



ÓBUDAI EGYETEM  
ÓBUDA UNIVERSITY

DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS

---

Nádas József

# LED-ek sávszélesítése közeli infravörös spektroszkópiai és világítástechnikai alkalmazásokban

Témavezető:

**Dr. Rakovics Vilmos**

---

ANYAGTUDOMÁNYOK ÉS  
TECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA

Budapest, 2025

**Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola**  
**A Doktori Iskola vezetője: Prof. Dr. Réger Mihály DSc.**

**Komplex vizsga bizottsága:**

Elnök:

Prof. Dr. Horváth Zsolt József DSc, professor emeritus ÓE

Tagok:

Csikósne Dr. Pap Andrea PhD, egyetemi docens ÓE

Dr. Réti István PhD, ny. tud. főmunkatárs MTA

**Nyilvános védés bizottsága:**

Elnök:

.....  
Titkár:

.....  
Opponensek:

.....  
Bizottsági tagok:

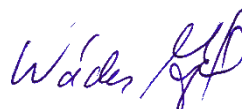
**Nyilvános védés időpontja:**

2025. .... .

**NYILATKOZAT A MUNKA ÖNÁLLÓSÁGÁRÓL, IRODALMI FORRÁSOK  
MEGFELELŐ MÓDON TÖRTÉNT IDÉZÉSÉRŐL**

Alulírott **Nádas József** kijelentem, hogy a **LED-ek sávszélesítése közeli infravörös spektroszkópai és világítástechnikai alkalmazásokban** című benyújtott doktori értekezést magam készítettem, és abban csak az irodalmi hivatkozások listáján megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, a forrás megadásával egyértelműen megjelöltem.

Budapest, 2024.10.10.



.....  
Nádas József

## Tartalom

1.	Rövidítések, jelölések.....	7
1.1.	Rövidítések.....	7
1.2.	Fizikai állandók.....	8
1.3.	Egyéb jelölések.....	8
2.	Bevezetés.....	9
2.1.	Témaválasztás, téma jelentősége.....	9
2.2.	A kutatás feladatai.....	10
2.2.1.	GaInAsP vagy InGaAsP?.....	10
2.2.2.	A GaInAsP félvezető mint kutatási terület napjainkban.....	10
3.	NIR spektroszkópia.....	11
3.1.	Történeti áttekintés.....	11
3.1.1.	A NIR spektroszkópia kialakulása.....	11
3.1.2.	A NIR tartomány értelmezése.....	12
3.2.	A spektroszkópia működési elve.....	13
3.2.1.	Fizikai alapok.....	13
3.2.2.	A hullámhosszúságot befolyásoló tényezők.....	16
3.2.3.	Vizsgálati módok.....	17
3.2.4.	Adatfeldolgozás, kemometria.....	19
3.2.5.	A NIR spektroszkópia előnyei és hátrányai.....	20
3.3.	A NIR spektroszkópia alkalmazási területei.....	21
4.	LED-el való fénykeltés fizikai alapjai.....	22
4.1.	Sávszerkezet és töltéshordozók.....	22
4.1.1.	Kvantumhatárolás.....	22
4.1.2.	Töltéshordozók koncentrációja.....	23
4.1.3.	Direkt és indirekt félvezetők.....	25
4.1.4.	Töltéshordozók rekombinációja.....	26
4.2.	p-n átmenet.....	27
4.2.1.	p-n homoátmenet.....	27
4.2.2.	p-i-n homoátmenet.....	29
4.2.3.	p-n heteroátmenet.....	29
4.3.	Foton-elektron kölcsönhatások.....	30
4.3.1.	Abszorpció és emisszió.....	30
4.3.2.	A spontán emisszió hatásfoka.....	31
4.3.3.	A spontán emisszió energia eloszlása.....	33
5.	Félvezető anyagrendszerek.....	34
5.1.	A vegyületfélvezetők elemei és csoportosításuk.....	34



5.2.	Vegyülettélvezetőkben rejlő lehetőségek és korlátok a LED-ek esetén .....	36
5.3.	GaInAsP mint félvezető anyag.....	38
6.	Célkitűzések .....	41
6.1.	Célok és lehetőségek áttekintése .....	41
6.1.1.	Spektrális jellemzők és pontszerűség.....	41
6.1.2.	LED előnyei a korábbi izzókhöz képest.....	43
6.1.3.	Hőmérsékletfüggés.....	44
6.1.4.	Irányfüggés.....	45
6.1.5.	Biológiai minták vizsgálatának való megfelelés.....	45
6.2.	Eredményekkel kapcsolatos elvárások összefoglalása.....	46
7.	Kutatási eszközök és módszerek .....	47
7.1.	Epitaxiás eljárások áttekintése .....	47
7.1.1.	Heteroepitaxiás eljárás .....	47
7.1.2.	CVD technológiák.....	48
7.1.3.	MBE technológiák .....	49
7.2.	LPE eljárás .....	51
7.2.1.	Az LPE technológia kialakulása .....	51
7.2.2.	Az LPE technológia napjainkban.....	53
7.3.	A kísérletekhez használt LPE berendezés.....	55
7.3.1.	A csónak.....	55
7.3.2.	A reaktorcső és a védőgáz.....	56
7.3.3.	Az aranytükrös kályha.....	57
7.3.4.	Kontroll berendezések.....	57
7.4.	GaInAsP heteroszerkezet növesztése folyadékfázisú epitaxiális módszerrel sík felületű InP hordozóra.....	59
7.4.1.	Összetételtől függő jellemzők meghatározása .....	59
7.4.2.	Tranziens réteg.....	61
7.4.3.	Visszaoldódásgátló réteg.....	62
7.4.4.	Adalékolás.....	63
7.5.	Növesztési paraméterek beállítása .....	63
7.5.1.	Növesztések általános előkészítése .....	63
7.5.2.	Növesztési paraméterek .....	64
7.6.	GaInAsP heteroszerkezet növesztése folyadékfázisú epitaxiás módszerrel strukturált InP hordozóra.....	66
8.	Kutatási eredmények.....	67
8.1.	GaInAsP/InP anyagrendszerű kétsávós lumineszkáló LED rétegszerkezet LPE növesztéssel való megvalósítása.....	67
8.2.	GaInAsP/InP anyagrendszerű kétsávós lumineszkáló LED rétegszerkezetek további karakterizálása .....	73

8.2.1.	Hőmérsékletfüggés.....	74
8.2.2.	Irányfüggés.....	80
8.2.3.	Áramfüggés.....	83
8.3.	Etanol kimutatása vízben.....	88
8.4.	A visszaoldódásgátló réteg szerepe a lumineszkálásban.....	91
8.5.	Abszorbeáló és lumineszkáló rétegek vizsgálata, a rétegfelépítés és -összetétel igazolása.....	95
8.6.	Az eredmények világítástechnikai alkalmazási lehetősége.....	100
8.6.1.	Áttekintés a sávszélesítés rétegszerkezeti lehetőségeiről.....	100
8.6.2.	Színvisszaadási rendszerek.....	102
8.6.3.	Fehér fényporos LED sávszélesítése vörös LED-el.....	105
8.7.	Mérőműszerek.....	112
9.	Tézisek.....	113
10.	Összefoglalás.....	115
11.	Summary.....	116
12.	Irodalomjegyzék.....	117
13.	Tézispontokhoz kapcsolódó saját közlemények.....	126
14.	Témához kapcsolódó konferencia előadásaim.....	127
15.	Világítástechnikai egyéb szakmai publikációim.....	128
16.	Köszönetnyilvánítás.....	130

# 1. Rövidítések, jelölések

## 1.1. Rövidítések

CIE	Comission Internationale de l'Eclairage	Nemzetközi Világítástechnikai Bizottság
CQS	Color Quality Scale	CQS színvisszaadási rendszer
CRI	Color Rendering Index	színvisszaadási index ( $R_i$ )
CW	Continuous Wave (operation)	folyamatos áramú üzemmód
CVD	Chemical Vapor Deposition	kémiai gőzfázisú leválasztás
DT	De-trending	trend (zavar) mentesítés
EBIC	Electron-beam-induced current (analysis)	elektronsugár indukált áram (vizsgálat)
FIR	Far-InfraRed	távoli infravörös
FWHM	Full Width at Half Maximum	félértékszélesség
GaInAsP	Gallium Indium Arsenide Phosphide	gallium-indium-arzenid-foszfid
IEC	International Electrotechnical Commission	Nemzetközi Elektrotechnikai Bizottság
IES	Illuminating Engineering Society	(Nemzetközi) Világítástechnikai Társaság
InGaAsP	Indium Gallium Arsenide Phosphide	indium-gallium-arzenid-foszfid
IR	InfraRed	infravörös
LED	Light Emitting Diode	fénykibocsátó dióda
LPE	Liquid Phase Epitaxy	folyékony fázisú epitaxia
MBE	Molecular-beam Epitaxy	molekulasugaras epitaxia
MIR	Mid-InfraRed	középső infravörös
MLR	Multiple Linear Regression	többváltozós lineáris regresszió
MSC	Multiplicative scatter correction	szóródás-korrekción
NIR	Near-InfraRed	közeli infravörös
NIRS	Near-InfraRed Spectroscopy	közeli infravörös spektroszkópia
PCA	Principal Component Analysis	főkomponens-elemzés
PCR	Principal Component Regression	főkomponens-regresszió
PLS	Partial Least Squares	parciális legkisebb négyzetek regressziója
PRS	Photon-Recycling Semiconductor	fotont újra hasznosító félvezető
PVD	Physical Vapor Deposition	fizikai gőzfázisú leválasztás
PWM	Pulse-width Modulation (operation)	impulzus-szélesség moduláció (üzemmód)
QCW	Quasi-Continuous Wave (operation)	kvázi-folyamatos áramú üzemmód
SEM	Scanning Electron Microscopy (analysis)	pásztázó elektron mikroszkóp (vizsgálat)
SIMCA	Soft Independent Modeling of Class Analogy	osztályozási analógia független modellezése
SNV	Standard normal variate	sztenderdizálás
SWIR	Short Wave InfraRed	rövidhullámú infravörös
UV	UltraViolet	ultraibolya
VIS	Visible	látható fény tartománya
X-EDS	Energy-dispersive X-ray Spectroscopy	röntgensugaras energia-diszperzív spektrométer

## 1.2. Fizikai állandók

$c$	fénysebesség vákuumban	299792458 m/s
$e$	elektron töltése	$1.602176487 \cdot 10^{-19}$ C
eV	elektronvolt (mennyiség)	$1.602176634 \cdot 10^{-19}$ J
$h$	Planck-állandó	$6.626070040 \cdot 10^{-34}$ Js
$\hbar$	redukált Planck-állandó	$1.054571800 \cdot 10^{-34}$ Js
$k$	Boltzmann-állandó	$1.380649 \cdot 10^{-23}$ J/K
$m_0$	elektron tömege	$9.109382155 \cdot 10^{-31}$ kg
$\varepsilon_0$	vákuum permittivitása	$8.854187817 \cdot 10^{-12}$ As/(Vm)

## 1.3. Egyéb jelölések

A rövidítések felsorolása nem tartalmazza a kémiai elemek vegyjeleit, de az elemek neveit és a vegyületeket – beleértve a kutatás tárgyától eltérő összetételű vegyületfélvezetőket is – a közismert vegyjelekkel és összegképletekkel rövidítettem.

A rácsállandókat jellemzően ångström [ $\text{\AA}$ ] mértékegységben ( $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$ ) tüntettem fel. Ennek oka az átvett szakirodalom, melyben mai napig használatos. Az ångström az SI 2019-es 9. kiadásában már nem szerepel SI mértékegységekkel kompatibilis mértékegységként, ugyanakkor nem is tiltja a használatát. A hatályos MSZ EN ISO 80000-10:2020 (Mennyiségek és egységek. 10. rész: Atom- és magfizika) használható hosszúság mértékegységként definiálja.

A dolgozatban – magyar helyesírás szabályaitól eltérően – a tizedesvesszők helyett tizedespontot alkalmaztam, ugyanis az összes mérési eredményem és adatom így áll rendelkezésre, az angol nyelvű szakirodalom is ezt használja és a saját mérési eredményeimben, táblázataimban, publikációimban is ezt alkalmaztam korábban. Egyéb jelölések, melyek magyarázatot igényelnek:

[ ] szögletes zárójel:	források jelölése
{ } legömbölyített zárójel:	paraméterek jelölése
[ ] hiányos szögletes zárójel:	tartományok és egyéb szögletes zárójellel jelölendő helyek esetén, a forrásoktól való egyértelmű megkülönböztetés céljából
( ) dőlt kerek zárójel:	egyenletek számozása
( ) kerek zárójel:	szövegek közötti megjegyzések és utalások, kereszt-hivatkozások
< > csúcsos zárójel:	Miller-index

Az idegen nyelvű forrásokból származó ábrák jelöléseit, feliratait magyarra cseréltem, az ilyen mértékű módosítást külön nem jelöltem. Ahol a hivatkozott szerző ábráján jelentősebb átalakítást, kiegészítést tettem, ott a hivatkozást az „átdolgozott ábra” kiegészítéssel jelöltem.

## 2. Bevezetés

### 2.1. Témaválasztás, téma jelentősége

A LED-ek óriási fejlődésen mentek keresztül az utóbbi két évtizedben, a világítástechnika meghatározó fényforrásává váltak, olyan forradalmi változást hozva a mesterséges világítási eszközök közt, melyet talán csak az izzólámpa megjelenéséhez lehet hasonlítani. A háztartási izzók retrofit LED lámpákkal történő leváltásától kezdve a különböző középületi világítótesteken keresztül a speciális sport- és díszvilágítási eszközökig mindenütt leváltották a korábbi hagyományos fényforrásokat. Hasonló történt az autópárházban, a kijelzők, TV-k háttérvilágítását szolgáló fényforrások esetében és sok más speciális szakterületen is.

Ugyanezen időszakban – többek közt az elektronikai eszközök és nyomtatott áramkörök további miniaturizálásának és az akkumulátorok egyre nagyobb energiasűrűségének köszönhetően – megnövekedett az igény az ipari és laboratóriumi optikai műszerek területén is a kis méretű, könnyű, hordozható eszközök fejlesztése iránt, melyekhez a korábbi izzólámpás vagy nagyobb teljesítményigénnyel rendelkező más beépített fényforrások kiváltása szükséges kisebb, elektromos és spektrális szempontból is optimalizált, speciális LED fényforrásokkal. A műszergyártás egyike lett a legkorábban és egyben legkésőbb fényforrást váltó világítástechnikai alkalmazási területeknek. Egyes optikai elven működő műszerekbe olyan, nem látható tartományban sugárzó fényforrások (sugárforrások) szükségesek, melyek már a LED-ek világítástechnikai célú széles körű elterjedése előtt is rendelkezésre álltak, de sok műszerhez olyan szélesávú LED kell, melyek még nem, vagy csak néhány éve állnak rendelkezésre.

**A LED fényforrások fejlesztése egy folyamatosan és dinamikusan fejlődő részterülete a világítástechnikának, ahol a LED-ek hatékonyságának további növelése helyett egyre inkább a spektrális minőségi paramétereik fejlesztése kerül előtérbe.**

**A LED-ek keskeny spektrumban sugároznak, ez energetikailag a legnagyobb előnyük,** hiszen pont ott adják le az energiát, ahol arra szükség van és a LED-ek az anyagrendszerek kiválasztásával olyan „színűre” (hullámhosszúságúra) készíthetők, amelyre épp szükség van. Ez óriási előny a széles spektrumban sugárzó izzólámpák és a hullámhossz átalakítást igénylő kisülőlámpák felesleges sugárzási veszteségeihez képest. **Ugyanakkor ez a LED-ek legnagyobb hátránya is egyben:** a legtöbb alkalmazáshoz, beleértve a hétköznapi világítást is, túl keskeny ez a sáv. A világítástechnikában a kék LED + sárga fényporos megoldás dominál, ez a közismert módja a sávszélesítésnek, de a fényporos hullámhossz átalakítás a LED-eknél is jelentős veszteséggel jár és színminősége további fejlesztésre szorul. **Világszerte, a LED-ekkel kapcsolatos kutatások egyik fókuszja a hatékony sávszélesítés.**

Munkám során az egyik ilyen fontos felhasználási területtel, a közeli infravörös (NIR) spektroszkópiával kerültem kapcsolatba. **Gyakorlatilag a teljes NIR tartományban jól hangolható hullámhosszú félvezető a GaInAsP, ezért ezt helyeztem a középpontba.**

A cél, hogy a fényporos sávszélesítésnél pontosabb és hatékonyabb, a műszeres mérések céljaira jobban használható sávszélesítési módszert dolgozzak ki. **Kiemelt szempont volt a kéziműszeres alkalmazhatóságban való hasznosíthatóság, azaz a kis fogyasztás, kis méret, a több sugárzási hullámhossz ellenére a valódi pontszerűség, és a hőmérsékletfüggetlenség a temperálási energiaveszteségek elkerülése végett.**

A kutatás jelentős része az NIR LED újszerű felépítése, működése, növesztése köré csoportosult, így a dolgozatomban azt fogom részletesebben bemutatni. **A világítás célú LED-ek esetén a vizuális komfort növelése céljából történő kutatásomból szeretném a hasonló sávszélesítési probléma megoldását szembe állítani a NIR LED-es megoldással.**

Mindkét esetben gyakorlatias, eredmény szemléletű munkát kívántam folytatni, a NIR esetében olyan LED-et készíteni, mely a GaInAsP anyagrendszerben még soha nem készült el **korábban** és később termékként is van benne lehetőség, a VIS kutatásban pedig olyan eredményt, ami a mindennapi vizuális környezetünk, pl. a lakásvilágítás jobbá tételéhez járul hozzá. Az egyes részterületeken elért eredmények kölcsönösen felhasználhatók más LED-ek esetén is: pl. az

emberközpontú világítás vagy a növényvilágítás részterületeiről a műszergyártásban használt LED-ek továbbfejlesztéséhez és fordítva.

## 2.2. A kutatás feladatai

A biológiai eredetű szerves anyagok, (növényi részek, állati vagy emberi szövetek, élelmiszerek, növényi alapú üdítő vagy erjesztett italok stb.) a közeli infravörös tartományban viszonylag erős elnyelési sávval rendelkeznek. Az infravörös abszorpció vagy diffúz reflexió alapuló mérési módszerek felhasználhatók az – többek közt – az élelmiszerek minőségének gyors ellenőrzésére. Az IR LED-ek alkalmazásával megnyílik az út az optikai elven működő berendezések miniaturizálására és terepi alkalmazására is. A kutatómunka egyik legfontosabb eleme, hogy a GaInAsP/InP LED-ek sugárzási spektrumát illeszteni kell a legfontosabb kémiai kötések (C-H, O-H, N-H) elnyelési maximumával.

A főbb feladatok:

- Optimális sugárzási hullámhosszak kiválasztása a spektroszkópiai szakirodalom alapján.
- Tervezett hullámhosszú LED szerkezetek növesztése folyadékfázisból.
- Nagy hatásfokú és sugárzási szögtől független hullámhosszon sugárzó diódák növesztése.
- Több hullámhosszon sugárzó diódák megvalósítása.
- Hőmérséklettől gyakorlatilag független diódaszerkezet megalkotása adott NIR hullámhosszon történő mérésre.
- Visszaoldódásgátló réteg szerepe, vizsgálata.

A munka során igyekeztem az esetleges világítástechnikai hasznosíthatóságot, párhuzamokat is szem előtt tartani.

### 2.2.1. GaInAsP vagy InGaAsP?

Ezen alcímekben szereplő vegyületfélvezető anyag rövidített elnevezésére a GaInAsP (pl. [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8]) és az InGaAsP (pl. [9] [10]) is használatos. Van, ahol InGaAsP-ként nevezik, de ugyanazon munkában  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  képlettel definiálják, és van, ahol ugyanezt fordítva. A szakirodalmi forrásokban sem egységes az elnevezés, mindkettő előfordul, bár a InGaAsP forma valamivel gyakoribb. Épp ezért a kutatásom kezdetén ezt használtam, de ezt már a címválasztás időszakában több kritika érte, egyesek szerint a GaInAsP lenne a szabályos, mivel a Ga és In közül a kisebb rendszámú elemmel kell kezdeni a rövidítést. Ezt a tanácsot megfogadva a publikációkban is rendszeresen ezt használtam, kivéve, ha a lektor kifejezetten a másik rövidítés használatát kérte. Emiatt a GaInAsP mellett a saját publikációimban is előfordul az InGaAsP rövidítés, de ez nem következetlenség, inkább azt jelzi, hogy tudományos körökben sincs teljes konszenzus a négy elemből álló vegyületfélvezetők rövidítését illetően. Megjegyzendő, hogy ezt a vegyületfélvezetőt GaInPAs-ként is rövidítik számos publikációban (pl. [11] [12] [13]).

### 2.2.2. A GaInAsP félvezető mint kutatási terület napjainkban

Bár GaInAsP LED-ekkel kapcsolatos kutatások meglehetősen régóta vannak, kevés az új szakirodalmi adat. A fizikai alapok ugyan változatlanok, ezért e tekintetben a régebbi források is jól használhatóak, de új kutatások, új tudományos eredmények az elmúlt évtizedben alig születtek. Ez nehézséget okozott a téma feldolgozása során, ugyanakkor szemlélteti az eredmények jelentőségét. Miközben a világítási célú LED-ek területén a korábban elképzelhetetlen sebességű fejlődés eredményeként tudományos publikációk ezrei születtek (pl. GaInN LED-ekről), eközben a műszeres mérési alkalmazások sugárforrásául használt IR vagy UV tartományban működő vegyületfélvezetőkről nagyságrendekkel kevesebb, a GaInAsP félvezetőkről néhány tucat, beleértve a szenzoros alkalmazásokat is. A GaInAsP LED-ek kutatása manapság kurióznak számít, ezt a megjelent csekély számú publikáció is alátámasztja. Dolgozatomban ezért főként a korábbi évtizedek szakirodalmára tudtam támaszkodni.

**Nincs tudomásom arról, hogy GaInAsP LED-ek sávszélesítésével kapcsolatosan, a tézisemhez felsorolt saját publikációkon kívül bárki más, beleértve a szerzőtársakat is, más eredményeket vagy újabb eredményeket közölt volna a jelen kutatásom megkezdésétől a dolgozatomban benyújtásáig.**

## 3. NIR spektroszkópia

### 3.1. Történeti áttekintés

#### 3.1.1. A NIR spektroszkópia kialakulása

A NIR spektroszkópia kialakulásának története értelemszerűen összefügg egyrészt az IR sugárzás felfedezésével, megértésével, másrészt a spektrális mérések kialakulásával és azok felhasználásának fejlődésével a más jellegű fizikai-kémiai mennyiségek meghatározása céljából.

A XVIII. század végéig általánosan elfogadott nézet volt, hogy a hő és a fény együtt jár. Az IR sugárzást először William Herschel igazolta kísérleti úton 1840-ben. A kísérletében egy elsötétített helyiségbe egy résen keresztül engedett be napfényt, ennek prizmával való felbontásával a látható spektrumszínnek mellett olyan tartományt fedezett fel, mely láthatatlansága ellenére mégis melegítette a hőmérőt, sőt jobban, mint a látható színek. S. Langley 1878-ban felfedezi, majd 1880-ban tovább fejleszti a bolométert, mellyel a nem látható sugárzás kis mennyisége is mérhetővé válik. Ugyanezen években J. Stefan és L. Boltzmann, Lord Rayleigh és W. Wien kutatásaikkal hozzájárultak, hogy számításokkal meghatározható legyen az abszolút fekete test sugárzási spektruma és kisugárzott energiája, amely így összevethetővé válik a mért hőmérsékletváltozással. Az első spektroszkópiai alkalmazással összefüggő kísérletet Abbney és Festig végezték 1881-ben, amikor különféle folyékony szerves anyagokon áterezített IR sugárzás eltérő hatását mutatták ki 700–1200 nm közé érzékenyített fotólemezekon [14], ezzel bizonyították, hogy a spektrális transzmisszió anyagfüggő.

Az 1900-as évek elején az amerikai W. Coblentz saját építésű optomechanikus IR spektroszkópjával különféle anyagok százait vizsgálta végig, majd 1905-ben hosszadalmas összefoglaló táblázatokban közölte spektrális transzmissziójukat. A kutatás értékét nem annyira a saját berendezés és a fáradtságos mérési sorozat képezte, inkább annak az összefüggésnek a felismerése, hogy minden anyag egyedi spektrális jellemzőkkel bír, akkor is, ha ugyanazokból az atomokból állnak, mint pl. a dimetil-éter és az etil-alkohol. Ugyanakkor vannak hasonlóságok is a különböző anyagok spektrumai közt, melyek azonos molekulaszervezetre vagy funkciós csoportra vezethetők vissza, pl. a karbonsavak és alkohol esetén a hidroxil-csoport. Ennek pontosabb megértését az 1900-as évek első évtizedeiben, a korszerű atommodell megalkotása, a molekulákon belüli kötések atomfizikai szintű vizsgálata tette lehetővé, majd világossá vált, hogy az eltérő molekuláris szerkezeteket az atomok közti kötések miatt tudjuk az IR tartományba eső elektromágneses hullámok segítségével egyértelműen megkülönböztetni [15]. Ehhez a kor kiemelkedő tudósai, többek közt A. Einstein, M. Planck, M. Curie, N. Bohr, W. Pauli, M. Born, W. Bragg, E. Schrödinger, W. Heisenberg és még sokan mások járultak hozzá.

1929-ben J. W. Ellis szintén egy saját tervezésű, de Coblentzénél jóval korszerűbb spektroszkópot épít, két kvarckristállyal, galvanométerhez kötött detektorral és egy forgódobos bromidos papírregiszterrel, mely a spektrális intenzitást jóval pontosabban mérni és egyben rögzíteni is képes. Ennek segítségével igazolja Coblentz felismerését a hasonló funkciós csoportok hasonló transzmissziós spektrumáról, a C-H funkciós csoportok kötéseinek vizsgálatával. Szintén Ellis nevéhez köthető, hogy a C-H kötés alap hullámhosszát és felharmonikusait összehasonlító vizsgálatnak vetette alá. Később, a 30-as évek elején F. S. Brackett a hidrogén vonalak vizsgálataihoz kapcsolódva (Brackett sorozat, 1922) a C-H kötések is vizsgálta és azt tapasztalta, hogy eltérő elnyelési sávokkal rendelkeznek a CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> és a CH kötései az 1200 nm körüli NIR tartományban [16]. A két világháború közt, a 30-as években elkezdődött az elektronika korai korszaka (első félvezetők és nyomtatott áramkörök megjelenésével), mely az optika fejlődésével párhuzamosan a műszergyártásban is jelentős előrelépést tett lehetővé. A korszaknak megfelelően számos kutatás az IR sugárzás hadipari alkalmazási területein történ, főként detektorok fejlesztése céljából, mint például a repülőgép-érzékelők vagy a kezdetleges katonai éjjellátó készülékek. Jelentős publikáció volt 1937-ban J. R. Collins részéről a víz abszorpciós sávjainak vizsgálata eltérő hőmérsékleteken.

Az 1940-es években a spektroszkópia fejlődése némileg megtorpant. Egyre több anyag – de főként még mindig csak folyadékok – transzmisszióját vizsgálták be. Az 50-es években megjelent az ipari igény a műanyagok, vegyipari, gyógyszeripari vegyületek vizsgálatára, ezzel egyidejűleg az első iparilag gyártott spektrométerek is megjelentek a piacon.

