approccio semiclassico^[5].

Il calcolo quantomeccanico per il tasso di emissione spontanea si basa sul tasso di emissione indotta dato dalla regola aurea di Fermi, che descrive la probabilità di transizione per unità di tempo tra due stati quantomeccanici j ed m :

$$W_{j \rightarrow m} = \frac{d}{dt} |a'_m(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mj}|^2 \rho(E = E_j + \hbar\omega_0)$$

dove H'_{mj} è l'elemento di matrice di transizione. Nel caso unidimensionale si ha:

$$H'_{mj} = \langle \psi_m^0 | H' | \psi_j^0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{0*}(x) A(x) \psi_j^0(x) dx$$

Tale equazione indica che condizione necessaria per avere ricombinazione è la sovrapposizione spaziale delle funzioni d'onda di elettrone e lacuna.

Per avere una transizione ottica tra la banda di valenza e la banda di conduzione, il momento dell'elettrone deve essere conservato, poichè il momento del fotone $\hbar k$ è trascurabile. Tale conservazione di momento è nota come regola della k-selezione.

Assumendo che gli elettroni si trovino in stati di Bloch, è possibile derivare la matrice media di transizione e calcolare il tasso totale di emissione spontanea per unità di volume, per una data energia. Integrando su tutte le energie, si ricava il tasso totale di emissione spontanea.

Con una analisi simile, è possibile ricavare anche il coefficiente di assorbimento quanto-meccanico.

Una trattazione più conveniente dal punto di vista computazionale è quella semiclassica, in particolare il modello di van Roosbroeck e Shockley. Seguendo tale trattazione, il tasso totale di assorbimento per unità di volume è:

$$R = \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2\bar{n}^2}{c^2} \frac{\alpha(\nu)}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$$

dove $\alpha(\nu)$ è il coefficiente di assorbimento e \bar{n} è l'indice di rifrazione del cristallo.

Eseguendo alcune approssimazioni si può semplificare notevolmente tale formula in modo da ottenere una espressione esplicita per il coefficiente di ricombinazione bimolecolare B per semiconduttori a gap diretto:

$$B = 3.0 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \left(\frac{300\text{K}}{\text{T}} \right)^{3/2} \left(\frac{E_g}{1.5\text{eV}} \right)^2$$

Da questa formula si ha che il tasso di ricombinazione diminuisce all'aumentare della temperatura.

Per completezza, ricordiamo che l'emissione stimolata e l'emissione indotta di fotoni possono essere trattate attraverso il modello di Einstein^[5].

Capitolo 3

Nitruri III-V

Sebbene negli ultimi decenni siano stati sviluppati LEDs basati sull'uso di differenti tipi di materiali, i più promettenti sono sicuramente i LEDs a nitruri dei gruppi III-V^[6].

	III	IV	V	VI
	5 B	6 C	7 N AZOTO	8 O
	13 Al ALLUMINIO	14 Si	15 P	16 S
II B	30 Zn	31 Ga GALLIO	32 Ge	33 As
	48 Cd	49 In INDIO	50 Sn	51 Sb
	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi
			84 Po	

Figura 3.1: elementi che compongono i nitruri III-V

In questo capitolo vengono presentate alcune delle proprietà di questi materiali: la struttura cristallina, le bande energetiche, i metodi di crescita e i metodi di drogaggio.

I motivi che rendono queste leghe particolarmente interessanti sono principalmente tre:

1. la ridotta differenza di passo reticolare tra i cristalli delle leghe a nitruri binarie e ternarie consente di crescere eterostrutture con piccolo mismatch reticolare
2. il bandgap delle leghe ternarie a nitruri è tale da permettere di costruire LEDs con emissione in uno spettro molto ampio, dall'infrarosso all'ultravioletto
3. i LEDs a nitruri emettono luce anche se la loro struttura cristallina presenta una alta concentrazione di difetti (10^{11} dislocazioni/cm²), mentre i LEDs basati su altri materiali (ad esempio GaAs, GaP) perdono qualsiasi capacità di emissione per concentrazioni di difetti minori anche di molti ordini di grandezza (10^5 dislocazioni/cm²)^[7].

Tali proprietà rendono i nitruri dei gruppi III-V (GaN, InN e AlN, AlGaN, AlInN e InGaN) adatti anche in generale per applicazioni nell'ambito della optoelettronica in dispositivi quali LEDs, LASERs, celle solari e HEMTs.

3.1 Struttura cristallina

I nitruri dei gruppi III-V in condizioni ambientali standard cristallizzano sotto forma di wurtzite, pertanto la loro struttura cristallina è costituita da due reticoli esagonali monoatomici compenetrati:

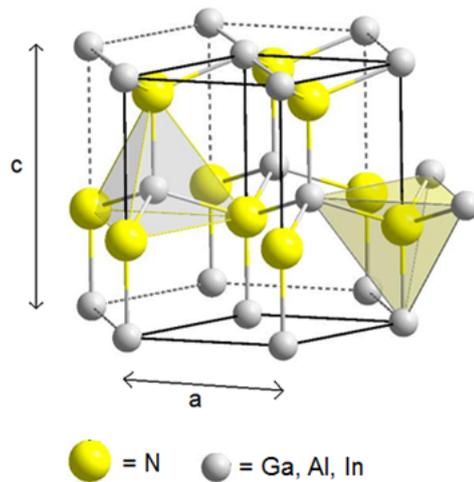


Figura 3.2: struttura cristallina wurtzite con parametri reticolari a e c

In tabella sono riportati i valori dei parametri reticolari per GaN, InN e AlN a 300K^[8]:

	GaN	InN	AlN
a	3.1893 Å	3.53 Å	3.11 Å
c	5.1851 Å	5.69 Å	4.98 Å

I nitruri wurtzite sono cresciuti generalmente su substrati di zaffiro, ma recenti sviluppi tecnologici hanno reso possibile anche la crescita su silicio, diminuendo notevolmente i costi di produzione di dispositivi a nitruri.

GaN e InN possono presentare struttura cristallina zincoblenda (diamante) quando vengono cresciuti come film sottili nella direzione (011) su substrati a struttura cubica quali Si, MgO e GaAs.

Siano $\langle h, k, i, l \rangle$ gli indici di Miller con $i = -h - k$ indice ridondante.

Notiamo che la struttura wurtzite non gode di simmetria di inversione ri-

spetto all'asse c ^[5]: per questo motivo si hanno forti effetti di polarizzazione (piezoelettricità) nella direzione $\langle 0001 \rangle$ (c-plane polare).

La polarizzazione è del tutto assente nella direzione $\langle -1100 \rangle$ (m-plane non polare) e nella direzione $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (a-plane non polare).

I restanti piani cristallini sono più o meno semi-polari.

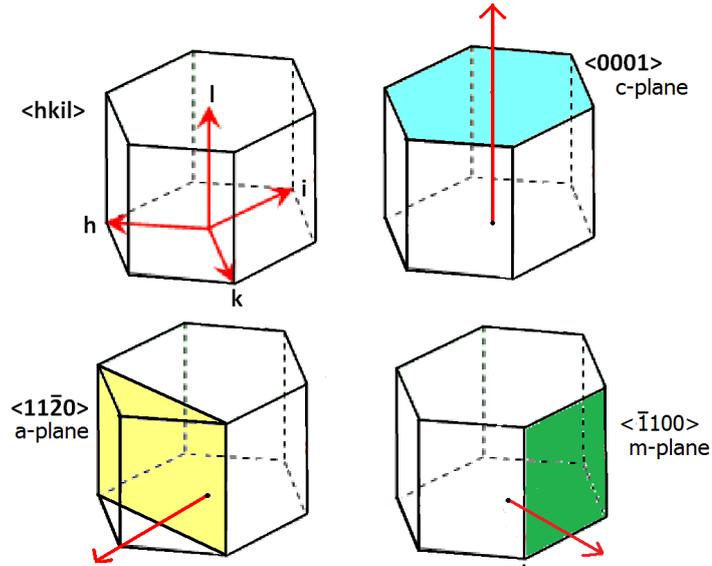


Figura 3.3: piani cristallini principali del GaN wurtzite

Per ciascuna famiglia di piani definita dagli indici (h,k,l) , la distanza interplanare ha la seguente espressione[ref Kittel?]:

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1}{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

e l'angolo ϕ tra due famiglie di piani d_{hkl} e $d_{h'k'l'}$ si scrive:

$$\cos \phi = d_{hkl}d_{h'k'l'} \left[\frac{4}{3a^2} (hh' + kk' + \frac{1}{2}(hk' + kh')) + \frac{l'l'}{c^2} \right]$$

3.2 Banda proibita

In tabella sono riportati i valori del gap energetico per GaN, InN e AlN a 300K^[9]:

	GaN	InN	AlN
gap energetico	3.43 eV	0.77 eV	6.20 eV

La dipendenza dalla temperatura del valore del gap per questi semiconduttori è espressa dall'equazione di Varshni^[10]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + T_0}$$

dove α e T_0 sono parametri ricavati sperimentalmente^[6]:

	GaN	InN	AlN
α	0.94 meV/K	10.25 meV/K	1.8 meV/K
T_0	780 K	624 K	1460 K

Le leghe AlGaIn e InGaIn coprono un range molto ampio di gap energetici al variare delle concentrazioni, secondo le seguenti formule di Vegard^[11]:

$$E_g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = xE_g(\text{AlN}) + (1-x)E_g(\text{GaN}) - b_1x(1-x)$$

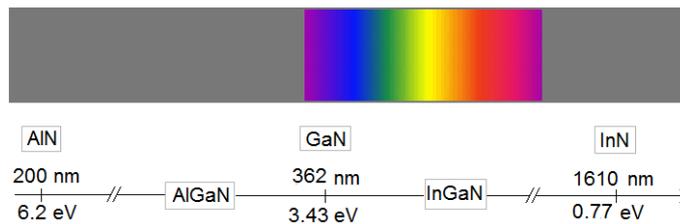
$$E_g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = xE_g(\text{InN}) + (1-x)E_g(\text{GaN}) - b_2x(1-x)$$

dove b_1 e b_2 sono detti *bowing parameters*^[8]:

$$b_1 \approx 0.7(1.3) \text{ eV}$$

$$b_2 \approx 1.4 \text{ eV}$$

Il range di gap ottenibili modulando la concentrazione copre tutto lo spettro del visibile:



3.3 "Band engineering"

Le proprietà delle leghe dei nitruri dei gruppi III-V permettono di effettuare il cosiddetto *band engineering*, ovvero di costruire eterogiunzioni in serie con differenza di gap energetico modulata tramite variazione della concentrazione degli elementi nella lega.

Ciò è possibile anche grazie al fatto che i parametri reticolari di questi composti sono piuttosto simili e con qualche accorgimento in fase di crescita si possono ottenere eterogiunzioni soggette ad un basso mismatch reticolare:

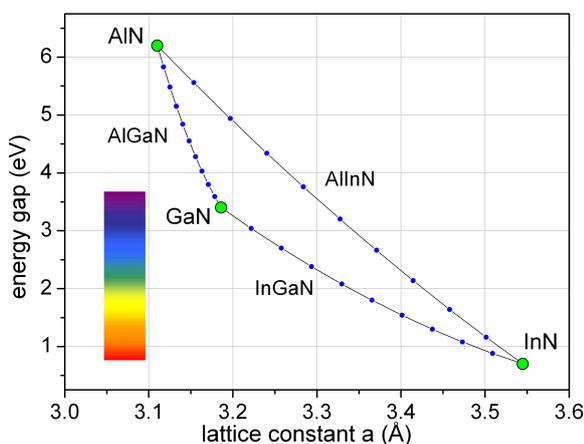


Figura 3.4: andamento del gap energetico in funzione della costante reticolare per i nitruri dei gruppi III-V

Queste caratteristiche li rendono ottimi candidati per lo sviluppo di LEDs con emissione ad ampio spettro e celle solari con assorbimento ad ampio spettro.

Ad esempio, è possibile realizzare celle solari a multi-quantum wells con gradiente di concentrazione nelle leghe a nitruri tale da assorbire quasi tutto lo spettro solare, o LEDs con tre quantum wells InGaN nel verde, blu e rosso che emettano quindi luce bianca, o LEDs ultravioletti per, per esempio, rendere potabile l'acqua purificandola da batteri e virus senza utilizzare filtri chimici.

3.4 Metodi di drogaggio

Il drogaggio n dei nitruri del gruppo III è stato per lungo tempo di più semplice realizzazione rispetto al drogaggio p , in quanto questi materiali tendono ad avere comportamento n anche da intrinseci^[16]. Ciò è principalmente causato da vacanze N, interstiziali Ga o incorporazione di ossigeno, a seconda del metodo di crescita^[8].

Come per altri composti del gruppo III-V, il drogaggio n può essere ottenuto introducendo atomi del gruppo VI (Se, O...), mentre il drogaggio p si ottiene introducendo atomi del gruppo II (Mg, Be...)^[5].

Gli atomi del gruppo IV possono comportarsi come accettori o donori a seconda dell'elettronegatività; Si e Ge si comportano come donori, producendo drogaggio n , poichè la loro elettronegatività è più vicina a quella di Al, In e Ga rispetto a quella dell'azoto, il carbonio si comporta invece come accettore.

Un buon drogaggio p si ottiene introducendo Mg in fase di crescita e rompendo in seguito i legami Mg-H tramite annealing o irradiazione con fascio elettronico a bassa energia (LEEBI), attivando il drogante.

3.5 Metodi di crescita

Uno dei migliori substrati su cui crescere nitruri wurtzite è lo zaffiro (Al_2O_3 ; ossido di alluminio); si tratta di un materiale caratterizzato da elevata durezza, è un isolante elettrico e presenta buone capacità di conduzione termica, inoltre è trasparente alle lunghezze d'onda tra 170 nm (UV) e 5300 nm (IR).

Altri possibili substrati sono il carburo di silicio SiC, il silicio, e substrati di GaN o AlN bulk.

La tecnica di crescita principale per strutture multilayer a nitruri è la metal-organic chemical-vapor deposition (MOCVD)^[5].

La chemical vapor deposition è una tecnica di crescita che prevede l'utilizzo di un reattore di crescita in cui i nitruri vengono vaporizzati sul substrato tramite opportuni materiali precursori, le cui molecole contengono gli atomi da depositare.

Variando temperatura e pressione, nel reattore viene indotta una reazione chimica tale che gli atomi desiderati restino sul substrato e i rimanenti vengano espulsi.

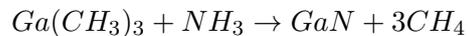
Il prefisso metal-organic indica che gli atomi da depositare, che tipicamente hanno pressione di vapore bassa, vengono legati a composti organici o metalorganici, che tipicamente hanno una pressione di vapore molto alta.

Consideriamo ad esempio la crescita di GaN. Dopo aver introdotto il substrato di zaffiro nella camera di crescita del reattore, si dà inizio a una serie di variazioni di temperatura, pressione e flusso dei diversi gas secondo una vera e propria ricetta di crescita.

L'azoto viene introdotto nel reattore in forma di ammoniaca NH_3 ; il gallio viene depositato sul substrato legato chimicamente a composti organici, ad esempio nella forma di trimetilgallio $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$.

I legami molecolari del trimetilgallio vengono spezzati aumentando la temperatura fino a 1000 K, le molecole organiche vengono espulse dalla camera

di deposizione tramite pompe e viene cresciuto GaN sul substrato:



Nel caso in cui si voglia crescere GaN drogato si deve provvedere ad aggiungere al flusso primario un gas contenente il drogante desiderato: ad esempio per il drogaggio di tipo n si introduce silano SiH_4 , per il drogaggio di tipo p si introduce biciclopentadienilmagnesio Cp_2Mg .

Per crescere leghe ternarie si aggiungono ulteriori gas (trimetilindio, trimetilalluminio...).

A causa del mismatching reticolare, spesso si rende necessario, prima di iniziare la crescita vera e propria, crescere tra il substrato in zaffiro e gli strati superiori un *buffer stage* di GaN o AlN, in modo da rilassare la struttura cristallina.

I campioni da noi studiati sono stati cresciuti in un reattore MOCVD multi-wafer Close Coupled Showerhead (CCS) presso il Dipartimento di Scienze dei materiali e metallurgia dell'Università di Cambridge, UK.



Figura 3.5: reattore di crescita dell'università di Cambridge con uno dei crescitrici, Dr. Fabrice Oehler

In figura sono mostrati i sistemi di distribuzione dei gas, completo di sistema di controllo di flusso, sensori di densità, trasduttori elettropneumatici per i sensori di pressione, valvole di controllo, nonché il circuito di raffreddamento e l'impianto da vuoto.

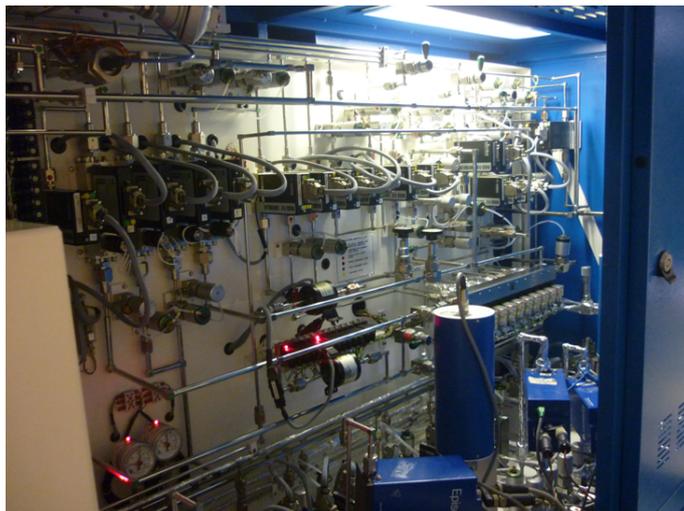


Figura 3.6: sistema di distribuzione dei gas del reattore MOCVD multi-wafer Close Coupled Showerhead (CCS) presso il Dipartimento di Scienze dei materiali e metallurgia dell'Università di Cambridge, UK

Capitolo 4

Difetti strutturali: dislocazioni

Le strutture cristalline reali non sono mai perfette: esse presentano sempre difetti, siano essi strutturali:

- vacanza (difetto di punto): un sito reticolare che dovrebbe essere occupato da un determinato atomo è invece vuoto
- interstiziali (difetto di punto): la posizione di un determinato atomo non corrisponde a un sito reticolare
- dislocazione (difetto esteso monodimensionale): si ha mancanza o eccesso di una pila di atomi nel reticolo cristallino
- stacking faults (difetto esteso bidimensionale): si ha un errore nella sequenza di impilamento di uno o due piani di atomi nel reticolo cristallino

oppure di composizione:

- sostituzione: un sito reticolare che dovrebbe essere occupato da un atomo di una determinata specie risulta invece occupato da un atomo di specie diversa, eventualmente un drogante o una impurezza

Le strutture cristalline epitassiali cresciute in laboratorio tramite la tecnica MOCVD presentano in particolare una notevole densità di dislocazioni che si propagano dal substrato nei layer superiori della struttura epitassiale, dette *threading dislocations*.

Come scritto precedentemente, i LEDs a nitruri emettono luce anche se la loro struttura cristallina presenta una alta concentrazione di 10^{11} dislocazioni/cm², mentre i LEDs basati su altri materiali (ad esempio il GaAs, GaP) perdono qualsiasi capacità di emissione per concentrazioni di dislocazioni minori anche di molti ordini di grandezza (10^5 dislocazioni/cm²)^[7].

Si distinguono due tipi principali di dislocazioni: a spigolo (edge dislocation) o a vite (screw dislocation):

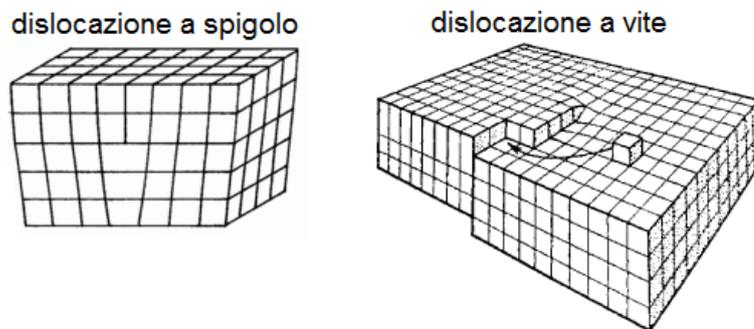


Figura 4.1: rappresentazione schematica di una dislocazione a spigolo (a sinistra) e a vite (a destra) all'interno di un reticolo cristallino cubico

4.1 Generazione

Le dislocazioni threading (TD) si formano durante la crescita del cristallo o a causa di deformazioni che provocano la condensazione di interstiziali o vacanze (difetti di punto).

I meccanismi di formazione delle threading dislocations sono principalmente tre^[15]:

- errori di deposizione
- mismatch reticolare
- mismatch termico

Gli errori di deposizione consistono nella non omogeneità della deposizione, che può essere dovuta a diversi fattori quali la velocità di crescita o il livello di vuoto.

Il mismatch reticolare è il fenomeno per cui quando viene cresciuta una eterogiunzione il diverso valore della costante reticolare tra i due cristalli si traduce in tensioni elastiche del reticolo.

Se le costanti reticolari differiscono percentualmente meno del 5% lo strato superiore mima la struttura cristallina dello strato inferiore e ciò consente di equilibrare il sistema.

Se invece la differenza percentuale è maggiore del 5% il sistema rilassa le tensioni del reticolo attraverso la formazione di dislocazioni, che si propagano negli strati superiori col progredire della crescita.

Il mismatch termico è un fenomeno simile al mismatch reticolare ed è dovuto al raffreddamento successivo alla crescita e al diverso valore dei coefficienti di dilatazione termica dei cristalli.

Il concetto di dislocazione fu introdotto indipendentemente da Orowan, Taylor e Polanyi nel 1934 per spiegare l'osservazione di deformazioni plastiche nei cristalli: una dislocazione può infatti scorrere, se sottoposta ad uno sforzo di taglio (stress) opportuno, lungo piani preferenziali in cui i legami sono più deboli e facilmente riarrangiabili, ad esempio a causa della minore densità di atomi. Si ha pertanto che lo stress necessario per provocare una deformazione plastica in un cristallo ricco di dislocazioni è molto minore di quello necessario per deformare un cristallo perfetto.

4.2 Orientazione e intensità

L'orientazione e l'intensità di una dislocazione sono individuate dal *vettore di Burgers* \vec{b} .

Tale vettore è perpendicolare o parallelo alla linea di dislocazione, a seconda che la dislocazione sia a spigolo o a vite, e di ampiezza pari alla più piccola distanza di spostamento degli atomi.

Il vettore di Burgers si individua mediante la circuitazione di Burgers (Fig. 4.2):

1. si sceglie il punto del cristallo nel quale si vuole misurare il vettore

2. si sceglie una direzione arbitraria ed in quella direzione ci si sposta di un certo numero α di passi reticolari
3. si sceglie poi un'altra direzione ortogonale alla precedente e ci si sposta di un certo numero β di passi reticolari
4. si sceglie poi un'altra direzione ortogonale alla precedente e parallela a quella iniziale ma di verso opposto e ci si sposta di α di passi reticolari
5. si sceglie poi un'altra direzione ortogonale alla precedente e parallela a quella scelta al punto 2 ma di verso opposto e si cerca quindi di chiudere il quadrato muovendosi di β passi reticolari raggiungendo il punto finale
6. il vettore di Burgers è il vettore che unisce il punto iniziale a quello finale.

Se il punto finale coincide con quello iniziale e quindi il vettore di Burgers è nullo, allora il cristallo è privo di difetti lineari in quel punto.

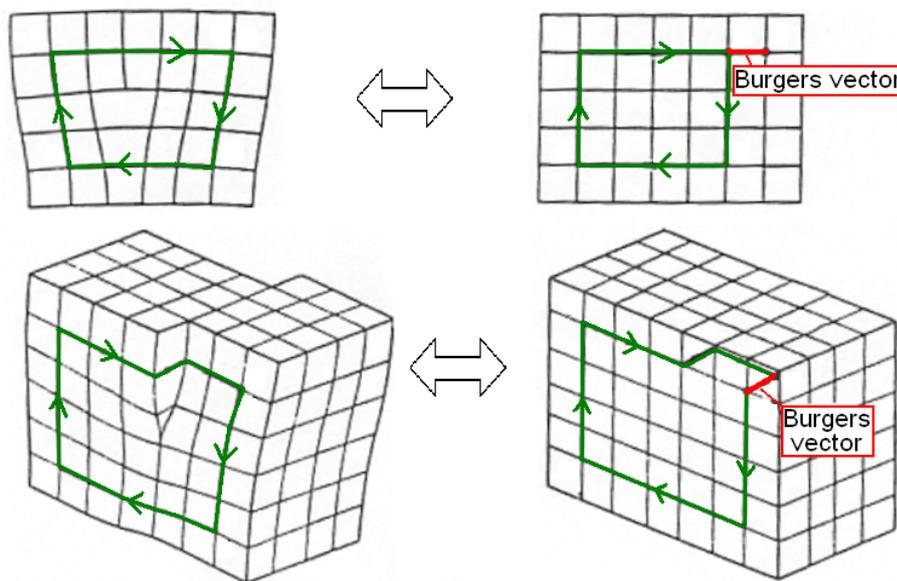
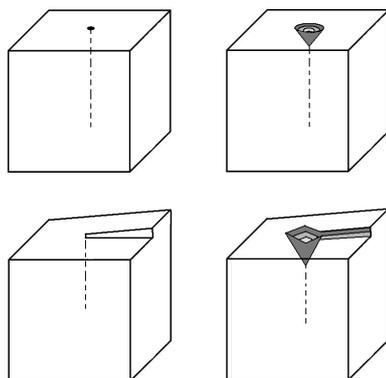


Figura 4.2: circuitazione di Burgers per dislocazioni a spigolo (in alto) e a vite (in basso)

4.3 Osservazione diretta

Le dislocazioni possono essere osservate tramite diversi metodi:

- SURFACE METHOD: il cristallo è sottoposto all'attacco chimico di sostanze che possano reagire con gli atomi della dislocazione più velocemente che nelle altre parti del cristallo; ciò permette di osservare i punti di emergenza (pits) delle dislocazioni, ovvero i punti in cui la dislocazione interseca la superficie del cristallo:



Conoscendo il numero N di pits per unità di superficie è possibile stimare la lunghezza totale L delle dislocazioni tramite la formula:

$$\frac{N}{\text{cm}^2} = g_s \frac{L}{\text{cm}^3}$$

dove $g_s \geq 1$ è chiamato fattore di Schmidt.

Si tratta di una sottostima, poiché le dislocazioni che non raggiungono la superficie non producono pits.

- DECORATION METHOD: in prossimità dell'asse della dislocazione (core) si ha una barriera di potenziale che produce una distorsione delle funzioni d'onda elettroniche; introducendo un certo elemento (ad esempio Au) nel cristallo e scaldandolo a temperatura opportuna di ottiene la precipitazione degli atomi introdotti nelle dislocazioni. Osservando la distribuzione di tali atomi si riconoscono le dislocazioni.
- RAGGI X: la distorsione del reticolo cristallino intorno alle dislocazioni comporta una riflessione più intensa dei raggi X; osservando i contrasti

nella figura di diffrazione si ottiene una rappresentazione diretta delle dislocazioni.

- TEM e SEM: la presenza di dislocazioni interagisce con la trasmissione di elettroni; le dislocazioni sono pertanto osservabili tramite un microscopio elettronico a trasmissione o un microscopio elettronico a scansione in EBIC.

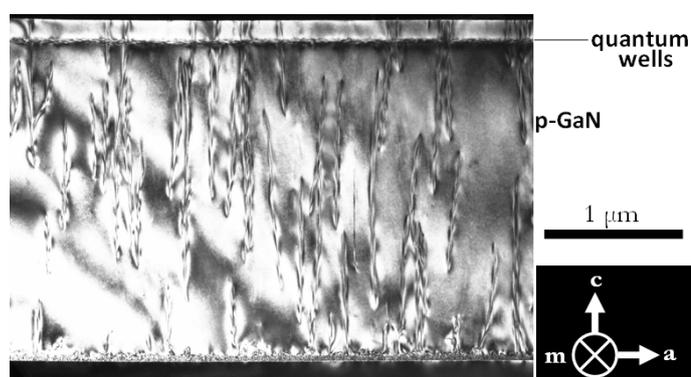


Figura 4.3: immagine TEM bright-field in cross-section di un LED multi quantum wells a nitruri: sono visibili le threading dislocations che dal substrato penetrano nel GaN p-type e nelle quantum wells; l'immagine è stata ottenuta nei laboratori di Cambridge utilizzando un microscopio JEOL 4000 EX II a 400 kV e un microscopio FEI Tecnai F20 a 200 kV)

4.4 Dislocazioni nei LEDs a nitruri

Le threading dislocations (TD) hanno un ruolo decisivo nei LEDs a nitruri III-V, in quanto possono influenzarne diverse proprietà^[7]:

- aumentano la corrente di leakage dei LEDs blu e verdi
- riducono l'efficienza dei LEDs UV
- concorrono alla diminuzione dell'efficienza quantica nei LEDs verdi e gialli (*green-gap* dei nitruri)
- causano il breakdown prematuro della caratteristica corrente-tensione

Nei nitruri III-V le TD possono essere di tre tipi:

<i>a</i> type	$\vec{b} = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$	dislocazioni edge
<i>c</i> type	$\vec{b} = \frac{1}{3} \langle 0001 \rangle$	dislocazioni screw
<i>(a + c)</i> type	$\vec{b} = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}3 \rangle$	dislocazioni miste

dove $\langle h, k, i, l \rangle$ sono gli indici di Miller con $i = -h - k$ indice ridondante.

Nel GaN le dislocazioni edge sono tutte del tipo 5-7, come mostrato in figura^[12]:

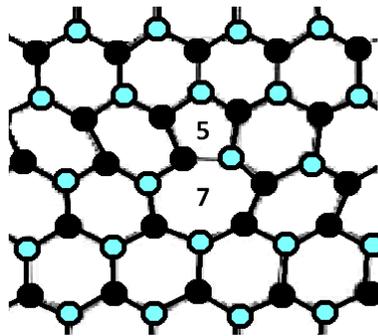


Figura 4.4: dislocazioni edge 5-7 nel GaN

Capitolo 5

Studio di LEDs a nitruri in funzione della densità di dislocazioni

In questa tesi ho analizzato 2 set di LEDs a nitruri costituiti da multi-quantum wells GaN/InGaN con emissione nel blu/UV, cresciuti dal gruppo di ricerca del Professor Sir Colin J. Humphreys presso il Dipartimento di Scienze dei materiali e metallurgia dell'Università di Cambridge.

In questo capitolo vengono descritti i campioni analizzati in termini di struttura epitassiale, dimensioni, contatti ed emissione.

5.1 Metodo di crescita e struttura epitassiale

I campioni studiati sono stati cresciuti su substrato zaffiro in direzione $\langle 0001 \rangle$ tramite MOCVD in un reattore Thomas Swan CCS da 6 wafer di diametro 2"; i wafer ottenuti sono in seguito stati tagliati e contattati da una azienda terza (QinetiQ).

Il template HDD è stato cresciuto col metodo 2D, ovvero depositando GaN a bassa temperatura (550K); il template LDD dopo la crescita a bassa temperatura ha subito un processo di un annealing con lo scopo di provocare la nucleazione del GaN in piramidi (crescita 3D-2D)^[13]:

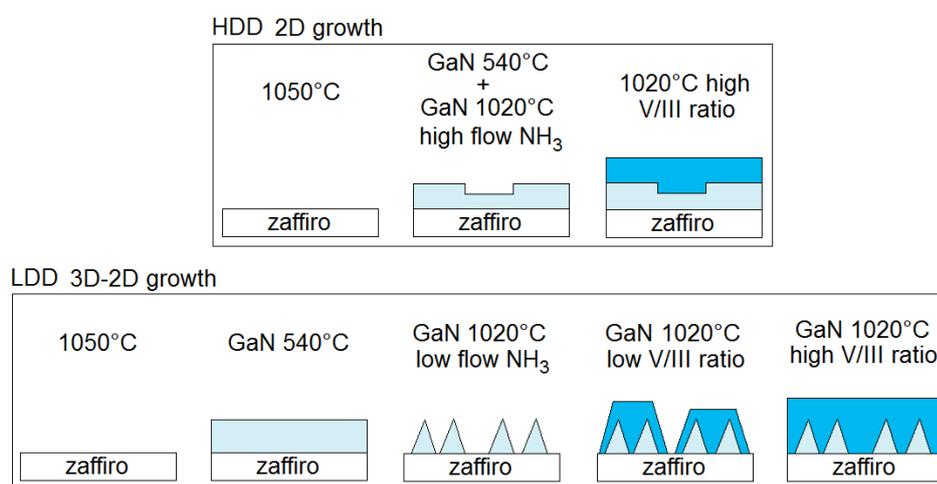


Figura 5.1: differenze nella crescita dei template HDD (in alto) e LDD (in basso)

La nucleazione del GaN in piramidi che avviene con la crescita 3D-2D fa sì che le dislocazioni si pieghino e si fermino quando incontrano la superficie di una piramide. Pertanto il template risultante presenta minore densità di dislocazioni:

$$\begin{aligned} \text{Low Dislocation Density (LDD)} & \quad 3 \times 10^8 / \text{cm}^2 \\ \text{High Dislocation Density (HDD)} & \quad 8 \times 10^9 / \text{cm}^2 \end{aligned}$$

I due tipi di templates sono stati re-inseriti nel reattore di crescita e vi sono stati cresciuti il layer n-type, le quantum wells e il layer p-type, in un unico run di crescita. In figura è mostrata la struttura epitassiale risultante:

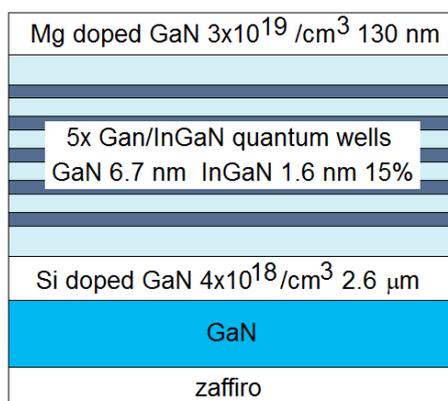


Figura 5.2: struttura epitassiale dei wafer

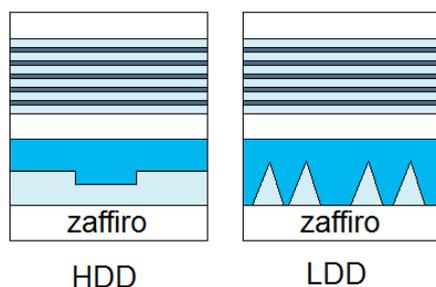


Figura 5.3: crescita dei LED HDD ed LDD

Poichè le dislocazioni presenti nel substrato si propagano nei layers che vengono cresciuti sopra di esso, la struttura finale presenta una concentrazione di dislocazioni proporzionale a quella dei templates.

E' interessante notare che in genere per i campioni HDD le dislocazioni di tipo edge sono circa il 75% di tutte le dislocazioni presenti, le dislocazioni di tipo mixed/screw sono circa il 25%. Per i campioni LDD le dislocazioni di tipo edge sono circa il 50% di tutte le dislocazioni presenti^[14].

I wafer HDD ed LDD ottenuti tramite MOCVD sono in seguito stati processati tramite laser saw per ottenere molti LEDs, cui sono stati poi evaporati i contatti: un largo contatto Ti/Al/Pt/Au al layer n e un piccolo contatto Ni/Au al layer p, entrambi di tipo ohmico, ovvero non rettificante.

La dimensione dei LEDs è variabile tra $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ e $950 \times 950 \mu\text{m}^2$:

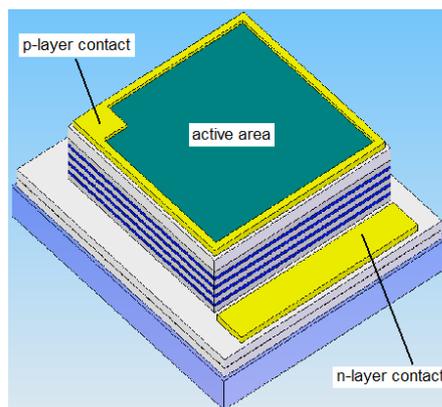


Figura 5.4: struttura dei LEDs studiati

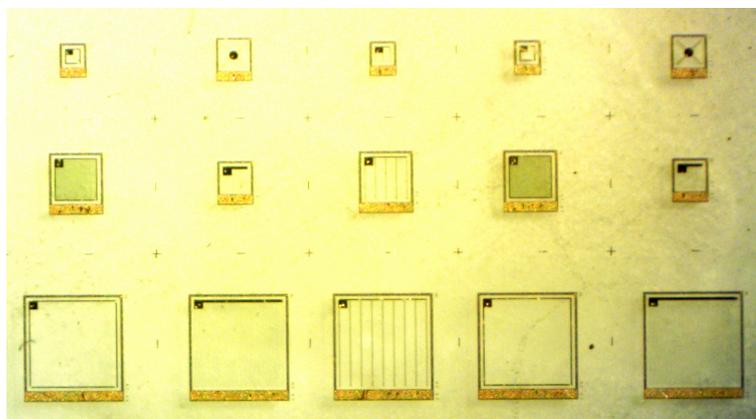


Figura 5.5: esempio di set di LEDs analizzati

5.2 Emissione di luce

Poichè la concentrazione di Indio nella lega InGaN è il 15%, i LEDs emettono radiazione elettromagnetica visibile nel blu (vedi paragrafo 3.2):

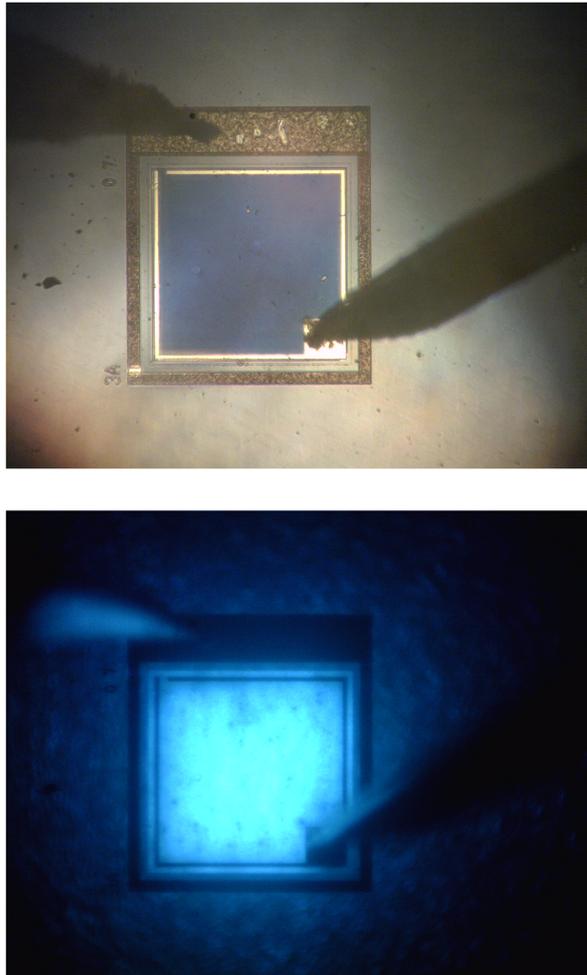


Figura 5.6: LED con contatto uniforme sulla superficie, spento (in alto) e acceso (in basso)

5.3 Prelievo dei segnali elettrici

Le misure preliminari sono state effettuate contattando i LEDs con due punte di tungsteno montate su due micromanipolatori. Le punte sono state assottigliate tramite attacco elettrochimico in una soluzione di idrossido di potassio in acqua.

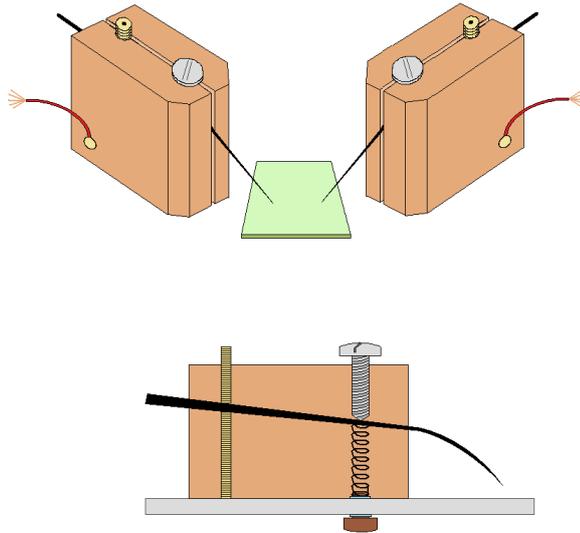


Figura 5.7: schema dei micromanipolatori usati per contattare i LEDs

In seguito, per poter prelevare e inviare segnali elettrici con maggior facilità e minor rumore, i LEDs sono stati bondati su supporti in rame:

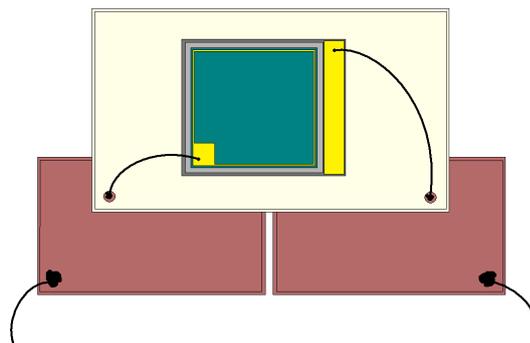


Figura 5.8: schema del bonding sui LED

I segnali elettrici sono inviati agli strumenti di misura tramite cavi coassiali, costituiti da un singolo conduttore di rame posto al centro del cavo (ani-

ma) e da un dielettrico che separa l'anima centrale da uno schermo esterno costituito da fili metallici intrecciati, garantendo costantemente l'isolamento tra i due conduttori. Lo schermo di metallo intrecciato aiuta a bloccare le interferenze. L'uso di cavi coassiali è necessario dato che i segnali misurati sono estremamente bassi.

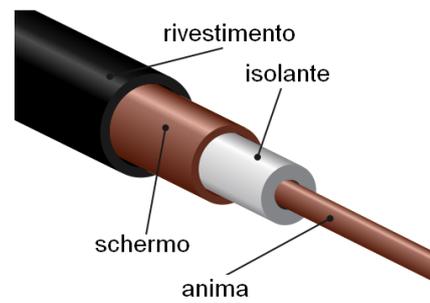


Figura 5.9: schema di un cavo coassiale

5.4 Diagramma a bande

Per tracciare il diagramma a bande dei LEDs studiati è stato necessario risolvere l'equazione di Shroedinger tenendo conto del potenziale locale nei diversi layers che compongono la struttura epitassiale e della direzione di crescita.

In generale, essendo il circuito equivalente di un LED essenzialmente una giunzione $p-n$, il diagramma a bande è caratterizzato dalla presenza di un potenziale di built-in che produce un incurvamento delle bande di valenza e conduzione, per allineare i livelli di Fermi della zona n e della zona p , che può essere calcolato in prima approssimazione secondo la formula:

$$\Phi_{built-in} = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_D N_A}{n_i^2}$$

dove N_D e N_A sono le concentrazioni rispettivamente di donori e accettori nelle zone drogate n e p ed n_i è la concentrazione dell'intrinseco.

Sviluppando i calcoli con i valori dei parametri corrispondenti ai dati dei LED in esame, si ottiene un valore di circa 3V a 300K.

La presenza di quantum wells all'interno della giunzione comporta la presenza di zone di confinamento quantico, ovvero discontinuità nelle bande.