A 60-as évek elejéhez köthető a mezőgazdasági és élelmiszeripari vizsgálatok iránti igény megjelenése, pl. gabona termény vizsgálatok. Ehhez szükséges volt a diffúz reflexiós mérések kifejlesztésére, melyben K. H. Norris amerikai mérnök járt élen, aki 1965-ben közölte e témában első publikációját. Az 1960-as és 70-es években a mezőgazdasági igények uralták a fejlesztéseket: a hús, tej, tojás, termények, gyümölcsök és feldolgozott élelmiszeripari termékek vizsgálata, ehhez megjelentek az első ipari mennyiségben gyártott NIR spektroszkópiai laboratóriumban használható (azaz nem hordozható) célműszerek is.

A 80-as évekre a NIR spektroszkópia egyeduralkodóvá vált, a MIR tartományt már csak egyes kalibrációkhoz használták. Megjelent a kemometria mint új tudományág, ennek kiaknázására főként a műszerek pontosságát érintő technológiai fejlesztések történtek ekkor: a szűrőzött többhullámhosszú fényforrásokhoz kalibrált készülékek, új kalibrációs módszerek. A fizika és a kémiai mellett fontossá vált a matematika: a regressziók, Fourier-transzformáció, Hadamard-analízis. Megjelentek az első adatgyűjtőkkel és kiértékelő számítástechnikai eszközökkel felvértezett műszerek. A 90-es években az elektronikai ipar, a számítástechnika és az egyéb műszeripari technológiák fejlődése a korábbiaknál sokkal pontosabb, nagyobb felbontású, gyorsabb, hatékonyabb műszerek készítését tette lehetővé. Ezzel párhuzamosan kiszélesedett az ipari felhasználók köre is. Nagyságrendekkel kisebb minták váltak szükségessé ugyanazokhoz a vizsgálatokhoz, mint korábban és megjelentek az első hordozható készülékek is.

A 2000-es évektől a képi érzékelés és megjelenítés az újdonság a laborműszerekben: CCD érzékelőkkel és beépített display-ekkel. A sugárforrások, a korábbi szűrőzött izzók helyett egyre inkább LED-ek lettek. Az elektronikai miniaturizálás és a nagy energiasűrűségű akkumulátorok miatt a kis méretű, egyszerű használatú hordozható készülékek a legnépszerűbbek, melyek olyan széles rétegek számára tették lehetővé a NIR spektroszkópiás mérések közvetlen alkalmazását, mely előtte elképzelhetetlen volt.

### 3.1.2. A NIR tartomány értelmezése

Az emberi szemmel látható sugárzási tartomány 380 nm (ibolya) és 780 nm (vörös) közé esik, ezt fénynek nevezzük. Az ennél rövidebb vagy hosszabb elektromágneses sugárzás – ha e sugárzási tartománnyal határos vagy ahhoz közeli –, szemmel nem látható, tehát „sugárzás” a neve. A rövidebb hullámhosszak irányában 10–380 nm közt ultraviola (UV) sugárzásról, a hosszabbak irányában 780–10<sup>6</sup> nm tartományban infravörös (IR) sugárzásról beszélünk. Az IR sugárzás több tartományra osztható, ezek meghatározása azonban tudományterülettől függően változó.

3.1. táblázat. Infravörös tartományok hármas felosztása tudományterületenként

Tartomány neve	Világítástechnika, elektrotechnika	Optika	Csillagászat
Közeli infravörös (NIR) (IR-A)	780–1400 nm	780–3000 nm	700–5000 nm
Középső infravörös (MIR) (IR-B)	1400–3000 nm	3000–50000 nm	5000–28000 nm
Távoli infravörös (FIR) (IR-C)	3000–10 <sup>6</sup> nm	50000–10 <sup>6</sup> nm	28000–10 <sup>6</sup> nm

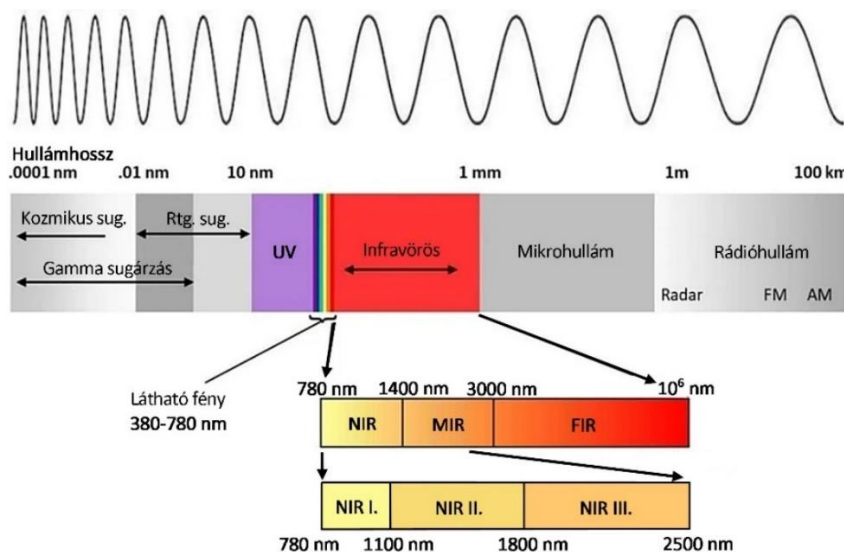
A legtöbb tudományterület 3 fő tartományra osztja az IR sugárzást, ugyanakkor a világítástechnika (CIE S 017:2011), az elektrotechnika (IEC 60050-845:1987), az optika (ISO 20473:2007), a csillagászat [17] más-más tartományt ért a közeli, középső és a távoli IR tartomány alatt (3.1. táblázat).



Számos szakterületen (pl. csillagászati) ún. sávokat használnak a további felosztás céljára, melyeket betűk jeleznek [18] (3.2. táblázat).

3.2. táblázat. NIR felosztása sávokra

Sáv betűjele	Hullámhossz-tartomány
I	806±149 nm
Z	900±152 nm
Y	1020±120 nm
J	1220±213 nm
H	1630±307 nm
K	2190±390 nm
L	3450±472 nm



3.1. ábra. Az elektromágneses spektrum és a NIR tartományok elhelyezkedése

A spektroszkópai tudományos publikációk rendre a 780–2500 nm hullámhossz-tartományt értik NIR alatt. Praktikus okokból, (mint azt majd később bemutatom), ezt érdemes további három intervallumra osztani (ld. 3.1. ábra.) [19] [20]:

- többszörös felharmonikusok tartománya (NIR I.) 780–1100 nm,
- elsődleges felharmonikusok tartománya (NIR II.) 1100-1800 nm és
- kombinációs felharmonikusok tartománya (NIR III.) 1800–2500 nm közt.

Ehhez hasonló, de két részre történő felosztást tartalmaznak egyes spektroszkópai tanulmányok [21] [22], melyek a NIR alatt csak a 780–1000 nm alatti tartományt értik, míg az 1000–2500 nm közötti részt SWIR-nek (Short Wave InfraRed) nevezik. Jelen dolgozatban NIR alatt az általános spektroszkópai szakmai szabályokkal összhangban a 780–2500 nm hullámhossz-tartományt értem.

## 3.2. A spektroszkópia működési elve

### 3.2.1. Fizikai alapok

A spektroszkópia lényege, hogy egy anyagmintát besugárzunk egy ismert spektrumú elektromágneses sugárással és az anyagról visszavert vagy az azon áthaladó sugárzás spektrumát összehasonlítjuk a besugárzásával, illetve a kapott sugárzás spektrumában olyan egyedi mintázatokat keresünk, melyek bizonyos molekulákra, vegyértékcsoportokra, kötésekre jellemzőek. Infravörös sugárzás által kiváltott abszorpció vagy emisszió esetén szükséges, hogy

a rezgés folyamán a molekula dipólusmomentuma megváltozzon. Legegyszerűbben kétatomos gázmolekulák esetén vizsgálható e jelenség. Ha mechanikai modellként tekintünk rá, akkor a kétatomos molekula a benne levő két egyforma atom és a kötés miatt egy harmonikus oszcillátorral modellezhető, melynek  $\nu$  sajátfrekvenciája van. A molekula tömege  $\mu$ , a kötés erősségét jellemzi egy erőállandó ( $k$ ), az oszcilláló mozgásnál a kitérítő és visszatérítő erő azonos nagyságú és ellentétes irányú. A kitérés ( $r-r_e$ ), a pillanatnyi és az egyensúlyi helyzet közti magtávolsággal jellemezhető. A kitérés differenciál egyenlete:

$$\mu \frac{d^2(r-r_e)}{dt^2} = -k(r-r_e), \text{ ahol } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.1.)$$

A megoldása:

$$x = X_0 \sin(2\pi\nu t + \varphi) \text{ ahol } X_0 = x_{max} \text{ és } x = r - r_e \quad (3.2.)$$

ebből a saját frekvencia:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.3.)$$

A mechanikai modellben tehát a frekvencia csak az erőállandótól és a tömegtől függ.

A kétatomos molekulákra kvantummechanikai modell is leírható, melyben a fenti  $x$  segítségével a  $V$  potenciális energiát definiáljuk:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (3.4.)$$

Ennek segítségével felírható a következő Schrödinger egyenlet:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0 \quad (3.5.)$$

Az egyenlet megoldása a következő sajátfüggvények és sajátértékek lesznek:

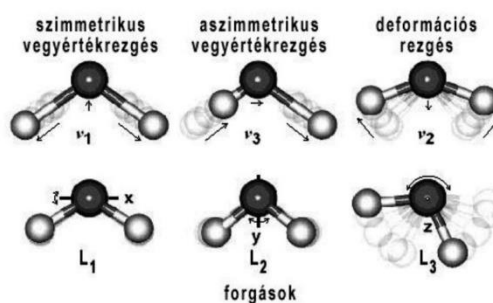
$$\psi_\nu = N_\nu e^{-1/\alpha x^2} H_\nu(x\sqrt{\alpha}) \quad ; \quad E(\nu) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3.6.)$$

melyben  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{4\pi^2\mu\nu}{h} = \frac{2\pi\sqrt{\mu k}}{h} \quad (3.7.)$$

és  $\nu$  a rezgési kvantumszám,  $N_\nu$  a normálási tényező,  $H_\nu$  a Hermite-polinom [23].

Infravörös sugárzás által kiváltott abszorpció vagy emisszió esetén szükséges, hogy a rezgés folyamán a molekula dipólusmomentuma megváltozzon. Ez egy kétatomos molekula kötése mint harmonikus oszcillátor esetében azt jelenti, hogy a rezgési kvantumszáma  $\pm 1$ -el változik.



3.2. ábra. Vízmolekula főbb rezgései és forgásai, melyek a spektrumot befolyásolják [19] [24]

A kötések lehetnek szimmetrikusak és aszimmetrikusak, alapvetően ezek határozzák meg a kötést jellemző hullámhosszt, de több kötés esetén kölcsönhatásban állnak egymással. Ezekon kívül a

molekula x, y, z tengely szerinti forgása alapvetően befolyásolja a rezgést és ezen keresztül kombinációs hullámhosszak jelennek meg a színekben.

A víz esetén az alaprezgések frekvenciája FIR tartományba esik, de kombinációs sávok, illetve azok felharmonikusai már a NIR és a VIS tartományokba. Fontos megemlíteni, hogy a legjobban detektálható 1. és 2. felharmonikus a NIR I.-NIR II. tartományokba esik.

3.3. táblázat. A vízmolekula főbb rezgési hullámhosszai [19] [24]

Hullámhossz	Hullámszám [cm <sup>-1</sup> ]	Abszorpció oka
0,2 mm	50	Intermolekuláris deformációs rezgés
55 μm	183,4	Intermolekuláris vegyértékrezgés
25 μm	395,5	Harmonikus L <sub>1</sub> forgás
15 μm	686,3	Harmonikus L <sub>2</sub> forgás
6,08 μm	1645	Harmonikus ν <sub>2</sub> deformációs rezgés
4,65 μm	2150	Kombináció (ν <sub>2</sub> + L <sub>3</sub> )
3,05 μm	3277	Harmonikus ν <sub>1</sub> szimmetrikus vegyértékrezgés
2,87 μm	3490	Harmonikus ν <sub>3</sub> aszimmetrikus vegyértékrezgés
1900 nm	5260	Kombináció (aν <sub>1</sub> + ν <sub>2</sub> + bν <sub>3</sub> ; a+b=1)
1470 nm	6800	1. felharmonikus (aν <sub>1</sub> + bν <sub>3</sub> ; a+b=2)
1200 nm	8330	Kombináció (aν <sub>1</sub> + ν <sub>2</sub> + bν <sub>3</sub> ; a+b=2)
970 nm	10310	2. felharmonikus (aν <sub>1</sub> + bν <sub>3</sub> ; a+b=3)
836 nm	11960	Kombináció (aν <sub>1</sub> + ν <sub>2</sub> + bν <sub>3</sub> ; a+b=3)
739 nm	13530	3. felharmonikus (aν <sub>1</sub> + bν <sub>3</sub> ; a+b=4)
660 nm	15150	Kombináció (aν <sub>1</sub> + ν <sub>2</sub> + bν <sub>3</sub> ; a+b=4)
606 nm	16500	4. felharmonikus (aν <sub>1</sub> + bν <sub>3</sub> ; a+b=5)
514 nm	19460	5. felharmonikus (aν <sub>1</sub> + bν <sub>3</sub> ; a+b=6)

a és b egész számok, ≥ 0 ms

hullámhossz [nm] = 10<sup>7</sup>/hullámszám [cm<sup>-1</sup>] (nm ~3,3 as)

A molekulák méretei jóval kisebbek, mint a besugárzott hullámhossz, ezért megfigyelhető a Rayleigh-szórás és a Raman-szórás jelensége is.

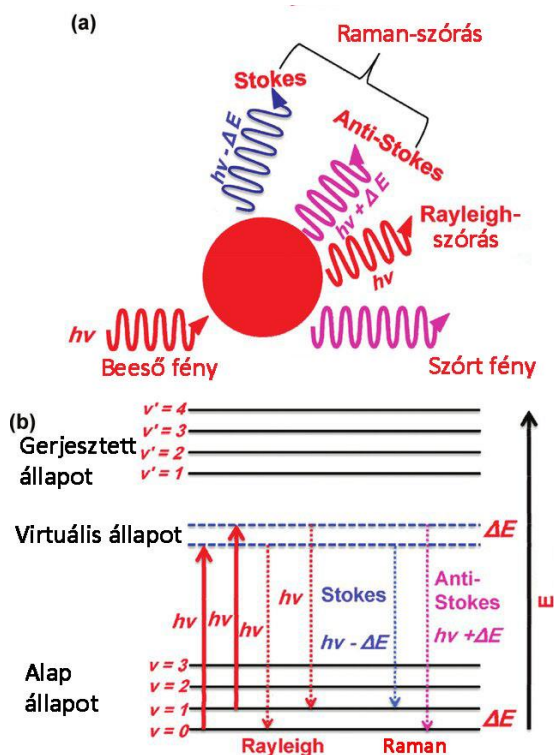
A Rayleigh-szórásnak akkor van jelentősége, ha a vizsgált mintában levő részecskék mérete a hullámhossz tizede vagy annál kisebb. Ez a NIR esetén 78–250 nm-nél kisebb méretet jelent, mely a legtöbb gáz halmazállapotú anyagnál teljesül. A Rayleigh-szórás esetén az IR sugárzás időben változó elektromos tere a molekulákból dipólusokat képez. Ezek a dipólusok a rugalmas kölcsönhatásnak megfelelően ( $h\nu_{\text{besugárzott}} = h\nu_{\text{kisugárzott}}$ ) azonos frekvenciájú, de véletlenszerű fázisú sugárzást bocsátanak ki. A szórt sugárzás miatt torzul a spektrum és romlik a jel-zavar arány. A szórt sugárzás intenzitása:

$$I = I_0 \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \gamma) \quad (3.8.)$$

ahol  $I_0$  a besugárzás intenzitása,  $\lambda$  a hullámhossz,  $\gamma$  a szóródás szöge a beesés irányához mérten,  $\alpha$  a polarizálhatóság mértéke,  $R$  a szóró részecskétől mért távolság.

A Raman-szórás ezzel szemben rugalmatlan kölcsönhatásból származik, a visszavert sugárzás nem koherens. A besugárzott  $h\nu_{\text{besugárzott}}$  energiához képest a visszavert sugárzás  $-h\nu_m$  abszorbeált energiával kisebb (hosszabb hullámhosszúságú), ezeket Stokes vonalaknak nevezik, vagy  $+h\nu_m$  korábban abszorbeált energiával nagyobb (rövidebb hullámhosszúságú), ezeket anti-Stokes vonalaknak nevezik. A különböző anyagok nem egyformán Raman-aktívak, leginkább a kétatomos gázoknál figyelhető meg a jelenség, illetve olyan molekuláknál, melyek forgásszimmetrikusak és apolárosak, tehát jól polarizálhatók. A Raman-szórás jelenségét a Raman-spektroszkópiában hasznosítják. Ugyanakkor léteznek olyan anyagok, melyek inverziós centrummal rendelkeznek (pl. CO<sub>2</sub>), ahol a dipólusok ellentétes irányúak lesznek és részben vagy egészben kioltják egymást. A Raman-effektus egyik formája a molekula polarizálhatóságának anizotrópiáján alapszik, amikor a két egymásra merőleges tengely mentén nem egyforma a

polarizálhatóság ( $\alpha_{\perp} \neq \alpha_{\parallel}$ ), mellyel az inverziós centrumú molekulák is vizsgálhatók, ugyanakkor a térszimmetrikus (pl. tetraéderez) szerkezetűek ezzel sem. A fentiekből látható, hogy a hagyományos NIR spektroszkópia és a Raman-spektroszkópia jól kiegészítheti egymást az anyagvizsgálatok területén.



3.3. ábra. Rayleigh- és Raman-szórás. a) mechanizmusa b) energiaállapotai [25]

### 3.2.2. A hullámhosszúkat befolyásoló tényezők

A mechanikai modellre visszatérve, a rezgés valójában anharmonikus. Ennek következtében egyrészt megjelennek a rezgések felharmonikusai is, melyeknek nagy jelentősége van a NIR spektroszkópiában, másrészt a több különböző kötést tartalmazó molekuláknál az eltérő rezgési frekvenciákból adódóan ezek kombinációi is, illetve nagyon közeli hullámhosszúságok esetén a Fermi-rezonancia jelenségének köszönhetően a várt érték feletti és alatti hullámhosszúságú sáv jelenik meg. Mindezek nagyon összetett, ugyanakkor az adott anyagra jellemző, egyedi szinképet valósítanak meg.

A  $N > 2$  atomszámú molekulák esetén a rezgések ún. normálrezgések összegére vezethetők vissza. A normálrezgések száma lineáris térszerkezet esetén  $3 \times N - 5$ , nemlineáris esetben  $3 \times N - 6$  féle lehet. A normálrezgések esetén egy adott kötésben résztvevő atomok, atomcsoportok gyakorlatilag azonos frekvenciával és azonos fázisban rezegnek. A gyakorlati tapasztalat, hogy egyes kötések és funkciós csoportok normálrezgés frekvenciái szinte függetlenek a molekula többi részétől. Erre épül a NIR spektroszkópia, ezen frekvenciákhoz és még inkább ezek felharmonikusaihoz tartozó hullámhosszúság spektrális jellemző, mely alapján az adott anyag azonosítható [23].

Az egyedi hullámhosszúságú spektrumösszetevőket azonban így is számos tényező befolyásolja: a kötéserősség, a hidrogénkötések, a vibrációs kölcsönhatás és az izotópeffektus.

A kötéserősség a hullámhosszúságra alapvetően hat, ugyanis a többszörös kötések egyre nagyobb energiájúak, pl. szén-szén kötés esetében a  $C = C$  alapharmonikusa 6250 nm, a  $C \equiv C$  esetében már 4300 nm. A kötéserősséget befolyásolja a delokalizáció mértéke is, ha egy adott

vegyértékcsoport érintett delokalizációs kötésben, akkor a kötésrendnek megfelelően változik a rezgési frekvenciája is.

Oldatokban a hidrogénkötések kialakulása gyakori, amelyek az infravörös spektrumokon keresztül jól detektálhatók, így az infravörös spektroszkópia kiválóan alkalmazható ezek tanulmányozására. Poláros oldószeres híg oldatokban főleg monomer molekulák találhatóak, pl. az OH, NH csoportok kontrasztos sávjai jól detektálhatók. Töményebb oldatokban az intermolekuláris hidrogénkötések miatt a monomerre jellemző sáv kiszélesedik, a koncentrációval együtt nő a szélesség, az intenzitás és egyben emelkedik az alapvonal is. Apoláros oldószeres híg oldatokban csak a monomerekre jellemző sávok láthatók, de magasabb koncentráció esetén megjelennek a nagyobb hullámhosszal jellemezhető dimerek, még tovább növelve a töménységet polimer asszociátumokra jellemző hidrogénkötések sávjai jelennek meg. Hidrogénkötések lehetnek intramolekulárisak is, ez esetben határozottabb és rövidebb hullámhosszúságú a spektrális összetevő, valamint hígítással nem változik.

A vibrációs kölcsönhatás lényege, hogy két azonos és nem  $180^\circ$ -ban álló kötés csatolásba kerül, és – hasonlóan a Fermi-rezonanciához – a várt hullámhossz helyett két, kissé eltérő hullámhossz jelenik meg. Ezt befolyásolja, hogy a két kötés a  $90^\circ$ -os vagy a  $180^\circ$ -os pozícióhoz áll-e közelebb. Víz esetén pl. a várt 2700 nm elsődleges hullámhossz helyett 2662 nm és 2738 nm jelenik meg.

Az izotópeffektus a spektrális csúcsok eltolódásában figyelhető meg. A jelenség oka, hogy az izotópok eltérő tömegűek és emiatt eltérő frekvenciájú lesz a kötésben a rezgés. Minél nagyobb a relatív tömegkülönbség a kötésben résztvevő izotópok közt, annál nagyobb lesz az izotópeffektus, leglátványosabb a hidrogén-deutérium esetében, a C–H kötés 3333 nm, a C–D kötés 4662 nm hullámhosszúságon mérhető.

3.4. táblázat. A C-H kötés elnyelési sávok erősségének összehasonlítása felharmonikusonként [26]

Sáv	Hullámhossz	Relatív intenzitás	Elnyelési úthossz
Alap	3380–3510 nm	100	0.01 mm
1. felharmonikus	1590–1765 nm	1	1.0 mm
2. felharmonikus	1127–1270 nm	0.1	1.0 cm
3. felharmonikus	845–878 nm	0.01	10.0 cm
4. felharmonikus	690–780 nm	0.005	10.0 cm

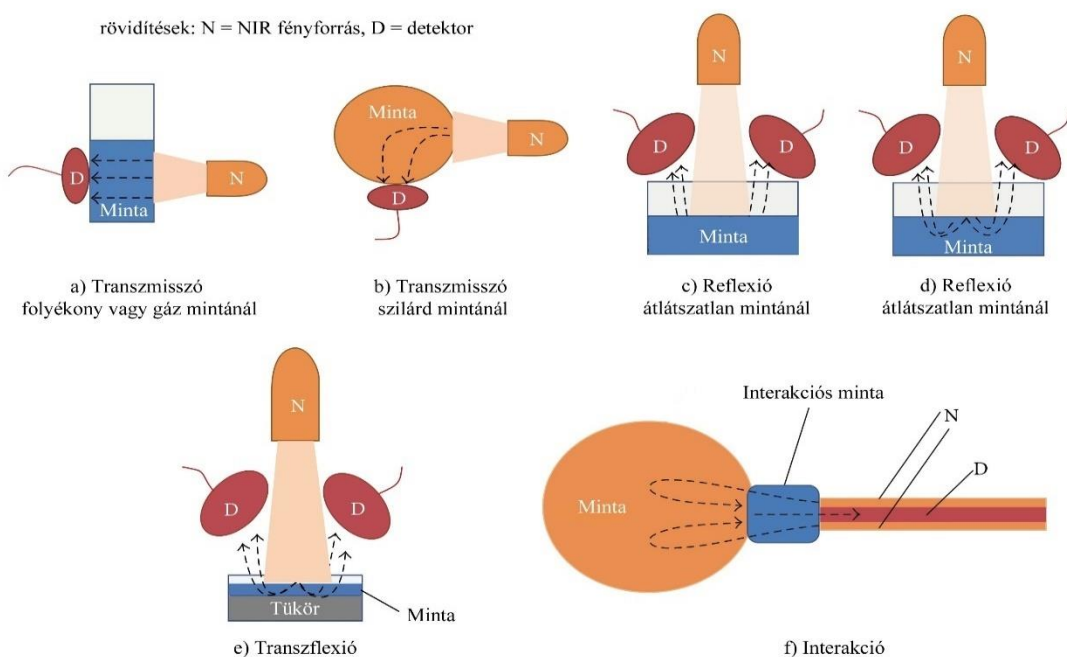
A NIR spektroszkópiában sokszor a felharmonikusokat mérjük. Ezek sokkal kisebb jelek lehetnek, mint az MIR vagy FIR tartományban az alapfrekvenciák, ugyanakkor jobban észlelhetőek, mert ebben a **NIR tartományban sokkal jobb jel-zavar arányú** méréseket lehet kivitelezni. Ennek egyik oka a környezeti zavaró jelektől való jobb elhatárolás lehetősége. Másik jelentős ok, hogy az alapsugárzás hullámhosszán olyan nagy lehet a minta elnyelése, hogy nulla közeli hasznos jelet lehetne mérni. Ilyen esetben extrém érzékeny műszerre vagy a minta preparálására lenne szükség, mindkettő ellentmond a kéziműszeres alkalmazások feltételeinek. Szintén a NIR mellett szóló érv, hogy **ebben a tartományban mélyebbre jut a sugárzás a biológiai mintákban**, így szerves anyagok, élelmiszeripari vizsgálatok, élő szövetek vizsgálatakor „mélyebbre látunk”. A jelek gépi elemzéséhez a mért reflexiók (vagy transzmissziós) görbére regressziós görbét kell illeszteni és ezeket számos módon lehet megvizsgálni egy-egy célszoftver segítségével. Számos élelmiszeripari vagy egyéb biológiai mintánál a gyakorlatban bebizonyosodott, hogy **akkor lehet a hasznos jeleket a legjobban kinyerni és a legkönnyebben elkülöníteni a mért spektrumra superponálódott egyéb zavaró görbéktől, ha 400–1800 nm közti hullámhosszúságon történik a mérés**, mely jellemzően a vizsgált kötések első vagy második felharmonikus tartományába esik [27].

### 3.2.3. Vizsgálati módok

Négy szokásos mérési elrendezés (optikai működés) ismert a NIR spektroszkópiában: a transzmissziós, a reflexiós, a transzflexiós és az interakciós, melyeket a következő (3.4) ábra szemléltet. Folyékony vagy gáz halmazállapotú minta esetén a szokásos mérési mód a

transzmissziós (vagy más megközelítésben: abszorpciós), azaz a mintán átjutó fény mérése. A minta elnyel (abszorbeál) bizonyos spektrális tartományokat, az átjutott sugárzás spektrumában ezek helyét és nagyságát lehet értelmezni. A minták ún. küvetákban vannak, melyek biztosítják az egyenletes rétegvastagságot. Gázok esetén a tartály jellemzően hengeres küvetatest, melybe a gáz be- és kivezetéséhez szelepekkel ellátott csövek csatlakoznak.