Il calcolo del diagramma a bande è stato effettuato tramite il software di simulazione Nextnano³ e ha prodotto il seguente risultato:

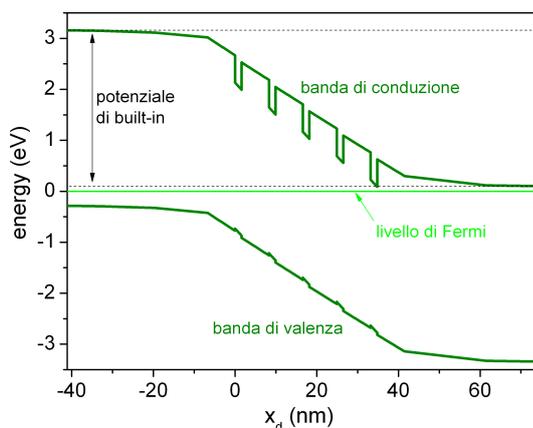


Figura 5.10: simulazione del diagramma a bande tramite Nextnano³

Il potenziale di built-in simulato è effettivamente attorno ai 3V. Occorre, tuttavia, tenere presente che questa simulazione non corrisponde appieno alla realtà, poichè non tiene conto del campo elettrico interno dovuto alla piezoelettricità del GaN. Tale campo elettrico è in direzione opposta rispetto al campo indotto dal potenziale di built-in e pertanto l'incurvamento delle bande risulta inferiore a quello ottenuto tramite il software Nextnano e le quantum wells subiscono una deformazione.

Il seguente diagramma per la banda di conduzione nelle prime due quantum wells è stato ricavato da letteratura^[18] e adattato per la nostra struttura epitassiale:

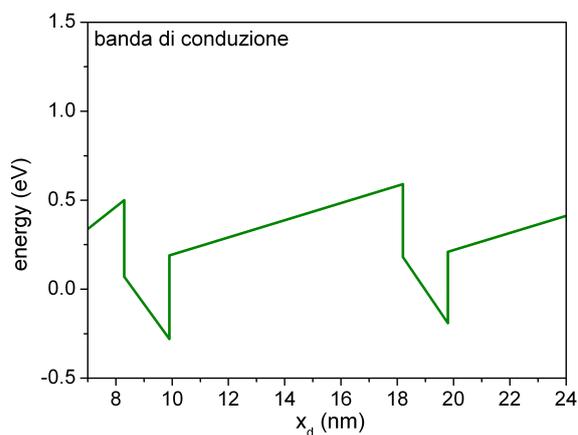


Figura 5.11: simulazione della banda di conduzione per le prime due quantum wells, tenendo conto della piezoelettricità del GaN

Il potenziale di built-in risulta quindi trascurabile.

Capitolo 6

Immagini SEM da elettroni secondari e EBIC

I campioni sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione (SEM). In questo tipo di microscopio la sonda che eccita il campione è costituita da un fascio di elettroni emesso per effetto termoionico da un filamento di tungsteno. Il fascio viene focalizzato e direzionato attraverso una serie di lenti elettromagnetiche e avvolgimenti induttivi e scansiona il campione in una sequenza di righe.

Il segnale prelevato può essere di diversa natura:

- elettroni secondari: elettroni diffusi dalla superficie (primi 10 nm), di cui permettono l'analisi topologica e morfologica
- elettroni retrodiffusi: elettroni che urtano elasticamente i nuclei degli atomi
- fotoni: raggi X caratteristici e fotoni nel visibile prodotti per catodoluminescenza
- elettroni Auger: elettroni emessi quando un raggio X caratteristico eccita un elettrone di core
- conducibilità elettrica indotta da fascio elettronico (EBIC): è dovuta alla generazione di portatori di carica liberi elettrone-lacuna e consente di mappare l'attività elettrica nel campione

6.1 Risultati sperimentali

I segnali che abbiamo analizzato sono quelli relativi a elettroni secondari e EBIC^[23].

La mappatura a elettroni secondari permette lo studio della morfologia superficiale in quanto gli elettroni secondari sono sensibili all'orientazione cristallografica, alla presenza di campi elettrici, di potenziali locali, di campi magnetici eccetera, cosicchè le immagini ottenute consentono una valutazione anche quantitativa delle corrispondenti interazioni.

Le immagini EBIC permettono invece di valutare la topografia superficiale e i difetti elettricamente attivi: il campo elettrico indotto dalla barriera costituita dal potenziale di built-in separa le coppie elettrone-lacuna generate dal bombardamento elettronico, che vengono raccolte ai capi del dispositivo.

Il confronto tra i due tipi di immagine permette di individuare i difetti superficiali che agiscono come centri di ricombinazione.

In fig. 6.1 è mostrato il confronto tra l'immagine a elettroni secondari e EBIC per un LED ad alta densità di dislocazioni:

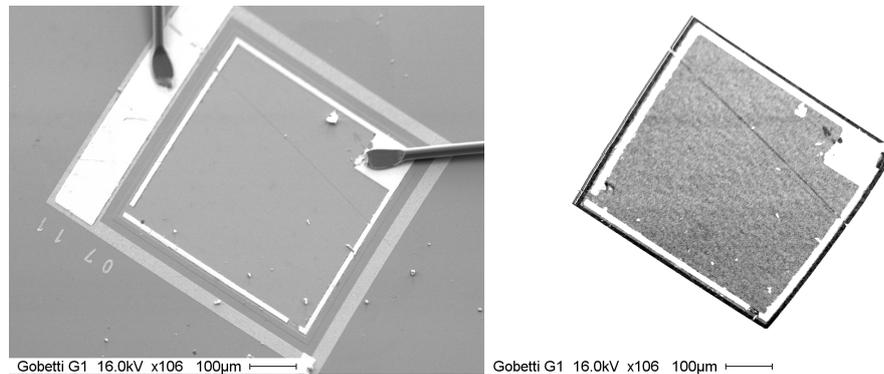


Figura 6.1: confronto tra le immagini in elettroni secondari (a sinistra) ed EBIC (a destra) per il LED ad alta densità di dislocazioni G1(3A); nell'immagine EBIC la gradazione da bianco a nero corrisponde al passaggio da alta a bassa corrente di campione

Notiamo che in EBIC si osservano dei centri ricombinanti, individuati da piccole regioni scure, con distribuzione pressochè uniforme.

Tali centri ricombinanti sono chiaramente visibili aumentando l'ingrandimento:

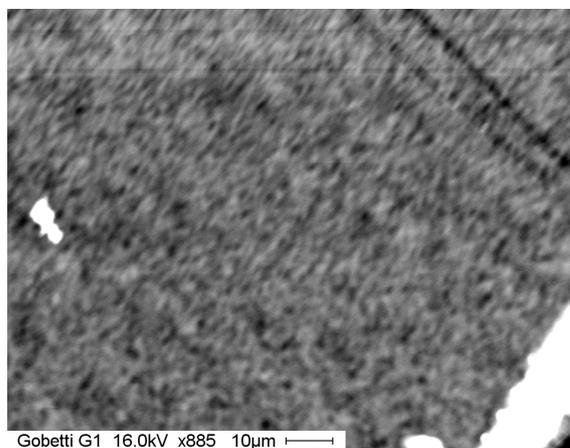


Figura 6.2: immagine EBIC per il LED a bassa densità di dislocazioni G1(3A)

La densità di tali centri ricombinanti è leggermente variabile per diversi LED ad alta densità di dislocazioni e si attesta in media intorno a 1.5×10^7 dislocazioni/cm².

In fig. 6.3 è mostrato il confronto tra l'immagine a elettroni secondari e EBIC per un LED a bassa densità di dislocazioni:

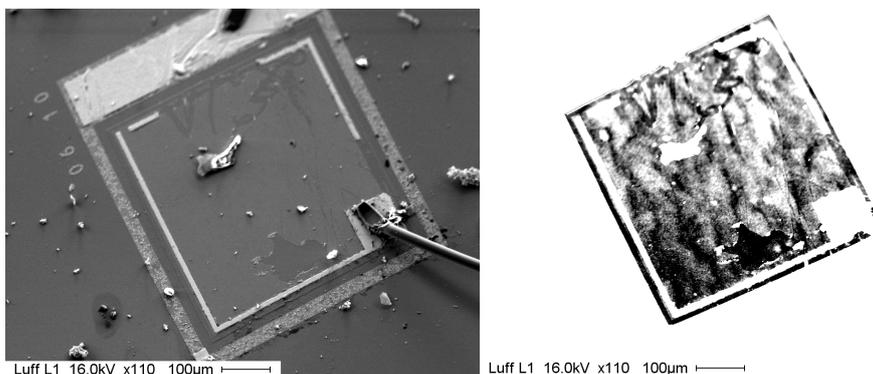


Figura 6.3: confronto tra le immagini in elettroni secondari (a sinistra) ed EBIC (a destra) per il LED a bassa densità di dislocazioni L1(3A); nell'immagine EBIC la gradazione da bianco a nero corrisponde al passaggio da alta a bassa corrente di campione

Notiamo che in EBIC si osservano dei centri ricombinanti, individuati da piccole regioni scure, con distribuzione non uniforme (probabilmente a causa dell'annealing del template LDD).

Tali centri ricombinanti sono chiaramente visibili aumentando l'ingrandimento:

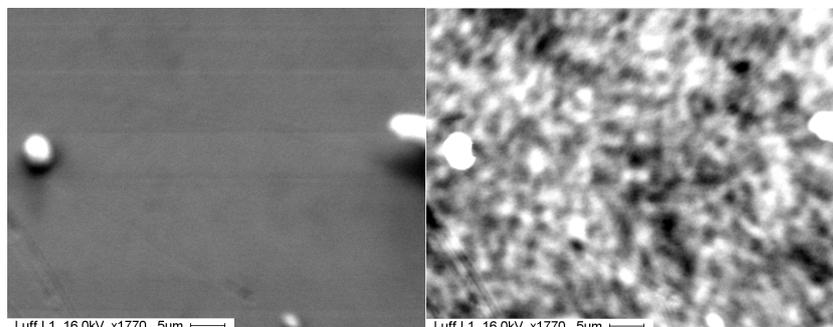


Figura 6.4: confronto tra le immagini in elettroni secondari (a sinistra) ed EBIC (a destra) per il LED a bassa densità di dislocazioni L1(3A)

La densità di tali centri ricombinanti è leggermente variabile per diversi LED a bassa densità di dislocazioni e si attesta in media intorno a 5.9×10^6 difetti/cm².

Un'analisi più approfondita del profilo di carica dei singoli difetti mostra una caratteristica forma a V:

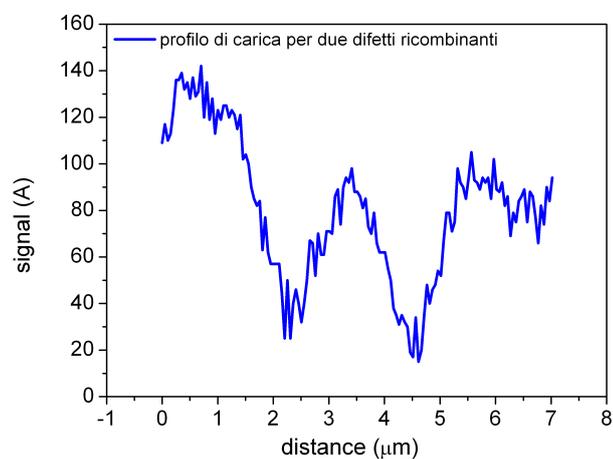


Figura 6.5: profilo di corrente per due V-defects adiacenti nel LED ad alta densità di dislocazioni 3A(52)

Questi cosiddetti V-defects sono originati dalle dislocazioni^[24], perciò la loro densità dovrebbe rispecchiare la densità di dislocazioni.

E' interessante notare che nei campioni a bassa densità di dislocazioni è chiaramente visibile il fatto che le zone che presentano maggiore attività elettrica nelle immagini EBIC sono le zone con emissione più intensa:

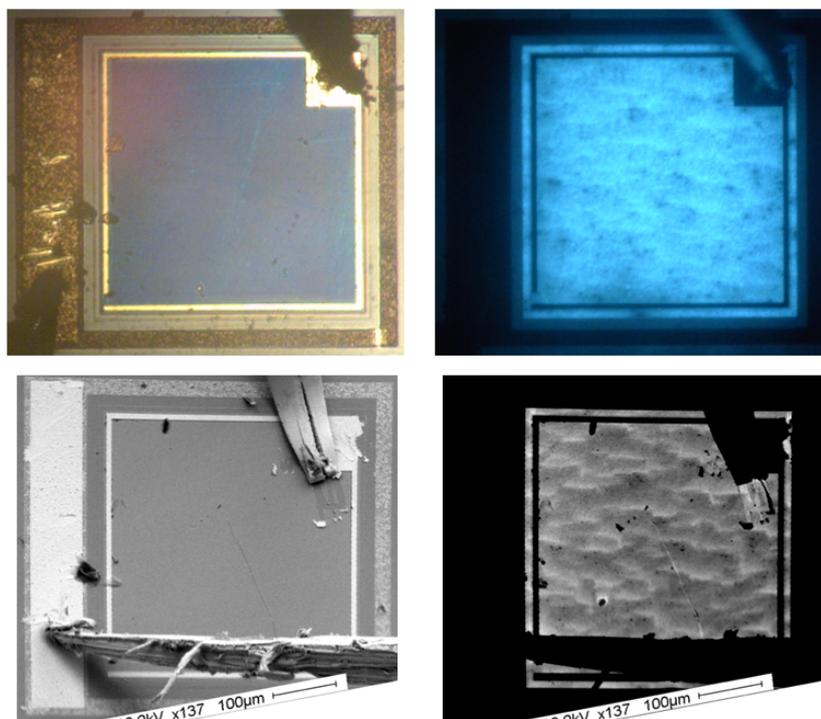


Figura 6.6: confronto tra fotografia del LED spento e acceso (in alto), immagini in elettroni secondari e EBIC (in basso) per il LED a bassa densità di dislocazioni 3A(52)

Ciò dimostra che i difetti ricombinanti rivelati dalle immagini EBIC sono a tutti gli effetti centri di ricombinazione non radiativa.

La densità di difetti ricombinanti rilevati tramite EBIC corrisponde a circa il 2% della densità totale di dislocazioni presenti nel template. Considerando che tipicamente durante la propagazione nel cristallo dal template alla superficie la densità di dislocazioni non si riduce in modo significativo, risulta che solo il 2% delle dislocazioni che raggiungono la superficie si comportano come centri di ricombinazione.

E' stato riportato che solo le dislocazioni con una componente screw, ovvero le dislocazioni di tipo screw e mixed, presentano fenomeni di ricombinazione non radiativa, mentre le dislocazioni di tipo edge, che sono le più diffuse,

sono otticamente inerti^[25].

Nel caso dei campioni sotto studio, i risultati ci portano a supporre che le dislocazioni in corrispondenza delle quali si hanno effetti di ricombinazione non radiativa siano solo le dislocazioni di tipo screw, che tipicamente rappresentano solo pochi punti percentuali rispetto alla densità totale di dislocazioni.

Capitolo 7

Spettroscopia di elettroluminescenza

Le misure di elettroluminescenza consistono nell'analisi dell'intensità della luce emessa dai LEDs in funzione della lunghezza d'onda e della corrente passante.

L'apparato strumentale è costituito da un monocromatore e un rivelatore di luce:

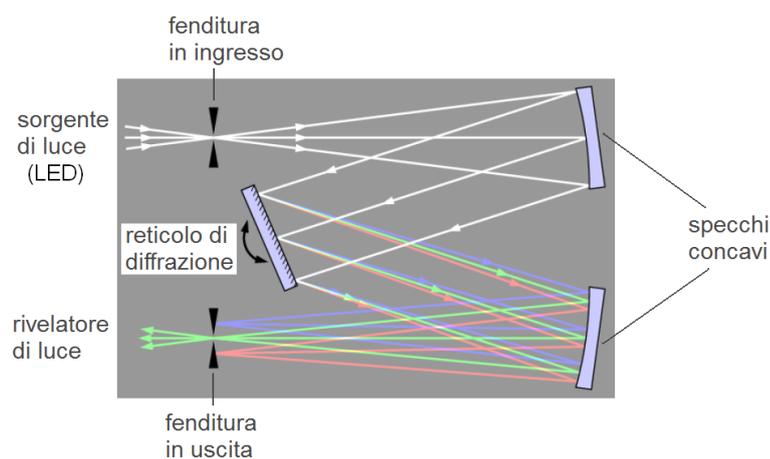


Figura 7.1: schema del monocromatore: apparato ottico che trasmette luce visibile selezionando meccanicamente un intervallo di lunghezze d'onda, trasformando così il fascio collimato che attraversa la fenditura in ingresso in un fascio monocromatico. Le lunghezze d'onda vengono separate tramite un prisma o un reticolo di diffrazione; la selezione monocromatica avviene in corrispondenza di una fenditura stretta in uscita

Per questo tipo di misure abbiamo utilizzato un monocromatore Cornerstone 260 1/4 m con grating da 1200 linee/mm (Fig. 7.2) e fenditura in uscita 100 μm , così da ottenere una risoluzione in lunghezze d'onda pari a 0.5 nm.

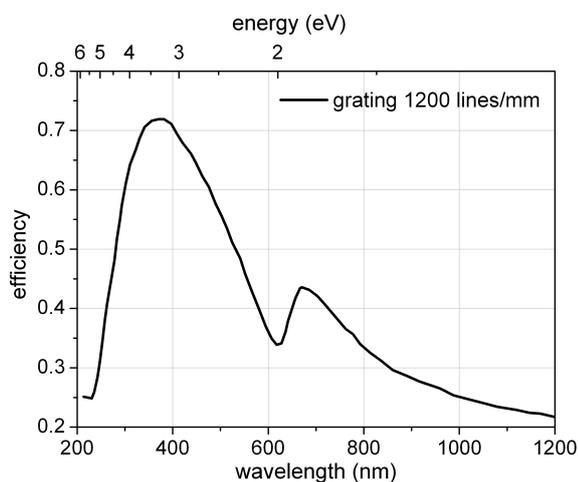


Figura 7.2: efficienza della grating 1200 linee/mm utilizzata nel monocromatore in funzione della lunghezza d'onda

Come rivelatore di luce si è scelto di usare il rivelatore al silicio UDT 10-DF della United Detector Technology (Fig. 7.3).

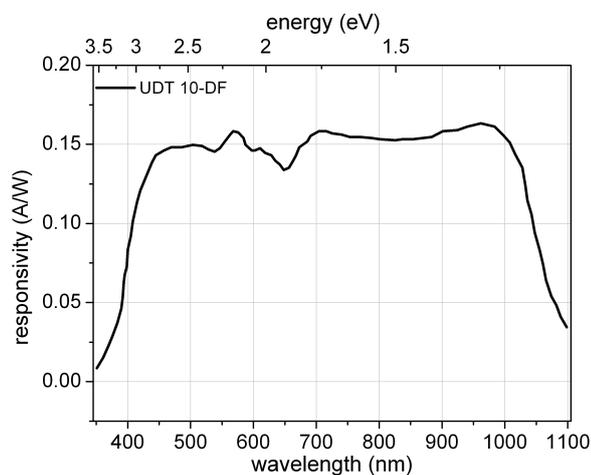


Figura 7.3: risposta tipica del rivelatore UDT 10-DF utilizzato per le misure di elettroluminescenza in funzione della lunghezza d'onda

L'apparato di raccolta del segnale è costituito da un chopper, che trasforma il fascio di luce continuo in un fascio impulsato, un amplificatore di tensione per il segnale del rivelatore e un Lock-in, ovvero un amplificatore operazio-

nale selettivo a banda passante stretta centrata attorno alla frequenza del segnale di riferimento, cioè la frequenza alla quale ruota il chopper (amplificazione sincrona), fissata a 10 Hz.

Gli spettri di elettroluminescenza ottenuti sono stati normalizzati rispetto all'efficienza della grating e alla responsivity del rivelatore.

L'elettroluminescenza dei LEDs è dovuta all'eccitazione di elettroni localizzati nelle quantum wells, la cui ricombinazione radiativa banda-banda produce il picco principale.

Il picco dello spettro di elettroluminescenza corrisponde al gap energetico della regione attiva, nel nostro caso il gap energetico dell'InGaN nelle quantum wells, ovvero 2.9 eV (428nm) secondo la formula di Vegard^[11]:

$$E_g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = xE_g(\text{InN}) + b_2(1-x)E_g(\text{GaN}) - x(1-x)$$

essendo la concentrazione nominale di indio $x = 0.15$ e $b_2 \simeq 1.4$ ^[8] eV.

All'aumentare della temperatura il valore del picco è soggetto a redshift, poiché l'agitazione termica dei portatori di carica consente loro di transire alla banda di conduzione assorbendo una quantità lievemente minore di energia.

Sono presenti tuttavia altri effetti^[26] cui è necessario porre attenzione: in primo luogo la piezoelettricità del GaN genera un campo elettrico interno al LED che per alte correnti di iniezione porta a un blueshift del picco di elettroluminescenza (piezoelectricity-induced quantum confined Stark effect, PQCSE).

Un ulteriore effetto è quello del riempimento delle bande: per alte correnti di iniezione il numero di elettroni che transiscono alla banda di conduzione è abbastanza elevato da occupare tutto il primo livello energetico; prima che tali elettroni ricombinino, altri elettroni transiscono alla banda di conduzione vedendo un gap energetico lievemente maggiore, con conseguente blueshift del picco di elettroluminescenza.

7.1 Risultati sperimentali

In figura sono mostrati gli spettri di elettroluminescenza per i campioni ad alta e bassa densità di dislocazioni in funzione dell'energia e della lunghezza d'onda, al variare della corrente che attraversa il dispositivo:

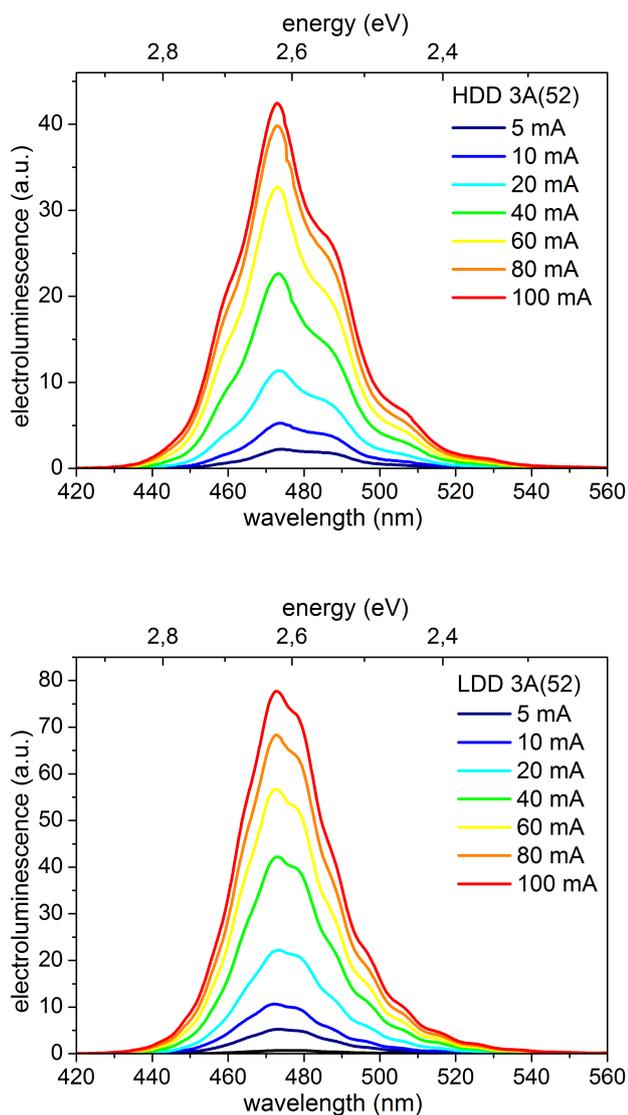


Figura 7.4: misura di elettroluminescenza per il LED ad alta densità di dislocazioni (in alto) e il LED a bassa densità di dislocazioni (in basso) per diversi valori di corrente

La modulazione degli spettri è da attribuire a interferenza di Fabry-Perot dovuta alla riflessione della luce sui layers all'interno del device^[19], in particolare sull'interfaccia tra GaN e zaffiro, a causa della grande differenza

dell'indice di rifrazione.

Le repliche fononiche consistono essenzialmente in effetti di scattering di Brillouin, cioè processi di diffusione anelastica di luce visibile associati alla creazione o distruzione di quanti di vibrazione.

E' possibile separare lo spettro di elettroluminescenza in picchi gaussiani, che risultano diversamente spaziatati per i LEDs ad alta e bassa densità di dislocazioni:

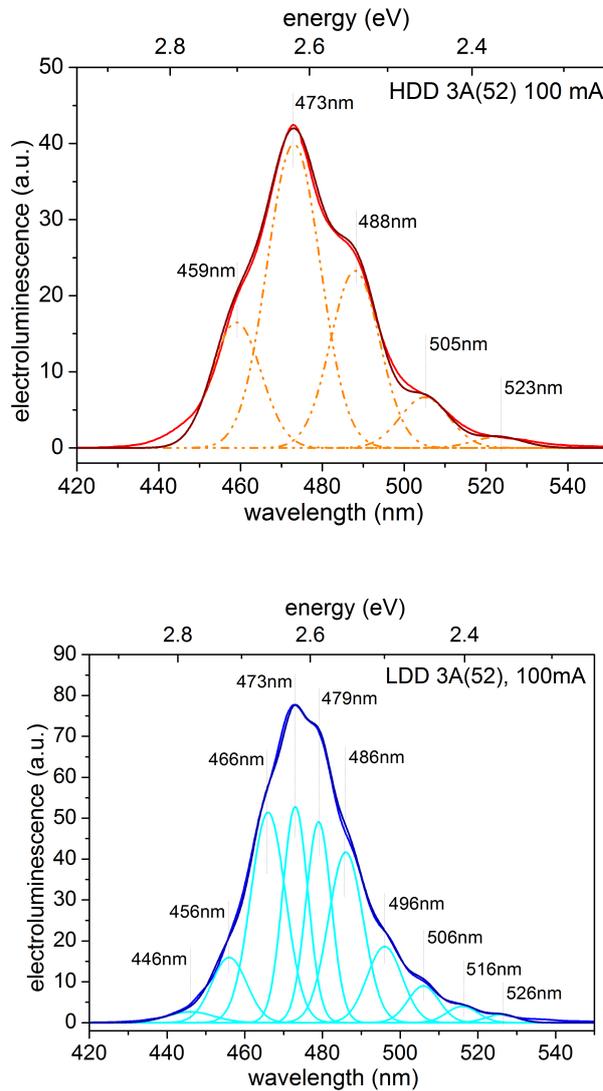


Figura 7.5: separazione in gaussiane dello spettro di elettroluminescenza di uno dei LED a alta (in alto) e bassa (in basso) densità di dislocazioni per corrente iniettata 100mA a 300K

L'intensità di emissione del LED a bassa densità di dislocazioni, a parità di area attiva e condizioni sperimentali, è risultata sempre maggiore rispetto a quella del LED ad alta densità di dislocazioni, per tutte le coppie di LEDs studiate.

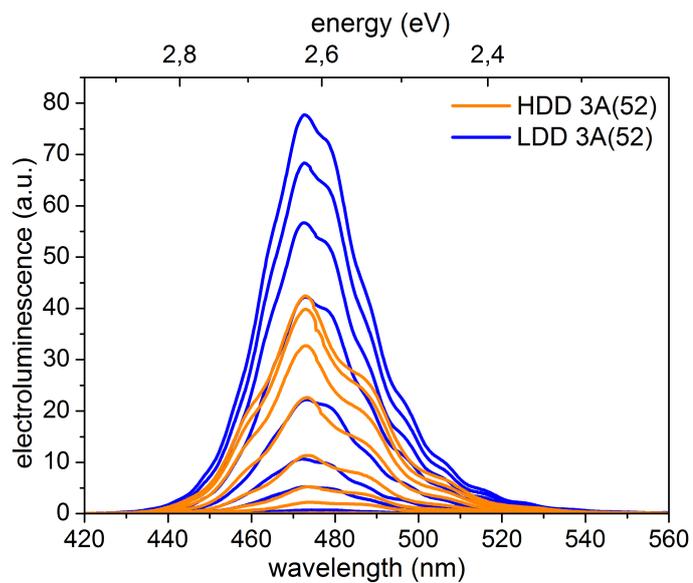


Figura 7.6: confronto tra le misure di elettroluminescenza di LEDs ad alta e bassa densità di dislocazioni per diversi valori di corrente

Ciò è dovuto al fatto che una maggiore concentrazione di difetti conduce a un aumento della probabilità di ricombinazione non radiativa dei portatori di carica liberi, con conseguente diminuzione della efficienza ottica del dispositivo.

La posizione del picco rimane pressochè stabile, al variare della corrente, intorno a 2.62 eV (473 nm):

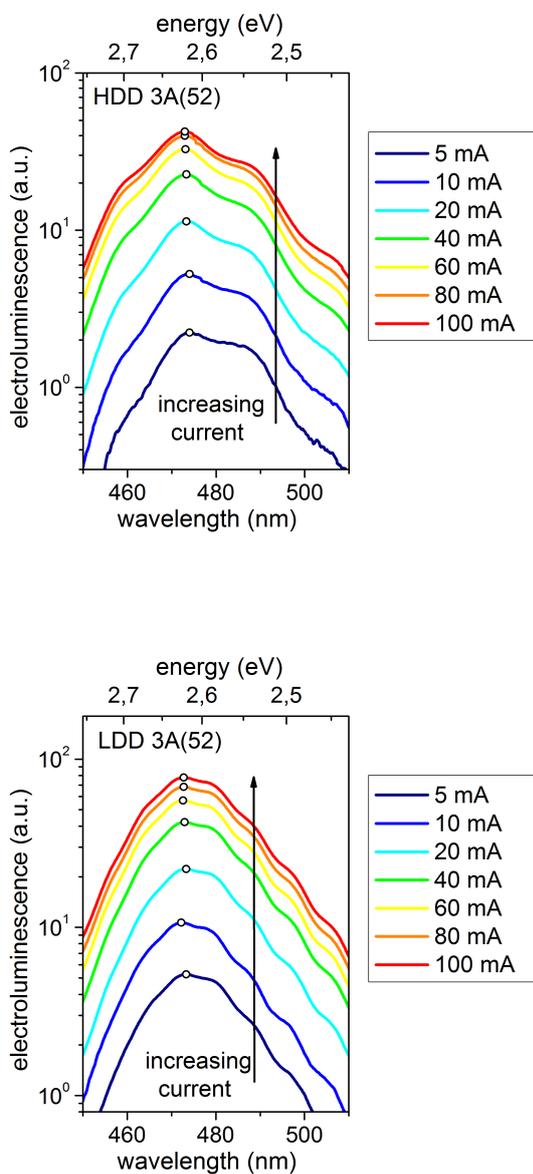


Figura 7.7: misura di elettroluminescenza per il LED ad alta densità di dislocazioni (in alto) e il LED a bassa densità di dislocazioni (in basso) per diversi valori di corrente

La discrepanza tra il valore nominale del gap energetico (2.9 eV, 428 nm) e quello ottenuto sperimentalmente è attribuibile all'aumento della temperatura all'interno del LED con conseguente diminuzione dell'energy gap. Infatti

vale la relazione empirica di Varshni:

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + T_0}$$

dove α e T_0 sono coefficienti ottenuti sperimentalmente e per la lega InGaN al 15% sono i seguenti^[20]:

$$\alpha = 10^{-3} \text{ eV/K}$$

$$T_0 = 1196 \text{ K}$$

In ogni caso, ci si dovrebbe aspettare che la temperatura aumenti all'aumentare della corrente iniettata^[21] e che si presenti un progressivo redshift del valore di picco, che però non viene osservato. Tale redshift è probabilmente controbilanciato da altri effetti come il PQCSE o il riempimento delle bande.

Un'altra possibile spiegazione per la discrepanza tra il valore nominale del gap energetico e quello ottenuto sperimentalmente è una concentrazione effettiva di indio nella lega InGaN differente da quella nominale, cosa frequentemente osservata in queste leghe. Tuttavia, recenti misure effettuate a Cambridge tramite diffrazione a raggi X ad alta risoluzione confermano una concentrazione media al 15%.

Si è detto che il picco di elettroluminescenza è dovuto alla transizione di eccitoni localizzati nelle quantum wells. Vi è una bassa energia di legame di elettroni e lacune (24 meV) che si muovono come eccitoni nel cristallo. L'energia di ricombinazione di un eccitone è perciò leggermente minore rispetto all'energy gap del semiconduttore.

In ultimo, il bowing parameter b_2 che compare nella legge di Vegard dipende da temperatura, concentrazione di indio nella lega InGaN e spessore delle quantum wells.

Tutti questi fattori contribuiscono alla differenza tra il valore nominale del gap energetico e quello ottenuto sperimentalmente da misure di elettroluminescenza.

Caratteristiche capacità-tensione

8.1 Capacità di una giunzione p-n

Una generica giunzione $p-n$ è caratterizzata dalla presenza di un potenziale interno che porta all'incurvamento delle bande di conduzione e di valenza^[4].

Si determina la formazione di una zona svuotata dalle cariche libere (zona di svuotamento o zona di carica spaziale) x_d :

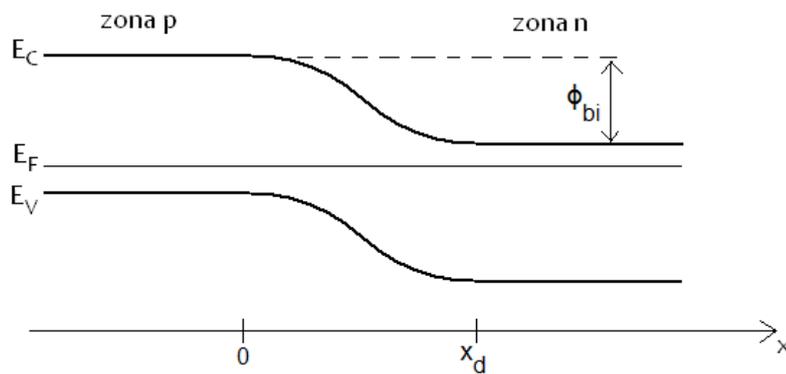


Figura 8.1: andamento del potenziale elettrico in una generica giunzione p-n

L'incurvamento delle bande è quantificato dal potenziale di built-in Φ_{bi} .

Applicando una tensione negativa alla zona p rispetto alla zona n (polarizzazione diretta), l'incurvamento delle bande diminuisce e la zona di svuotamento si restringe fino a scomparire.

Applicando una tensione positiva alla zona p rispetto alla zona n (polarizzazione inversa), l'incurvamento della bande aumenta e la zona di svuotamento si allarga.

La larghezza della zona di svuotamento può essere stimata tramite la seguente formula:

$$x_d = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{qN} \left(\Phi_{bi} - V_{appl} - \frac{2KT}{q} \right)}$$

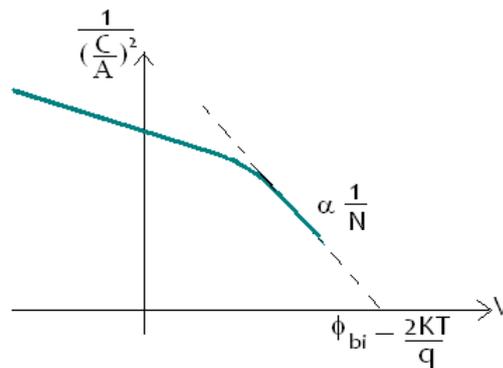
dove V_{appl} è la tensione applicata, Φ_{bi} è la tensione di built-in, N è la concentrazione di drogante nella zona meno drogata e $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$.

La capacità di una giunzione $p - n$ vale:

$$C = \frac{\varepsilon A}{x_d}$$

dove A è l'area dell'interfaccia tra le due zone.

E' pertanto possibile risalire al valore di Φ_{bi} dal valore di tensione per il quale il grafico di $\frac{1}{C^2}$ intercetta l'asse x :



8.2 Capacità di un LED

Un LED a multi quantum wells è essenzialmente una giunzione $p-n$ in cui sono inserite delle zone a confinamento quantico.

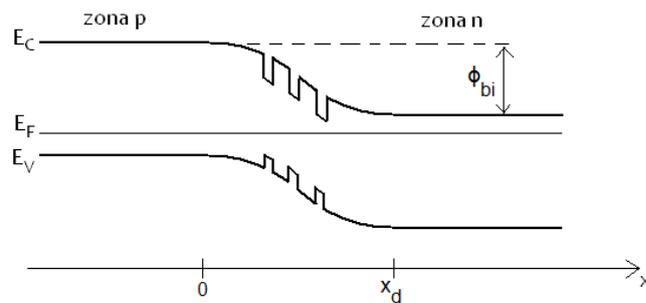


Figura 8.2: andamento del potenziale elettrico in una giunzione $p-n$ con multi quantum wells

Applicando una tensione diretta al LED la zona di svuotamento penetra nelle quantum wells al crescere della tensione.

Sfruttando le formule viste nella sezione precedente, possiamo stimare la larghezza della zona di svuotamento da una misura di capacità in funzione della tensione applicata tramite la seguente formula^{[29][30]}:

$$x_d = \frac{\varepsilon A}{C}$$

Inoltre è possibile stimare la concentrazione apparente di drogante:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\left(\frac{C}{A}\right)^2} &= \frac{2}{q\varepsilon N} \left(\Phi_{bi} - V_{appl} - \frac{2KT}{q} \right) \\ \frac{d}{dV} \left(\frac{C}{A}\right)^{-2} &= -\frac{2}{q\varepsilon N} \\ N &\approx -\frac{2}{q\varepsilon \frac{d}{dV} \left(\frac{C}{A}\right)^{-2}} \end{aligned}$$

In corrispondenza delle quantum wells si ha un accumulo di cariche, pertanto dal grafico della concentrazione apparente di drogante si può ottenere una evidenza della presenza delle quantum wells stesse, nella forma di una serie di picchi in un avvallamento.

8.3 Risultati sperimentali

Le misure di capacità sono state eseguite tramite un capacimetro Boonton 7200 inviando sul dispositivo una tensione sinusoidale con frequenza 1MHz e ampiezza 50mV, aumentando l'offset della tensione a gradini di 0.05V.

Le capacità dei campioni ad alta e bassa densità di dislocazioni non presentano differenze significative se non una pendenza leggermente diversa in tensione diretta:

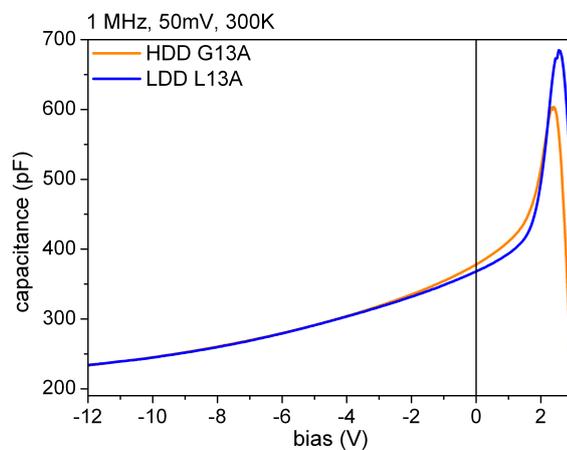


Figura 8.3: misura C-V su LEDs ad alta e bassa densità di dislocazioni a frequenza 1MHz e livello 50mV, a 300K

L'andamento generale della capacità è crescente, poichè la larghezza della zona svuotata diminuisce all'aumentare della tensione.

In tensione inversa la zona svuotata va dal GaN p-type al GaN n-type e la pendenza della capacità è costante. A tensione circa uguale a 0V la zona svuotata è stata chiusa fino a raggiungere la regione attiva, ovvero per questo valore della tensione la zona svuotata va dal GaN p-type alla regione delle quantum wells, e la capacità varia andamento crescendo più rapidamente.

In tensione diretta ci aspetteremmo di vedere ulteriori variazioni dell'andamento della capacità corrispondenti alla chiusura della zona svuotata oltre ogni singola quantum well. Tale andamento, però, non è rilevato. Questo risultato può, verosimilmente, essere attribuito alla dimensione molto ridotta delle quantum wells o al fatto che la frequenza di misura è troppo elevata.

A circa 2V la capacità varia andamento decrescendo rapidamente; ciò è dovuto al fatto che la zona svuotata è stata completamente chiusa e non si ha

ulteriore accumulo di carica.

L'andamento della larghezza apparente della zona svuotata è riportato in figura:

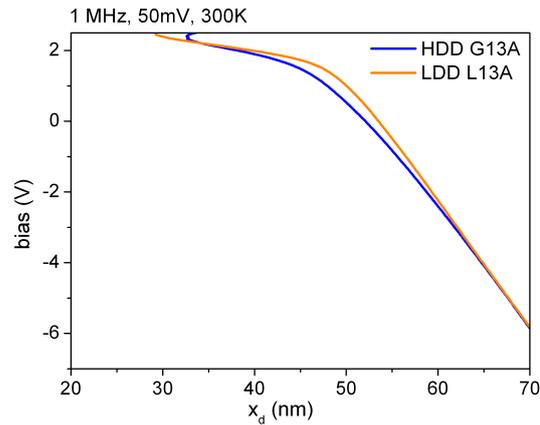


Figura 8.4: larghezza apparente della zona svuotata in funzione della tensione applicata per LEDs ad alta e bassa densità di dislocazioni, a frequenza 1MHz e livello 50mV, a 300K

La concentrazione apparente di drogante (ADC, Apparent Dopant Concentration) non presenta picchi associati alle quantum wells, bensì un avvallamento in corrispondenza della regione attiva:

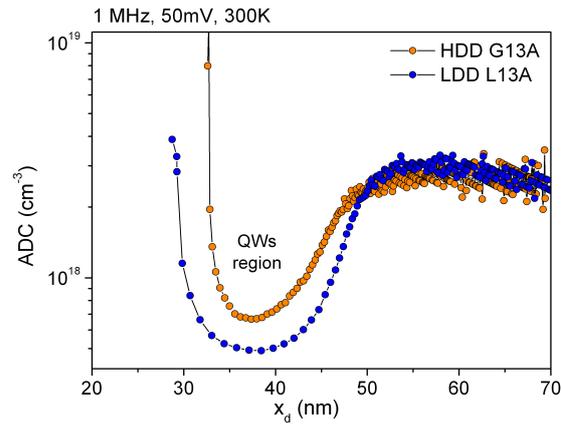


Figura 8.5: concentrazione apparente di drogante in funzione della larghezza della zona di svuotamento per LEDs ad alta e bassa densità di dislocazioni, a frequenza 1MHz e livello 50mV, a 300K

Il plateau per x_d maggiore di 50nm corrisponde alla zona GaN n-type, con concentrazione nominale di drogante 4×10^{18} atomi/ cm^3 . E' ottima, quin-

di, la corrispondenza tra il valore nominale fornito dal crescitore e il valore trovato con le caratteristiche capacità-tensione.