A gázküvetákhoz leszívást (vákuumot) biztosító és öblítőgázt bejuttató szelepek is tartozhatnak. A küvettaablak a henger sík lapú lezárása a két végén, mely a sugárzás optikai útjába esik. Folyadékoknál a küvetta tartalmazhat nagyobb térfogatú mintát, ekkor négyzetes hasáb formájú küvetákba töltjük azokat, de lehet kis rétegvastagság, akár folyadék film is, az ilyen küveták felépítése bonyolultabb. E méréseknél szükségszerűen a küvettaablak anyagán áthatol a sugárzás, „belemérjük” azt, ezért fontos, hogy a mérési tartományban ne okozzon jelentős abszorpciót. Ez lehet folyadékoknál speciális (1400 nm körüli elnyelési zóna nélküli) kvarcüveg, gázoknál alkálifém-halogenid (pl. NaCl, LiCl). Az üres küvetta (küvettaablak) előzetes lemérése szükséges a kalibrációhoz.



3.4. ábra. Mérési elrendezések a NIR spektroszkópiában, [27] ábrájából átdolgozva

Abszorpciós mérést olyan szilárd minták esetén, melyek a sugárzás számára részben áthatolhatók, a sugárzási irányra merőlegesen mérjük. Így elkerülhető, hogy a fényforrásból származó direkt sugárzás érje a detektort, illetve a mintában belső reflexiók történnek, melyek meghosszabbítják egyes sugármenetekben a sugárzás útját, ezáltal az abszorpciós sávok mélyebbek, határozottabbak lesznek a spektrumban.

Reflexiós mérés esetén az átlátszatlan minta felszínéről, áttetsző minta esetén a felszínéről és a NIR sugárzás behatolási mélységéig a minta belsejéből visszaverődő sugárzást mérjük. A biológiai minták jelentős része tartozik utóbbi csoportba, hiszen víztartalmúak, anyaguk nem homogén és nem egynemű. Ilyenek lehetnek a termények, állati eredetű minták, feldolgozott élelmiszeripari termékek, de akár az emberi bőr is. Mivel nincs feltétlenül szükség a mintát tartóban rögzíteni, sőt laboratóriumba szállítani sem, az ilyen reflexiós mérések széles körben elterjedtek a helyszíni ellenőrzések során, különösen a hordozható spektroszkópos vizsgálatokban. A reflexiós mérésekben nincs küvetta anyag, de jellemzően légrétegen keresztül történik a mérés, ahol az O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, esetleg a CO<sub>2</sub> elnyelési sávjait figyelembe kell venni, melyek a felharmonikusok alacsonyabb hullámhosszúságú tartományában sokkal kisebb zavart jelentenek a szerves minták C-N, O-H, N-H kötéseikhez képest, erre a NIR I. + NIR II. 780–1800 nm tartománya különösen alkalmas.



A transzflexiós elrendezéssel áttetsző, gyenge áteresztő képességű folyadékok, gélek, kolloid oldatok vagy szuszpenziók mérhetők. Ezekben jelentős lehet a térfogati szóródás és változékony a behatolási mélység. A transzflexiós elrendezésben egy vékony (néhány tized mm-es) folyadék rétegen halad a sugárzás, majd egy tükörről verődik vissza, így a mintában a rétegvastagság duplája lesz az optikai úthossz. A reflexiós méréssel szemben itt kontrollált a behatolási mélység, rétegvastagság, valamint a besugárzás irányával párhuzamos a detektor érzékelése, ezért a mintában keletkező szórt sugárzásnak is sokkal kisebb a szerepe. Hátránya, hogy a szórt sugárzás teljesen nem küszöbölhető ki, „belemérjük” a légréteg (benne az esetleges vízgőz!) és a tükör spektrális abszorpcióját is, valamint mindig laboratóriumi előkészítést igényel.

Az interakciós elrendezés áttetsző szilárd minták mérésére alkalmas, a sugárzás mintához vezetése és a mintától a detektorba juttatása egy összetett optikai kábelen valósul meg. A minta a kábel végén található optikai elemmel érintkezik, kizárva a küvetta vagy a légréteg zavaró hatását. A mérés során a mintából közvetlenül és többszörösen reflektálódó sugárzás is a detektorba vezethető.

### 3.2.4. Adatfeldolgozás, kemometria

Bármely mérési elrendezésben is történt a spektrális adatok felvétele, a spektrum önmagában általában nem elegendő a minta jellemzőinek vagy mennyiségének meghatározására, az adatokat fel kell dolgozni.

A NIR spektroszkópiában a viszonylag széles spektrumokban rejlő spektrális információ önmagában nem elég szelektív, számos fizikai, kémiai és szerkezeti változó befolyásolja. A korszerű NIR eszközök a gyors méréseknek köszönhetően nagy mennyiségű adatot szolgáltatnak, amelyek hatékony feldolgozást igényelnek. Ezért a NIR spektroszkópia ún. kemometriát igényel, hogy a nyers adatokból minél több releváns információt vonjunk ki.

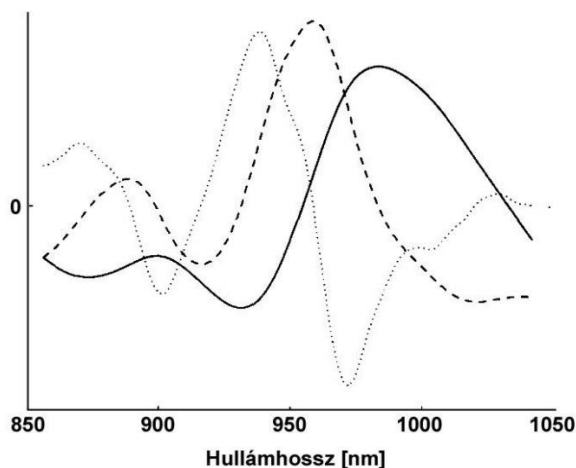
A két technika szorosan összefügg, mivel a NIR spektroszkópia soha nem érte volna el a jelenlegi fejlettségi szintjét kemometria nélkül, ugyanakkor a NIR-spektroszkópiai eredményeket újabb kemometriai algoritmusok fejlesztésére lehet használni.

A NIR spektrumokban rejlő analitikai információ különböző többváltozós elemzési technikák segítségével nyerhető ki, amelyek a NIR spektrumban található mintázatokat kapcsolják össze az analizált minta kémiai tulajdonságaival. A leggyakrabban használt többváltozós technikák lehetővé teszik, hogy a spektrális mintázatok alapján az anyagok megkülönböztethetők legyenek (kvalitatív elemzés), vagy mennyiségileg meghatározhatók legyenek (kvantitatív elemzés) [28].

Első lépés az adatok előfeldolgozása: a minták spektrumait szűrni és egyes esetekben matematikai módszerekkel átalakítani szükséges, így kiküszöbölhetők egyes zavaró tényezők és látványosan kihangsúlyozhatók azok a hullámhossz-tartományok, ahol a jel amplitúdójának valamilyen változását később összefüggésbe lehet hozni a mintára jellemző kémiai szerkezettel. Gyakori előfeldolgozási módszerek normalizálás [29]; a standard normal variate (SNV) magyarul sztenderdizálás [30]; a de-trending (DT), azaz a zavart semlegesítő függvény hozzáadása [30]; a multiplicative scatter correction (MSC), magyarul szóródás-korrekción [31]; valamint a deriválás (ld. 3.5. ábra), a görbék meredekség-változásának kiemelése [32].

A következő lépés a változók számának csökkentése. A többváltozós elemzési módszerek olyan változócsökkentési technikákra támaszkodnak, melyek lehetővé teszik az eredeti adatok néhány korrelálatlan változóra való csökkentését, ezek már csak a mintákra jellemző releváns információkat tartalmazzák. A leggyakrabban használt módszer a Principal Component Analysis (PCA), azaz főkomponens-elemzés [33] [34].

A fenti módszerekkel kvalitatív elemzés céljára spektrális eloszlásokra épülő adatbázisokat lehet felépíteni, ezek a mérőműszerek részét képezik vagy utólag megvásárolhatók, frissíthetők. Ezek teszik lehetővé a minták könnyű és gyors kémiai azonosítását az ismeretlen minta spektrumából képzett adatok és az adatbázisban szereplő adatok közti összehasonlítással, sőt, olyan fizikai tulajdonságok meghatározására is alkalmasak, mint pl. a szemcseméret vagy nedvességtartalom.



3.5. ábra. Gabonaszem transzmissziós spektruma + SNV (folytonos vonal), majd ennek 1. deriváltja (szaggatott) és 2. deriváltja (pontozott) [35]

A kvantitatív elemzés során ismerjük a mérni kívánt minta anyagát, mennyiségi meghatározás a cél (pl. koncentráció, arány). Ehhez egyik elterjedt többváltozós elemzési módszer Multiple Linear Regression (MLR), azaz a többváltozós lineáris regresszió, amely jellemzően 2-4 spektrális hullámhosszt használ. Az MLR feltételezi, hogy a koncentráció függvénye az abszorbanciának, a mintában csak 2-3 komponens (pl. etilén-víz elegy) fordul elő, nincs szennyezés és a komponensek spektruma jól ismert [36] [37].

### 3.2.5. A NIR spektroszkópia előnyei és hátrányai

Néhány mondatban összefoglalom a NIR spektroszkópiás vizsgálatok előnyeit és hátrányait [28].  
Előnyök:

- Roncsolásmentes technika: a minták sértetlenek maradnak, lehetővé téve további vizsgálatokat.
- Gyors: A kemometria és a számítástechnika fejlettsége miatt akár tizedmásodpercek alatt lehetséges az analitikai információk kinyerése a mintákból.
- Egyszerű: Legtöbbször nincs szükség reagensekre vagy segédanyagokra a minta elemzéséhez, ami csökkenti az analitikai hibák lehetőségét és lerövidíti a mérés idejét.
- Sokoldalú: Egyetlen spektrumból több analitika meghatározása, azaz lehetővé teszi több anyag jelenlétének egyidejű meghatározását.
- Mintaelőkészítés: A szilárd mintákat sok esetben előkészítés nélkül közvetlenül lehet mérni mobil mérőeszközzel, folyékony mintáknál esetleg hígításra lehet szükség.
- Egyes fizikai jellemzők meghatározása: Egyes paraméterek hatása a NIR spektrumra lehetővé teszi olyan tulajdonságok, mint a sűrűség, viszkozitás vagy részecskeméret könnyű meghatározását.
- Megbízhatóság: A berendezések zavarérzékenységének és robusztusságának alkalmassá teszi a gyártási folyamatokban valós idejű elemzésre és folyamatirányításra.
- Pontosság: gyakran magasabb, mint más analitikai technikáké, ha nincs szükség minta kezelésre.
- Mobilitás: kis helyigényű, sok hordozható kézi mérőműszer létezik, melyek a minta előfordulásának helyszínén használhatók.

Hátrányok:

- Érzékenység: Általában csak a minta fő komponenseit lehet meghatározni, a kis koncentrációjú egyéb anyagok inkább csak „zavarként” jelentkeznek.
- Szelektivitás: Azonos kötéseket azonos mintázata miatt összetett kemometriai technikákat kell alkalmazni a releváns eredmény érdekében.



- Szilárd minták nehézségei: egyes biológiai mintákból őrlemény útján szolt, pasztát, pasztillát kell készíteni vagy liofilizálni kell a nedvességtartalom megváltoztatása és a homogenizálás miatt, ez jelentős mintaelőkészítési munkát igényel.
- Modellezés nehézsége: A NIR sugárzás és az anyag kölcsönhatásának pontos modellezése a tejes mérési összeállítást tekintve nehéz, ezért a mérés előtti kalibráció fontos, ugyanakkor sokszor tisztán empirikus.
- Kalibrációs modellek: A minták fizikai és kémiai változatosságának kalibrációba való beépítése több különböző kalibrációs modellt igényel.

### 3.3. A NIR spektroszkópia alkalmazási területei

A NIR spektroszkópia rendkívül széles alkalmazási területen használatos, bár a hétköznapi ember számára nem nyilvánvaló, de szinte minden alapvető élelmiszer alapanyag, a használati tárgyaink alapanyaga vagy a vény nélkül kapható vitaminok és gyógyszerek előállítása során is használják. Szinte lehetetlenség felsorolni az összes felhasználási területet, ezért teljesség igénye nélkül, de a sokféleséget érzékeltetve a következőkben szeretném összefoglalni a legfontosabb területeket.

Ez a technológia kiemelkedően hasznos az **élelmiszeriparban**. A mintákat a tárolás vagy a feldolgozás helyszínén vagy a technológiai folyamat közben is lehet ellenőrizni, ehhez sokféle hordozható eszköz is rendelkezésre áll. A reflexiós módszer nincs hatással a termékekre, ezért szigorú élelmiszerhigiénés környezetben is alkalmazható anélkül, hogy a mintákat érinteni kellene vagy a termelésből ki kellene emelni. A NIRS néhány kulcsfontosságú élelmiszeripari alkalmazási területe: nedvességtartalom mérése [38], proteintartalom analízise [39], zsírtartalom és olajminőség ellenőrzése [40], élelmiszer-hamisítás felismerése [41].

A NIRS előnye, hogy nagy mennyiségű mintából is lehetővé teszi a valós idejű adatgyűjtést és elemzést, ami a **mezőgazdaságban** is hasznos. Segíthet a gazdáknak azonnali döntéseket hozni a földművelés során, pl. a talaj tápanyag-összetételének gyors elemzése révén a gazdák optimalizálhatják a területfüggő műtrágyázási stratégiájukat. Jelentősen növelheti a természeti erőforrások kiaknázásának hatékonyságát és a kevesebb műtrágya, növényvédőszer kijuttatásával a környezetvédelemhez is hozzájárul. Legfontosabb mezőgazdasági részterületek: termények és takarmányok minőségének ellenőrzése [38], talajvizsgálat és műtrágyázás [42], betegség- és kártevőellenőrzés [43], szelektív betakarítás [44].

A NIRS a **gyógyszeriparban** egyre fontosabbá válik, mint egy gyors, nem destruktív, és hatékony analitikai módszer. A technológia képes a kémiai összetétel és fizikai tulajdonságok megismerésére anélkül, hogy a mintát károsítaná. A gyógyszeripari alkalmazások széles skáláját öleli fel, a kutatás-fejlesztéstől kezdve a gyártáson át a minőségellenőrzésig. A legfontosabb részterületek: hatóanyag azonosítás és elemzés [45], gyártásellenőrzés és folyamatanalitika [46], minőségellenőrzés és gyógyszerbiztonság [47], csomagolás és stabilitás tesztelés [46].

A NIRS az **orvosbiológiai** kutatások és diagnosztikai eljárások fontos eszköze. Lehetővé teszi a szövetek és biológiai folyadékok nem destruktív vizsgálatát, így hozzájárulva többek között a betegségek korai felismeréséhez, a terápiás eljárások hatékonyságának monitorozásához és a sebészeti beavatkozások tervezéséhez. A NIRS orvosbiológiai részterületei: diagnosztika és képalkotás [48], sejtszintű vizsgálatok és biokémia [49], terápiás monitoring [50], terápiás hatékonyság kiértékelése [51], sebészeti beavatkozások támogatása [52], noninvazív vércukorszint mérés [53].

Fontos szerepet tölt be a **könnyűipar** különböző területein is, mint például: textilipar [54], papíripar [55], műanyagipar [56].

A NIRS a **nehéziparban** is fontos szerepet tölt be, ahol a gyors és nem destruktív anyagvizsgáló módszerek kiemelkedően fontosak. A NIRS lehetővé teszi az anyagok kémiai összetételének és fizikai tulajdonságainak meghatározását gyorsan és hatékonyan, ami hozzájárul a termelési folyamatok optimalizálásához és a termékminőség javításához. Legfontosabb nehézipari részterületek: fémek és ércbányászat [57], cement- és építőanyaggyártás [58], energetikai szektor [59].

## 4. LED-el való fénykeltés fizikai alapjai

### 4.1. Sáv szerkezet és töltéshordozók

A félvezetőket mint anyagokat a mérnöki gyakorlat irányából a szilárd anyagok villamos fajlagos ellenállása szerinti csoportosításával különíthetjük el többi anyagtól: a fémek (24°C körül) nagyságrendileg  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  alatti, a szigetelők  $10^8 \Omega\text{cm}$  feletti értékkel rendelkeznek, ebből következően a félvezetők e két érték közt vannak. Ha a vezető elektronok számát nézzük, fémekben  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  vagy több, míg tiszta félvezetőkben  $10^6\text{--}10^{13} \text{cm}^{-3}$  nagyságrendű.

Az anyagok sáv szerkezetében vegyértéksávot és vezetési sávot különböztetünk meg. Fémek esetében ezek átfedésben vannak vagy  $T = 0 \text{ K}$  esetén a vezetési sávban is vannak elektronok. A szigetelők és félvezetők esetében a vegyértéksáv és a vezetési sáv elkülönülnek. Ennek az energia résnek ( $E_g$ , ún. tiltott sáv) a szélessége félvezetők esetén nagyságrendileg 0.1-4 eV, szigetelők esetén 5–10 eV. Az  $E_g$  kis eltérései is jelentős hatással bírnak az anyag villamos és optikai tulajdonságaira. Az elektronszerkezet által kialakított energiaspektrumban a megengedett és tiltott sávok keletkezése a Schrödinger-egyenlet megoldásából vezethető le.

$T = 0 \text{ K}$  hőmérsékleten a félvezetők is szigetelőként viselkednek, mert a vezetési sávban egyáltalán nem található elektron.

#### 4.1.1. Kvantumhatárolás

Tételezzük fel, hogy az elektron végtelen mély potenciálgödörben van. A 3.1.1 fejezetben már említett (3.5.) Schrödinger-egyenlet kissé átalakítva [60]:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \psi = 0 \quad (4.1.)$$

ahol  $\psi$  a kitérés,  $E$  az elektron teljes energiája,  $E_p$  a koordináta függő potenciális energiája. A fenti egyenletet kielégítő egyenletek (azaz hullámfüggvények) fogják meghatározni az energia lehetséges értékeit és a hullámhosszt, a  $\psi$  érték négyzetének koordinátafüggése pedig az elektron helyének valószínűségét az  $x$  koordináta mentén. A megoldás során feltételezzük, hogy  $\psi = 0$ , ha  $x \leq 0$  vagy  $x \geq a$ . Mivel

$$\int_0^a \psi(x)^2 dx = 1 \quad (4.2.)$$

a megoldás:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (4.3.)$$

Mivel

$$E_n = \frac{h^2}{8ma^2} n^2 \quad (4.4.)$$

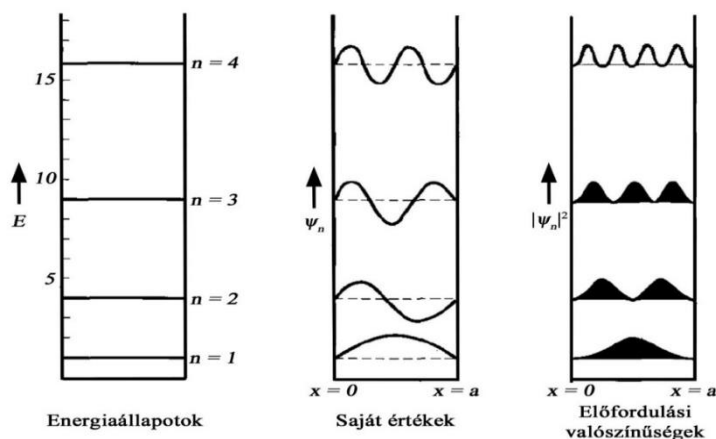
és  $k_n = n\pi/a$ , ahol  $n \in \mathbb{N}$ , ezért  $E_1$ -re felírható, hogy

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} \quad (4.5.)$$

a fenti két sorból pedig következik, hogy tetszőleges  $n$  esetén

$$E_n = n^2 E_1 \quad (4.6.)$$

Az egyenlet megoldásai grafikusán szemléltetve:



4.1. ábra. Egyes energiaállapotokhoz tartozó saját értékek és elektron előfordulási valószínűségek [60]

Ha nem végtelen mély potenciálgödörben van az elektron, ahogy az a kiindulási feltétel volt, akkor meghatározható az energiája. Néhány példa a következő táblázatban, ahol  $a$  a potenciálgödör mélysége,  $E_1$  pedig az  $n=1$  energiaállapothoz tartozó energia:

4.1. táblázat. Példa néhány eltérő véges potenciálgödörhöz tartozó  $E_1$  energiára

$a$	$E_1$
1 $\mu\text{m}$	0.000000376 eV
1 nm	0.376 eV
1 $\text{\AA}$	37.6 eV

#### 4.1.2. Töltéshordozók koncentrációja

A töltéshordozó  $p$  impulzusa a következő képlettel határozható meg [60]:

$$p = \hbar k \quad (4.7.)$$

azaz a redukált Planck-állandó és a hullámszám szorzata lesz, ennek megfelelően az energiája:

$$E = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (4.8.)$$

A (4.8.) segítségével meghatározhatóak az állapotsűrűség függvények, melyek mind a vezetési ( $\rho_c$ ), mind a vegyértéksávban ( $\rho_v$ ) az energiától négyzetgyökösen függenek [61]:

$$\begin{aligned} \rho_c(E) &= \frac{(2m_c)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c}, E \geq E_c, \\ \rho_v(E) &= \frac{(2m_v)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_v - E}, E \leq E_v. \end{aligned} \quad (4.9.)$$

Az, hogy milyen valószínűséggel van egy elektron a vezetési sávban vagy a vegyértéksávban, statisztikai változó és függ a hőmérséklettől.  $T = 0$  K hőmérsékleten a vegyértéksáv betöltött (azaz nincsenek benne „lyukak”), a vezetési sáv pedig üres. A hőmérséklet emelkedésével, azaz termikus gerjesztéssel egyre több elektron kerülhet a vezetési sávba, miközben a vegyértéksávban a helyén betöltetlen helyek („lyukak”) keletkeznek. Annak a valószínűsége, hogy  $T$  hőmérsékleten egy adott  $E$  energianívó épp be van töltve egy elektronnal, a Fermi–Dirac-eloszlási függvénnyel írható le [60]:

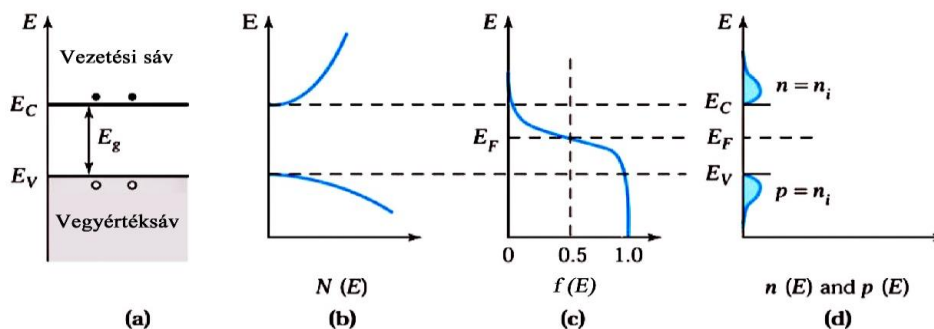
$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1} \quad (4.10.)$$

ahol  $E_f$  a Fermi-nívó. A fenti függvénnyel kifejezve  $f(E)$  annak valószínűsége, hogy egy adott  $E$  energia szint be van töltve elektronnal, valamint  $(1-f(E))$  a valószínűsége, hogy betöltetlen.

Adott  $E \pm \frac{1}{2}\Delta E$  energia tartományra vonatkozóan a térfogategységre jutó töltéshordozók száma  $n(E)\Delta E$  és  $p(E)\Delta E$ , ahol  $n(E)$  és  $p(E)$  az elektron- és lyukkonzentráció energia szerinti eloszlása:

$$\begin{aligned} n(E) &= \rho_c(E)f(E), \\ p(E) &= \rho_v(E)[1 - f(E)]. \end{aligned} \quad (4.11.)$$

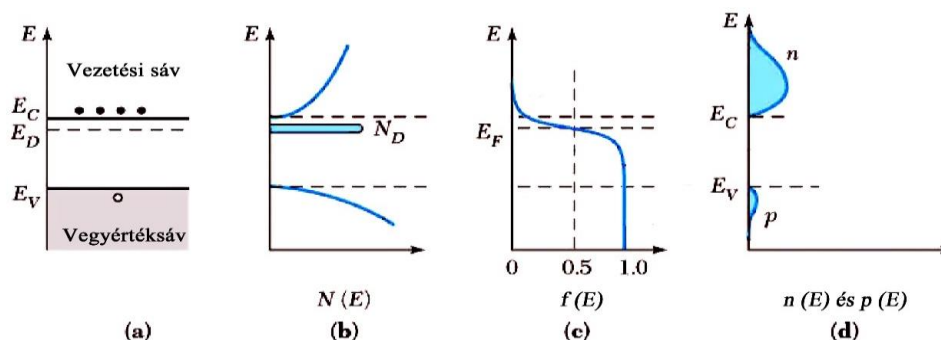
Az intrinsic (adalékoltatlan) félvezetőben  $n = p$ , tehát azonos számú lyuk-elektron (pár) van jelen. Ha feltételezzük, hogy a  $n(E)$  és  $p(E)$  függvények is szimmetrikusak, akkor a Fermi-szint a tiltott sáv közepén helyezkedik el. A fenti gondolatmenetet illusztrálja a következő ábra [60]:



4.2. ábra. Intrinsic félvezető energia diagramjai: (a) vegyérték-, vezetési és tiltott sáv, (b) energiaállapotok sűrűsége, (c) Fermi–Dirac-eloszlás, (d) töltéshordozó koncentráció eloszlása [60]

A 4.2. ábra (a) részében látható az  $E_V$  vegyértéksáv maximuma és az  $E_C$  vezetési sáv minimuma, a (b) részében a  $\rho_c(E)$  és  $\rho_v(E)$  állapotsűrűség függvények. Megfigyelhető, hogy ezek nem tökéletesen szimmetrikusak. A (c) részben a  $f(E)$  Fermi-eloszlás függvény, mely szimmetrikus és inflexiós pontja a Fermi-nívó energiaszintjén van. Végül a (d) részében a töltéshordozók eloszlásfüggvénye, melyeknek az előző kettőből következően egyrészt nem az  $E_V$  és a  $E_C$  értékeknél lesz a maximuma, másrészt ezek sem tökéletesen szimmetrikusak. E jellemzőknek meghatározó jelentősége van a LED-ek spektrális energiaeloszlásánál.

A diódák – így a LED-ek – készítéséhez viszont adalékolt félvezetőkre is szükség van. Az adalékok olyan elemek, melyek a kristályrácsba beépülve elektron többletet (n-típusú) vagy lyuk többletet (p-típusú) okoznak. (Megjegyzendő, hogy az adalékokat az különbözteti meg a szennyezőktől, hogy az előbbiekkal szándékosan és pontosan beállíthatók a félvezetők kívánatos töltéshordozó koncentrációi, utóbbiak technológiai tökéletlenségek miatt kerülnek a félvezetőbe és a működést rontó hibahelyekként jelennek meg.) Az adalékolás többféle elemmel együttesen is végezhető, ekkor az azonos jellegű töltéshordozók mennyisége összeadódik, az ellenkező jellegűek pedig kivonódik egymásból. Így például, ha egyszerre donor és akceptor adalék is van a félvezetőben, akkor lehet n- vagy p-típusú vagy akár intrinsic is.