Il potenziale di built-in apparente risulta 3V per i LEDs ad alta densità di dislocazioni e 2.7 V per i LEDs a bassa densità di dislocazioni:

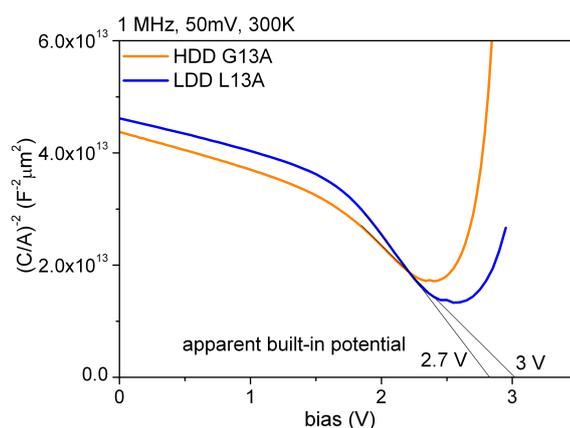


Figura 8.6: quadrato del rapporto area/capacità in funzione della tensione applicata per LEDs ad alta e bassa densità di dislocazioni, con indicazione del potenziale di built-in apparente

Sono state anche effettuate misure C-V al variare della temperatura, per evidenziare la natura apparente dei parametri ottenuti, ovvero la loro dipendenza da frequenza e temperatura:

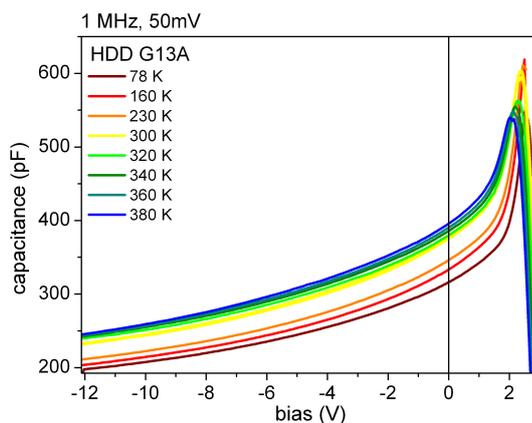


Figura 8.7: misure C-V al variare della temperatura per LEDs ad alta densità di dislocazioni, a frequenza 1MHz e livello 50mV

Si può notare lo shift e l'aumento del valore di picco al crescere della temperatura, accompagnato da un abbassamento generale della capacità. Questi effetti sono noti in letteratura^[22].

L'abbassamento della capacità è interpretato considerando un maggior contributo della zona GaN p-type al diminuire della temperatura, mentre lo shift è spiegato come una variazione della concentrazione di cariche fisse nella regione svuotata dovuta allo spostamento del livello di Fermi.

L'andamento della concentrazione apparente di drogante è a sua volta traslato:

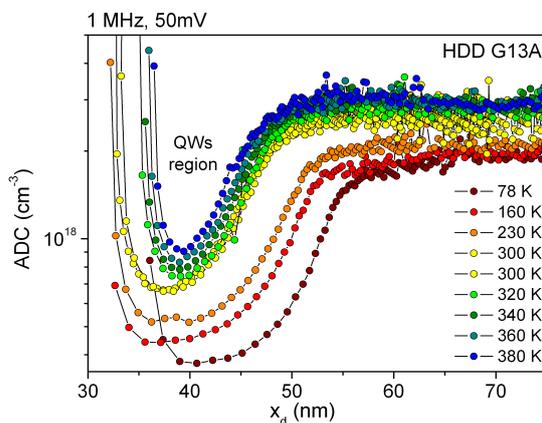


Figura 8.8: concentrazione apparente di drogante in funzione della larghezza della zona di svuotamento al variare della temperatura per LEDs ad alta densità di dislocazioni, a frequenza 1MHz e livello 50mV

Tale spostamento è particolarmente accentuato nel caso in cui siano presenti livelli deep all'interno del bandgap ed è influenzato dal valore della frequenza di lavoro. Infatti ad alte frequenze i livelli deep possono non avere il tempo di intrappolare o liberare i portatori di carica liberi, a seconda dei loro tassi di emissione e cattura (vedi capitolo 10 sui risultati ottenuti con DLTS).

Per indagare questo aspetto sono state effettuate misure C-V al variare della frequenza, a bassa temperatura:

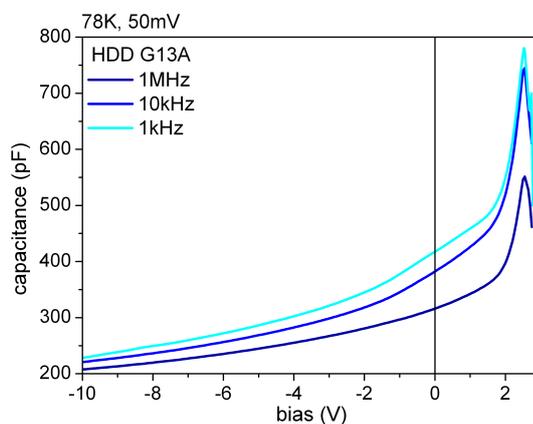


Figura 8.9: misure C-V al variare della frequenza per LEDs ad alta densità di dislocazioni, a temperatura uguale a 78K (azoto liquido) e livello di bias uguale a 50mV

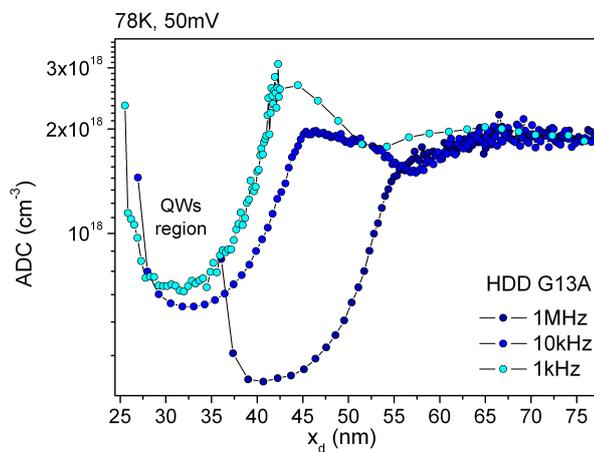


Figura 8.10: concentrazione apparente di drogante in funzione della larghezza della zona di svuotamento al variare della frequenza per LEDs ad alta densità di dislocazioni, a temperatura 78K (azoto liquido) e livello 50mV

La capacità a 1kHz presenta una gobba per tensioni nell'intorno di 0V che si traduce in un picco della concentrazione apparente di drogante, in corrispondenza della chiusura della zona svuotata oltre la prima quantum well.

Profili più significativi per la concentrazione apparente di drogante sono stati ottenuti per i LEDs con dimensioni minori:

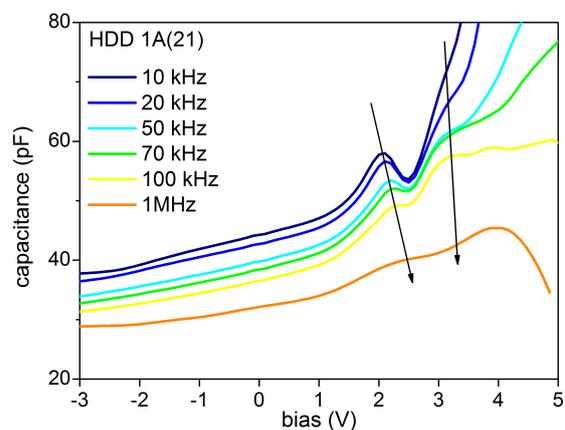


Figura 8.11: misure C-V al variare della frequenza per LEDs ad alta densità di dislocazioni, a temperatura 300K e livello 50mV

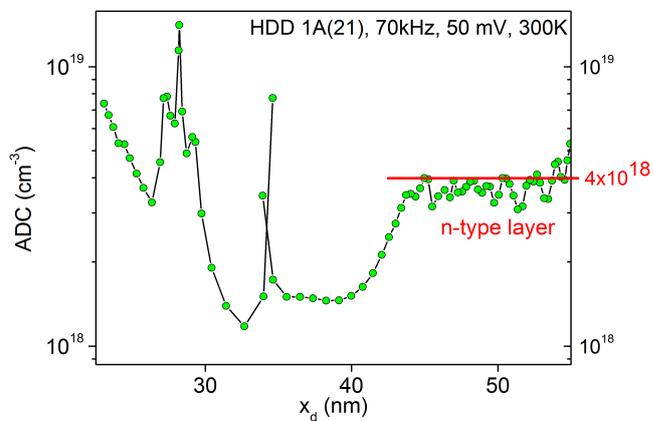


Figura 8.12: concentrazione apparente di drogante in funzione della larghezza della zona di svuotamento a frequenza 70 kHz per LEDs ad alta densità di dislocazioni, a temperatura 300K e livello 50mV

Capitolo 9

Caratteristiche corrente-tensione

La caratteristica corrente-tensione dei LEDs presenta, come atteso, trattandosi di diodi, andamento rettificante.

Il trasporto di carica in polarizzazione inversa nei LEDs è governato dall'effetto Poole-Frenkel [27] [28].

L'effetto Poole-Frenkel descrive l'incremento del tasso di emissione termica di portatori di carica in un campo elettrico esterno (tensione applicata) dovuto all'abbassamento della barriera associata al potenziale coulombiano a cui si trovano, relativo ad esempio a un difetto o ad una impurezza.

I portatori sono trasportati verso i contatti attraverso una serie di step (*hopping*) da una buca di potenziale alla successiva, in particolare da una dislocazione alla successiva:

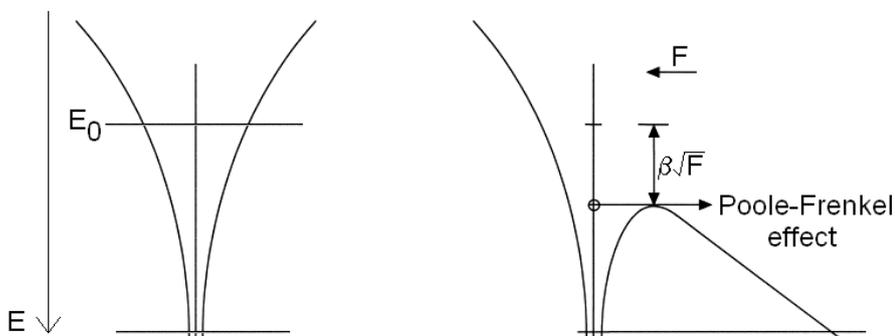


Figura 9.1: effetto Poole-Frenkel per una dislocazione o un generico difetto carico

Possiamo descrivere l'andamento della densità di corrente di leakage tramite la seguente formula, secondo la teoria di Frenkel:

$$\begin{aligned}
 J &= A \exp \left[\frac{\beta_{PF} \sqrt{F}}{kT} \right] \\
 \beta_{PF} &= \text{costante di Poole-Frenkel} \\
 F &= \text{campo elettrico} = \\
 &= \frac{1}{x_d} (\Phi_{\text{built-in}} + V_{\text{reverse}} - V_{\text{piezoelettricità}} - \frac{kT}{q}) \\
 x_d &= \text{larghezza della zona cui viene applicato il potenziale } V_{\text{reverse}}
 \end{aligned}$$

Si noti che nell'espressione del campo elettrico compare $V_{\text{piezoelettricità}}$, ovvero il contributo al campo dovuto alla piezoelettricità del GaN.

Per le nostre misure abbiamo effettuato una approssimazione assumendo che l'effetto di $V_{\text{piezoelettricità}}$ sia essenzialmente quello di ridurre $\Phi_{\text{built-in}}$ ad un valore trascurabile (vedi paragrafo 5.4), cosicchè risulta:

$$F = \frac{1}{x_d} (V_{\text{reverse}} - \frac{kT}{q})$$

Da misure di corrente-tensione a differenti temperature è possibile determinare il valore di β_{PF} .

9.1 Risultati sperimentali

Dalle misure V-I effettuate risulta che tutti i campioni ad alta densità di dislocazioni presentano una corrente di leakage maggiore rispetto ai campioni a bassa densità di dislocazioni:

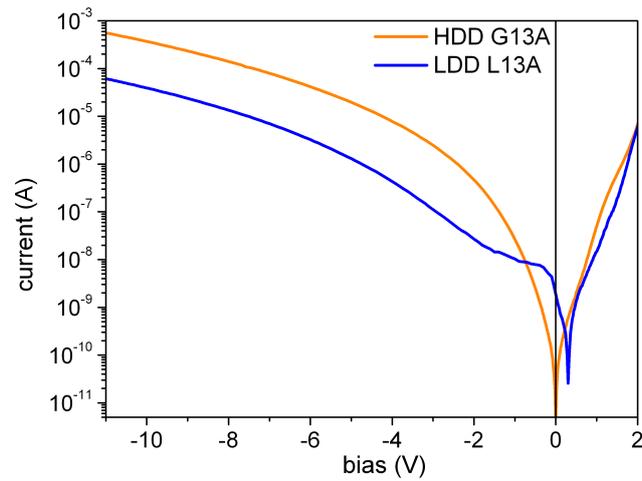


Figura 9.2: misure V-I per campioni a bassa ed alta densità di dislocazioni, a 300K

Questo risultato era atteso e noto in letteratura, in quanto una maggiore presenza di dislocazioni produce un maggiore contributo dei portatori di carica alla corrente di leakage, governata dall'effetto Poole-Frenkel.

a determinazione del coefficiente di Poole-Frenkel è stata effettuata fit-tando i dati relativi alle correnti inverse a diverse temperature, tra 78K e 380K.

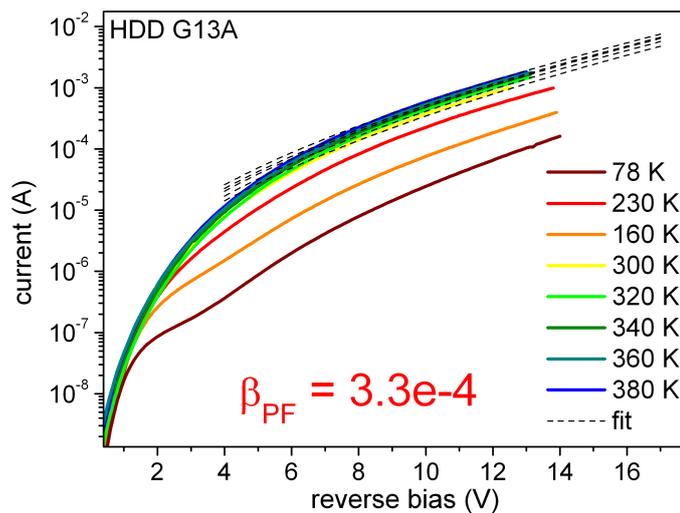


Figura 9.3: valore assoluto della corrente in funzione della tensione inversa; le linee a tratteggio rappresentano l'andamento predetto dal modello di Poole-Frenkel

Il modello di Poole-Frenkel perde validità alle basse temperature (minori di 200K), come già riportato in letteratura^[27].

Capitolo 10

Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)

La tecnica DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) fu sviluppata da David Vern Lang nel 1974 ^[31] allo scopo di studiare il comportamento elettrico delle trappole *deep* nei semiconduttori, ovvero dei livelli energetici vicini alla metà del bandgap dovuti alla presenza di impurezze, droganti o difetti cristallini.

10.1 Livelli elettronici associati a difetti nei semiconduttori

Come già accennato nel primo capitolo, le caratteristiche di periodicità di un cristallo idealmente perfetto comportano che il suo spettro energetico presenta delle bande di energie permesse separate da bande di energie proibite. Nei semiconduttori il livello di Fermi cade all'interno di una di queste bande.

Eventuali impurezze, droganti o difetti presenti nella struttura cristallina di un semiconduttore deformano localmente il potenziale elettrico introducendo uno o più livelli energetici interni al gap di energie proibite^[4].

I livelli energetici intragap con energia vicina (distante meno di 100 mV) a quella delle bande di conduzione o di valenza sono definiti *shallow*; livelli energetici intragap con energia vicina alla metà del gap sono definiti *deep*.

Gli elettroni possono compiere transizioni interbanda, transizioni intrabanda e transizioni che coinvolgono livelli intragap:

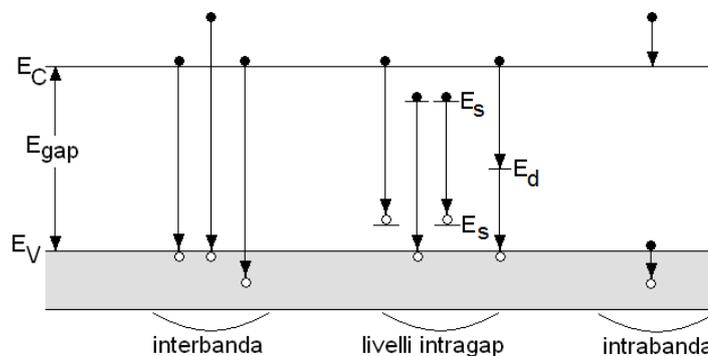


Figura 10.1: principali processi di ricombinazione nei semiconduttori; E_d e E_s sono i livelli deep e shallow, rispettivamente

Non tutte le transizioni sono egualmente probabili: a seconda del tipo di materiale, della concentrazione di impurezze o difetti e al variare delle condizioni termodinamiche possono essere favorite alcune transizioni a discapito di altre.

L'introduzione di livelli energetici all'interno del gap di energie proibite modifica le proprietà elettriche del cristallo in modo diverso a seconda del tipo di difetto responsabile del livello introdotto e della sua concentrazione.

10.2 Emissione, cattura e ricombinazione

Ogni livello energetico E_T introdotto nella banda proibita è associato a un potenziale attrattivo per elettroni o per lacune ed è caratterizzato da un coefficiente di cattura^[31]:

$$c_n = \sigma_n v_{thn} n$$

$$c_p = \sigma_p v_{thp} p$$

dove σ è la sezione di cattura, n e p sono le concentrazioni di portatori:

$$n = N_C e^{-(E_C - E_F)/KT}$$

$$p = N_V e^{-(E_F - E_V)/KT}$$

con:

$$N_C = 2M_C \left(\frac{2\pi m_{el}^* KT}{h} \right)^{3/2}$$

$$N_V = 2M_V \left(\frac{2\pi m_{lac}^* KT}{h} \right)^{3/2}$$

dove M_C e M_V sono rispettivamente il numero di minimi equivalenti nella banda di conduzione e il numero di massimi equivalenti nella banda di valenza;

v_{th} è la velocità termica media:

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3KT}{m^*}}$$

Ad ogni E_T è associato anche un tasso di emissione, e_n o e_p .

A seconda dei valori dei tassi di emissione e_n e e_p possiamo distinguere tre casi:

- se $e_n \gg e_p$, allora E_T è definito trappola per elettroni;
- se $e_n \ll e_p$, allora E_T è definito trappola per lacune;
- se $e_n \approx e_p$, allora E_T è definito centro di ricombinazione.

La probabilità di occupazione del livello E_T è data dalla distribuzione di Fermi-Dirac:

$$P = \frac{1}{e^{(E_F - E_T)/KT} + 1}$$

In condizioni di bilancio dettagliato deve valere:

$$e_n P = c_n (1 - P)$$

da cui:

$$e_n = \frac{\sigma_n v_{thn} N_C}{\hat{g}} e^{-(E_C - E_T)/KT} = \gamma_n \sigma_n T^2 e^{-E_{att}/KT}$$

$$e_p = \frac{\sigma_p v_{thp} N_V}{\hat{g}} e^{-(E_T - E_V)/KT} = \gamma_p \sigma_p T^2 e^{-E_{att}/KT}$$

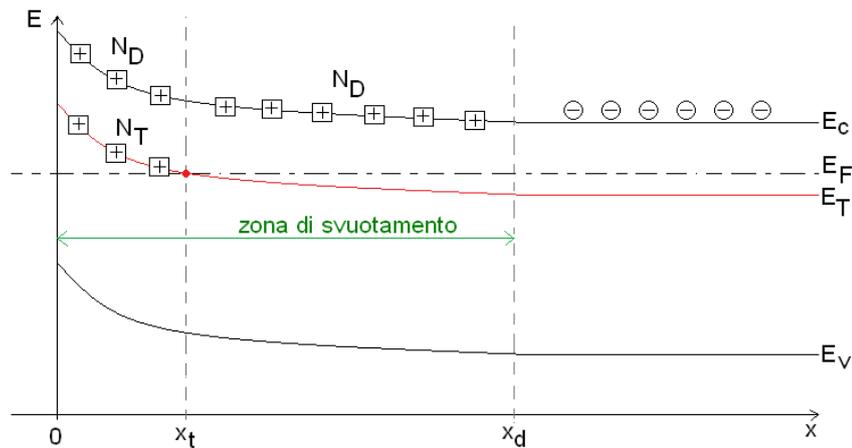
dove \hat{g} è il fattore di degenerazione. Per il GaN si ha:

$$\gamma_n = 1.1 \cdot 10^{20} \text{ s}^{-1}$$

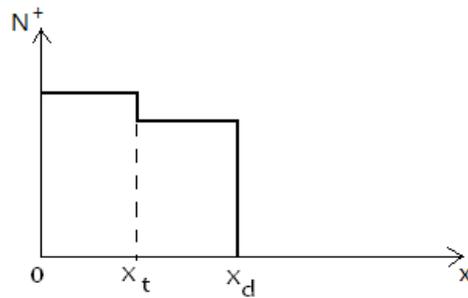
$$\gamma_p = 8.4 \cdot 10^{20} \text{ s}^{-1}$$

10.3 Misure di transienti capacitivi

Consideriamo un semiconduttore la cui banda energetica è caratterizzata dalla presenza di una trappola per elettroni con energia E_T all'interno del bandgap. Supponiamo di trovarci in condizioni di band-bending, ad esempio a causa della presenza di un contatto schottky:



La densità di carica positiva fissa risulta avere il seguente andamento:



Gli stati in E_T vengono ionizzati e inviano elettroni in banda di conduzione nella regione in cui $E_T > E_F$.

Una trattazione analoga è valida per quanto riguarda le trappole per lacune.

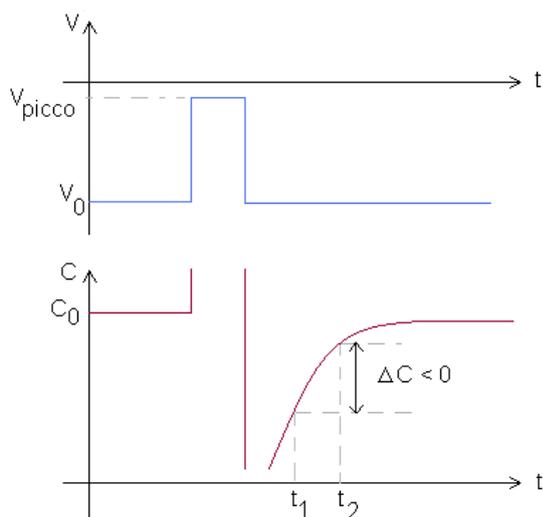
Sia N_0 la densità di stati ionizzati della trappola quando viene applicata alla giunzione una tensione inversa V_0 .

Applichiamo alla giunzione un potenziale impulsato positivo rispetto a V_0 in modo tale da ionizzare ulteriormente la trappola e misuriamo la variazione

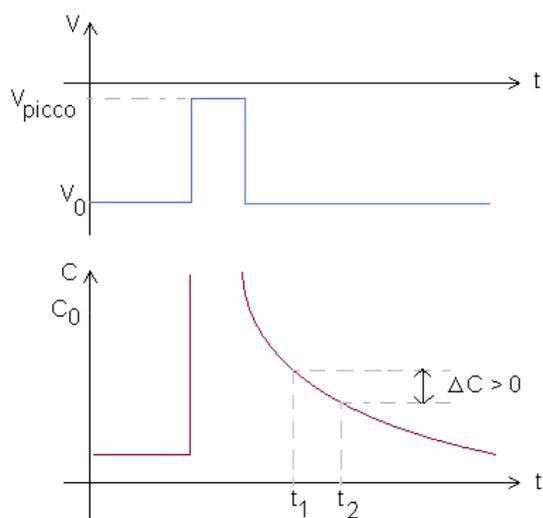
di capacità tra due istanti t_1 e t_2 successivi a t_{picco} :

$$\Delta C = C(t_1) - C(t_2)$$

Nel caso di una trappola per maggioritari in corrispondenza del picco si ha cattura di maggioritari, che vengono successivamente riemessi con andamento esponenziale:



Invece nel caso di una trappola per minoritari in corrispondenza del massimo di tensione si ha emissione di maggioritari, che vengono successivamente ricatturati con andamento esponenziale:



Si ha che:

$$C(t) = \sqrt{\frac{q\varepsilon N_T(t)}{2\left(\Phi_{bi} - V_{picco} - \frac{2KT}{q}\right)}}$$

dove:

$$N_T(t) = N_0 e^{-e_i t}$$

$$i = n, p$$

Pertanto vale:

$$\Delta C \propto e^{-e_i t_1} - e^{-e_i t_2}$$

10.4 Misure DLTS

Il DLTS è un metodo di indagine spettroscopica che consiste nel misurare transienti capacitivi al variare della temperatura in una giunzione p-n a semiconduttore.

Al crescere della temperatura il livello di Fermi in un semiconduttore drogato si sposta verso il centro del gap energetico: l'energia necessaria per ionizzare completamente una trappola per minoritari diminuisce, perciò a parità di impulso di tensione si ha un ΔC crescente (in valore assoluto), mentre l'energia necessaria per ionizzare completamente una trappola per maggioritari cresce, perciò a parità di impulso di tensione si ha un ΔC decrescente (in valore assoluto).

Se la temperatura cresce ancora si raggiunge la condizione per cui la ionizzazione è permanente e non si ha più transiente capacitivo, ossia il ΔC si annulla.

Alla temperatura per cui l'andamento $\Delta C(T)$ presenta un estremo (massimo se la trappola è per minoritari, minimo se è per maggioritari) si ha che:

$$\Delta C \propto \frac{1}{e^{-e_i t_2} - e^{-e_i t_1}}$$
$$\frac{\Delta C(T)}{dT} = \frac{d\Delta C(e_i)}{de_i} \frac{de_i}{dT} = 0$$
$$\frac{de_i}{dT} \neq 0 \forall T$$
$$\Rightarrow \frac{d\Delta C(e_i)}{de_i} \propto [-t_1 e^{-e_i t_1} + t_2 e^{-e_i t_2}] = 0$$
$$\frac{t_1}{t_2} = e^{-e_i(t_2 - t_1)}$$

Perciò il tasso di emissione vale:

$$e_i = \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{t_2 - t_1}$$

In tabella è mostrato il valore del tasso di emissione per alcune coppie di t_1 e t_2 :

	t_1 (s)	t_2 (s)	e_p (s ⁻¹)
A	$5.253 \cdot 10^{-5}$	$1.313 \cdot 10^{-4}$	11627.9
B	$1.313 \cdot 10^{-4}$	$3.283 \cdot 10^{-4}$	4651.2
C	$2.627 \cdot 10^{-4}$	$6.567 \cdot 10^{-4}$	2325.6
D	$5.253 \cdot 10^{-4}$	$1.313 \cdot 10^{-3}$	1162.8
E	$1.313 \cdot 10^{-3}$	$3.283 \cdot 10^{-3}$	465.1
F	$2.627 \cdot 10^{-3}$	$6.567 \cdot 10^{-3}$	232.6
G	$5.253 \cdot 10^{-3}$	$1.313 \cdot 10^{-2}$	116.3
H	$1.313 \cdot 10^{-2}$	$3.283 \cdot 10^{-2}$	46.5
I	$2.627 \cdot 10^{-2}$	$6.567 \cdot 10^{-2}$	23.3

Misurando l'andamento dei ΔC tra diversi istanti t_1 e t_2 al variare della temperatura, si ha che la temperatura dell'estremante si sposta:

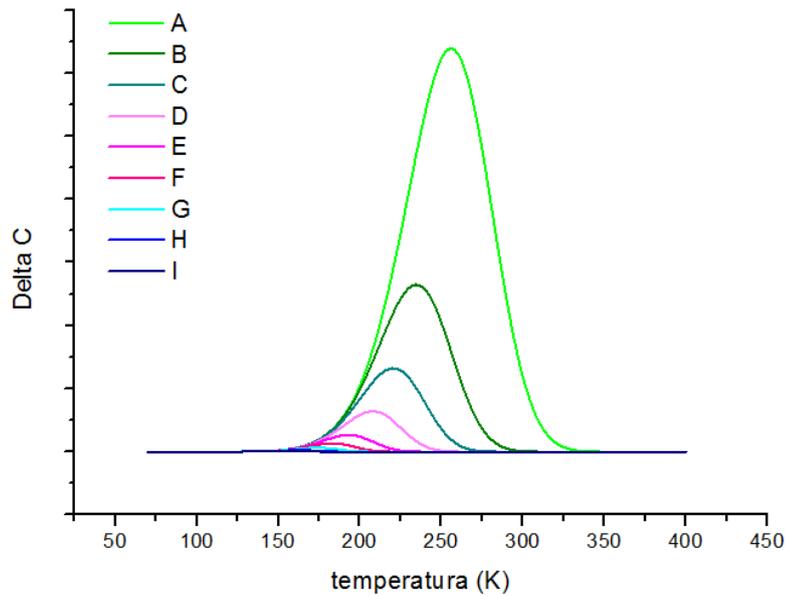


Figura 10.2: spostamento dell'estremante al variare di t_1 e t_2 per una trappola per minoritari, in cui l'estremante è un massimo

Ricordiamo la formula che lega il tasso di emissione alla sezione di cattura ed energia di attivazione della trappola:

$$e_i = \gamma_i \sigma_i T^2 e^{-E_{att}/KT}$$

Il tasso di emissione e la temperatura del picco per ciascuna coppia di t_1 e t_2 possono essere riportati in un Arrhenius Plot:

$$x = \frac{1000}{T}$$

$$y = \frac{e_i}{T^2}$$

$$y = \gamma_i \sigma_i e^{-E_{att}x/(1000K)}$$

Il fit dei dati raccolti rispetto a tale equazione permette di individuare i valori di σ_i (sezione di cattura apparente) e E_{att} (energia di attivazione).

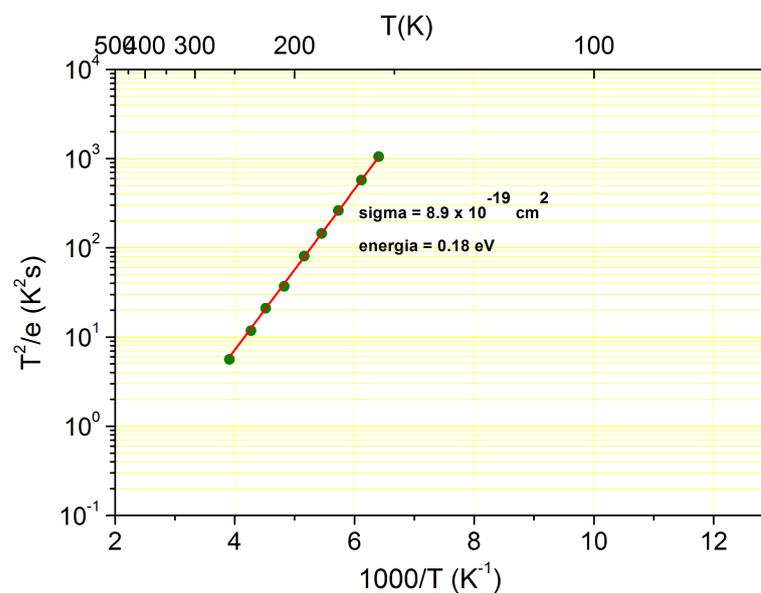


Figura 10.3: Arrhenius Plot per la trappola in Fig. 10.2

10.5 Risultati sperimentali

Sono state eseguite misure DLTS sui LED ad alta densità di dislocazioni con impulso di tensione di 10 ms con offset variabile per diversi tassi di emissione. La temperatura è stata fatta variare tra 40K e 450K con gradiente costante.

Nel LED ad alta densità di dislocazioni è stata rilevata la presenza di tre trappole, una per maggioritari e due per minoritari:

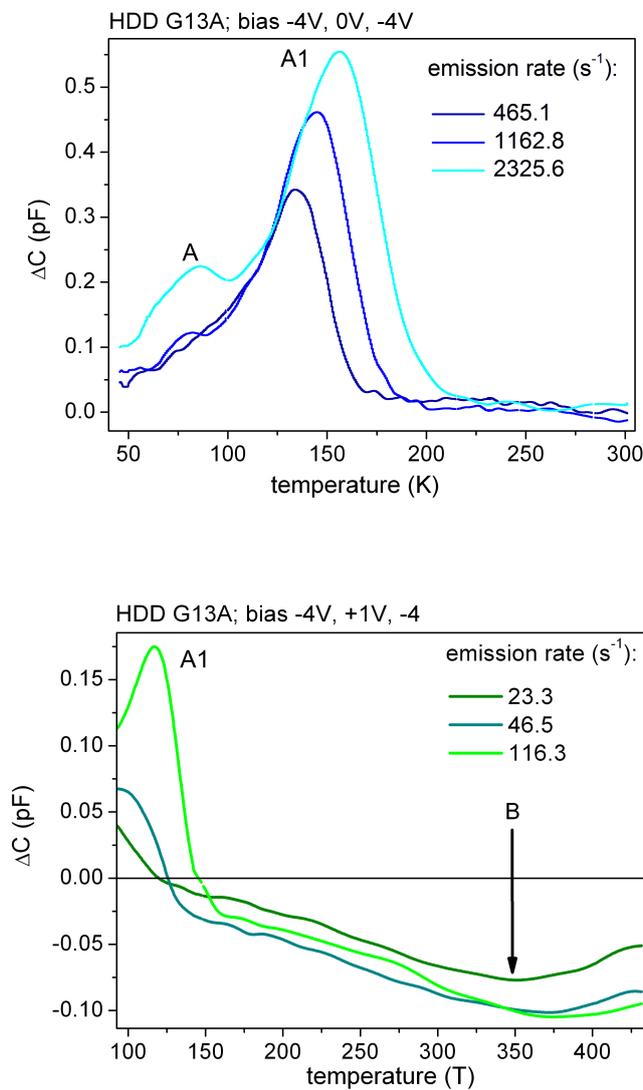


Figura 10.4: misure DLTS per il LED ad alta densità di dislocazioni G13A

Le trappole A e A1 sono convolute. In figura è mostrata la deconvoluzione:

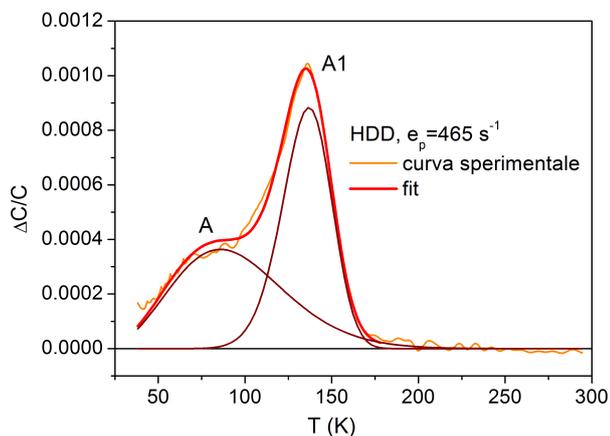


Figura 10.5: deconvoluzione delle trappole A e A1 per il LED ad alta densità di dislocazioni G13A

L'Arrhenius Plot derivato dalle misure DLTS sui LEDs ad alta densità di dislocazioni è il seguente:

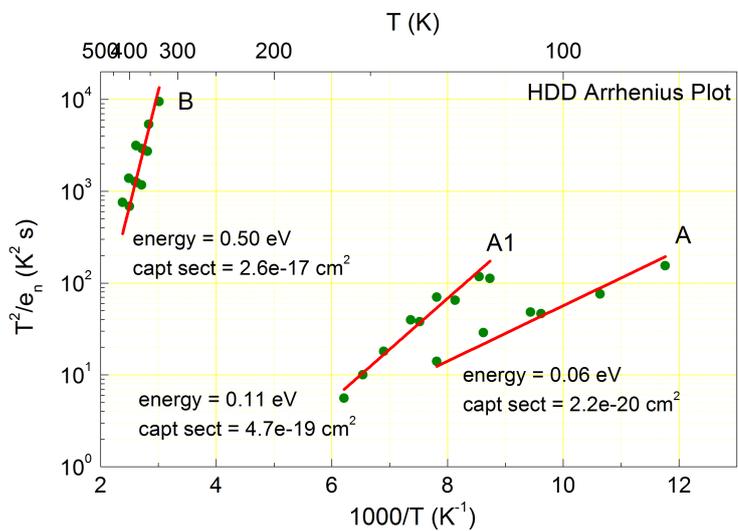


Figura 10.6: Arrhenius Plot per i LEDs ad alta densità di dislocazioni

Nel LED a bassa densità di dislocazioni è stata rilevata la presenza di due trappole, una per maggioritari e una per minoritari:

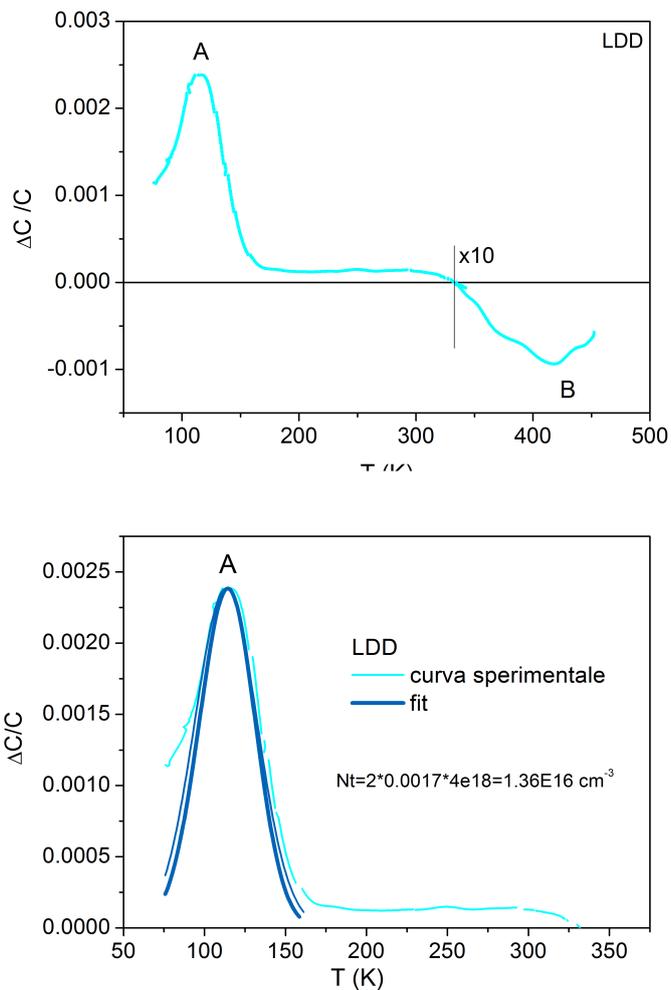


Figura 10.7: misure DLTS e fit della trappola A per il LED a bassa densità di dislocazioni L13A

Il fit della trappola A dimostra che si tratta di una trappola singola e non della convoluzione di più trappole.

L'Arrhenius Plot derivato dalle misure DLTS sui LEDs a bassa densità di dislocazioni è il seguente:

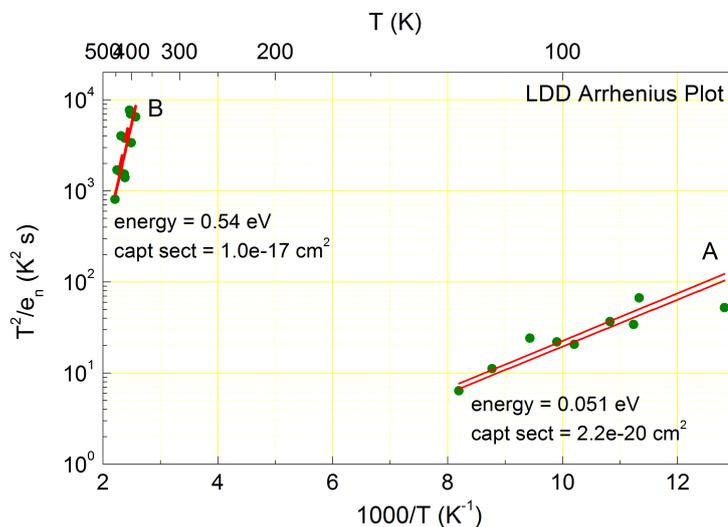


Figura 10.8: Arrhenius Plot per i LEDs a bassa densità di dislocazioni

Le seguenti tabelle riassumono i risultati ottenuti:

HDD	energia (eV)	sezione di cattura (cm ²)
trap A	0.06	2.2 x 10 ⁻²⁰
trap A1	0.11	4.7 x 10 ⁻¹⁹
trap B	0.50	2.6 x 10 ⁻¹⁷

LDD	energia (eV)	sezione di cattura (cm ²)
trap A	0.051	2.2 x 10 ⁻²⁰
trap B	0.54	1.0 x 10 ⁻¹⁷

Tabella 10.9: tabella riassuntiva dei livelli elettronici difettivi presenti nei campioni studiati

In letteratura è nota la presenza nel GaN drogato n di una trappola per elettroni con energia di attivazione pari a 0.5-0.6 eV che corrisponde alla trappola B. Tale trappola produce un picco negativo nel segnale DLTS, per ciò si tratta di una trappola per maggioritari in una zona di GaN drogato n , verosimilmente costituita dalle barriere di GaN non intenzionalmente drogato che separano le quantum wells.

Ashraf et al.^[32] la attribuiscono a una impurezza carica, mentre Pernot et

al.^[33] propendono per un centro di carica neutra.

La presenza di trappole per elettroni con piccola energia di attivazione (a bassa temperatura) per strutture a multi-quantum wells GaN/InGaN con concentrazione di indio pari al 13% è stata riportata da Ashgar et al.^[34] e Polenta et al.^[35]. Il fatto che tali trappole producano picchi positivi nel segnale DLTS indica che si tratta di trappole per minoritari nella zona GaN drogato p , verosimilmente in prossimità del layer p .

Sono state confrontate prove DLTS con differenti bias applicati. Da tale confronto si evince che la trappola ad alta temperatura B è visibile esclusivamente quando l'impulso di tensione applicata non raggiunge tensioni positive, ad esempio per bias $-4V, 0V, -4V$. Al contrario, le trappole a bassa temperatura A e A1 sono rivelate per tutti gli impulsi di tensione, sia quelli che raggiungono tensioni positive (ad esempio $-4V, +1V, -4V$ o $-3V, +3V, -3V$), sia quelli che non le raggiungono.

Il seguente grafico mostra la concentrazione apparente di drogante in funzione della tensione applicata, ricavata da misure di capacità-tensione:

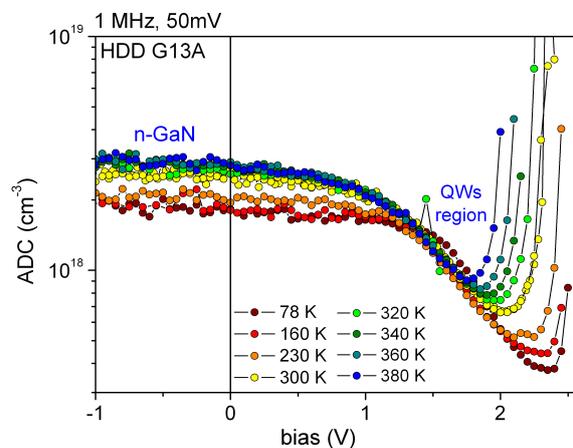


Figura 10.9: concentrazione apparente di drogante in funzione della tensione applicata

Notiamo che per tensioni negative il bordo della zona di svuotamento si trova nella layer GaN drogato n , mentre per tensioni positive si trova nelle quantum wells, in prossimità del layer GaN drogato p .

Ciò conferma le ipotesi effettuate sulla posizione delle trappole nell'eterostruttura.

Capitolo 11

Diffrazione da raggi X ad alta risoluzione

La diffrazione da raggi X ad alta risoluzione è un metodo di indagine che permette di individuare molte caratteristiche e proprietà del campione studiato, tra le quali la struttura cristallina, la composizione, la densità di dislocazioni, lo strain reticolare e la curvatura superficiale.

Tale metodo consiste nell'inviare sul campione un fascio di raggi X di lunghezza d'onda nota e quanto più monocromatica possibile e studiare il fascio diffratto dal campione in termini di intensità, al variare della posizione e dell'angolo di incidenza.