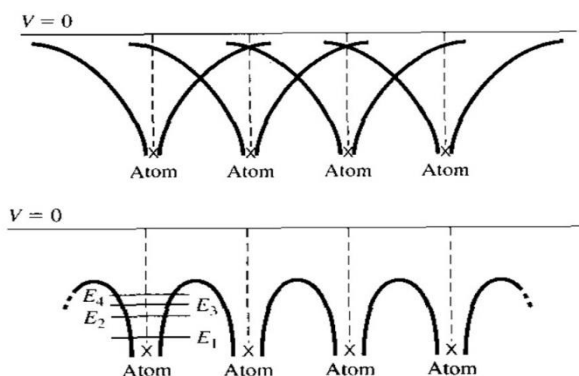
4.3. ábra. N-típusú félvezető energia diagramjai: (a) vegyérték-, vezetési és tiltott sáv, (b) energiaállapotok sűrűsége, (c) Fermi–Dirac-eloszlás, (d) töltéshordozó koncentráció eloszlása [60]

Adalékolás esetén a szabad töltéshordozó koncentráció egyenetlenül oszlik meg a vezetési- és vegyértéksáv közt, pl. n-típusú adalékolás esetén elektrontöbblet halmozódik fel a vezetési sávban

és ezzel együtt a Fermi-nívó is a vezetési sáv közelébe emelkedik. A p-típusú adalékolás esetén mindez fordítva történik, a lyukkonzentráció nő meg a vegyértéksávban és a Fermi-nívó a vegyértéksáv közelébe csökken. A két megváltozott állapot közül a n-típusú adalékolás energiaszintjeinek ábrázolása szemléltetésként a 4.3. ábrán átható a 4.2. ábra mintájára [60].

### 4.1.3. Direkt és indirekt félvezetők

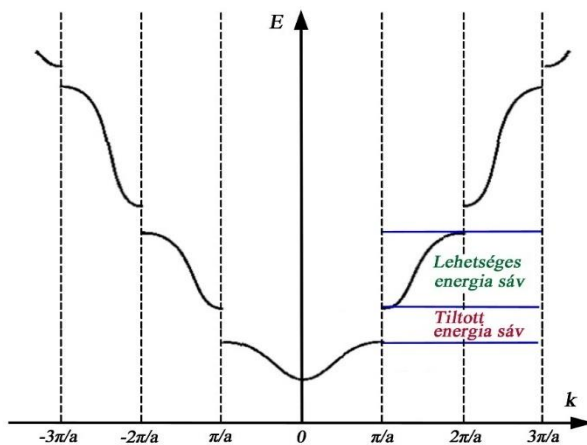
A 4.1.1. pontban vázoltak szerint a félvezetőkben a töltéshordozók mozgását a Schrödinger-egyenlet határozza meg. Mivel elektron mozgását periodikus potenciáltéren kell leírni, az egyenlet megoldásánál figyelembe kell venni az egykristályos rácsszerkezet periodikusságát.



4.4. ábra. Az atomtörzsek közti potenciálgátak kialakulása [60]

A (4.8.) egyenlet alapján szabad elektronok esetén az energia és a hullámszám közt egyszerű négyzetes összefüggés van. Ez a kristályrácsban „felhasad”, az energia a  $k$  hullámszám periodikus függvénye lesz  $\pi/a$  periódus szerint.

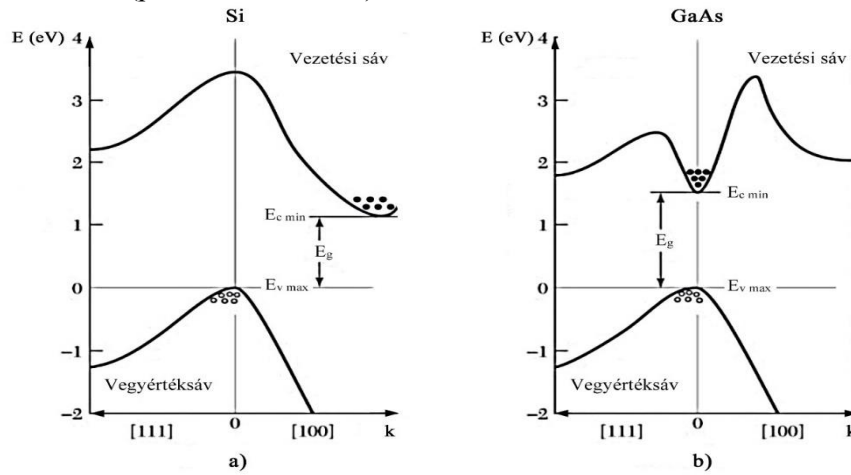
Ezt szemlélteti grafikusán a következő 4.5. ábra, ahol az elektron lehetséges energia értékei nem folytonos parabola szerinti alakulnak, hanem periodikusan megszakadva tiltott és lehetséges energiaállapotok alakulnak ki.



4.5. ábra. Az elektronok hullámszáma és lehetséges energiája közti összefüggés kristályrács esetén

Az  $E$ - $k$  összefüggést egymásra merőleges kristályorientációs irányokra is szokás ábrázolni. Ha a  $k$  hullámszámtartományt csak  $[-\pi/a; \pi/a]$  tartományban [111] és [100] irányokban vesszük fel, akkor az ún. első Brillouin-zónát határozzuk meg. Az így ábrázolt energiaszintek láthatók a 4.6. ábrán szilíciumra és gallium-arszenidre. Az ábrán jól látszik, hogy az elektron energiája a kristálytani iránytól, azaz a mozgásiránytól is függ. A  $k = 0$  ott van, ahol a vegyértéksávban  $E_v$ -nek maximuma van. Direkt félvezetőnek nevezzük azokat a félvezetőket, amelyeknek a vegyértéksávban a maximális energiája ( $E_{v \max}$ ) és a vezetési sávban a minimális energiája ( $E_{c \min}$ ) ugyanahhoz a  $k$  hullámszámhoz tartozik. Ennek megfelelően az anyag ún. indirekt félvezető, ha

ez a feltétel nem teljesül. Az elemi félvezetők (pl. a Si, Ge) indirekt félvezetők, a direkt félvezetők a vegyületfélvezetők (pl. GaAs, GaInAsP) közül kerülnek ki.



4.6. ábra. Az  $E$ - $k$  függvény eltérő kristálytani irányokban Si (a) és GaAs (b) esetén [60] (átdolgozott ábra)

#### 4.1.4. Töltéshordozók rekombinációja

Az ellenkező jellegű töltéshordozók, azaz az elektronok és lyukak rekombinálódhatnak egymással.

A rekombináció eredménye lehet termikus, ha a rekombináció közvetett, azaz a tiltott sávban elhelyezkedő energiaállapotokon keresztül történik. Hasonlóan hőhatást eredményez az anyag felületén vagy szemcsehatárain, illetve a szennyezők vagy rácshibák okozta diszlokációk mentén történő rekombináció is. A szennyezők és a diszlokációk kifejezetten növelik az ilyen rekombináció valószínűségét.

Közvetlen rekombináció esetén az eredmény attól függ, hogy direkt vagy indirekt tiltott sávú félvezetőben történt-e. Direkt félvezetőben a vezetési sávban tartózkodó elektron betölthet egy lyukat a vegyértéksávban, foton keletkezik, ezt ún. sugárzásos rekombinációnak hívják. Ekkor az elektron-lyuk kölcsönhatás során az energiamegmaradás és az impulzusmegmaradás is teljesül [61]. A foton energiája az elektron vezetési sávban betöltött energiaszintje és a lyuk vegyértéksávban betöltött energiaszintje közti különbség lesz:

$$E_g = E_2 - E_1 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} = h\nu \quad (4.12.)$$

innen:

$$k^2 = \frac{2m_r}{\hbar^2} (h\nu - E_g) \quad (4.13.)$$

és:

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \quad (4.14.)$$

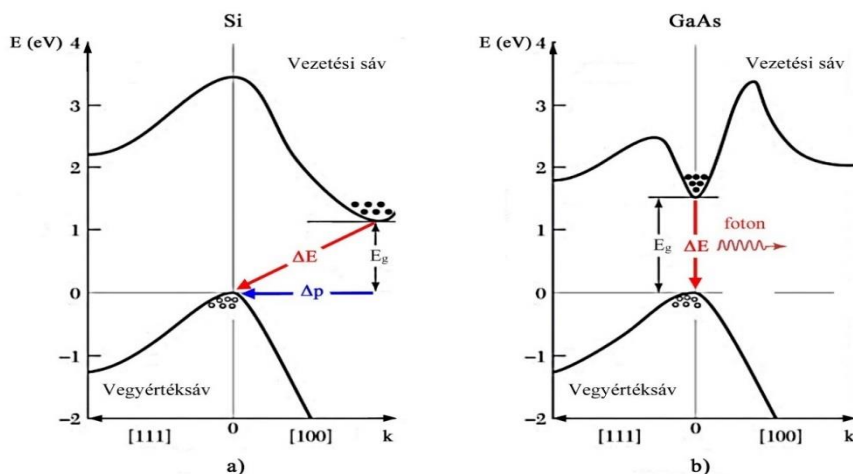
A keletkező foton energiája meghatározza a hullámhosszát ( $\lambda$ ) is (egyben látható tartományban a fény színét is):

$$E = \hbar\omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.15.)$$

A foton impulzusa és hullámszáma ( $k$ ) és ezzel együtt hullámhossza ( $\lambda$ ) szintén összefügg:

$$p \equiv |\mathbf{p}| = \hbar k = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (4.16.)$$

Indirekt félvezetőben nem ugyanannál a hullámszámnál van a vezetési sáv minimuma és a vegyértéksáv maximuma (4.6. ábra), így impulzusváltás is történik. Mivel az emittált foton impulzusa kicsi lenne ennek a fedezésére, ezért fotonemisszió ilyen esetben nem történik. Ha a kölcsönhatásban fonon is részt vesz, melynek impulzusa kellően nagy, energiája viszont kicsi, akkor az elektron, lyuk, foton, fonon négyrésztvevős kölcsönhatás alakulna ki. Ilyen esetben elvileg indirekt félvezetőben is kialakulhat foton sugárzás, de ennek valószínűsége nullához közelít.



4.7. ábra. Az  $E$ - $k$  függvény és energia átmenetek indirekt félvezetőben pl. Si (a) esetén, ahol fonon átmenet is szükséges lenne a foton keletkezéséhez (ez valószínűtlen) valamint energiaátmenet és foton keletkezése direkt félvezetőben pl. GaAs (b) esetén [60] (átoldg. ábra)

Az indirekt félvezetőkben valószínűtlen a sugárzásos rekombináció, de a direkt félvezetőkben párhuzamosan történhet sugárzásos ( $r_r$ ) és sugárzás nélküli ( $r_{nr}$ ) rekombináció is, összegük az összes rekombináció ( $r$ ).

$$r = r_r + r_{nr} \quad (4.17.)$$

A belső kvantumhatásfok ( $\eta_i$ ) a sugárzásos rekombináció arányát fejezi ki az összes rekombinációhoz képest:

$$\eta_i = \frac{r_r}{r} = \frac{r_r}{r_r + r_{nr}} \quad (4.18.)$$

Megjegyzendő, hogy léteznek olyan indirekt félvezetők, melyekben Brillouin-zóna közepe környékén van a 4.7. ábra szerinti vegyértéksáv maximuma és a vezetési sáv minimuma és az emisszióhoz szükséges  $\Delta p$  impulzusváltás a fotonéval azonos nagyságrendű. Az ilyen félvezetők ugyan indirekt sáv szerkezetűnek minősülnek, de – rossz hatásfokkal – emittálhatnak fotonot (ld. 5.1. fejezet).

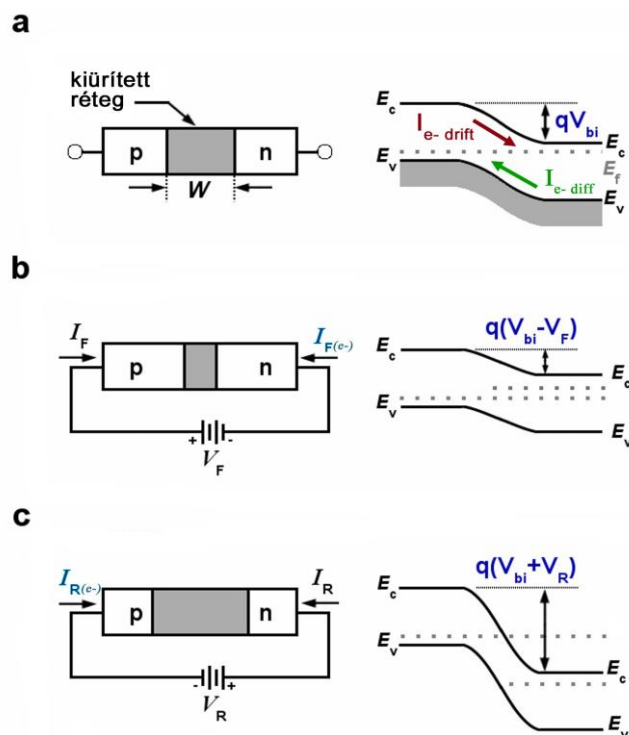
## 4.2. p-n átmenet

### 4.2.1. p-n homoátmenet

A p-n átmenet (mérnöki megközelítés szerint: dióda) két különböző adalékolású, azaz donorral és akceptorral adalékolt félvezető tartomány közt kialakuló átmenet. Ha az adalékolt félvezetők azonos anyagúak, akkor homoátmenet, ha különböző anyagú vagy azonos anyagrendszerben különböző összetételű vegyületfélvezetők alkotják, akkor heteroátmenet. A LED-ek esetében jellemző a heteroátmenet.

A p-n átmenet határa lehet éles vagy elmosódott, illetve a p- és n-adalékolt félvezető közé vékony intrinsic réteg is kerülhet. Ez az előállítani kívánt félvezető szerkezettől (pl. egyenirányító dióda, Zener, varikap, LED) és a gyártástechnológiától is függ. Az elvi működés bemutatásának legegyszerűbb esete olyan homoátmenet, mely éles határral kapcsolódik egymáshoz és a két

oldalán a adalékolásból adódó ellentétes töltéshordozók koncentrációja megegyezik. A határfelületen potenciálkülönbség alakul ki, a töltéshordozó-koncentráció kiegyenlítődéssel az elektronok a p-, a lyukak az n-adalékolt oldalra diffundálnak, kialakul az ún. diffúziós áram. A töltéshordozó-átrendeződés miatt elektromos potenciálkülönbség alakul ki, ennek következtében kialakul a diffúziós árammal ellentétes irányú drift áram. Ha a diódán nincs külső elektromos feszültség, akkor a diffúziós és drift áram nagysága megegyező, kiegyenlítik egymást, az eredő áram nulla.



4.8. ábra. A p-n átmenet.  $E_c$  – vezetési sáv éle,  $E_v$  – vegyértéksáv éle,  $E_F$  – Fermi-szint  
 a) külső feszültség nélkül ellentétes irányú és azonos nagyságú áramok miatt egyensúlyi állapot, valamint  $W$  nagyságú kiürített réteg alakul ki, b) nyitóirányú feszültség esetén csökkent a potenciálgát és a kiürített réteg szélessége c) záróirányú feszültség esetén nő a potenciálgát és a kiürített réteg szélessége.  $I_F$  és  $I_R$  – technikai áramirány,  $I_{F(e^-)}$  és  $I_{R(e^-)}$  – elektronáramlás iránya.  
 [62] (átdolgozott ábra)

Ugyanakkor a kialakult elektromos tér megakadályozza a további töltéshordozó áramlást, egyensúlyi állapot jön létre, a két ellentétesen adalékolt félvezető határára kialakul egy mozgékony töltésekben elszegényített réteg, az ún. kiürített réteg ( $W$ ), melynek szélessége fordítottan arányos az adalékolás koncentrációjával. Mivel a rendszerben csak egy Fermi energiaszint lehetséges, ehhez képest a vegyértéksáv maximuma és a vezetési sáv minimuma helytől függően „elhajlanak” (a 4.8.a) ábra).

Ha a p-n átmenetre ún. nyitóirányú feszültséget kapcsolunk (a 4.8.b) ábra), csökken a térerősség az egyensúlyi állapotban kialakulhoz képest. Ekkor a kiürített réteg  $W$  szélessége lecsökken és az áramok eredőjeként ún. nyitóirányú áram ( $I_F$ ) alakul ki:

$$I_F = i_s [e^{\frac{eV}{kT}} - 1] \quad (4.19.)$$

ahol  $V$  a feszültség és  $i_s$  az adott diódára jellemző konstans.

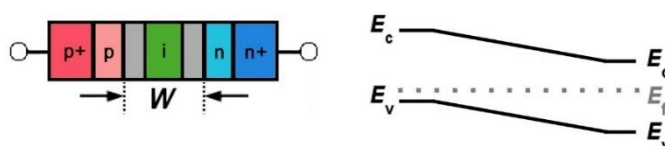
Záróirányú előfeszítés esetén (a 4.8.c) ábra) a külső feszültség növeli az egyensúlyi állapotban kialakult belső térerősséget és az áram ellentétes irányú lesz a technikai értelemben kialakult diffúziós árammal. A kiürített réteg  $W$  szélessége nő, nagyon kis értékű ún.  $I_R$  záróirányú áram alakul ki az áramok eredőjeként. Az  $I_R$  számítása megegyezik a (4.19.) képlettel, de a zárójeles rész közelítőleg egy lesz, ezért  $I_R \approx i_s$ . Tehát a nyitóirányban jelzett  $i_s$  konstans maga a záróirányú áram.



### 4.2.2. p-i-n homoátmenet

A p-i-n szerkezetű dióda p- és n-adalékolt rétege közt egy adalékoltalan intrinsic (vagy rendkívül gyengén adalékolt) réteg helyezkedik el. A szerkezet gyakran kiegészül mindkét oldalon erősen adalékolt rétegekkel. Mivel a kiürítési tartomány nagysága fordítottan arányos az adalékolással, ezért a p és az n oldalon is megjelenik egy keskeny kiürített réteg, mely az intrinsic réteghez „hozzáadódik”. A kialakuló potenciálkülönbség egy térben kiterjedt, nagyságában közel állandó elektromos térerősséget eredményez. Az energia átmenetek „elhajlása” hosszan elnyúlva jelenik meg az energia diagramban (4.9. ábra).

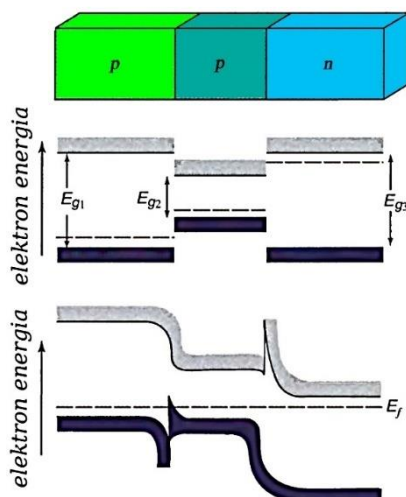
A nagyobb kiürítési tartomány lehetővé teszi a több foton elnyelését, ezért gyakran alkalmazzák fotodetektorként az ilyen szerkezettel készülő diódákat. Éppen az önabszorpció miatt az ilyen szerkezetek LED-ként ritkán használatosak, de e dolgozat tárgya többek közt a fény hullámhossz konvertálás, mely elnyelést és másik hullámhosszon való kibocsátást feltételez. A későbbi fejezetekben látható lesz, hogy ebben a folyamatban az ehhez hasonló rétegszerkezeteknek kulcsszerepe van.



4.9. ábra. A p-i-n átmenet.  $E_C$  – vezetési sáv éle,  $E_V$  – vegyértéksáv éle,  $E_F$  – Fermi-szint

### 4.2.3. p-n heteroátmenet

Heteroátmenet esetén különböző anyagokból épül fel a p-n átmenet. A különböző félvezető anyagok eltérő energianívói helyi ugrásként jelennek meg az energiadiagramban. Ezek a potenciálgátak „terelik” a töltéshordozókat, megakadályozzák egyes térrészbe való bejutásukat és koncentrálják azokat más térrészekben. Ez a lehetőség kifejezetten hasznos a LED-ek esetén, ahol leggyakrabban ún. kettős heteroszerkezetek készülnek. Ennek lényege, hogy eltérő anyagokból és eltérő adalékolással két tiltott sávú anyag kerül egymás mellé, ezzel több átmenetet lehet létrehozni. Ezt szemlélteti a 4.10. ábra, ahol egy p-p-n szerkezet látható.



4.10. ábra. A p-p-n kettős heteroátmenet.  $E_{g1}$ ,  $E_{g2}$ ,  $E_{g3}$  az eltérő nagyságú és elhelyezkedésű tiltott sávok,  $E_f$  – Fermi-szint, világosszürke a vezetési sáv, sötétszürke a vegyértéksáv. [61]

A középső sorban az egyes összetevők energiasávja láthatók. A szaggatott vonallal jelzett Fermi-nívók egyvonalba kell essenek, ezt a rétegszerkezetben a termodinamikai egyensúly követeli meg. A vezetési és vegyértéksávok az illesztett Fermi-szinthez képest eltolódnak és

ennek megfelelően az átmeneteknél (más szóval sáv-eltolásoknál) küszöbök (gátak) alakulnak ki. A példaként bemutatott szerkezet nyitóirányú feszültség rákapcsolását követően jó LED szerkezetként funkcionálhat: a p irányból érkező lyukak nem tudnak a p-n küszöbön átjutni, a n felől érkező elektronok nem tudnak a p-p küszöbön túlra diffundálni, ezért mindkét töltéshordozó egy közös, keskeny intervallumot foglal el. A hasonló módon elkészített szerkezetben nem csak azt határozhatjuk meg, hogy hol legyen a fény emisszió, hanem azt is, hogy hol legyen az abszorpció. Ez a fény hullámhossz konvertálása esetén szintén kulcsfontosságú.

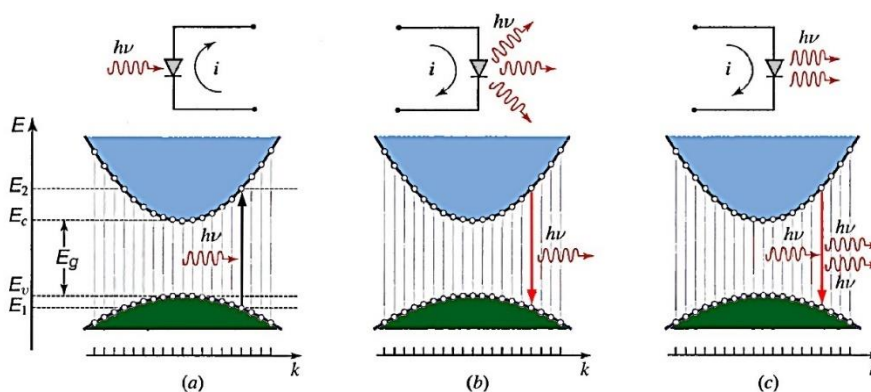
Ahogy a 4.1.4. fejezetben említettem, a diszlokációk abszorbeálják a fényt. Ilyen diszlokációk könnyen kialakulhatnak az eltérő anyagok határfelületein, mert az eltérő anyagoknak (vagy ugyanolyan anyagrendszerben az eltérő összetételű anyagoknak) eltérő a rácsállandójuk. A diszlokációk az emittált fény mennyiségét csökkentik, de a hullámhossz konverzióra is károsak, mert nem a kívánt helyen abszorbeálóknak. Emiatt fontos, hogy az eltérő anyagok rácsillesztettek legyenek, melyhez nem elegendő a gondos tervezés, de technológiailag is biztosítani kell a diszlokáció mentes illesztettséget.

### 4.3. Foton-elektron kölcsönhatások

#### 4.3.1. Abszorpció és emisszió

A félvezető szerkezetekben számos foton-elektron kölcsönhatás történhet. Ezek közül a legfontosabbak az abszorpció, a spontán emisszió és stimulált emisszió.

Abszorpció esetén a foton elnyelődik, energiáját átadja a vegyértéksávban tartózkodó elektronnak, ami energiaszint tekintetében a vegyértéksávból a vezetési sávba kerül át. Egyszerűbben: a foton hatására egy elektron-lyuk pár keletkezik. Az abszorpció feltétele, hogy az elnyelendő foton energiája nagyobb legyen, mint a tiltott sáv szélessége, azaz  $h\nu > E_g$ . Az energiamegmaradás miatt nem biztos, hogy pont a vezetési sáv aljára, hanem valószínűleg valamivel magasabb energiaállapotba kerül az elektron, ld. 4.2.d) ábra is az eloszlás valószínűségről. Az abszorpció elvén alapul a fotodetektorok működése. Az abszorpció szerepet játszik a heteroátmenetekkel rendelkező lumineszkáló LED szerkezetek működésében is, mert elnyeli a fotonok egy részét, melyek így szabad töltéshordozókként másik gerjesztési folyamatban tudnak részt venni.



4.11. ábra. a) abszorpció, b) spontán emisszió, c) stimulált emisszió. [61]

Spontán emisszió esetén tulajdonképpen ennek fordítottja történik: egy elektron-lyuk pár rekombinációja során a vezetési sávban tartózkodó elektron energiát veszít, ez az energia foton formájában kerül kisugárzásra. Az energiamegmaradás itt is érvényes, az elektron valamilyen (a vezetési sáv aljánál magasabb)  $E_2$  energiaszintről (a vegyértéksáv tetejénél alacsonyabb)  $E_1$  energiaszintre zuhan, a kisugárzott foton energiája  $h\nu > E_2 - E_1$ , ld. (4.12.) egyenletet is. A foton  $h\nu$  energiája egyben a hullámhosszát is meghatározza ld. (4.16.) egyenlet. Ez a folyamat az alapja a LED-ek működésének.

Stimulált emisszió esetén a rekombinációt egy beeső foton váltja ki. A beeső foton nem nyelődik el, hanem a az elektron-lyuk pár rekombinációja során egy újabb fotont keletkeztet, mely

fázisában, polarizációjában, energiájában (és ennél fogva hullámhosszában is) a beeső fotonnal azonos. Ezt optikai erősítésnek hívjuk, a lézer diódák működésének alapja.

Mindhárom esetben teljesülnie kell az energiamegmaradás és az impulzusmegmaradás feltételének is.

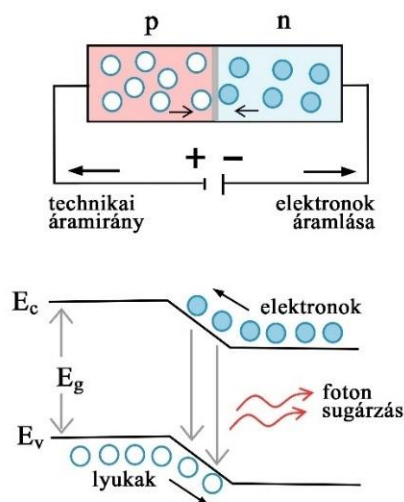
$$p_2 - p_1 = h\nu/c = h/\lambda \quad (4.20.)$$

A LED működése szempontjából a spontán emisszió esetén ez azt jelenti, hogy a foton  $h/\lambda$  impulzusa nagyon kicsi az elektronok (és lyukak) impulzusához képest.

### 4.3.2. A spontán emisszió hatásfoka

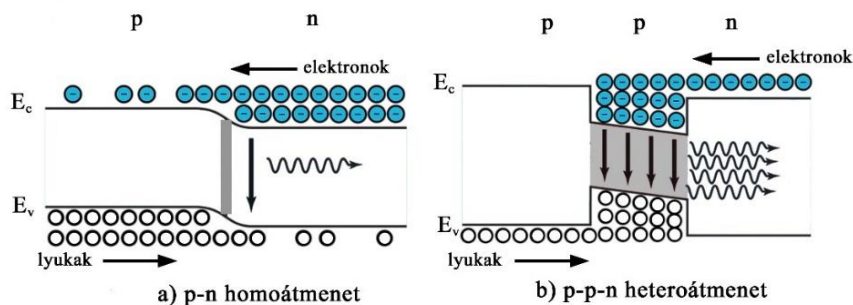
A LED-ek foton kibocsátásának az alapja a spontán rekombináció, mely nyugalmi állapotban a csekély szabad töltéshordozó sűrűség miatt jelentéktelen, a szokásos fotometriai műszerekkel nem detektálható és természetesen a látható tartományba eső sugárzás esetén szemmel érzékelhetetlen. Ahhoz, hogy hasznos sugárforrássá váljon a LED, energiaforrásra van szükség, mely nagy számú elektron-lyuk párt keletkeztet, így nagy számú rekombináció és foton keletkezése várható. Ez az energiaforrás közvetett vagy közvetlen módon keletkeztethet töltéshordozó párokat.

Közvetett mód az elektromágneses sugárzás, azaz maguk a fotonok, melyek abszorpcióval töltéshordozókat generálnak. Az így keletkezett töltéshordozók a félvezető anyagban rekombinálódhatnak és más energiájú fotonokat hozhatnak létre, ez a lumineszcencia. A kutatott anyagrendszerben az ilyen lumineszkáló rétegeket használok hullámhossz konverzióra, melyet később részletesen kifejtek. A közvetlen mód (a szokásos LED működés) elektromos energiával kelt töltéshordozó párokat a 4.2. fejezetben bemutatott p-n átmenet nyitóirányú előfeszítésével. A rákapcsolt feszültség hatására a kiürített réteg csökken, a feszültség növelésével nő az n-rétegbe injektált lyukak és a p-rétegbe injektált elektronok száma. Az energiadiagramban látható, hogy a töltéshordozók a potenciálgát miatt összetorlódnak a kiürített réteg környezetében, így rekombinálódnak, foton formájában lesugározva az elektron-lyuk páros közti energiakülönbséget.



4.12. ábra. Spontán emisszió okozta fénykeltés a LED-ben

A 4.2.3. fejezetben említett heteroátmenetek jelentősen növelni tudják a kisugárzott teljesítményt (látható fény esetén a fényáramot). Míg a homoátmenetes diódánál nagyon vékony kiürített réteg környékén történik a rekombináció, a heteroátmenet esetén a potenciálgátak közé szorított és nagy mennyiségben injektált töltéshordozók lényegesen több fotont állítanak elő. A gyakorlatban ezért a többrétegű, p-p-n vagy p-i-n heteroátmeneteket tartalmazó struktúrák használatosak LED-ek céljára (4.13. ábra):



4.13. ábra. LED-ek sugárzási teljesítménye:

a) homoátmenet és b) több rétegű heteroátmenet esetén [63] (átdolgozott ábra)

A szabad töltéshordozók rekombinációja nem mind sugárzásos, az összes és a sugárzásos rekombináció arányát fejezi ki a belső  $\eta_i$  kvantumhatásfok, melyet a (4.18.) képletben definiáltam. Az  $\eta_i$  fontos a fotonok mennyiségének (fotonfluxus) meghatározásában.

Az előfeszítetlen, termikus egyensúlyi állapothoz képest a nyitóirányú előfeszítéssel  $\Delta n$  többlet elektron (és ezzel együtt  $\Delta p$  többlet lyuk) kerül a p-n átmenethez. A rekombináció időtartama  $\tau$ . Ha ismerjük az aktív tartomány  $V$  térfogatát és a másodpercenként injektált töltéshordozók  $\Delta n$  számát, akkor ebből meghatározható  $R$  injekciós sebesség [töltéshordozópár/cm<sup>3</sup>×s]. Mivel a generáció sebessége és a rekombináció sebessége egyensúlyban kell legyen, ezért [61]:

$$\Delta n = R\tau \quad (4.21.)$$

Ebből meghatározható a sugárzásos rekombináció sugárzási teljesítménye, azaz a fotonfluxus (mely nem azonos a fényárammal) a (4.18.) képlet felhasználásával [61]:

$$\Phi = \eta_i R V = \eta_i \frac{V \Delta n}{\tau} = \frac{V \Delta n}{\tau_r} \quad (4.22.)$$

Ha ismerjük a LED-en áthaladó  $I$  áramerősséget, akkor  $R$  injekciós sebesség felírható a következő alakban is:

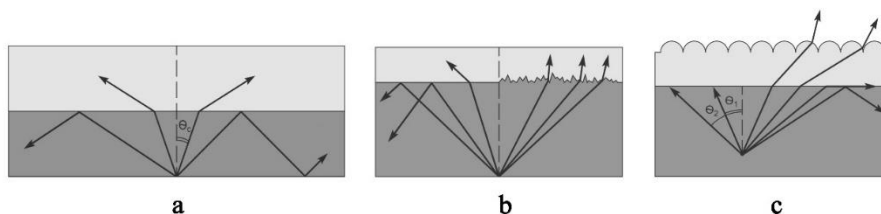
$$R = \frac{I/e}{V} \quad (4.23.)$$

Ebből és a (4.21.) összefüggésből következik, hogy a  $\Phi$  belső fotonfluxus az áramerősséggel egyenesen arányos:

$$\Phi = \eta_i \frac{I}{e} \quad (4.24.)$$

A keletkezett fotonok mennyiségét ismerjük, azonban további veszteséget jelent a fotonok kiléptetése a LED szerkezetből. A spontán emisszió esetén véletlenszerű irányban indul el a foton a keletkezési helyről, ezért az aktív tartomány szabadonsugárzó jellegű sugárzási karakterisztikával rendelkezik. Minden olyan határfelület, mely optikailag eltérő törésmutatójú, csökkenti az áteresztett fotonok mennyiségét, mert lesznek olyan sugármenetek, melyek a teljes visszaverődés szöge alatt érik el a határt. Jelentős lehet a különbség a hordozó felé (ha a hordozón keresztül történik fénykilépés) és különösen jelentős a LED felszínén, ahol a félvezető-levegő határfelület van. Tovább csökkenti a kilépést a kontaktus fémezés visszaverő hatása. A kilépő fotonok aránya a keletkezett fotonokhoz képest a kiléptetés hatásfoka, azaz az  $\eta_e$  kinyerési hatásfok.

Az  $\eta_e$  kinyerési hatásfokot javítani lehet a LED felületének érdesítésével vagy mikrolencsék alkalmazásával (4.14. ábra).



4.14. ábra. Foton kiléptetés veszteségei a félvezető-levegő határfelületen:  
 a) a teljes visszaverődés határszöge alatti sugármenetek visszatükröződnek  
 b) érdesítéssel és c) mikrolencsékkel csökkenthető a visszavert sugármenetek száma

A belső és a kinyerési hatásfok szorzata az ún.  $\eta_{ex}$  külső hatásfok. Ez határozza meg, hogy a rekombinációkból mennyi olyan foton származott, melyet ki is lehetett léptetni a LED szerkezetéből. Képletszerűen felírva:

$$\eta_{ex} \equiv \eta_e \eta_i \quad (4.25.)$$

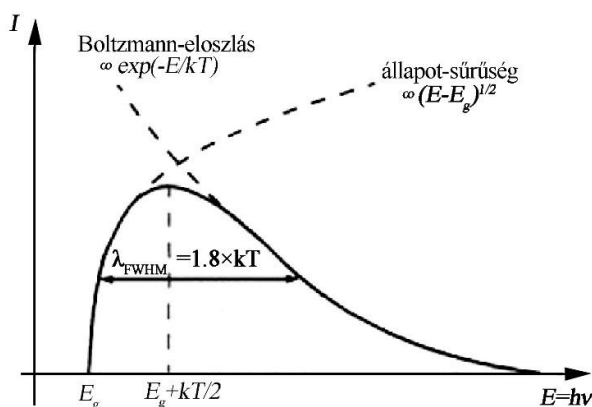
A kilépő fotonok mennyisége a  $\Phi_0$  külső fotonfluxus, értelemszerűen ez is az áramerősséggel egyenesen arányos:

$$\Phi_0 = \eta_{ex} \frac{I}{e} \quad (4.26.)$$

### 4.3.3. A spontán emisszió energia eloszlása

A gyakorlatban a LED-ek spektrális eloszlását gyakran szimmetrikusnak tekintjük, értve az alatt a félértékszélesség ( $\lambda_{FWHM}$ ) sugárzási csúcsra való szimmetriáját is. Elméletileg sosem szimmetrikus a LED spektruma és ez pontos mérésekkel kimérhető.

A 4.1.2. fejezetben leírtak szerint az adott foton energiája (és így hullámhossza is) valószínűségi változó, várható értéke a félvezető  $E_g$  tiltott sáv nagyságából számolható. A töltéshordozók sűrűség eloszlási függvénye viszont ezt befolyásolhatja a vezetési és a vegyértéksávban egyaránt, ezért a LED nem monokromatikus. A szűk sugárzási tartomány nem szimmetrikus, és további hatással lehet rá az adalékolás, mely a Fermi-szintet eltolja. Az intrinsic direkt félvezető esetében a Boltzmann-eloszlás fogja befolyásolni az adott foton  $h\nu$  energiáját. Az energia eloszlásfüggvénye meghatározza a spektrális eloszlást, ami két részfüggvény szorzataként értelmezhető.



4.15. ábra. Stimulált emisszió energiaeloszlása [64]

Az energia spektrum félértékszélessége ebből következően lesz  $\lambda_{FWHM} = 1.8 \times kT$  nagyságú tartomány, ahol a maximális intenzitás  $I_{max} = E_g + kT/2$  energiánál van, tehát ez lesz a LED csúcshullámhossza [64]. Ebből levezethető, hogy a LED hullámhossz szerinti félértékszélessége a csúcshullámhossz négyzetével arányos, azaz  $\lambda_{FWHM} \sim \lambda_p$ , de ennek konkrét értékét az anyagrendszer és a felépítés is befolyásolja.

## 5. Félvezető anyagrendszerek

### 5.1. A vegyületfélvezetők elemei és csoportosításuk

A félvezető anyagok lehetnek szervesek vagy szervetlenek. A szerves félvezető anyagokból – főként nyomtatási technológiákkal – számtalan innovatív, XXI. sz.-i elektronikai alkatrész készül, többek közt szerves LED-ek, azaz OLED-ek is. Bár gyakorló mérnökként nagyon fontosnak tartom az OLED-eket és nagy fejlődési lehetőség rejlik még a technológiában, mely elsősorban a kijelző iparban és a dekoratív belsőtéri világítástechnikában érhető tetten, a szerves félvezetőkről ezen megemlítésen túl e dolgozatban nem kívánok foglalkozni, mert e kutatásnak nem tárgya.

A szervetlen félvezető anyagok lehetnek elemi vagy vegyületfélvezetők, illetve oxidok. Néhány olyan vegyület is rendelkezik félvezető tulajdonságokkal, melyet nem elsősorban félvezető céljára használ az ipar, de néha, bizonyos alkalmazásokban félvezetőként használjuk, ilyen pl. az ásványi pirit ( $\text{FeS}_2$ ) vagy a réz(II)-szulfid ( $\text{CuS}_2$ ).

Az elemi félvezetők a Si, Ge és a C gyémánt módosulata. A Si a legelterjedtebb, az elektronikai eszközök alkatrészei nagyrészt ezen alapulnak. A Ge kitűnő fotodetektor anyag, napelem készítésére is alkalmas. A gyémánt viszonylag ritkán, nagyfeszültségű és magas hőmérsékletű alkalmazásokban fordul elő. Mivel mindhárom indirekt félvezető, fénykeltésre, LED-alapanyagként nem alkalmasak.

A vegyületfélvezető olyan félvezető anyag, amely két vagy több különböző elemből áll, szemben az elemi félvezetőkkel, mint például a szilícium (Si) vagy a germánium (Ge), amelyek egyetlen elemből állnak. A vegyületfélvezetőket általában a periódusos rendszer III. és V. vagy II. és VI. főcsoportjának elemei alkotják. Például a gallium-arsenid (GaAs) egy ún. „III-V” vegyületfélvezető, mert a III. és V. főcsoport elemeiből áll. A vegyületfélvezetők lehetnek indirekt vagy direkt sávszerkezetűek. LED-ek és lézerdiodák készítéséhez a direkt sávú vegyületfélvezetők alkalmasak.

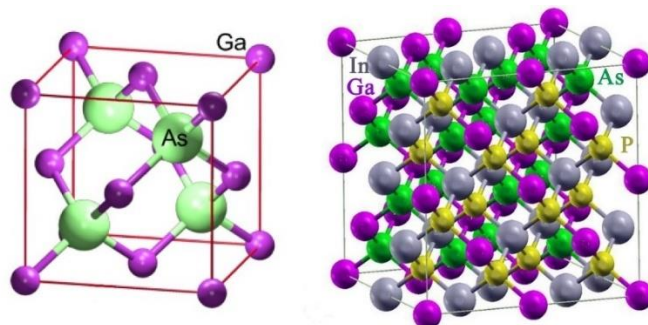
1 H Hydrogen 1,008																	2 He Helium 4,003
3 Li Lithium 6,941	4 Be Beryllium 9,012											5 B Boron 10,81	6 C Carbon 12,011	7 N Nitrogen 14,007	8 O Oxygen 15,999	9 F Fluorine 18,998	10 Ne Neon 20,180
11 Na Sodium 22,990	12 Mg Magnesium 24,305											13 Al Aluminium 26,982	14 Si Silicon 28,086	15 P Phosphorus 30,974	16 S Sulfur 32,065	17 Cl Chlorine 35,453	18 Ar Argon 39,948
19 K Potassium 39,098	20 Ca Calcium 40,078	21 Sc Scandium 44,956	22 Ti Titanium 47,88	23 V Vanadium 50,942	24 Cr Chromium 51,996	25 Mn Manganese 54,938	26 Fe Iron 55,845	27 Co Cobalt 58,933	28 Ni Nickel 58,693	29 Cu Copper 63,546	30 Zn Zinc 65,38	31 Ga Gallium 69,723	32 Ge Germanium 72,630	33 As Arsenic 74,922	34 Se Selenium 78,96	35 Br Bromine 79,904	36 Kr Krypton 83,80
37 Rb Rubidium 85,468	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,906	40 Zr Zirconium 91,224	41 Nb Niobium 92,906	42 Mo Molybdenum 95,94	43 Tc Technetium 98,906	44 Ru Ruthenium 101,07	45 Rh Rhodium 102,905	46 Pd Palladium 106,42	47 Ag Silver 107,868	48 Cd Cadmium 112,411	49 In Indium 114,818	50 Sn Tin 118,710	51 Sb Antimony 121,757	52 Te Tellurium 127,603	53 I Iodine 126,905	54 Xe Xenon 131,29
55 Cs Cesium 132,905	56 Ba Barium 137,327	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178,49	73 Ta Tantalum 180,948	74 W Tungsten 183,84	75 Re Rhenium 186,207	76 Os Osmium 190,23	77 Ir Iridium 192,222	78 Pt Platinum 195,084	79 Au Gold 196,967	80 Hg Mercury 200,59	81 Tl Thallium 204,383	82 Pb Lead 207,2	83 Bi Bismuth 208,980	84 Po Polonium 209	85 At Astatine 210	86 Rn Radon 222
87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 266	107 Bh Bohrium 264	108 Hs Hassium 277	109 Mt Meitnerium 276	110 Ds Darmstadtium 281	111 Rg Roentgenium 282	112 Cn Copernicium 285	113 Nh Nihonium 286	114 Fl Flerovium 289	115 Mc Moscovium 288	116 Lv Livermorium 293	117 Ts Tennessine 294	118 Og Oganesson 294

5.1. ábra. A vegyületfélvezetők gyakori alkotóelemei. Elemi félvezetők – sárga, vegyületfélvezetők elemei – kék és zöld, melyből a jelen kutatás elemei zölddel kiemelve.

Összetétel szerint megkülönböztethetők a két összetevőből álló (binér), a három összetevős (ternér) és a négy összetevős (kvaterner) vegyületfélvezetők. A binér esetén a legkönnyebb szemléltetni a vegyületfélvezetők rácsszerkezetét: az összetevők aránya 1:1, szerkezete hasonlít az ionrácséhoz (pl.  $\text{NaCl}$ ), csak míg az ionrácsban szabályos sorrendben felváltva pozitív és negatív ionok váltják egymást, a (pl. III-V) vegyületfélvezetőben három és öt vegyértékű atomok teszik ugyanezt. Az ionrácsos anyagban a pozitív és negatív töltések száma kiegyenlíti egymást, kifelé az anyag semleges. Ennek analógiájára a III-V vegyületfélvezető atomjainak összessége is hasonló félvezető alaptulajdonságokkal bír, mint a négy vegyértékű Si vagy Ge, hiszen „átlagosan” négy vegyértékelektront tartalmaz atomonként. A ternér rendszerekben – példaként



megint csak a III-V típusúaknál maradva – a III. vagy V. főcsoport elemeiből egyszerre kettő van jelen, melyek  $N$  mennyisége együtt teszi ki a másik főcsoportba tartozó összetevő  $N$  mennyiségét. Ilyen pl. a  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , ahol  $x$  az Al moláris aránya 0-1 közti skálán, a Ga esetén az  $1-x$  értelemszerűen kiegészíti ezt, számszerű például  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  a III. főcsoportból molárisan 30% Al-t és 70% Ga-t tartalmaz. A kvaterner vegyületeknél mindkét főcsoport 2-2 elemmel vesz részt a vegyületben. Ilyen a kutatás tárgyát képező  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  is, ahol a III. főcsoportból a Ga aránya  $x$  a 0-1 közti skálán, az In értelemszerűen  $1-x$  arányban egészíti ki azt, másrészt az V. főcsoportból az As aránya  $y$ , melyet a P  $1-y$  arányban egészít ki. A fenti III-V vegyületfélvezetők analógiájára binér, ternér és kvaterner szerkezetek IV-VI és II-VI főcsoportokból is kialakíthatók.



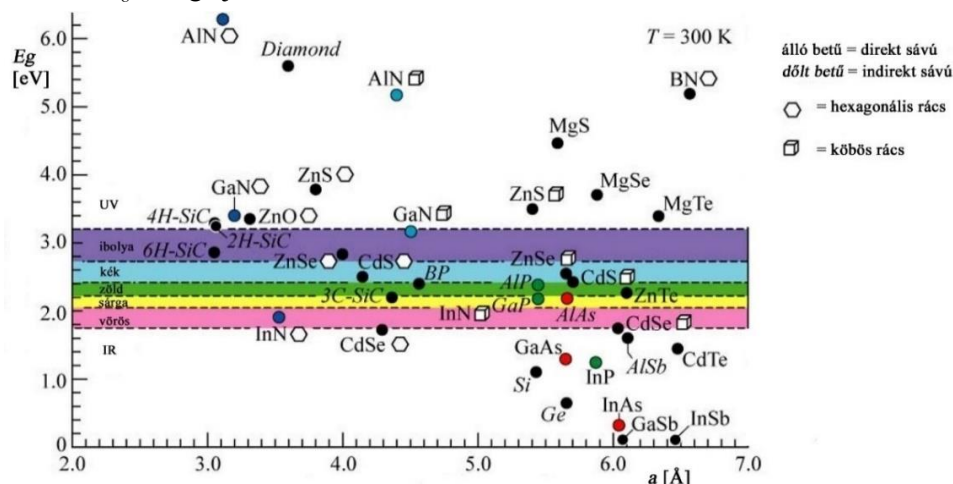
5.2. ábra. Rácsszerkezetek összehasonlítása. Balra a GaAs binér lapközepes köbös rácsa, jobbra a GaInAsP kvaterner rácsa. Elemek színei: Ga – lila, As- zöld, In – szürke, P – sárga

A leggyakoribb vegyületfélvezetők, a direkt sávú (a ternér és kvaterner vegyületfélvezetőknel a gyakorlati haszonnal bíró összetételekben direkt sávú) anyagokat vastag betűvel jelölve:

- IV-IV: **SiC**.
  - Jó hordozó, mert a több mint 250 féle polimorf módosulatából számos létezik egykristályként különböző rácsállandókkal, ezért jól illeszthető más vegyületfélvezetőkhez.
- III-V binér: **AlN** (UV LED), **GaN** (kék LED, hordozóként is használatos), **GaAs** (NIR LED, hordozó), **GaSb**, **InN**, **InAs**, **InP**, **InSb**, BP, GaP, AlP, AlSb.
  - Kiemelendő a GaP, mely indirekt, de képes fényt emittálni. Adalékolástól függően lehet 555 nm, 565 nm vagy 700 nm fényű, ezek közül az 555 nm a  $V(\lambda)$  láthatósági függvény nevezetes és más anyagrendszerrel nem előállítható hullámhossza.
  - Az **InP** főként hordozó, számomra azért fontos, mert a kutatásban szereplő GaInAsP hordozójául szolgál.
- III-V ternér:  **$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$**  (IR LED, IR lézer LED),  **$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$**  (NIR lézer LED),  **$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$**  (piros lézer LED),  **$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$** ,  **$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$** ,  **$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$**  (MIR LED),  **$\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$** ,  **$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$**  (sárga-vörös LED-ek, gyakori),  **$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$**  (kék-UV-B lézer LED),  **$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$**  (zöld LED),  **$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$** ,  **$\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$** ,  **$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$** .
  - Kiemelendő az  **$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$**  kék LED, a fehér LED és a korszerű világítástechnikai alkalmazások leggyakrabban ezt használják.
  - Szintén fontos a  **$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$** , mely a sárga-narancs-vörös LED-ek anyaga és szintén gyakori.
- III-V kvaterner:  **$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{P}_{1-y}$** ,  **$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$** ,  **$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$** ,  **$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$** ,  **$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$** ,  **$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$** ,  **$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$** ,  **$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$** .
  - Kiemelendő a  **$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$** , mely e kutatás tárgya, NIR LED.
- II-VI binér: **CdS**, **CdSe**, **CdTe**, **ZnSe**, **ZnS**, **ZnTe**.
  - A **CdS** és a **CdSe** kvantumdot anyag, melyek adalékolva lumineszkálnak, tehát hullámhossz átalakító rendszerekben másodlagos fénykibocsátóként viselkedhetnek.
- II-VI ternér:  **$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$** ,  **$\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$** ,  **$\text{Hg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$** ,  **$\text{Hg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$** .
- II-V kvaterner:  **$(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})_3(\text{P}_y\text{As}_{1-y})_2$**

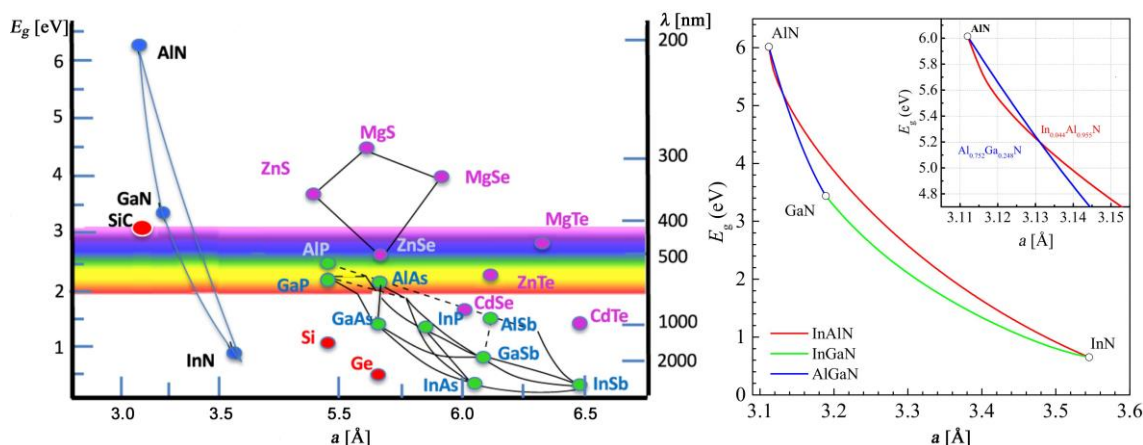
## 5.2. Vegyületfélvezetőkben rejlő lehetőségek és korlátok a LED-ek esetén

A különféle összetételű félvezetőkből készített LED-ek különféle  $E_g$  tiltott sávval és ennek megfelelően különféle sugárzási csúcshullámhosszal (látható tartományban: színnel) rendelkeznek. Általánosságban igaz, hogy a periódusos rendszer magasabb számú periódusaiból származó elemek nagyobb  $a$  rácsállandóval rendelkező kristályokat alkotnak, ugyanakkor kisebb lesz a tiltott sáv  $E_g$  energiája.



5.3. ábra. Az elemi és néhány binér vegyületfélvezető rácsállandó – tiltott sáv összefüggése. A színes sávok a sugárzott fény spektrumszínét szemléltetik [65]

A ternér és a kvaterner félvezetők rácsállandó – tiltott sáv összefüggésében nem pontok, hanem területek alakulnak ki, ugyanis ezek binér párok közötti folytonos átmenetként értelmezhetők (5.4. ábra jobb oldal). A binérek közötti közvetlen átmenetek az  $a$ - $E_g$  összefüggés ábrázolásában nem feltétlenül egyenes szakaszok. Például a  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  kvaterner esetében az (InN, GaN, AlN) binér csúcspontok között az  $(\text{In}_a\text{Ga}_{1-a}\text{N}, \text{Al}_b\text{Ga}_{1-b}\text{N}, \text{In}_c\text{Al}_{1-c}\text{N})$  ternér szakaszok alakulnak ki, ezek határolják azt a területet, ahol a kvaterner állapot tetszőleges összetevő aránnyal kialakulhat. Ugyanakkor határoló szakaszok nem csak hogy nem egyenesek, még metszik is egymást egy adott összetételnél [66].



5.4. ábra. Bal oldal: Néhány ternér és kvaterner vegyületfélvezető rácsállandó – tiltott sáv összefüggése. A színes sávok a sugárzott fény spektrumszínét szemléltetik [9]. Jobb oldal: Az  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  vegyületfélvezető rácsállandó – tiltott sáv összefüggése egy részletes ábrán, az AlN csúcs körüli tartományt kinagyítva [66]

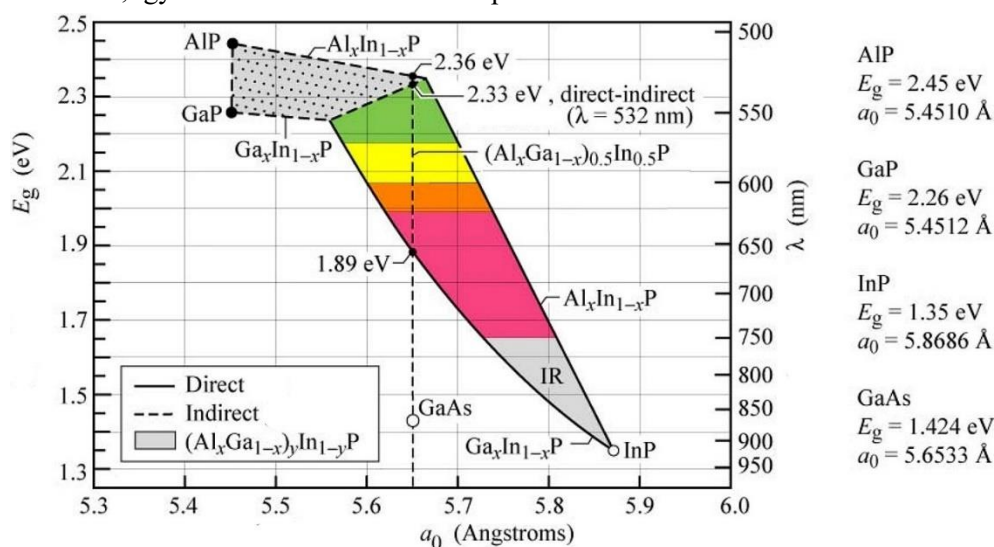
A ternér és kvaterner vegyületfélvezetők összetételeinek határait végső soron a binér pontok határozzák meg. Az 5.3. ábrán, néhány binérre bemutatott grafikus összefüggésben az egymással vegyületfélvezetőt alkotó kettőnél több összetevős anyagokat mutatja be az 5.4. ábra bal oldala.