L'apparato strumentale è un diffrattometro ad alta risoluzione Philips X'Pert GEN6, costituito essenzialmente da una sorgente di raggi X, un monocromatore, un supporto mobile per il campione e un detector mobile.

Come sorgente di raggi X viene utilizzato un tubo a raggi X al rame:

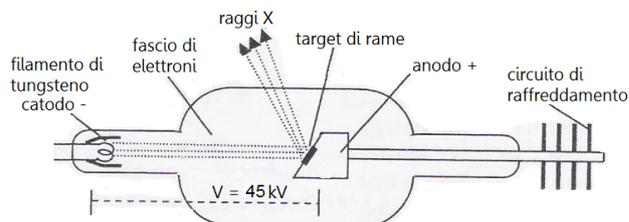


Figura 11.1: schema di un tubo a raggi X

La differenza di potenziale applicata tra anodo e catodo è di 45 kV. Il filamento di tungsteno emette elettroni per effetto termoionico: essi sono accelerati verso l'anodo di rame con una corrente di 40 mA.

Gli elettroni emessi bombardano il rame scatterandone gli elettroni atomici delle shell interne e producendo quindi radiazione continua di Bremsstrahlung; il sito elettronico rimasto vacante nel core viene occupato da uno degli elettroni degli orbitali più esterni attraverso una transizione che soddisfa la regola di selezione $\Delta l = \pm 1$ dove l è il numero quantico angolare.

La transizione è accompagnata dall'emissione di un raggio X caratteristico del rame:

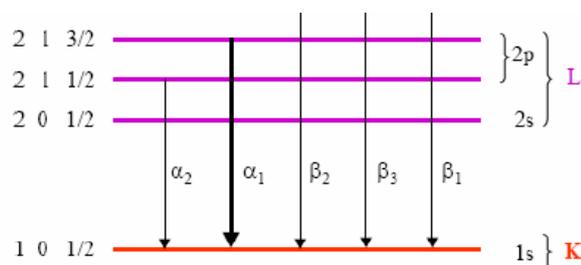


Figura 11.2: transizioni permesse tra livelli elettronici

Il fascio uscente dal tubo a raggi X avrà pertanto il seguente spettro in lunghezze d'onda:

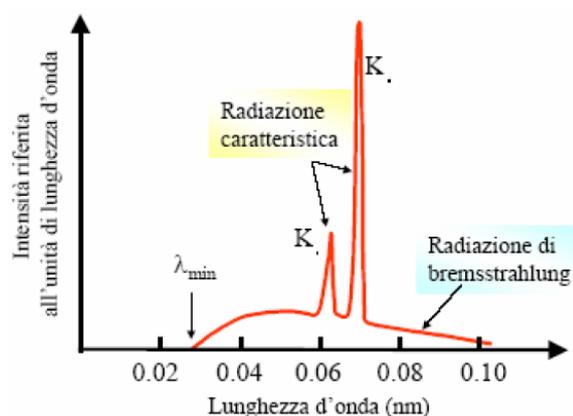


Figura 11.3: spettro di lunghezze d'onda emesse da un tubo a raggi X

Il fascio viene per prima cosa collimato attraverso uno specchio parabolico

multistrato, passando da divergente a parallelo, dopodichè attraversa un attenuatore di intensità, per evitare di deteriorare i rivelatori.

La monocromatizzazione avviene tramite la riflessione su 4 cristalli di germanio 220 in configurazione simmetrica o antisimmetrica, che lasciano passare solo il raggio X $K\alpha_1 = 1.540957\text{\AA}$.

Il fascio passa poi per una sottile fessura allo scopo di limitare l'area irradiata del campione.

Il campione è montato su una culla di Eulero, ovvero un supporto che ne permette la rotazione su tre assi perpendicolari:

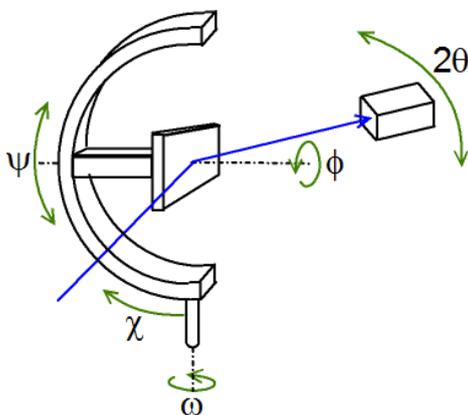


Figura 11.4: schema di una culla di Eulero

Dopo aver inciso sul campione ed essere stato diffratto, il fascio raggiunge il rivelatore, montato su un braccio che ruota secondo un angolo 2θ .

Il rivelatore è del tipo contatore, ovvero conta il numero di fotoni X che vi incidono e fornisce in uscita una risposta lineare rispetto al numero di conteggi.

Il segnale in uscita è inviato al computer tramite un opportuno sistema di interfacciamento.

La rivelazione può avvenire in due modi:

- Open Detector mode (OD, rocking curves): il fascio incide direttamente sul rivelatore, l'intensità è alta ma la risoluzione è mediocre. Le dipendenze maggiori dagli angoli provengono da ω , ϕ e $\psi(\chi)$

- Triple Axis mode (TA): il fascio attraversa un analyzer al germanio (molto simile al monocromatore), l'intensità diminuisce ma la risoluzione è molto elevata (0.0001 deg). Le dipendenze maggiori dagli angoli provengono da ω , 2θ e $\omega/2\theta$.

Il fascio viene diffratto dal campione solo se l'angolo di incidenza soddisfa la legge di Bragg^[36]:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Il modello di diffrazione di Bragg si basa sull'assunzione di riflessione speculare, ovvero con angolo di incidenza pari ad angolo di riflessione, su piani reticolari:

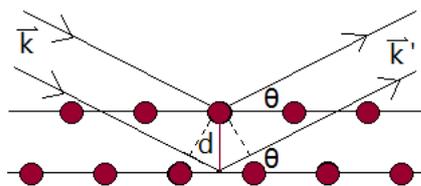


Figura 11.5: riflessione alla Bragg

La condizione di riflessione costruttiva è:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

La teoria di Von Laue è più realistica, poichè considera la riflessione da un insieme di centri scatteranti considerati fermi, in condizioni termostatiche^[36]:

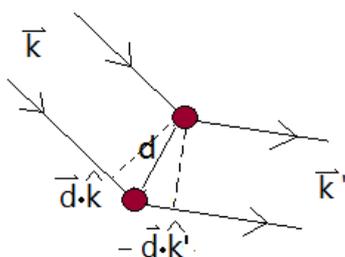


Figura 11.6: riflessione alla Von Laue

La condizione di interferenza costruttiva si ha per:

$$\begin{aligned} \vec{d} \cdot (\hat{k} - \hat{k}') &= m\lambda \\ \rightarrow \vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') &= 2\pi m \end{aligned}$$

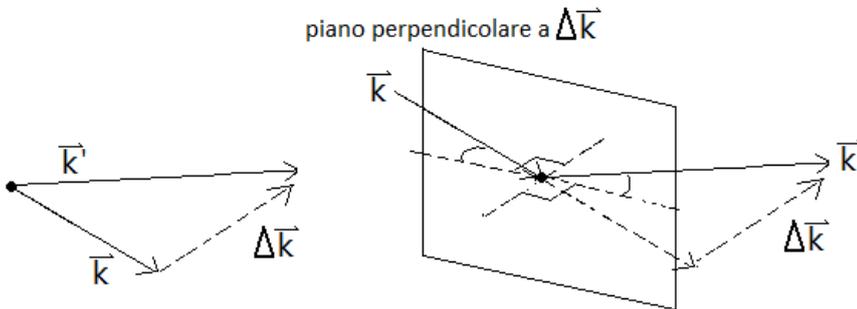
ed essendo $\vec{d} = \vec{R}$ vettore del reticolo di Bravais, vale:

$$\begin{aligned} \vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') &= 2\pi m \\ e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}} &= 1 \end{aligned}$$

che è soddisfatta dai vettori del reticolo reciproco, quindi la condizione di riflessione è:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \Delta\vec{k} = \vec{K}$$

Consideriamo il modello di Von Laue. Poichè il vettore d'onda incidente \vec{k} e quello riflesso \vec{k}' hanno lo stesso modulo, deve valere:



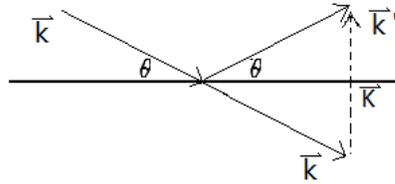
$$\begin{aligned} |\vec{k}| &= |\vec{k}'| \\ \vec{k}' &= \Delta\vec{k} + \vec{k} \rightarrow k'^2 = k^2 = |\Delta\vec{k} + \vec{k}|^2 \end{aligned}$$

Se è soddisfatta la condizione di riflessione, ovvero se $\Delta\vec{k} = \vec{K}$ vettore del reticolo reciproco, possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \vec{k} \cdot \vec{K} &= \frac{1}{2}K^2 \quad (\text{condizione di riflessione di Von Laue}) \\ \vec{k} \cdot \hat{K} &= \frac{1}{2}K \end{aligned}$$

Poichè \vec{k} e \vec{k}' formano lo stesso angolo θ con il piano perpendicolare a \vec{K} e

passante per il suo punto medio, lo scattering può essere pensato come una riflessione di Bragg sui piani reticolari perpendicolari a \vec{K} :



Sia $d_{(hkl)}$ la distanza tra piani successivi perpendicolari a \vec{K} , allora dovrà valere:

$$K = \frac{2\pi n}{d_{(hkl)}}$$

e poichè $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, risulta:

$$\vec{k} \cdot \vec{K} = \frac{1}{2} K^2$$

$$k \sin \theta = \frac{1}{2} \frac{2\pi n}{d_{(hkl)}}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{\pi n}{d_{(hkl)}}$$

$$\rightarrow 2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$$

e si ottiene l'equazione di Bragg.

11.1 Spazio reciproco accessibile

Si è detto che si ha diffrazione quando $\Delta\vec{k}$ è un vettore del reticolo reciproco \vec{K} , ovvero quando vale:

$$K = \frac{2\pi n}{d_{(hkl)}}$$

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$$

Per la natura del diffrattometro, deve valere $0 < 2\theta < \pi$, da cui $\sin \theta > 0$:

$$K = \frac{2\pi n}{d_{(hkl)}} < \frac{2\pi}{\lambda} 2 \sin \theta < \frac{4\pi}{\lambda}$$

Inoltre deve valere $0 < \omega < \omega$ e $2\theta > \omega$. La condizione limite $2\theta = \omega$ fa sì che siano inaccessibili due semicerchi di raggio $\frac{2\pi}{\lambda}$ centrati in $\pm \frac{2\pi}{\lambda}$, perciò lo spazio reciproco accessibile è così limitato^[38]:

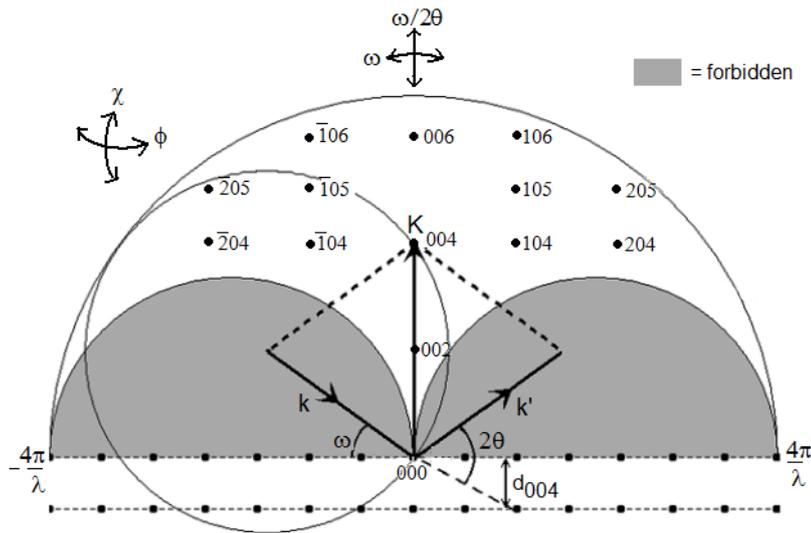


Figura 11.7: spazio reciproco accessibile da misure di diffrazione

Per il GaN wurtzite si ha:

$$d_{(hkl)} = \left[\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2}$$

con a e c parametri reticolari.

Usando come raggio X il $K\alpha_1$ del rame, i limiti sugli indici di Miller risultano i seguenti:

$$l_{max} = 6.7 \rightarrow 6$$

$$h_{max} = k_{max} = 3.58 \rightarrow 3$$

11.2 Geometrie di diffrazione

Al variare degli angoli 2θ , ω , $\psi(\chi)$ e ϕ si ottiene diffrazione su differenti piani reticolari.

Consideriamo un campione di GaN wurtzite cresciuto nella direzione (001), ovvero lungo l'asse c.

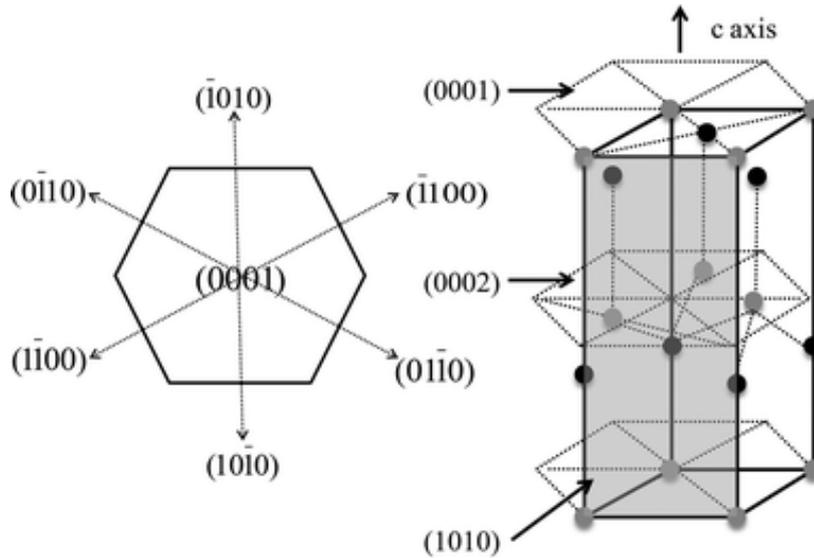
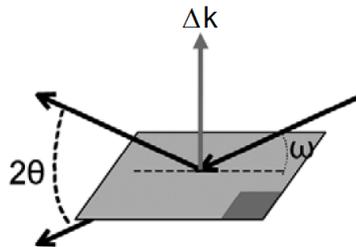


Figura 11.8: principali piani cristallini del GaN wurtzite^[38]

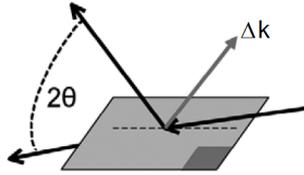
Assumiamo che la superficie del campione sia perfettamente parallela al piano reticolare lungo a (assenza di miscut).

Le possibili geometrie di diffrazione sono le seguenti^[38]:

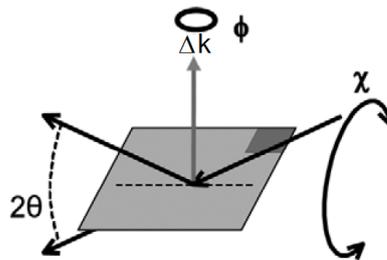
- SIMMETRICA: $\omega \simeq \theta$; i piani di diffrazione sono quelli paralleli alla superficie, ovvero (002), (004), (006)



- ASIMMETRICA: $\omega \neq \theta$; i piani di diffrazione sono inclinati rispetto alla superficie, ovvero (105), (204), (-124)



- SIMMETRICA INCLINATA (skew): $\omega \simeq \theta$, $\phi = 90$ deg, $\psi \neq 0$; i piani di diffrazione sono quelli precedentemente proibiti, ovvero (102), (101), (201)



11.3 Risultati ottenibili da misure di diffrazione

PARAMETRI RETICOLARI:

Nota la lunghezza d'onda del raggio X incidente, è possibile risalire al parametro reticolare c attraverso una misura di diffrazione in geometria simmetrica, variando alternatamente ω e θ fino a trovare gli angoli che producono intensità diffratta massima.

Inserendo λ e θ nell'equazione di Bragg e tenendo conto della forma di d_{hkl} si ottiene il valore di c .

Una volta noto c , eseguendo una misura in geometria asimmetrica, con lo stesso metodo si ottiene a .

DENSITÀ DI TD:

Dopo aver ottenuto questi parametri è possibile calcolare i valori degli angoli per i picchi sui vari piani reticolari. La larghezza a mezza altezza di tali picchi (in scansione di ω) esprime la densità di threading dislocations (TD).

MAPPA DELLO SPAZIO RECIPROCO:

Eseguendo misure sequenziali di ω e $\omega/2\theta$ si ottiene la RSM (reciprocal space map).

CURVATURA:

È anche possibile stimare la curvatura della superficie del campione: si trova un picco in geometria simmetrica, si trova l'angolo ω per cui il picco ha intensità maggiore, e si ripete la misura spostandosi sul campione (senza variare gli angoli). A seconda della distanza in gradi tra i picchi alle diverse posizioni, si può risalire alla curvatura della superficie.

STRAIN RETICOLARE:

vedi capitolo (12).

11.4 Stima dello strain reticolare da misure XRD

Eseguendo una mappa $\omega/2\theta$ in una posizione fissata per la famiglia di piani cristallini (h,k,l) è possibile determinare gli angoli 2θ e ω per i quali l'intensità del fascio diffratto è massima:

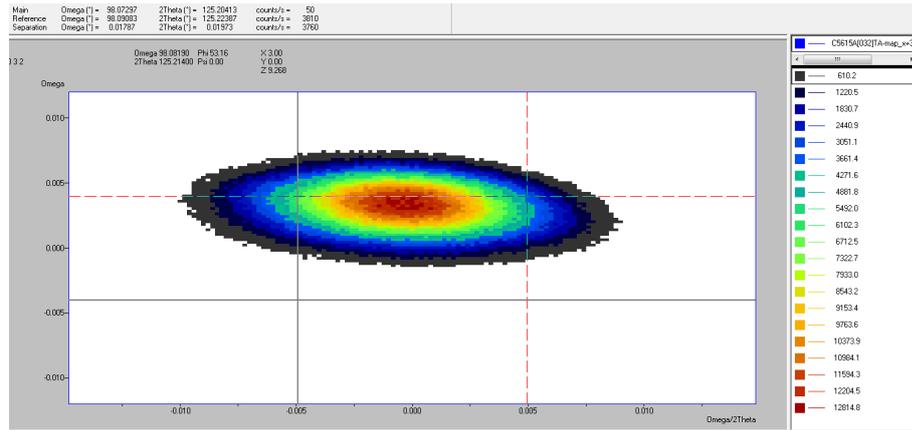


Figura 11.9: mappa $\omega/2\theta$

Una volta determinato l'angolo 2θ per cui l'intensità del fascio diffratto è massima, la distanza interplanare per la famiglia di piani (h,k,l) è data dalla formula di Bragg:

$$2d \sin\left(\frac{1}{2}2\theta\right) = \lambda$$

dove λ è la lunghezza d'onda del fascio X incidente.

Ci sono diversi metodi tramite i quali è possibile stimare lo strian reticolare del campione studiato a partire dalla distanza interplanare misurata; tra questi metodi vi è quello proposto da Laskar et al.^[37], che consiste nel considerare una deformazione ortorombica di un cristallo esagonale in cui l'angolo γ è deformato in modo infinitesimale:

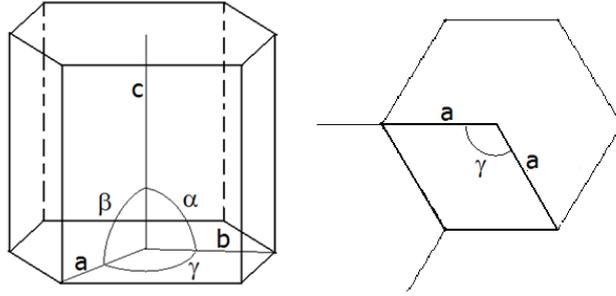


Figura 11.10: wurtzite descritta tramite sistema cristallino esagonale

$$\begin{aligned} a &= b \\ \gamma &= 120^\circ - \delta \\ \alpha &= \beta = 90^\circ \end{aligned}$$

La formula per la distanza interplanare si riduce a:

$$d_{hkl} = \left(\sqrt{\frac{h^2 + k^2 - 2hk \cos \gamma}{(a \sin \gamma)^2} + \frac{l^2}{c^2}} \right)^{-1}$$

Si noti che qui gli indici (h,k,l) sono relativi al sistema esagonale. Eseguendo una espansione di Taylor per $\sin \gamma$ e $\cos \gamma$ e sostituendo nell'espressione della distanza interplanare per sistemi esagonali, si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d^2} &= \frac{h^2 + k^2 - 2hk \cos \gamma}{(a \sin \gamma)^2} + \frac{l^2}{c^2} \\ &\simeq \frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) - \frac{4}{3\sqrt{3}a^2}\delta(2h^2 + 2k^2 + 5hk) + \frac{l^2}{c^2} \\ &= \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)x_1 - \frac{4}{3\sqrt{3}}(2h^2 + 2k^2 + 5hk)x_2 + \frac{l^2}{x_3} \end{aligned}$$

Si può allora procedere alla soluzione del sistema di equazioni come la se-

guente:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)\frac{1}{a^2} - \frac{4}{3\sqrt{3}}(2h^2 + 2k^2 + 5hk)\frac{\delta}{a^2} + l^2\frac{1}{c^2}$$

per molti diversi (h,k,l), risalendo ai valori di δ , a e c .