Az összetevők arányának változásával nem csak az  $E_g$  tiltott sáv változik, hanem ezzel együtt az  $a$  rácsállandó is. A változás az  $E_g$ -hez hasonlóan folytonos, de nem lineáris.

Ahogy az ábrákon látható, pl. az  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  a látható tartomány bármely színében képes sugározni, összetételtől függően. Vannak olyan esetek, amikor az összetétel változása a sáv szerkezetre is hatással van, tehát indirektből direktbe vagy fordítva változik. Az ilyen vegyületfélvezetők csak bizonyos, a ternér vonalak által határoltnál kisebb területre korlátozódó összetételi kombinációknál tudnak LED-ként működni.

Az összetétel sokféleségeinek lehetőségét azonban nem csak a sáv szerkezet változása korlátozza be. A gyakorlatban jóval nagyobb korlátozó tényező, hogy milyen hordozóra növeszthető az adott vegyületfélvezető. A hordozó rácsállandója meghatározza azon összetételek rácsállandóját is, mely növeszthető rá, hiszen a hordozótól eltérő rácsállandójú összetételek a hordozó és a heteroepitaxiával ránövesztett réteg határán a növesztett rétegben rácsfeszültséget, deformításokat, nagyobb eltérés esetén rácshibákat hoznak létre. Ezek elnyelik az aktív rétegből sugárzott fotonokat, valamint a töltéshordozó áramlás hatásfokát is rontják, ugyanakkor növelik a hőmérsékletet, így tovább rontva a működési paramétereket.



5.5. ábra. Az  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$  rácsállandó – tiltott sáv összefüggése. A pontozott területen található összetételek esetén indirekt a félvezető. A direkt-indirekt átmenetnél éles törés van a  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  és az  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  határoló vonalakban. A színes sávok a sugárzott fény spektrumszínét szemléltetik, mely a NIR tartományba is átnyúlik [65]

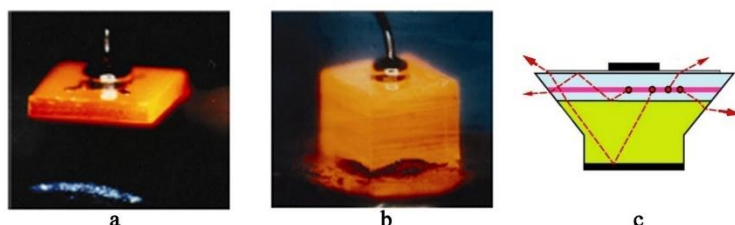
A gyakorlati alkalmazásokban, az üzemeleg félvezetőben a rácshibákkal terhelt réteg helyi többlet melegedése (relatív magasabb hőmérséklete) tovább növelheti az újabb rácshibák kialakulásának az esélyét, ezáltal egy önrontó folyamatot indukálhat, mely előbb-utóbb az eszköz tönkremenetelét okozza. A hordozó, melyhez adott rácsállandójú összetételek illeszthetők, lehet a vegyületfélvezető valamely binérje, de – ritkább esetben – lehet más elemet is tartalmazó vagy teljesen más elemekből álló hordozó is.

Előbbire példa az 5.5. ábrán látható, ahol a GaAs jelenik meg, mint lehetséges hordozó. A szaggatott vonallal jelölt sáv 1.89–2.36 eV (piros-zöld) tartományra korlátozza a sugárzást GaAs hordozó esetén ( $a = 5.65315 \text{ \AA} = 0.56315 \text{ nm}$ ) [67]. Más, nagyobb rácsállandójú hordozó esetén ugyanez a  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$  anyagrendszer sötétvörösben vagy IR tartományban sugározhat. A rácsállandót az InP rácsállandójáig lehet növelni, ahol InP-InP homoepitaxiás NIR LED-et lehet ugyan készíteni, de a gyakorlatban a rossz hatásfoka miatt nem alkalmazzák.

Utóbbira példa a világítástechnikában forradalmat jelentő LED fényforrások alapját adó kék GaInN LED, mely nem csak az egyik binérjére, a GaN hordozóra készíthető, hanem teljesen más elemekből álló hordozóra is. Ez lehet a szintetikus zafír ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mely a leggyakoribb, olcsó és jó alapot ad a heteroepitaxiális növesztéshez, másrészt lehet a szilícium-karbid ( $4\text{H-SiC}$ ). A három említett hordozó közül a zafír rendelkezik a legnagyobb rácsállandóval ( $4.758 \text{ \AA} = 0.4758 \text{ nm}$ ),

mely méretében és hexagonális típusában is illeszkedik a GaInN-hez, amely így a jellegzetes 450 nm körüli hullámhosszúságú királykék fényt tudja kibocsátani [68].

Az ideális hordozó kiválasztásának további szempontjai: minél jobb elektromos vezetőképesség, minél jobb hővezetés és – bizonyos LED konstrukcióknál – legyen átlátszó a kisugárzott hullámhossztartományra nézve. Előbbieket az adott anyagrendszerhez illeszthető hordozók esetében mérlegelni kell, a töltéshordozó áramlás adalékolással módosítható, a hővezetés anyagra jellemző állandó lesz, mely a LED hűtése és ezen keresztül élettartama, megbízhatósága szempontjából meghatározó lehet. A hordozó átlátszósága azért fontos, mert az aktív rétegből a tér bármely irányába indulhat foton, az aktív réteg optikai szempontból kvázi-szabadonsugárzó.



5.6. ábra. A hordozó spektrális transzparenciája.

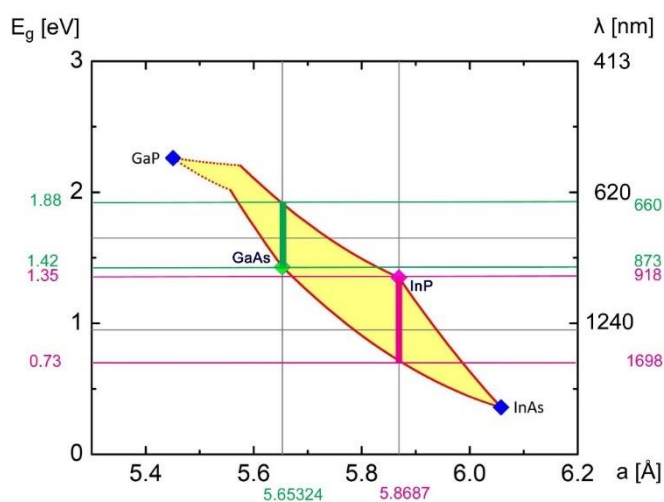
- a) Narancs AlGaInP LED GaAs hordozón. b) Narancs AlGaInP LED GaP hordozón.  
c) Egy GaInN LED néhány belső sugármenetének vázlatja, melyek közvetlenül vagy a fémzésről visszaverődve lépnek ki [65]

Egyes sugármenetek a hordozó irányába mutatnak, melyek – konstrukciótól függően – kiléphetnek vagy visszaverődhetnek a hasznosulás érdekében, de mindkét eset csak az adott sugárzásra „átlátszó” hordozóban valósulhat meg.

Bár sok korlátozó tényező van, ugyanakkor látható, hogy nagyon sokféle a vegyületfélvezetők, egy-egy anyagrendszer akár többféle hordozóra is növeszthető, ezért ternár és különösen kvaterner anyagokból széles határok közt lehet tetszőleges hullámhosszra (hullámhossztartományra) tervezni egyedi tulajdonságokkal bíró, hangolható LED-et. Ezt angolul „LED Bandwith Tailoring”-nak nevezett módszert használtam én is kutatásaimban.

### 5.3. GaInAsP mint félvezető anyag

A kutatás tárgyát képező GaInAsP rácsállandó-tiltott sáv összefüggése (5.7. ábra) és néhány alapvető tulajdonsága, valamennyi adat és egyenlet  $T = 300$  K esetén.



5.7. ábra. A  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  rácsállandó – tiltott sáv összefüggése. A pontozott vonallal határolt területen található összetételek esetén indirekt a félvezető. A piros sáv az InP-hoz illeszkedő rácsállandójú összetételeket jelzi. A feltüntetett értékek  $T = 300$  K-en értendők (átdolgozott ábra a [10] felhasználásával)

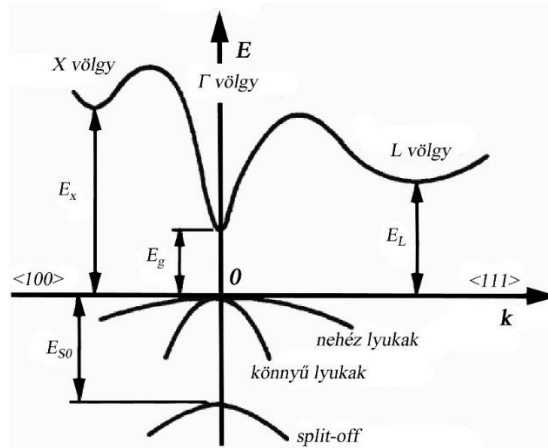
Kristályszerkezete: lapközepes köbös („zincblende”). Tiltott sáv tartománya: 0.354 eV (InAs) – 2.27 eV (GaP), a direkt sáv tartomány maximuma: 2.17 eV [69]. InP-hoz illesztett tiltott sáv tartománya 0.73–1.35 eV, azaz 918–1698 nm hullámhosszúságú NIR sugárzás állítható elő (elméletben) [10] [1]. A GaInAsP sáv szerkezete az 5.8. ábrán látható.

A  $\langle 100 \rangle$  Miller-index irányban vezetési sáv teteje és az X völgy közti  $E_X$  energia [69]:

$$E_X = (2.19 - 0.86y) \text{ [eV]} \quad (5.1.)$$

Az  $\langle 111 \rangle$  irányban a vezetési sáv teteje és az L völgy közti  $E_L$  energia [69]:

$$E_L = (1.93 - 0.73y) \text{ [eV]} \quad (5.2.)$$



5.8. ábra. A GaInAsP energia diagramja [69]

A vegyértéksávban a spin-kölcsönhatás miatti  $E_{S0}$  energiakülönbség [69]:

$$E_{S0} = (0.11 - 0.73y) \text{ [eV]} \quad (5.3.)$$

Az  $a$  rácsállandó és az  $E_g$  tiltott sáv kiszámításához az empirikus Vegard-szabály [70] kvaterner vegyületfélvezetőkre adaptálását lehet alkalmazni, mely lineáris interpolációt használ a komponensek rácsállandóinak moláris aránya alapján. A törvény feltételezi, hogy a rácsállandó lineárisan változik a komponensek koncentrációjával.

Ennek értelmében az általános rácsállandó  $A_x B_{(1-x)} C_y D_{(1-y)}$  kvaterner vegyületek esetén [71]:

$$a_0 = x \cdot y \cdot a_{AC} + x \cdot (1 - y) \cdot a_{AD} + (1 - x) \cdot y \cdot a_{BC} + (1 - x) \cdot (1 - y) \cdot a_{BD} \quad (5.4.)$$

ahol  $a_{AC}$ ,  $a_{AD}$ ,  $a_{BC}$  és  $a_{BD}$  a megfelelő binérek rácsállandói. A fenti egyenletből a  $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{As}_y \text{P}_{1-y}$  összetételtől függő  $a_{0\text{GaInAsP}}$  rácsállandója

$$a_{0\text{GaInAsP}} = x \cdot y \cdot a_{\text{GaAs}} + x \cdot (1 - y) \cdot a_{\text{GaP}} + (1 - x) \cdot y \cdot a_{\text{InAs}} + (1 - x) \cdot (1 - y) \cdot a_{\text{InP}} \quad (5.5.)$$

összevonva [3] szerint:

$$a_0(x, y) = 5.87 + 0.18x - 0.42y + 0.02xy \text{ [Å]} \quad (5.6.)$$

más forrás [71] szerint, pontosítva:

$$a_0(x, y) = 5.8688 + 0.1896x - 0.4176y + 0.0125xy \text{ [Å]} \quad (5.7.)$$

A binérek rácsállandója, valamint tiltott sávja és más fontos jellemzői (közelítő adatokkal) a következő táblázatban található [72]:

5.1. táblázat. A GaInAsP binérjeinek néhány fizikai jellemzője [73] [74] [75]

fizikai jellemző ( $T = 300 \text{ K}$ )	GaAs	InAs	InP	GaP
$a$ rácsállandó [ $\text{\AA}$ ]	5.653	6.058	5.869	5.451
$E_g$ tiltott sáv [eV]	1.42	0.36	1.35	2.74
$k$ hővezetési tényező [ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	0.44	0.27	0.68	0.77
$\mu_e$ elektron mozgékonyaság [ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	9200	2000–3300	5370	160
$\mu_h$ lyuk mozgékonyaság [ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	400	100–450	150	135
$\epsilon_r$ dielektromos állandó [ $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ ]	13.10	15.15	12.56	11.11
$n_i$ intrinsic vezető koncentráció [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$2.1\cdot 10^6$	$1.3\cdot 10^{15}$	$1.2\cdot 10^8$	$2.4\cdot 10^6$

Az  $E_g$  tiltott sáv értékének meghatározásához szintén a Vegard-szabály [70] kvaterner vegyületfélvezetőkre adaptálását [60] lehet alkalmazni, mely általános esetben  $A_xB_{(1-x)}C_yD_{(1-y)}$ :

$$E_g = x \cdot y \cdot E_{gAC} + x \cdot (1 - y) \cdot E_{gAD} + (1 - x) \cdot y \cdot E_{gBC} + (1 - x) \cdot (1 - y) \cdot E_{gBD} - b(x \cdot y \cdot (1 - y) \cdot (1 - x)) \quad (5.8.)$$

ahol  $E_{gAC}$ ,  $E_{gAD}$ ,  $E_{gBC}$  és  $E_{gBD}$  a megfelelő binérek tiltott sáv energiái,  $b$  pedig egy empirikus korrekciós tényező. Ezt átírva a  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  összetételtől függő  $E_g$  tiltott sáv értéke:

$$E_{g\text{GaInAsP}} = x \cdot y \cdot E_{g\text{GaAs}} + x \cdot (1 - y) \cdot E_{g\text{GaP}} + (1 - x) \cdot y \cdot E_{g\text{InAs}} + (1 - x) \cdot (1 - y) \cdot E_{g\text{InP}} - b(x \cdot y \cdot (1 - y) \cdot (1 - x)) \quad (5.9.)$$

Az  $E_g$  tiltott sáv értéke a direkt sávrendszert adó  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  összetételek esetén (Moon-féle összefüggés) [3]:

$$E_g(x, y) = 1.35 - x + 1.4y + 0.33xy - (0.758 - 0.28x)y(1 - y) - (0.101 + 0.109y)x(1 - x) \text{ [eV]} \quad (5.10.)$$

A kutatásaimban InP hordozóhoz illesztett GaInAsP rétegrendszereket vizsgáltam. Ideális esetben a kvaterner összetétel rácsállandója megegyezik az InP rácsállandójával, tehát az 5.7. ábra vastag piros vonalán helyezkedik el. Ha ezen belül kívánt hullámhosszúságú aktív réteget kell létrehozni, akkor az (5.5.) ((5.7.)) egyenletek eredménye  $a = 5.8687 \text{ \AA}$  (0.58567 nm) kell legyen, ugyanakkor az (5.9) egyenlet eredményeül kapott  $E_g$  értékéből számított  $\lambda$  is a kívánt értékű kell legyen. Ez tehát az (5.5.) és (5.9) egyenletrendszerként való megoldásával teljesíthető.

Példaként – a hosszabb számítási levezetés közlését mellőzve –, ha az InP hordozóhoz rácsillesztett  $\lambda = 1270 \text{ nm}$  csúcshullámhosszon sugárzó GaInAsP LED-et szeretnénk, akkor egyik feltételként  $\lambda = 1270 \text{ nm}$ -hez tartozó  $E_g \approx 0.975 \text{ eV}$  lesz, a másik feltételként  $a = 5.8687 \text{ \AA}$  (0.58567 nm). Az (5.5.); (5.9) egyenletrendszert megoldva ( $b = 0$  esetén) az eredmény:  $x = 0.301$ ;  $y = 0.651$ . A  $b$  korrekciós tényező általában kicsi, többszöri iterációval lehet közelíteni a helyes értékét, mely az anyagrendszeren túl a kísérleti körülményektől és berendezésektől is függ.

Az  $N_c$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] effektív állapotsűrűség a vezetési sávban InP-hoz illesztett rácsállandójú összetételek esetén [76]:

$$N_c \cong 4.82 \times 10^{15} \cdot (m_\Gamma/m_0)^{3/2} T^{3/2} \cong 4.82 \times 10^{15} \cdot (0.08 - 0.039y)^{3/2} T^{3/2} \quad (5.11.)$$

Az  $N_v$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] effektív állapotsűrűség a vegyérték sávban InP-hoz illesztett rácsállandójú összetételek esetén [76]:

$$N_v \cong 4.82 \times 10^{15} \cdot \left(\frac{m_h}{m_0}\right)^{3/2} T^{3/2} \cong 4.82 \times 10^{15} \cdot (0.6 - 0.18y)^{3/2} T^{3/2} \quad (5.12.)$$

A kvaterner vegyületfélvezetők adott összetételhez tartozó  $k$  hővezetési tényezőjét is meg lehet határozni a fent említett Vegard-szabály [70] szerint. Ugyanakkor egyes gyakorlati tapasztalok szerint [75] [74] [72] ez ettől kissé eltérő, nemlineáris. Az empirikus korrekciós tényezőkkel kiegészített összefüggés a  $k$  hővezetési tényezőre [75]:

$$k_{A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}}(x, y) = (1 - x)yk_{AC} + (1 - x)(1 - y)k_{AD} + xyk_{BC} + x(1 - y)k_{BD} + \lambda_{A-B}x(1 - x) + \lambda_{C-D}(1 - y) \quad (5.13.)$$

ahol  $\lambda_{A-C} = 20 \text{ [W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ ,  $\lambda_{A-B} = 70 \text{ [W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ ,  $\lambda_{C-D} = 30 \text{ [W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ .

## 6. Célkitűzések

### 6.1. Célok és lehetőségek áttekintése

#### 6.1.1. Spektrális jellemzők és pontszerűség

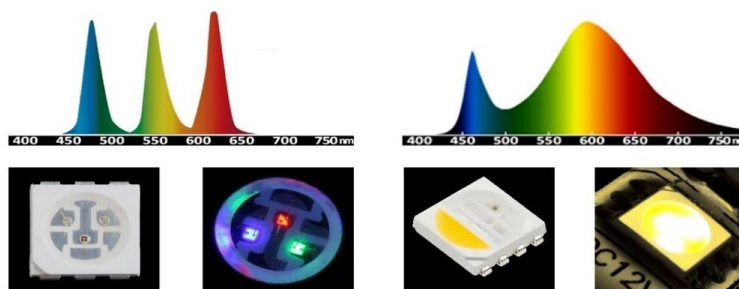
Ahogy a 2. fejezetben a bevezetőben is utaltam rá, a legfontosabb cél új kialakítású rétegszerkezetek kutatása az GaInAsP anyagrendszerben, amelyek eredményeként később NIR spektroszkópiás mobil műszerekben használható LED fényforrások hozhatók létre.



6.1. ábra. NIR tartományú hordozható spektroszkóp használat közben (illusztráció) [77]

A spektroszkópiában használt műszerekben a 2000-es évek előtt a különféle feketetest sugárzók (izzólámpa, izzított SiC, izzított fémek pl. NiCr stb.) jelentették a sugárforrást, NIR tartományban egyes készülékek használtak CO<sub>2</sub> lézert is, de a kéziműszerekben szinte kizárólag speciális izzólámpák voltak a fényforrások. A LED-ek rohamos fejlődésével ezen a területen is gyors változás állt be, és az újonnan fejlesztett NIR műszeres alkalmazásokban is egyre inkább egyeduralgódóvá vált a LED. A legnagyobb előnye a LED-nek az izzólámpához képest, hogy a kisugárzott energiát egy szűk hullámhossz tartományban adja le, ezért nagyban hozzájárul a hatékonyságához.

Számos beltéri alkalmazásban, különösen a lakásvilágítási területen szinte egyeduralgódó volt az izzólámpa a 2000-es évek előtt, de – mivel ez egy 2700–3000 K közti izzási hőmérsékleten üzemeltetett Planck-sugárzó – az elektromágneses sugárzásának kb. 95%-a az emberi szemmel láthatatlan IR tartományba esik, csak a maradék hasznosítható fényként.

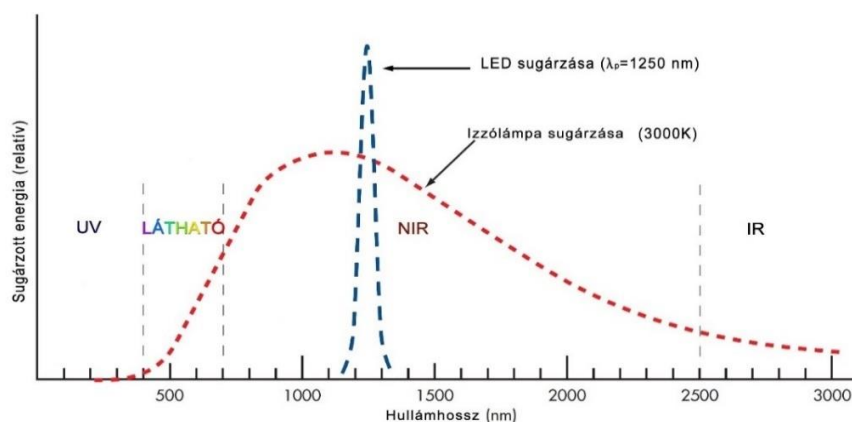


6.2. ábra. Balra fent egy RGB LED relatív spektruma, alatta az SMD tokozott alkatrész fotója meghajtás nélkül és üzemeltetés közben. Jobbra ugyanez fehér fényporos LED esetén, itt a meghajtás nélküli alkatrészfotón a fénypor egy része demonstrációs céllal utólag el lett távolítva

A LED legnagyobb előnye, hogy képes az összes kisugárzott fényt a látható tartományban leadni, de ez az előnye egyben a legnagyobb hátránya is: túl keskeny a spektruma ahhoz, hogy átfogja az emberi szemmel látható tartományt. A keskeny spektrum a 4.1.2. fejezetben taglalt fizikai okokra vezethető vissza, melyen a technológia tökéletesítésével sem lehet változtatni.

A Nakamura és társai által kifejlesztett, a világítástechnikát forradalmasító GaInN kék LED minden korábbi világítástechnikai célú LED-nél jobb hatásfokú, de csúcshullámhossza  $\lambda_p \approx 450$  nm, félértékszélessége  $\pm 50$  nm körüli, ezért a látható spektrum legfeljebb negyedét képes lefedni. A sávszélesítés elengedhetetlen, megoldása jellemzően több különböző

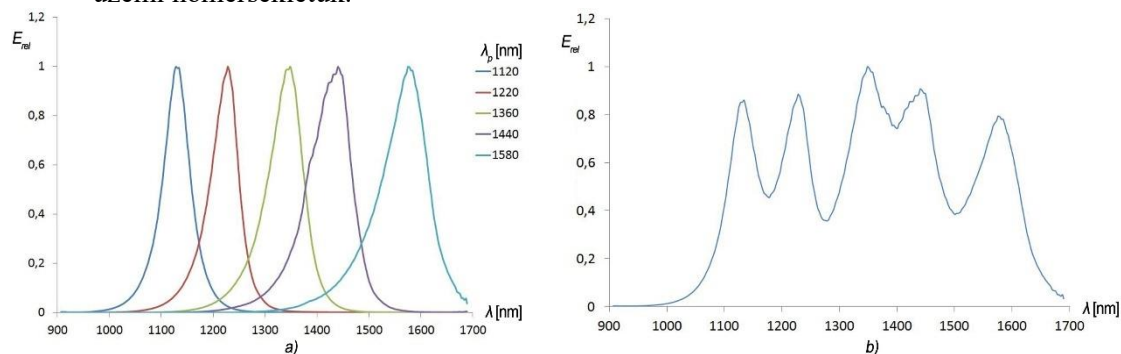
hullámhosszúságon sugárzó LED együttes alkalmazásán és/vagy fénypor használatán alapul. A több különböző LED együttes használata közismert, az ún. RGB (vörös-zöld-kék) LED-ek mind így működnek: a három LED közvetlenül egymás mellé beültetve, esetleg egy tokba integrálva (multichip) működik, együttes fényük fehéres az additív színkeverés miatt.



6.3. ábra. Egy halogén izzólámpa elvi spektrális energia eloszlása. Kisebb hullámhossz-intervallumokba, mint a VIS vagy a NIR, csak az izzó kisugárzott energiájának egy része jut, szemben a hangolható LED-ekkel (saját ábra, [78] megjelenítése alapján)

Alkalmazásuk ugyanakkor számos nehézséget is rejt magában:

- A három keskenyen sugárzó LED együtt sem képes lefedni a teljes látható spektrumot, hiányos a mélyvörös, a sárga, a zöldeskék és az ibolya, ezért a színvisszaadás gyenge.
- A három eltérő színű LED különböző vegyületfélvezető anyagrendszerben állítható elő, ezért villamos munkapontjuk is eltérő, emiatt külön-külön beállított tápellátás szükséges (praktikusan három tápegység).
- Az eltérő anyagrendszerű LED-ek eltérően öregsznek, ami fehér fényű üzemmód esetén már néhány ezer órás üzemidő alatt látható színkoordináta (és ezzel együtt színhőmérséklet) változást idéz elő. Ezt csak a tápegységek laboratóriumi kalibrálásával vagy minden egyes LED-hez rendelt érzékelővel és automatikus tápegység szabályozással lehet korrigálni, mely sem műszaki megoldás összetettségében, sem költségvonatában életszerű egy fehér fényforrás üzemeltetéséhez.
- Optikailag nem pontoszerű a fényforrás, még közös tokba helyezett chipok esetén sem alkalmazható műszerekben, mert bármely lencsés vagy tükrös optikai leképezéskor szín komponensenként eltérő sugármenetek képződnek. (A bel- és kültéri világítástechnikai alkalmazásokban ez látványos színes foltokat eredményez, akár tokra integrált lencse, akár világítótest búrájába integrált refraktor esetén.)
- Nehéz optimális hűtést tervezni a nagyobb disszipációjú egységteljesítmények esetén, ugyanis az eltérő anyagrendszerű LED-eknek más-más a hatásfokuk, illetve a névleges üzemi hőmérsékletük.



6.4. ábra. Öt NIR LED spektruma. Az a) ábrán az egyedileg kimért 1120, 1220, 1360, 1440, 1580 nm csúchullámhosszúságon sugárzó LED-ek normált spektruma. A b) ábrán ugyanezen hullámhosszúságokra tervezett közös hordozójú LED sor spektruma. Jól látható a LED-ek egymásra hatása következtében kialakult spektrális egyenetlenség [79] [S12]



A spektrum jobb lefedését és a gyakorlati alkalmazások többségéhez elegendő pontszerűséget több elemű közös hordozóra növesztett diódasorral lehet megoldani. Ilyen készült korábban a kutatóhelyemen is (6.4. ábra), NIR tartományban, duplacsatornás hordozójú, eltemetett aktív réteget és beépített záró réteget tartalmazó kettős heteroszerkezetű GaInAsP/InP lézertióda sor formájában [80]. A pontszerűséget a diódák 10  $\mu\text{m}$ -es osztástávolsága adja, mely 5 diódás egység esetén 0.05 mm-es fénypontátmérőt jelent. Ez a megoldás sem teljes, ugyanis az optimális meghajtóáramok különbsége, az eltérő öregedés és a hőtechnikai egymásra hatás itt is jelentkezik. Mindezek eredményeképp a tervezetthez képest torzul a spektrum, eltérő nagyságú csúcsok és völgyek alakulhatnak ki.

A fent felsoroltak miatt a sávszélesítést a világítástechnikai alkalmazásokban ma már elsősorban fényporokkal oldják meg. Kivételként meg lehet említeni egyes színpadtechnikai világítóttesteket, ahol 5–7 eltérő színű LED-ből keverik ki a színes és fehér fényeket is. A fényporos megoldások:

- kék LED sárga fényporral – ez a leggyakoribb megoldás, a legnagyobb tömegben gyártott és egyben legolcsóbb is,
- kék LED sárga és vörös fényporral,  $R_a \geq 90$  színvisszaadású alkalmazásokhoz, mint pl. a múzeumlátogatás, stúdióvilágítás stb.,
- kék LED zöld és vörös fényporral, speciális alkalmazásokhoz, viszonylag ritkán fordul elő.

A fénypor alkalmazása esetén elegendő egy alapsugárzó chip, ez a fent említett multichip megoldás hátrányait kiküszöböli. További előnye, hogy az alapsugárzó spektruma és a fénypor spektruma közt folytonos az átmenet, még ha nem is egyenletes. Ugyanakkor ennek a megoldásnak is számos ismert hátránya van:

- A fénypor hatásfoka viszonylag rossz, a fehér fényű világítástechnikai LED-eknél a gyakorlatban 60% körüli. Ennek egyik oka a kvantumhatásfok: kék fényt sárgává konvertál, a két szín két eltérő energiájú fotont jelent. A (4.15.) egyenlet alapján  $\Delta h\nu$  energia elvész a fénymennyiségből.
- További veszteséget jelent a fénypor anyagi jellemzői és technológiai minőségéből eredő veszteségek, valamint a fényport hordozó anyag (szilikonalapú ragasztó vagy átlátszó műgyanta) abszorpciója és belépési/kilépési felületeken bekövetkező reflexiók.
- Jelentősebb konverzióhoz vastagabb fénypor réteg kell, mely növeli a fent vázolt veszteségeket. Ilyen pl. a fehér LED-ek esetén a színhőmérséklet beállítása: míg egy adott kék alapsugárzó chip esetén hideg (kékben gazdag) spektrumú fehér LED-hez a vékony fénypor réteg is elegendő, ugyanabból az alapsugárzóból meleg fehér LED készítéséhez jóval vastagabb fénypor réteg szükséges, mely növeli a veszteséget.
- A fénypor, de különösen a hordozó anyag magas hőmérséklet, környezeti hatások, illetve az idő múlásával degradálódik, ami transzparenciájának csökkenéséhez vezet.
- A fénypor a tokozott állapotban vihető fel, a fénypor geometriai kiterjedése sokszor egy nagyságrenddel is meghaladja a tokozatlan chip méreteit. Emiatt sokat veszít a LED a pontszerűségéből, mely precíz optikai leképezést igénylő műszeres alkalmazásokban előnytelen.

### 6.1.2. LED előnyei a korábbi izzókhöz képest

A fentebb részletezett, világítástechnikai megközelítés analóg módon érvényes a műszeres fényforrás alkalmazásokban is. Ahogy a 6.3. ábrán is látszik, a NIR I. vagy NIR II. tartomány ugyanúgy csak egy kis részét fedi le az izzólámpa teljes sugárzási tartományának, ugyanakkor a LED e tartományoknál jóval kisebb félértékesséességű hullámhossz-intervallumban sugároz. A sávszélesítéssel kapcsolatos problémák is pontosan ugyanazok, mint a látható fényű LED-eknél.

A villamos munkapont, az optikai pontszerűség és a spektrális szempontokon túl a műszeres alkalmazásokban még több más szempont is lényeges. Ilyen a gyors válaszidő, a fényforrás felfutási idejének rövidege annak érdekében, hogy gyorsan lehessen mérni. Szintén fontos szempont az, hogy ne legyen szükséges fényforráscsere, a fényforrás várható élettartama a műszer egyéb elektronikai, optikai és mechanikai részegységeinek élettartamánál ne legyen rövidebb. Végül, de nem utolsó sorban kéziműszeres alkalmazásnál fontos a kis fogyasztás, mely kisebb és könnyebb akkumulátort és/vagy hosszabb üzemidőt tesz lehetővé. Az alábbi összehasonlító

táblázat címszavas összefoglalásban tartalmazza a LED-ek előnyeit és hátrányait a NIR spektroszkópiás műszeralkalmazásokban.

6.1. táblázat. Az izzólámpa és a LED, NIR spektroszkópiás műszeralkalmazásokban kiemelten fontos jellemzőinek összevetése

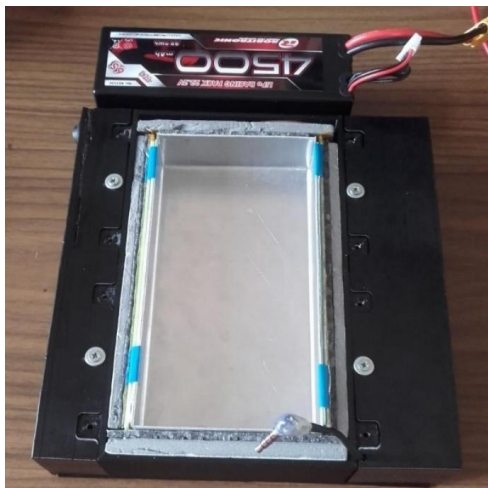
Izzólámpa	LED
+ Folytonos spektrum VIS-ben és NIR-ben	– Tervezhető, de keskeny tartományú sugárzás
– Miniaturizálás nehéz, optikailag nem pontszerű	+ Miniaturizálható, optikailag pontszerű
– Válaszidő hosszú ( $\times 10^{-1}$ s)	+ Válaszidő rövid ( $\times 10^{-9}$ s)
– Sugárzás erősen feszültségfüggő	+ Munkapont könnyen beállítható
– Élettartam rövid (100-1000 h)	+ Élettartam hosszú (30000–100000 h)
– Energiaigénye nagy	+ Energiaigénye kicsi

### 6.1.3. Hőmérsékletfüggés

A kéziműszeres alkalmazásokban további kihívást jelent, hogy nem a laboratóriumok állandó klímájú helyiségeiben történik a mérés, hanem terepen. Az élelmiszeripari és biológiai méréseknél (ha el is tekintünk a fagyasztók és sokkolók akár  $-24^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletig terjedő fagyos környezetétől), legalább  $0-40^{\circ}\text{C}$  környezeti hőmérsékleti tartományban működő berendezés szükséges, de élelmiszeripari üzemi körülmények közt (gondolván az édesipartól kezdve a tej pasztörizálásán keresztül a konzerviparig) ez a hőmérsékleti igény akár nőhet is. Az elektronikai eszközök túlnyomó többsége hőmérsékletfüggő, beleértve a fényforrást, a szenzort és az összes többi aktív és passzív elektronikai alkatrészt. Ezek hőmérsékletfüggése eltérő, részben ellentétes karakterisztikájú alkatrészekkel, részben a hőmérséklet mérésével és tapasztalati úton felvett korrekciós görbékkel kompenzálható, az ilyen kalibrációs görbék integrálása a jelfeldolgozásba ma már nem jelent számítástechnikai kihívást. A LED fényforrás, amelyen a mérés alapul, maga is jelentős hőt disszipál, a  $T_j$  (junction, aktív réteg) hőmérséklete a LED szerkezetének és tokozásának hőimpedanciájától és a hűtés hatékonyságától függően jellemzően  $15-25^{\circ}\text{C}$ -al magasabb, mint a  $T_a$  (ambient, környezeti) hőmérséklet. Ez azt jelenti, hogy a  $T_a = 0-40^{\circ}\text{C}$  környezeti hőmérsékleti tartomány esetén kb.  $T_j = 20-60^{\circ}\text{C}$  tartományban kellene mérésre alkalmas, állandó villamos és optikai paraméterekkel működnie. Sajnos, a munkapont villamos paramétereinek hőmérsékletfüggetlensége mellett is változnak a LED-ek optikai és ezen belül különösen a spektrális paraméterei a hőmérséklet változásával. Ez a változás a látható tartományban is érzékelhető, de a laikusok számára nem zavaró, ugyanakkor a NIR méréseket a sugárzási csúcs hullámhosszának elhangolódása és egyúttal az amplitúdó változása szinte ellehetetlenítené.

A szokásos megoldás a műszer egészének vagy legalább a kritikus alkatrészeknek (pl. LED és szenzorok) konstans hőmérsékleten tartása, azaz termosztatizált műszer vagy mérőfej készítése. Ez széles körben elterjedt megoldás a mérés technikában, ezen belül a világítástechnikában is a precíz laborműszerek mérőfejei termosztatizáltak. A gyakorlati megvalósítás általában a várható környezeti hőmérséklet maximuma fölé való fűtéssel történik. A hőforrás egy viszonylag nagy teljesítményű, ugyanakkor kis hőkapacitású gyors felfűtésre alkalmas fűtőegység, mely önmaga jelentős hőenergiát nem tárol. Így gyors kapcsolással és precíz hőmérséklettel kis hiszterézis tartományon belül működtethető, a műszer vagy mérőfeje néhány tized  $^{\circ}\text{C}$  tartományon belül, gyakorlati szempontból konstans hőmérsékleten tartható. A másik, ettől csak megközelítésében más megoldás a műszert vagy mérőfejét utólagos termosztatizált burkolatba helyezni olyan esetekben, amikor nem laboratóriumi körülmények közt történik a mérés, a műszaki megvalósítása nagyon hasonló (megjegyzés: kézi megvilágításmérőhöz készült termosztatizáló házat készítettem és az eszközt a gyakorlatban napi szinten használom is ld. 6.5. ábra). Ennek az energiaigénye jelentős, kézi műszerek esetén lényegesen megnöveli a kívánt akkumulátor kapacitást és/vagy lecsökkenti az egy töltéssel való működési időt. Általánosságban, többek közt saját készüléképítési tapasztalatom alapján is elmondható, hogy a LED, a szenzorok és a jelfeldolgozó áramkörök energiaigényét több nagyságrenddel haladja meg a fűtés energiaigénye, ezért a termosztatizálás igénye a teljes konstrukció tömegét és fizikai méreteit alapjaiban megváltoztatja.





6.5. ábra. Minilux kézi megvilágításmérőhöz fejlesztett termosztatizáló ház belülről (belső méret:  $81 \times 152$  mm), mellette – a méretek érzékeltetése érdekében – 4 órás üzemeltetéshez elegendő 4500 mAh-s Li-polimer akkupakkja, mely kizárólag a fűtést biztosítja (a hőmérséklet szabályozó elektronika egy másik, ennél kisebb Li-ion akkuról működik)

A valódi megoldás a LED hőmérsékletfüggésének csökkentése lenne, különösen spektrális vonatkozásban. Amennyiben sikerül eliminálni, olyan szintre csökkenti a hőmérsékletváltozás okozta spektrális változást, hogy az emiatt bekövetkező mérési hiba komponens ne növelje az elvárt mérték fölé a műszerrel való mérés teljes mérési bizonytalanságát, akkor a termosztatizálás elhagyható.

#### 6.1.4. Irányfüggés

A fényporos fehér LED-ek esetén a korai típusok szemmel jól látható, sőt zavaró spektrális irányfüggést mutattak, mely még a laikus felhasználók számára is jól érzékelhető volt. A technológiai haladással ezt sikerült csökkenteni, de még a mai, korszerű fehér fényű LED-eknél is jól megfigyelhető. Az optikai (sugárzási) tengelytől távolodva színhőmérséklet csökkenését (melegebb lesz a fény) lehet megfigyelni, spektrométerrel mérve a fénypor konverzióval előállított összetevők arányának növekedését. Ennek legfőbb oka, hogy a sugárzási tengelytől távolodva a fény útja hosszabb lesz a fényporon keresztül, akár több belső reflexió is hozzáadódhat a sugármenethez, ami miatt több kék fény konvertálódik. A megfigyelés és a sugárzás tengelye közti szög függvényében ez a változás nem mindig lineáris, függ a konkrét LED szerkezettől, tokozástól, fénypor összetételétől, vastagságától és a fényport hordozó anyagtól is.

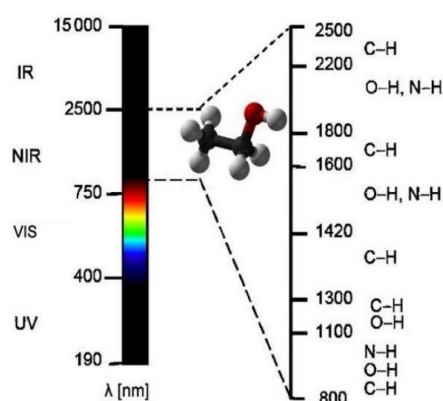
Ideális esetben olyan konverziós réteg szélesítené a spektrumot, mely nem rendelkezik számottevő fizikai kiterjedéssel, vagy közvetlenül a LED szerkezetbe van integrálva. Utóbbi esetben is vizsgálat tárgya kell legyen, hogy a LED-ből kilépő fény valóban spektrálisan konstans-e vagy a belső rétegszerkezeten való áthaladás során az eltérő sugármenetek eltérő hosszúságú szakaszokat és ezzel eltérő mértékű konverziót jelentenek-e, mely a spektrum irányfüggésében kimutatható.

#### 6.1.5. Biológiai minták vizsgálatának való megfelelés

A kutatás során fontos a vizsgálni kívánt mintákhoz illesztett alkalmazhatóság szem előtt tartása is. A GaInAsP/InP LED-ek sugárzási tartománya elvileg 918–1698 nm tartományban, a gyakorlatilag növeszthető szerkezeteket tekintve 960–1670 nm közt lehetséges, mely nagyrészt a NIR II. (1100–1800 nm) tartományba esik (ld. 3.1.2. fejezet), ennek megfelelően olyan spektroszkópiai műszerek sugárforrásul alkalmas, melyek ebben a tartományban mérnek. A mérés optikai működés szerint lehet abszorpció vagy reflexió mérés, attól függően, milyen anyagot kell detektálni, illetve az milyen halmazállapotú, átlátszó-e vagy sem (ld. erről bővebben a 3.2.3. fejezet).

A spektroszkópiai vizsgálatok jelentős részét teszik ki a biológiai anyagminták vizsgálata. Ezen belül a leggyakoribb a szerves anyagok -OH, -NH, -CH funkciós csoportjai kimutatása, melyek szinte minden biológiai anyagmintában előfordulnak, eltérő arányban és kombinációban.

A kötések hossza (azaz a kötésben részt vevő két atomtörzs távolsága) a kötésre jellemző állandó, gyakorlatilag állóhullámnak tekinthetők, így a spektroszkópiai vizsgálat során jól beazonosítható a kötések vegyértékrezgéseire jellemző rezonancia-hullámszám, mely jellemzően a  $k = 2500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  tartományba esik, ez megfelel a  $\lambda = 3000\text{--}4000\text{ nm}$  hullámhossz-tartománynak. A gyakorlatban mégsem ezt a tartományt szokták mérni. A kisebb hullámhosszúságok tartományában az 1–3. felharmonikusok mérése NIR-ben sokkal könnyebben kivitelezhető, mert nagyságrendekkel kisebb jelek is hatékonyan mérhetők a jobb jel-zavar arány miatt (6.6. ábra). További, az előzőnél nagyobb jelentőségű előnye a kisebb hullámhosszúságú tartománynak, hogy jobban behatol a szerves anyagokba (pl. bőr). ezáltal „mélyebbre látni” az vizsgálat anyagban. Ez a tartomány leginkább a NIR II.-vel van átfedésben, tehát pont ott lehet a leghatékonyabban vizsgálni a szerves anyagmintákat, ahol a GaInAsP/InP vegyületfélvezető anyagrendszerben LED-ek állíthatók elő.



6.6. ábra. Egyes szerves funkciócsoportokra jellemző 1-3. felharmonikus hullámhossztartomány

A NIR II. tartományban végzendő spektroszkópiai célú felhasználás igazolásához az egyik legjobb modellanyag az etanol. Olcsó, biztonságos, vízzel (és számos más szerves anyaggal, mint pl. a glicerin, növényi olajok stb.) korlátlanul elegyedik, valamint a szerves anyagok esetén leggyakrabban előforduló -OH funkciós csoportot tartalmazza. (A 6.6. ábrán az etanol pálcikamodelljét ábrázoltam.) Az etanol jól reprezentálja a szerves anyagok mérését a gyakorlatban (pl. etanol, víz és „egyéb” szerves anyagok arányainak kimutatása), illetve az emberi szövetek, szerves növényi anyagok -OH -CH kötéseinek kimutatása a vízben nagyon hasonló.

## 6.2. Eredményekkel kapcsolatos elvárások összefoglalása

Tehát a későbbi, szerves anyagok és biológiai minták vizsgálatára használható NIR spektroszkópiás kéziműszeres LED fényforrások fejlesztéséhez alkalmas, GaInAsP/InP vegyületfélvezető rétegszerkezeti kutatással kapcsolatos célok összefoglalva:

- Egyetlen chip előállítására alkalmas rétegszerkezet (nem diódasor).
- Csúchullámhosszúsága a NIR II. tartományában hangolható.
- Tartalmaz sávszélesítést biztosító megoldást, de nem utólagosan felvitt fényporréteggént.
- Pontszerűség megőrzése érdekében a sávszélesítést biztosító réteg optikai tengely irányú mérete nem haladja meg a fényt kibocsátó felület nagyságát.
- A sávszélesítéssel átfogott hullámhossz-tartomány legalább két funkciós csoport, lehetőleg az -OH és a -CH azonos számú felharmonikusainak hullámhosszát fedje le.
- Jó hatásfokú, kis fogyasztású, kis méretű chip legyen előállítható segítségével
- A mérési hullámhossz-tartományban spektruma legyen közel hőmérsékletfüggetlen.
- A mérési szögterületben spektruma legyen közel irányfüggetlen.

## 7. Kutatási eszközök és módszerek

### 7.1. Epitaxiás eljárások áttekintése

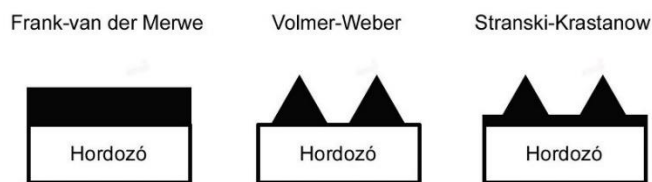
#### 7.1.1. Heteroepitaxiás eljárás

Az epitaxiás eljárások a félvezetőgyártásban kulcsfontosságú szerepet játszanak a rendezett kristályszerkezetű és adott orientációjú rétegnövesztésben, amelyekre a modern mikroelektronikai eszközök – beleértve a LED-ek előállítását is – épülnek. Ezek az eljárások biztosítják, hogy a növesztett réteg kristályszerkezete a hordozó kristályszerkezetéhez igazodjon, mely nem csak azonos kristálytani felépítést, hanem azonos (vagy nagyon kis mértékben eltérő) rácsállandót és azonos orientációt is feltételez. Az eszközeink jellemzően kettőnél több rétegűek, így ezt az eljárást szükség szerint többször, a hordozóra épített réteget követően rétegről rétegre meg kell ismételni.

Homoepitaxia esetén a hordozóval (vagy megelőző réteggel) azonos anyagból készül a következő réteg. Viszonylag egyszerű eljárás, az egyes rétegek csak adalékolásukban térnek el egymástól, de ez a fajta rétegnövesztés jelen kutatásnak nem tárgya.

Heteroepitaxia esetén a hordozótól vagy a megelőző rétegtől különböző anyagból történik a növesztés. Vegyületfélvezetők esetén is heteroepitaxiáról beszélünk, ha eltérő összetételű vegyületfélvezetőkről van szó, mert azok rácsállandója és egyéb fizikai tulajdonságai (pl. olvadáspont) eltérnek.

Az új réteg kialakulása alapvetően háromféle módon indulhat meg. A Volmer–Weber modell szerint atomi méretű góccok alakulnak ki a hordozón, majd a góccokat újabb és újabb atomi rétegek vonják be, amiktől mindhárom kiterjedésükben nőnek, míg végül a szomszédos góccok összeolvadnak és folytonos réteget képeznek. A Frank–Van der Merwe modell szerint a hordozón folyamatos atomi réteg jelenik meg, gyakorlatilag egy kétdimenziós film, melyet újabb és újabb ilyen rétegek vonnak be. Az ilyen növesztéssel nagyon vékony és egyenletes rétegek jönnek létre. A Stranski–Krastanov modell az előző kettő kombinációja, előbb a Frank–Van der Merwe modellnél leírt atomi vastagságú folytonos rétegek alakulnak ki, majd ezen Volmer–Weber modellhez hasonlóan góccok alakulnak melyek később folytonos, vastagabb réteget képeznek [81].



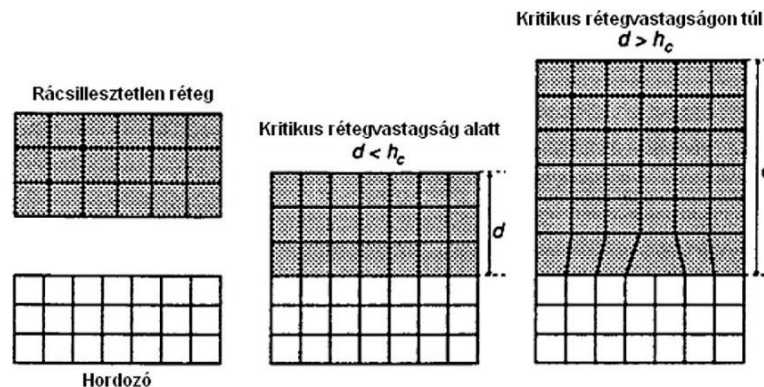
7.1. ábra. A heteroepitaxiás növesztés kezdeti fázisainak modelljei [82]

Heteroepitaxiás szerkezeteknél fontos tervezési szempont a diszlokációmentesség, a LED-ek hatékonysága érdekében különösen fontos a hibahelymentes szerkezet, melyet nagyon vékony, filmszerű réteggel és/vagy a szomszédos anyagok minél közelebbi rácsállandójával lehet elérni. Az eltérés az  $f$  rácsillesztetlenséggel jellemezhető, mely az egymást követő rétegek rácsállandójának viszonyozása:

$$f = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (7.1.)$$

ahol  $a_f$  az új réteg,  $a_s$  pedig a hordozó vagy megelőző réteg rácsállandóját jelenti [83]. A gyakorlatban  $f < 9\%$  rácsillesztetlenség esetén rugalmas feszültségek keletkeznek, de még diszlokációmentesen lehet új réteget képezni [84].

Rácsillesztetlenség esetén korlátozott a diszlokációmentes réteg vastagsága, viszonylag vékony rétegekben rugalmas mechanikai feszültségek keletkeznek, de vastagabb réteg esetén kristályhibák jönnek létre.



7.2. ábra. Az eltérő rácsállandójú új réteg (balra),  $d < h_c$  kis rétegvastagság esetén rugalmasan illeszkedik a hordozó rácsállandójához (középen), de  $d > h_c$  rétegvastagság esetén nem alkalmazkodik a rácsállandója a hordozóhoz és diszlokáció jön létre (jobbra) [85]

A Matthews–Blakeslee elmélet szerint a rácsillesztetlen vékony rétegben felhalmozódó mechanikai feszültség energiája kellően vastag rétegben elegendő lesz ahhoz, hogy a rácsszerkezetet megváltoztassa úgy, hogy ez az energia a keletkező kristályhibákba összpontosul, majd ezt követően az újabb rétegek már saját rácsállandójuknak megfelelő kristályszerkezetben feszültségmentesen nőnek. A  $h_c$  kritikus rétegvastagság az alábbi egyenlet rekurzív megoldásával határozható meg:

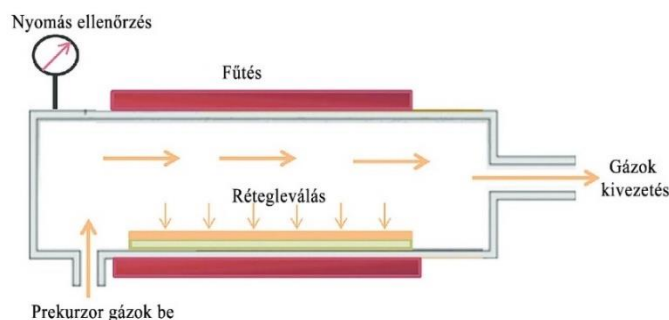
$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \frac{(1 - \mu \cos^2 \alpha)}{(1 + \mu) \cos \theta} \left( \ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (7.2.)$$

ahol  $\mu$  a Poisson szám,  $b$  a Burgers vektor,  $\alpha$  a Burgers vektor és a diszlokációs vonal által bezárt szög,  $\theta$  a réteg síkja és a csúszási irány által bezárt szög [85].

### 7.1.2. CVD technológiák

A heteroepitaxiás eljárások az 1960-es években fejlődtek ki, de széles körű tömeggyártásban a 80-as évek második felétől alkalmazták ezeket. Számos eljárás ismert, mivel kísérleteimet kizárólag folyadékfázisú epitaxiával (LPE) végeztem, ezért a következőkben a vegyületfélvezető heteroepitaxia széles eszköztárából csak néhány jelentősebb eljárást emelek ki, melyeket áttekintő jelleggel mutatok be.

A kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD) egy gőzfázisú vékonyréteg leválasztási módszer, nem kizárólag epitaxiás eljárás, polikristályos szerkezetek, amorf rétegek, oxidrétegek, fémzés, membránok, dielektrikumok stb. előállítására is használatos. Epitaxiális leválasztás esetén VPE-nek (Vapour Phase Epitaxy) is nevezik [60].



7.3. ábra. CVD eljárás elve [86]

A rétegvastagság lehet néhány atomnyi, a legnagyobb előnye viszont a többi epitaxiás eljáráshoz képest a viszonylag vastag rétegek gyors növekedésében rejlik. A kamrában helyezkedik el a hordozó (vagy valamilyen epitaxiás félkésztermék). A reakcióhoz jellemzően magas hőmérséklet kell, ez megvalósítható a kamra fűtésével, de egyes megoldásokban csak a hordozót fűtik.