Un metodo alternativo è quello proposto dal dr. Oehler (University of Cambridge, Center for Gallium Nitride). Consideriamo il cristallo di GaN come un sistema ortorombico:

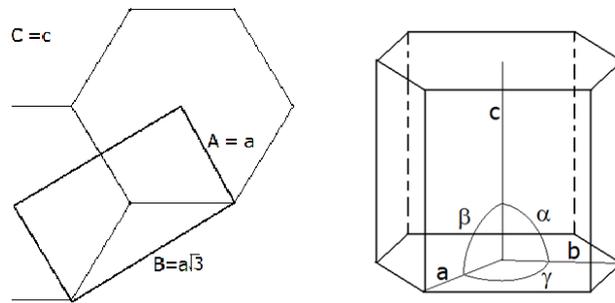


Figura 11.11: wurtzite descritta tramite sistema cristallino ortorombico

e scriviamo i parametri reticolari nella seguente forma:

$$A = A_0(1 + \varepsilon_A)$$

$$B = B_0(1 + \varepsilon_B)$$

$$C = C_0(1 + \varepsilon_c)$$

$$\alpha = 90^\circ - \varepsilon_\alpha$$

$$\beta = 90^\circ - \varepsilon_\beta$$

$$\gamma = 90^\circ - \varepsilon_\gamma$$

dove:

$$A_0 = a$$

$$B_0 = \sqrt{3}a$$

$$C_0 = c$$

Sostituiamo gli indici (h,k,l) per il sistema esagonale con quelli del sistema

ortorombico (H, K, L):

$$H = h + k, K = k - h, L = l$$

Consideriamo ora l'espressione della distanza interplanare per un cristallo triclinico (rettangolare)t:

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{1}{V^2}(s_{11}H^2 + s_{22}K^2 + s_{33}L^2 + 2s_{12}HK + 2s_{23}KL + 2s_{13}HL)$$

$$s_{11} = B^2C^2 \sin^2(\alpha)$$

$$s_{22} = A^2C^2 \sin^2(\beta)$$

$$s_{33} = A^2B^2 \sin^2(\gamma)$$

$$s_{12} = ABC^2(\cos(\alpha) \cos(\beta) - \cos \gamma)$$

$$s_{23} = A^2BC(\cos(\beta) \cos(\gamma) - \cos \alpha)$$

$$s_{13} = AB^2C(\cos(\gamma) \cos(\alpha) - \cos \beta)$$

$$V = ABC \sqrt{1 - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\gamma) + 2 \cos(\alpha) \cos(\beta) \cos(\gamma)}$$

Sostituendo l'espressione dei parametri ditorti nelle precedenti equazioni e approssimando al primo ordine, risulta:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{HKL}^2} &= \frac{1}{d_{HKL0}^2} - 2 \left(\frac{H^2}{A_0^2} \varepsilon_a + \frac{K^2}{B_0^2} \varepsilon_b + \frac{L^2}{C_0^2} \varepsilon_c + \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{HK}{A_0 B_0} \varepsilon_\gamma a + 2 \frac{HL}{A_0 C_0} \varepsilon_\beta v + 2 \frac{KL}{B_0 C_0} \varepsilon_\alpha \right) \\ \frac{1}{d_{HKL0}^2} &= \frac{H^2}{A_0^2} + \frac{K^2}{B_0^2} + \frac{L^2}{C_0^2} \end{aligned}$$

Ovvero si ottiene un sistema di equazioni come la seguente:

$$\frac{1}{d_{HKL0}^2} - \frac{1}{d_{HKL}^2} = a_1 \varepsilon_A + a_2 \varepsilon_B + a_3 \varepsilon_c + a_4 \varepsilon_\alpha + a_5 \varepsilon_\beta + a_6 \varepsilon_\gamma$$

Tale sistema di equazioni può essere facilmente risolto tramite regressione lineare, utilizzando un software di computazione come ad esempio MatLab.

Il risultato fornisce i valori di A , $C = c$, B e degli angoli per il sistema

ortorombico, dai quali è possibile risalire ai parametri per il sistema esagonale.

Questo metodo può essere sviluppato introducendo vincoli fisici sulle deformazioni ε_A , ε_B e ε_c sulla base del tensore stress-strain, che per il sistema ortorombico ha la seguente forma:

$$\begin{bmatrix} \sigma_A \\ \sigma_B \\ \sigma_c \\ \sigma_\alpha \\ \sigma_\beta \\ \sigma_\gamma \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_A \\ \varepsilon_B \\ \varepsilon_c \\ \varepsilon_\alpha \\ \varepsilon_\beta \\ \varepsilon_\gamma \end{bmatrix}$$

Per i nitruri cresciuti sul piano c il cristallo è libero nella direzione $\langle 001 \rangle$ e si ha^[37]:

$$\varepsilon_c = -\frac{C_{11}}{C_{33}}(\varepsilon_A + \varepsilon_B)$$

Per i nitruri cresciuti sul piano a il cristallo è libero nella direzione $\langle 110 \rangle$ e si ha:

$$\varepsilon_c = -\frac{C_{11}}{C_{13}}\varepsilon_A - \frac{C_{12}}{C_{13}}\varepsilon_B$$

Per i nitruri cresciuti sul piano m il cristallo è libero nella direzione $\langle -110 \rangle$ e si ha:

$$\varepsilon_c = -\frac{C_{12}}{C_{13}}\varepsilon_A - \frac{C_{11}}{C_{13}}\varepsilon_B$$

Il vincolo opportuno può facilmente essere introdotto nel problema.

Un altro modo di sviluppare questo metodo è quello di considerare l'angolo σ tra due famiglie di piani (H_1, K_1, L_1) e (H_2, K_2, L_2) :

$$\begin{aligned} \cos(\sigma) = & \frac{d_1 d_2}{V^2} [s_{11}H_1H_2 + s_{22}K_1K_2 + s_{33}L_1L_2 + 2s_{23}(K_1L_2 + K_2L_1) + \\ & + 2s_{13}(L_1H_2 + H_2K_1) + 2s_{12}(H_1K_2 + H_2K_1)] \end{aligned}$$

Sostituendo l'espressione dei parametri ditorti nelle precedenti equazioni e

approssimando al primo ordine, risulta:

$$\begin{aligned}
\cos(\sigma) &= \cos(\sigma_0) * \left[1 + \frac{\varepsilon_A}{A_0^2} \left(H_1^2 d_{10}^2 + H_2^2 d_{20}^2 - 2H_1 H_2 \frac{d_{10} d_{20}}{\cos(\sigma_0)} \right) + \right. \\
&+ \frac{\varepsilon_B}{B_0^2} \left(K_1^2 d_{10}^2 + K_2^2 d_{20}^2 - 2K_1 K_2 \frac{d_{10} d_{20}}{\cos(\sigma_0)} \right) + \\
&+ \frac{\varepsilon_C}{C_0^2} \left(L_1^2 d_{10}^2 + L_2^2 d_{20}^2 - 2L_1 L_2 \frac{d_{10} d_{20}}{\cos(\sigma_0)} \right) + \\
&+ \frac{\varepsilon_\gamma}{A_0 B_0} \left(H_1 K_1 d_{10}^2 + H_2 K_2 d_{20}^2 - 2(H_1 K_2 + H_2 K_1) \frac{d_{10} d_{20}}{\cos(\sigma_0)} \right) + \\
&+ \frac{\varepsilon_\beta}{A_0 C_0} \left(H_1 L_1 d_{10}^2 + H_2 L_2 d_{20}^2 - 2(H_1 L_2 + H_2 L_1) \frac{d_{10} d_{20}}{\cos(\sigma_0)} \right) + \\
&+ \left. \frac{\varepsilon_\alpha}{B_0 C_0} \left(K_1 L_1 d_{10}^2 + K_2 L_2 d_{20}^2 - 2(K_1 L_2 + K_2 L_1) \frac{d_{10} d_{20}}{\cos(\sigma_0)} \right) \right] \\
\cos(\sigma_0) &= \frac{\left(\frac{H_1 H_2}{A_0^2} + \frac{K_1 K_2}{B_0^2} + \frac{L_1 L_2}{C_0^2} \right)}{\sqrt{\left(\frac{H_1^2}{A_0^2} + \frac{K_1^2}{B_0^2} + \frac{L_1^2}{C_0^2} \right) \left(\frac{H_2^2}{A_0^2} + \frac{K_2^2}{B_0^2} + \frac{L_2^2}{C_0^2} \right)}}
\end{aligned}$$

e si ottiene un sistema di equazioni come la seguente:

$$\frac{\cos(\sigma)}{\cos(\sigma_0)} - 1 = b_1 \varepsilon_A + b_2 \varepsilon_B + b_3 \varepsilon_C + b_4 \varepsilon_\alpha + b_5 \varepsilon_\beta + b_6 \varepsilon_\gamma$$

Il valore di σ si ricava da misure di diffrazione a raggi X: si esegue una mappa $\omega/2\theta$ per un set di piani (h_1, k_1, l_1) e per ognuno di essi si esegue anche una mappa $\omega/2\theta$ per un piano fissato (h_2, k_2, l_2) senza cambiare gli altri angoli del diffrattometro.

σ risulta quindi pari a $\left[\left(\frac{2\theta}{2} - \omega \right)_{(h_1, k_1, l_1)} - \left(\frac{2\theta}{2} - \omega \right)_{(h_2, k_2, l_2)} \right]$.

Capitolo 12

Conclusioni

Questa tesi ha raggiunto il proprio obiettivo primario, ovvero il confronto tra le proprietà elettriche ed ottiche di LEDs a confinamento quantico basati su nitruri dei gruppi III-V con differente densità di dislocazioni.

Tutti i campioni studiati presentano il massimo di intensità della luce emessa alla lunghezza d'onda di 743 nm (grafico 7.7).

Il grafico 7.6 mostra come i campioni con minore densità di dislocazioni presentino una intensità massima emessa pari a circa il doppio rispetto all'intensità massima emessa dai campioni con maggiore densità di dislocazioni, a dimostrazione che una maggiore concentrazione di difetti estesi conduce ad un aumento della probabilità di ricombinazione non radiativa dei portatori di carica liberi, con conseguente diminuzione della efficienza ottica del dispositivo.

Difetti ricombinanti associabili a dislocazioni sono stati rivelati dalle immagini EBIC ottenute al microscopio elettronico a scansione (figure 6.2 e 6.4).

La densità di tali difetti è circa due ordini di grandezza inferiore rispetto alla densità di dislocazioni attesa al layer del contatto p , sia per i campioni a bassa densità di dislocazioni che per i campioni ad alta densità di dislocazioni. Ciò indica che non tutte le dislocazioni presenti nei dispositivi si comportano come centri di ricombinazione non radiativa.

Questo è in accordo con i risultati ottenuti da Hino et al^[25], secondo cui solo le dislocazioni con una componente screw, ovvero le dislocazioni di tipo

mixed e screw, si comportano come centri di ricombinazione non radiativa, mentre le dislocazioni di tipo edge sono otticamente inerti.

Per i campioni sotto studio, i risultati suggeriscono che solo le dislocazioni di tipo screw si comportino come centri di ricombinazione non radiativa.

La figura 6.6 propone il confronto tra le immagini al microscopio elettronico (in elettroni secondari e in EBIC) e l'immagine ottica di emissione di uno dei LED a bassa densità di dislocazioni, mostrando la corrispondenza tra le zone a maggior emissione di luce e a minor densità di difetti ricombinanti nel layer del contatto p .

Le misure capacità-tensione per entrambi i tipi di campioni hanno confermato il valore nominale di 10^{18} donori/cm³ nel layer di GaN drogato n (figura 8.5) e rivelato una effettiva presenza di confinamento quantico nella forma di picchi della concentrazione apparente di drogante (figura 8.12).

La caratteristica tensione-corrente per i campioni ad alta densità di dislocazioni presenta una maggiore corrente di perdita rispetto ai campioni a bassa densità di dislocazioni, circa un'ordine di grandezza per tensione applicata di -10V (figura 9.2). L'estrapolazione del coefficiente di Poole-Frenkel per i campioni ad alta densità di dislocazioni ha confermato che l'andamento della corrente per questo tipo di LEDs è governato dall'effetto Poole-Frenkel assistito da livelli difettivi, come già riportato da Kuksenkov^[27] e Ferdous^[28].

I campioni sono stati studiati con la tecnica DLTS per individuare i livelli difettivi presenti (tabella 10.9). Le trappole per elettroni A ($E_A \simeq 0.05 - 0.06$ eV) e B ($E_B \simeq 0.50 - 0.54$ eV) sono presenti sia nei campioni ad alta densità di dislocazioni che nei campioni a bassa densità di dislocazioni e sono già note in letteratura.

Al contrario, la trappola per elettroni A1 ($E_{A1} \simeq 0.11$ eV) è presente solo nei campioni ad alta densità di dislocazioni.

Ashraf et al.^[32] attribuiscono la trappola B a una impurezza carica, mentre Pernot et al.^[33] propendono per un centro di carica neutra. Le trappole A e A1 rientrano tra le trappole riportate da Ashgar et al.^[34] e Polenta et al.^[35].

Nel capitolo 11 si è riportato il lavoro svolto dalla candidata riguardante

la diffrazione a raggi X ad alta risoluzione, eseguita e analizzata presso il Dipartimento di Scienze dei Materiali e Metallurgia dell'Università di Cambridge.

Si è dimostrato con una ampia trattazione matematica che è possibile sviluppare nuovi metodi per la stima dello strain reticolare di un wafer di GaN da misure di diffrazione a raggi X facendo riferimento all'angolo di incidenza e considerando sia la distanza interplanare nel cristallo, sia gli angoli tra diverse famiglie di piani.

La stima ricavata da tali nuovi metodi è migliore di quella ricavata da metodi già in uso, come ad esempio quello rappresentato nell'articolo di Laskar ^[37], in quanto prende in considerazione una distorsione cristallina più complessa, e dunque l'approssimazione numerica è minore.

Questi nuovi metodi matematici per la stima dello strain reticolare sono stati messi a punto allo scopo di migliorare lo studio dei wafer GaN cresciuti per applicazioni nell'ambito dell'illuminazione; l'obiettivo è trovare la ricetta di crescita migliore per ridurre lo strain reticolare e conseguentemente la densità di dislocazioni.

In conclusione, il lavoro sperimentale ha permesso di dimostrare in modo quantitativo che nelle sorgenti di luce LED a confinamento quantico bidimensionale basate su nitruri dei gruppi III-V, la densità di dislocazioni influisce in modo rilevante sulle proprietà elettriche ed ottiche del dispositivo. Al diminuire della densità di dislocazioni l'intensità di luce emessa a parità di corrente iniettata aumenta, poichè alcuni tipi di dislocazioni si comportano come centri di ricombinazione radiativa deteriorando le proprietà ottiche del LED. Inoltre, al diminuire della densità di dislocazioni si ha una riduzione della corrente di perdita, poichè in condizioni di tensione inversa il maggior meccanismo che governa la caratteristica corrente-tensione è l'effetto Poole-Frenkel assistito da livelli difettivi.

Bibliografia

- [1] BP statistical reviews, *Consumption statistics for commercially traded fuels*
(2012)
- [2] Colin J. Humphreys *RMS Annual Materials Lecture*
(2013)
- [3] Colin J. Humphreys *Solid-state lightning*
MRS Bulletin, vol. 33 (2008)
- [4] S.M. Sze & Kwok K. Ng *Physics of Semiconductor Devices*
3rd Ed. John Wiley & Sons (2007)
- [5] E. Fred Schubert *Light-Emitting Diodes*
2nd Ed. Cambridge (2006)
- [6] S.N. Mohammad, H. Morkoc *Progress and Prospects of group-III nitride semiconductors*
Progr. Quant. Electr., vol.20, no. 5/6, 361 (1996)
- [7] M.A. Moram, C.S. Ghedia, D.V.S. Rao, J.S. Barnard, Y. Zhang, M.J. Kappers, and C.J. Humphreys *On the origin of threading dislocations in GaN films*
J. Appl. Phys. 106, 073513 (2009)
- [8] P. Kidd *XRD of gallium nitride and related compounds: strain, composition and layer thickness*
The analytical X-ray company

- [9] Rüdiger Quay *Gallium Nitride Electronics*
Springer (2008)
- [10] Y.P. Varshni *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*
Physica vol. 34, 149 (1967)
- [11] R.R. Pelá, C. Caetano, M. Marques, L.G. Ferreira, J. Furthmüller et al. *Accurate band gaps of AlGa_N, InGa_N, and AlInN alloys calculations based on LDA-1/2 approach*
Appl. Phys. Lett. 98, 151907 (2011)
- [12] Sneha Rhode et al. *The effects of Mg doping on dislocation core structures in GaN films*
XVIII Microscopy of Semiconductive Materials Conference, Oxford, U.K. (2013)
- [13] R. Datta, M.J. Kappers., M.E.Vickers, J.S. Barnard, C.J. Humphreys *Growth and characterisation of GaN with reduced dislocation density Superlattices and Microstructures 36* (2004) 393-401
- [14] Menno Kappers *An introduction to nitrides MOVPE*
Programme Grant Workshop Lighting the Future, Cambridge, July 2013
- [15] X.J. Ning *et al. Growth defects in GaN films on sapphire*
J. Mater. Res., vol. 11, no. 3 (1996)
- [16] P. Kung, M. Razeghi *III-Nitride wide bandgap semiconductors*
Opto-electronics rev. 8(3), 201 (2000)
- [17] *Low Level Measurements; precision DC current, voltage and resistance measurements*
Keithley, 5th edition (1998)
- [18] Sang-Heon Han, Dong-Yul Lee, Jin-Young Lim, Jeong Wook Lee, Dong-Joon Kim, Young Sun Kim, Sung-Tae Kim and Seong-Ju Park *Effect of Internal Electric Field in Well Layer of InGa_N/Ga_N Multiple Quantum Well Light-Emitting Diodes on Efficiency Droop*
Japanese Journal of Applied Physics 51, 100201 (2012)

- [19] C. Hums, T. Finger, T. Hempel, J. Christen, A. Dadgar, A. Hoffmann, A. Krost *Fabry-Perot effects in InGaN/GaN heterostructures on Si-substrate*
J. Appl. Phys. 101, 033133 (2007)
- [20] W. Shan, B.D. Little, J.J. Song, Z.C. Feng, M. Schurman et al. *Optical transitions in In_xGa_{1-x}N alloys grown by metalorganic chemical vapor deposition*
Appl. Phys. Lett. 69, 3315 (1996)
- [21] J. Senawiratne, Y. Li, M. Zhu, Y. Xia, W. Zhao, T. Detchprohm, A. Chatterjee, J.L. Plawsky and C. Wetzel *Junction temperature measurements and thermal modeling of GaInN-GaN quantum well light-emitting diodes*
J. Electron Mater. 37(5),607 (2008)
- [22] O.A. Soltanovich, N.M. Shmidt, and E.B. Yakimov *Frequency and temperature dependences of capacitance voltage characteristics of In-GaN/GaN light-emitting structures with multiple quantum wells*
Semiconductors, vol. 45, no. 2, 221 (2011)
- [23] A. Armigliato, U. Valdrè *Microscopia elettronica a scansione e microanalisi*
parte I, (1980)
- [24] A.M. Sánchez, M. Gass, A.J. Papworth, P.J. Goodhew, P. Singh, P. Ruterana, H.K. Cho, R.J. Choi, H.J. Le *V-defects and dislocations in InGaN/GaN heterostructures*
Thin Solid Films 479, 316-320 (2005)
- [25] T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto et al. *Characterization of threading dislocations in GaN epitaxial layers*
Appl. Phys. Lett. 76, 3421 (2000)
- [26] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, S. Nakamura *Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multiquantum well structure*
Appl. Phys. Lett. 69, 4188 (1996)
- [27] D.V. Kuksenkov, H. Temkin, A. Osinsky, R. Gaska, M.A. Khan *Origin of conductivity and low-frequency noise in reverse-biased GaN p-n junc-*

tion

Appl. Phys. Lett. 72 1365 (1998)

- [28] M.S. Ferdous, X. Wang, M.N. Fairchild, S.D. Hersee *Effect of threading defects on InGaN/GaN multiple quantum well light emitting diodes*
Appl. Phys. Lett. 91, 231107 (2007)
- [29] O.A. Soltanovich, N.M. Schmidt, E.B. Yakimov *Frequency and temperature dependence of capacitance-voltage characteristic of InGaN/GaN light-emitting structures with multiple quantum wells*
Semiconductors, vol. 45, no. 2, 221 (2011)
- [30] P. Blood *Capacitance-voltage profiling and the characterisation of III-V semiconductors using electrolyte barriers*
Semicond. Sci. Technol. 1, 7-27 (1986)
- [31] D.V. Lang, *Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors*
J. Appl. Phys., vol. 45, 3023 (1974)
- [32] H. Ashraf, M. Imran Arshad, S. M. Faraz, Q. Wahab, P. R. Hageman et al. *Study of electric field enhanced emission rates of an electron trap in n-type GaN grown by hydride vapor phase epitaxy*
J. Appl. Phys., vol. 108, 103708 (2010)
- [33] Julien Pernot and Pierre Muret *Electronic properties of the EC-0.6eV electron trap in n-type GaN*
J. Appl. Phys., vol. 103, 023704 (2008)
- [34] M. Asghar, E. Hurwitz, A. Melton, M. Jamil, Ian T.Ferguson, Raphael Tsu *Investigation of electron energy states in InGaN/GaN multiple quantum wells*
Physica B 407 2850-2853 (2012)
- [35] L. Polenta, Z-Q. Fang, and D. C. Look *On the main irradiation-induced defect in GaN*
Appl. Phys. Lett. 76, 2086 (2000)
- [36] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin *Solid State Physics*
Harcourt College Publishers (1976)

- [37] Masihhur R. Laskar, Tapas Ganguli, A. A. Rahmaa, Amlan Mukherjee, M. R. Gokhale, Arnab Bhattacharya *Distorted wurtzite unit cells: Determination of lattice parameters of non-polar a-plane AlGaN and estimation of solid phase Al content*
J. Appl. Phys., vol. 109, 013107 (2011)
- [38] M. A. Moram and M. E. Vickers *X-ray diffraction of III-nitrides*
Rep. Prog. Phys., vol. 72, 036502 (2009)