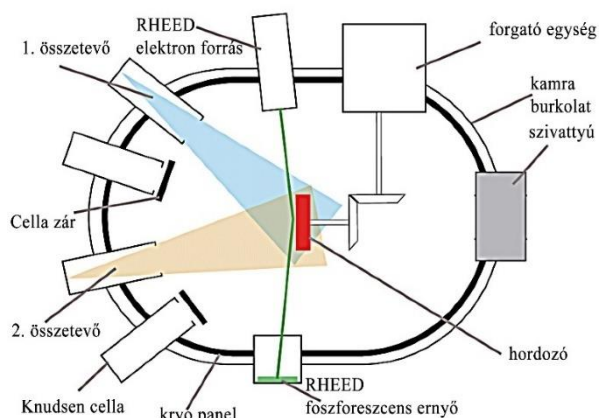
Bizonyos rétegeket légköri nyomáson is lehet növesztetni (APCVD), de a nagyobb tisztaság és növekedési sebesség érdekében általában kis nyomáson ( $10^{-2}$ – $10^{-5}$  Pa) (LPCVD) vagy ultranagy vákuumban ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Pa) (UHVCVD) működik. A kémiai reakció alapanyagai a prekursor gázok, ezek reakcióterméke épül fel a behelyezett mintán, a felesleges prekursor gázok és a kémiai melléktermékek pedig kivezetésre kerülnek. III-V LED-ek esetén is alkalmazzák, egyik legegyszerűbb példa a GaAs réteg előállítás:  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{AsH}_3 = \text{GaAs} + 3\text{CH}_4$  [87]. Összetettebb, de hasonló módon GaInAsP is létrehozható CVD eljárással.

Félvezetőgyártás céljára gyakran ún. fémorganikus prekursorokkal működő CVD-t (MOCVD) használnak, ugyanis a szerves összetevők bomlásához kisebb energia kell, valamint agresszív halogenidok sem lépnek reakcióba a bevonni kívánt felülettel. A bomlás többnyire pirolízist jelent, mely közvetlenül a hordozó felületén következik be. A prekursorok arányának beállításával kívánt összetételű ternér vagy kvaterner vegyületfélvezetők is növeszthetők. Az MOCVD technológiával rácsillesztetlen szerkezetek, pl. feszített szuperrácsok is létrehozhatók.

Némely esetben a reakcióban a fűtési hőenergián kívül fotonok energiája is fontos szerepet tölt be, ilyen az ultraibolya sugárzással (PICVD) vagy lézerrel (LACVD) segített eljárás. Némileg hasonló céllal plazmával is be lehet sugározni a mintát (PECVD), bár ebben az esetben nem a fűtést segíti, hanem inkább helyettesíti a nagy energiájú plazmasugárzás, így csak a felület melegszik fel, maga a teljes minta (hordozó) kevésbé. A LED-ek területén az MOCVD az egyik legkorszerűbb, széles körben alkalmazott CVD technológia [60].

### 7.1.3. MBE technológiák

Az alkalmazott eljárások másik nagy csoportját alkotják a molekulásugár epitaxiás eljárások (MBE). Ez egy rendkívül precíz növesztési eljárás, akár egy atomsoros rétegek is készíthetők vele. A kamrában ultranagy vákuum ( $10^{-8}$ – $10^{-9}$  Pa) van, ennek következtében a kamra méreteit több nagyságrenddel meghaladó lesz a szabad úthossz, valamint minimalizálni lehet a szennyezők jelenlétét. A kamra közepén helyezkedik el a hordozó (minta) anyaga, melyre a rétegleválasztás történik. A hordozót folyamatosan forgatja egy motoros forgatóberendezés az egyenletesebb rétegleválás érdekében, bár a kutatási célú MBE berendezésekben ez sokszor előnytelen.



7.4. ábra. MBE berendezés elve – vázlatos szemléltetés a legfontosabb részegységekkel [88]

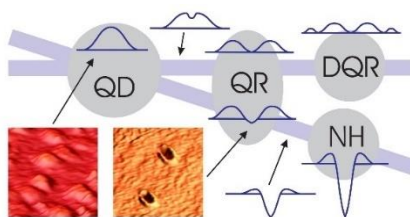
A leválasztani kívánt rétegek anyagi összetevőit az ún. Knudsen-cellákba helyezik, ahonnan elektronsugaras párologtatással, szublimálva kerül a hordozóra. A cella előtti blende (kicsit hasonlóan a mechanikus fényképezőgépek zárszerkezetéhez) pillanatszerűen nyit és zár, ezért nagyon éles réteghatárok érhetők el az eltérő összetételű vagy adalékolású rétegek közt.



Az ultranagy vákuumot többlépcsős szivattyú rendszerrel lehet előállítani, mechanikai előszívással, valamint turbomolekuláris és iongetter szivattyúkkal. Utóbbiak egy szeleppel leválasztott segédkamrán keresztül kapcsolódnak a főkamrához. Az ultranagy vákuum elérése és fenntartása gondos konstrukciót és anyagválasztást igényel a berendezés tervezésénél. Fontos, hogy a felületek ne tartalmazzanak szennyezőket, pórusokat, mikroüregeket, ne abszorbeáljanak gázokat, A fém alkatrészek jellemzően magas króm és nikkel tartalmú rozsdamentes acélok, nemfém alkatrészek esetén leggyakoribb a teflon és a kifejezetten ilyen alkalmazásokhoz fejlesztett kerámia. A tömítések jellemzően indiumból készülnek. A kötések jellemzően külső csavarosak, belső térben a csavarmentek használata a lehetséges gázzárványok miatt előnytelen. A kamrákat és a közvetlenül csatlakozó csonkokat csak nagyon tiszta varratot adó védőgázos plazmahegesztéssel lehet elkészíteni.

A rétegvastagság folyamatos megfigyelését a reflexiós nagyenergiájú sűrűlőszögű elektrondiffrakció (RHEED) teszi lehetővé, egy 10–30 keV közti energiájú sugárforrást 1–3° szögben irányítva a növesztés alatt álló felületre, amelyről a sugármenet visszaverődve egy érzékelőre jut. A visszavert elektronsugár intenzitása oszcillál, az oszcilláció periódusa, fázisa, lecsengése kiértékelésével nem csak a rétegvastagság mérhető, hanem a felületi minőség, a felület morfológiája is. Ezeket korábban röntgen-diffrakcióval határozták meg [89].

A berendezésnek része egy másik segédkamra, az ún. zsilipkamra, ahol szintén nagyvákuum van, ebben tárolhatók a növesztésre szánt minták. Így egy leszívással sorozatban több növesztést is el lehet végezni. A főkamra és a zsilipkamra közt mágneses manipulátorral lehet a mintákat mozgatni.



7.5. ábra. III-V vegyületfélvezető nulla dimenziós nanostruktúrák: kvantum pont (QD), kvantumgyűrű (QR), dupla kvantumgyűrű (DQR) és nanolyuk (NH) [90]

Az MBE berendezéssel nem csak atomi vastagságú, gyakorlatilag kétdimenziós egyenletes rétegeket lehet létrehozni, hanem egydimenziós kvantum rudakat és ezek rendezett sokaságát is. Rácsillesztetlen szerkezetek, pl. feszített szuperrácsok is növeszthetők. Létrehozhatók ún. nulla dimenziós struktúrák is, ilyenek a kvantum pontok és kvantum gyűrűk, melyek fontos szerepet játszanak a modern nanotechnológiai alkalmazásokban. Ilyen, atomi méretű struktúra kialakításra csak az MBE technológia képes, ugyanakkor ehhez az is szükséges volt, hogy a RHEED által szolgáltatott jelek feldolgozása gyakorlatilag képalkotó technológiává vált, így a fejlett MBE és a visszacsatolásként értelmezhető RHEED párhuzamos fejlődésének köszönhetőek az eredmények [90] [91] [92] [93].

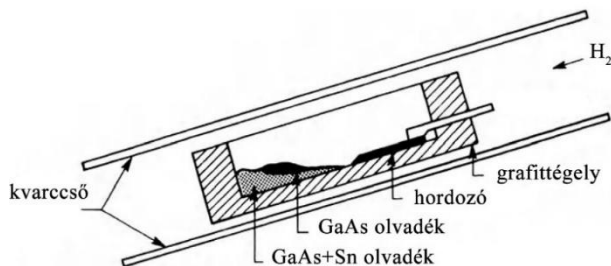
## 7.2. LPE eljárás

### 7.2.1. Az LPE technológia kialakulása

A folyadékfázisú epitaxia (LPE) fejlődéstörténete a XIX. századba nyúlik vissza. A technikátörténet szerint M. L. Frankenhein volt az első kutató, aki tanulmányozta a természetes ásványi kristályokat és a frissen hasított kalcitkristályok felületén olvadt nátrium-nitrátból szabályos kristályt növesztett, bár ez inkább kémiai, mint félvezető fizikai vívmány volt. Eredményeit 1836-ban publikálta (egyazon évben, mint pl. Irinyi a biztonsági gyufát). A további XIX. századi évtizedek nem hoztak előrelépést, a következő állomást T. V. Barker (1906) kutatásai jelentették, aki egy sor szisztematikus kísérletet végzett különböző anyagú kristályszerkezetek folyadékfázisból való egymásra növesztésével és a kristályképződést mikroszkóp alatt figyelte meg [94]. Az ő kísérleteire alapozta kutatásait Royer (1928), melyek áttörő jelentőségűek voltak, először végzett mai értelemben vett folyadékfázisú heteroepitaxiát, először kísérletezett félvezető anyagokon, először vizsgálta a rétegek képződését a korábban forradalminak számító röntgendiffrakciós módszerrel. Megállapította, hogy az epitaxiás növesztés csak akkor jöhet létre, ha a növesztési síkokra merőleges síkokban a rácsszerkezet azonos és a rácsállandó nagyon hasonló, megszületett a „százalékos illesztési hiba (percentage misfit)”, azaz rácsillesztetlenség kifejezés, mely szerinte legfeljebb 15% lehet [95]. Finch (1933) már elektrondiffrakciós módszerrel vizsgálta a növekedést, a réteghatárokat és a rácshibákat [96]. J. H. van der Merwe (1949) felállította a folytonos rétegek növekedésének fázismodelljét (ld. 7.1. ábra), illetve kutatta a rácsillesztetlenség felső határát, mely felett már epitaxia nem lehetséges [97]. Az ötvenes évek előtti kutatások még nem a félvezetőkre koncentráltak.

Az ötvenes évektől a Ge és a Si félvezetők gyorsan a kutatások fókuszába kerültek, ezzel együtt az epitaxiás növesztés kutatása és részben a folyadékfázisú technológia is. A vegyületfélvezetők tekintetében elsősorban a III-V anyagrendszerek, azon belül is a LED-ek LPE-vel való előállítását a hatvanas évektől kezdték intenzíven kutatni, ebben sokáig a IR sugárzó GaAs alapú félvezetők voltak a fókuszpontban, majd szorosan ezt követően a vörös GaAsP LED (N. Holonyak Jr., 1962), ezért a korabeli publikációk és abban közölt eredmények, ezzel együtt az LPE technológia alapjai elsősorban ezeken az anyagrendszereken keresztül mutathatók be.

Az első LPE berendezés kifejlesztése H. Nelson (1963) nevéhez fűződik [98], és kifejezetten GaAs növesztése céljából készítette. A készülékben egy ferde helyzetű kvarc (később grafit) tégelyben rögzítve helyezkedik el a hordozó, melyhez GaAs és ón kerül behelyezésre. Ezt követően a tégelyt 640°C-ra kell melegíteni, majd a fűtés kikapcsolása után megdönteni úgy, hogy az olvadék ellepje a hordozót. Ha 400°C-ig hűlt, akkor vissza lehet állítani eredeti dőlt helyzetébe, majd az ónt le kell törölni a hordozóra frissen növesztett rétegről, mielőtt megszilárdul (232°C). Ezzel a megoldással 60-80 µm vastagságú epitaxiás réteget lehetett létrehozni. Utóbb már tudjuk, hogy a hirtelen hűtés okozta ezeket.

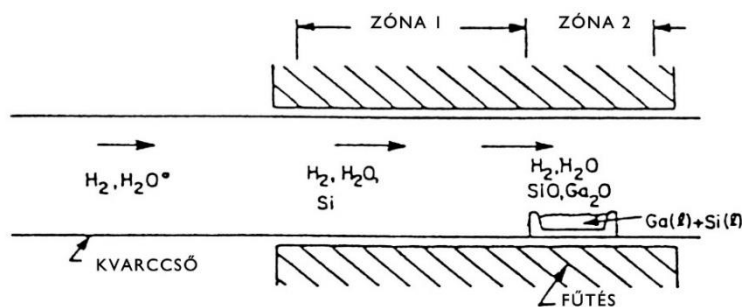


7.6. ábra. LPE rétegnövesztés elve az 1960-as években a grafittégely megdöntésével, melyet kiegészítettek a hidrogénatmoszférával [98]

Mivel a hűlés a környezeti szobahőmérséklet hatására következett be és viszonylag gyors volt, ezért a növesztett felület nem volt sima, megjelentek rajta elemi Ga kiválások. A. R. Goodwin (1968) fedezte fel, hogy a probléma forrása a gyors hűtés és a belső hőmérsékleti viszonyok.

Kísérletei alapján javasolt, hogy a hordozó legyen hidegebb a környezeténél, közvetlen közelében  $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  hőmérsékleti gradienst kell biztosítani, valamint a hűtést  $600^{\circ}\text{C}$ -ig legfeljebb  $10^{\circ}\text{C}/\text{perc}$  gyorsasággal lehet kezdeni, majd ezt követően kb  $1.5^{\circ}\text{C}/\text{perc}$  sebességgel lehet folytatni. Az így növesztett felületek már néha tükörfényesek lettek, de néha GaAs kristályok váltak ki az olvadékban, ami bizonytalanná tette a reprodukálhatóságot. Tiller (1968) volt, aki kimutatta, hogy határfelületen a hőmérsékleti gradiens nem megfelelő, akkor az egyenetlen határfelületet, kristályhibákat és Ga zárványokat okozhat, ezért tovább kutatta a hőmérsékleti gradiens minimálisan szükséges értékeit egy állandósult állapotú, diffúzióval korlátozott növekedési folyamatban. Minderre a valódi megoldást H. Minden (1969) egyenletei jelentették, aki tanulmányában komplex módon vizsgálta a hőmérsékleti viszonyokat, a hordozó kiterjedését és az olvadék mennyiségét. Az általa közölt képletek alapján a hőmérsékleti gradiens szélsőséges esetben lehet akár  $100^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  is, de a gyakorlati alkalmazásokban ez inkább  $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  körüli érték kell legyen [99].

Ezekben az években ismerték fel, hogy mennyire fontos a tisztaság a hibahelymentes növesztéshez. H. Hicks és kutatócsoportja javasolta a hordozó előzetes hőkezelését  $800^{\circ}\text{C}$ -on vákuumban a felületen megkötött szennyező gázok (főként  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) eltávolítás acéljából. Hasonlóképpen az olvadék előzetes tisztító hőkezelését is bevezették ezen a hőmérsékleten 14 óra időtartamig  $\text{H}_2$  atmoszférában. Vizsgálták a Ga tisztaságát is, melynél – a ma is mértékadó – minimum „hat kilences” 99.9999% tisztaságot találtak elégségesnek. Felfedezték, hogy a növesztett rétegben nem homogén az elektron mozgékonyaság, aminek az oka, hogy a szintén GaAs hordozó felszíne hajlamos visszaoldódni az azonos anyagrendszerű olvadékba, de ez pontról-pontra más-más mértékű. A visszaoldódás felfedezése nagy jelentőségű, és ennek megoldása később is nehéz volt, ők Cr adalékolással tudták csökkenteni. A  $\text{H}_2$  tisztaságát is vizsgálták, illetve elvi javaslatokat tettek a tisztítására. Felfedezték, hogy a  $\text{H}_2$  kismértékben képes redukálni a kvarccső illetve a csónakhoz kapcsolódó egyéb kvarcüveg alkatrészek felületét, ezáltal jelentős mennyiségű szennyező szilícium kerül a galliumba. Rájöttek, hogy a szilícium elsősorban a galliumhoz kötődik és nincs sok jelentősége, hogy melyik V. csoportbeli elem szerepel még az olvadékban, ugyanakkor ez a felfedezés más félvezető technológiákban is segített azonosítani a kvarcüvegből  $\text{H}_2$  redukcióval származó Si szennyeződést.



7.7. ábra. Az oxigén szilíciumszennyeződés csökkentő hatása Hicks kísérletében [98]

Azt tapasztalták, hogy nagyon csekély, jól kontrollált mennyiségű  $\text{O}_2$  bevitelével a keletkező vízgőz parciális nyomását  $10\text{ Pa}$  körül tartva olyan egyensúlyi állapot hozható létre, melyben a felszabadult Si nagyrészt megköthető. Ennek a mechanizmusa az egyes reakciók termodinamikáján túl a geometriai elrendezésben rejlik: a csónak a kvarccső hátsó harmadába került elhelyezésre a  $\text{H}_2$  beáramoltatás irányához képest, így a felszabadult Si nagyrészt ismét oxidálódik, mire a csónakhoz ér. Az egyensúly nagyon kényes, ugyanakkor nagyon tiszta, Si szennyeződéstől mentes réteget sikerült így előállítani [98].

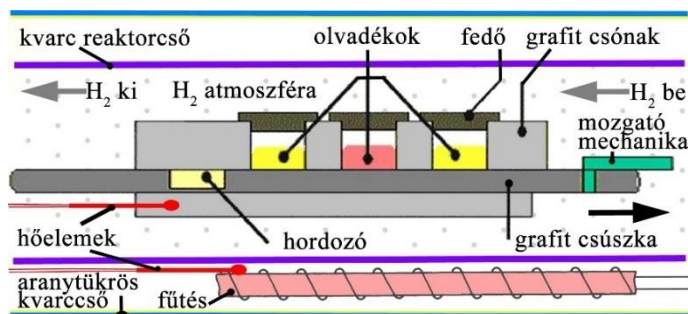
A fenti problémák egyre kifinomultabb megoldása határozza meg a mai napig az LPE technológiát, ezért tartottam fontosnak bemutatni ezt a kutatás szempontjából rendkívül intenzív korszakot.



## 7.2.2. Az LPE technológia napjainkban

A folyadékfázisú epitaxia ma is fontos szerepet tölt be speciális LED-ek és lézerdiodák gyártásában és kutatásában. A történeti áttekintésben felsorolt működési elvek és problémák alapjaiban nem változtak az elmúlt évtizedekben, de a kivitelezés sokat fejlődött.

A korszerű konstrukció alapja a többkamrás grafitcsónak, melyben a különböző olvadékok vannak, így érhető el, hogy egy menetben több eltérő összetételű vagy adalékolású réteget lehessen egymásra növeszteni. (Megjegyzendő, hogy miképp az első korabeli tégelyek is kvarcból voltak, ma is vannak kvarccsónakos megoldások.) Ez korábban a grafittegelyes megoldással csak úgy volt megoldható, ha minden egyes rétegnél egy teljes fűtés-hűtés ciklus végbement. Az olvadékok bemerés után szintén grafitból készült fedelelkel vannak lezárva.



7.8. ábra. LPE eljárás elve napjainkban. A kutatási LPE berendezés is ezen elven és ilyen anyagokból felépítve működött. Az elvi ábrához képest az általam használt berendezésben több (6-8) cellából álló grafitcsónakok illeszthetők, illetve a fűtés a reaktorcső körül körkörösén helyezkedik el

A hordozó egy grafitcsúszkában helyezkedik el, melyet a csónakhoz képest nagyon precízen lehet mozgatni, akár tizedmásodpercek alatt is áthalad a hordozó egy-egy olvadékon, ugyanakkor hosszabb-rövidebb (szintén akár tizedmásodperces) ideig fix pozícióban is maradhat. Az epitaxiális kiválás annak hatására indul meg, hogy az oldat folyamatosan és lassan hűl, miközben túltelítetté válik. A hordozó (vagy az arra ráakódott előző epitaxiális réteg) felszínével érintkezve új réteg válik ki, mely kristályszerkezetében és orientációjában illeszkedik a megelőző réteghöz. A korábbi kutatások alapján az inert gázok helyett  $H_2$  atmoszférában történik a kiválás, mert az rendkívül tiszta és száraz környezetet biztosít, ezáltal a kivált rétegek is szennyeződéstől mentesek lesznek. A grafitcsónakot a reaktorcső veszi körbe és zárja el gáztömören a levegőtől, a  $H_2$  gázáram a reaktorcsőben halad. Mindezt körbeveszi a kívánt hőmérsékletet biztosító részegység, a kemence (a házi szakzsargonban „kályha”), mely egy nagyobb átmérőjű kvarccső. A kvarccső belsején nagyon vékony aranytükrös van, melynek hővisszaverés az elsődleges szerepe. A kemencén belül, de a reaktorcsővön kívül körkörösén elhelyezkedő fűtőegység gondoskodik a felmelegítésről és a szükséges ideig a hőntartásról, illetve nagyon lassú hűlés esetén a veszteség hő szükséges mértékű pótlásáról. Az InP hőbomlásra hajlamos, ezért fontos a gyors felfűtés lehetősége, de hűlés esetén is igény a gyors hőmérsékletváltoztatás lehetősége. Ezt úgy lehet elérni, ha sem a fűtőelem, sem maga a kályha nem nagy hőkapacitású. A grafit csúszka mozgatását, a  $H_2$  áramot, a hőprofil számítógép felügyeli, szabályozza, előre megírt növesztési program alapján. A 7.8. ábrán az elvi rajzon csak a működés lényegi elemi kerültek szemléltetésre, a valós LPE berendezésnek további részei vannak, mint pl. szelepek, mozgatórudazat, motor, sín,  $H_2$  tisztító, tápegységek, vezérlő stb. Ezeket a konkrét berendezés bemutatásakor a 7.3. fejezetben részletezem.

Az LPE technológia számos előnnyel rendelkezik, többek közt:

- A különböző CVD és különösen MBE technológiákhoz képest a legegyszerűbb és legolcsóbban előállítható berendezést igényli.
- Rendkívül tiszta eljárás, ami hibahelymentes növesztést tesz lehetővé, akár több  $\mu m$  vastagságú rétegek esetén is. Jó minőségű vastagrétegek más technológiával nehezen állíthatók elő.

- Ha a visszaoldódást sikerül elkerülni, éles határok alakulnak ki az egyes rétegek közt.
- Anyagtakarékos és jó kihozattal rendelkeznek, ipari gyártásra is alkalmas.
- Gyors rétegnövesztési sebesség érhető el, ami alkalmassá teszi LED-ek, (de akár napelemek) gyártására is.
- Különleges összetételek növesztésére, kisszériás gyártásra, kutatási tevékenységre alacsony költségvonzata és viszonylagos egyszerűsége miatt különösen alkalmas.

Ugyanakkor természetesen vannak előnytelen jellemzői is, mint például:

- A térbeli hőmérsékletgradiens és a hőmérséklet csökkentése szorosan összefügg az oldatok összetételével és nagyon pontosan kell ezeket összehangolni.
- A szennyezőktől való tisztítás (csónak, hordozó kiégetése, gáztisztítás stb.) sok előkészítést igényel.
- Az egy növesztéssel készíthető rétegek száma a csónak olvadék-üregeinek számában korlátozott.
- 1-2 nm-es vagy vékonyabb rétegeket nehéz kivitelezni, arra jobbak az MBE technológiák.
- A visszaoldódás megakadályozása további rétegek kialakítását teheti szükségessé, az amúgy is korlátos növeszthető rétegszámon belül.

Nagyipari LED előállítás céljára a CVD és MBE eljárások hatékonyabbak, fokozatosan háttérbe szorították az ipari LPE termelést, ennek ellenére 1999-ben még a GaP/GaP LED-ek 50%-át és a AlGaAs/GaAs LED-ek 20%-át így állították elő [100]. A mai LED-gyártásban a folyadékfázisú epitaxia (LPE) csak nagyon kis hányadát teszi ki az ipari folyamatoknak. A legtöbb tömeggyártott LED-et MOCVD vagy MBE technológiával állítják elő, mert nem csak olcsóbb a gyártás, de olyan, a korábbinál sokkal hatékonyabb eszközt adó (pl. kvantum pontos) félvezető szerkezeti felépítés is gyártható, ami LPE technológiával nem. A kis sorozatú, egyedi követelményeknek eleget tevő LED-ek esetében viszont még ma is van realitása az LPE előállításnak. Ilyen a kutatásom tárgya is, azaz olyan félvezető szerkezet, mely később alkalmas NIR spektrométeres kéziműszerek LED fényforrásaként és remélhetőleg kielégíti a 6.2. fejezetben felsorolt követelmények mindegyikét.

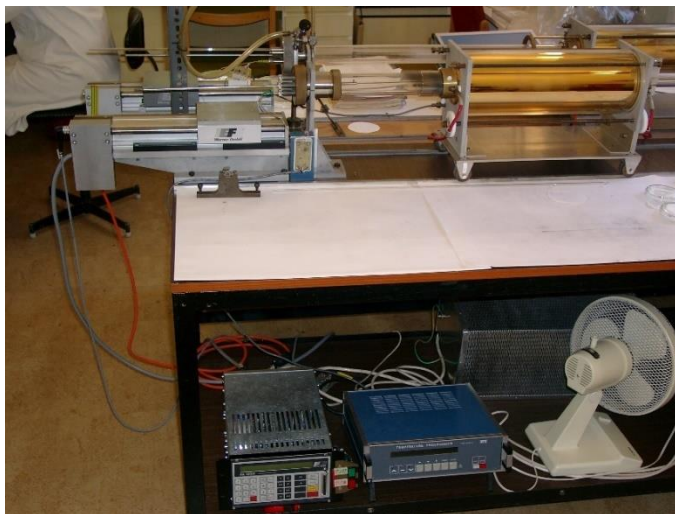


7.9. ábra. Napjainban is kapható német gyártású ipari LPE berendezés, kifejezetten GaP/GaP 572 nm LED sorozatgyártására optimalizált (illusztráció) [101]

A 7.9. ábrán egy német gyártású, GaP/GaP (zöld 572 nm) LED nagyüzemi gyártásához optimalizált berendezés látható, mely napjainkban is megvásárolható. A berendezés legfontosabb paraméterei, melyek összehasonlítási alapot szolgáltatnak a kísérleti LPE berendezés paramétereivel: ciklusidő: 24 h, egy ciklus alatt 5×18 db 4"-os hordozóra növeszt, hőmérsékleti pontossága  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ , kvarccsónakos, 60 cm pálya, sínen mozgatható kvarccsöves,  $\text{N}_2$  adalékolásra képes.

### 7.3. A kísérletekhez használt LPE berendezés

A kísérletek az egykori KFKI, ma HUN-REN Energiatudományi Kutatóközpont Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetében történtek. A kísérletekhez használt LPE berendezés teljesen egyedi, kutatás céljára készült, melyet témavezető konstruált.

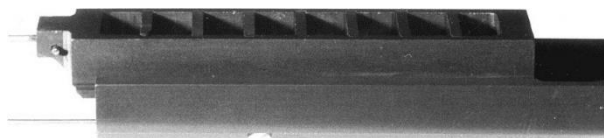


7.10. ábra. A kutatáshoz használt LPE berendezés

A főbb részei megegyeznek a korábban leírtakkal, valamint a 7.8. ábrán láthatókkal: grafitcsónak, kvarc reaktorcső, a H<sub>2</sub> gázrendszer elemei, kályha, mozgató rendszer, vezérlés. A konstrukciónál a legfontosabb szempont az volt, hogy a növesztési paramétereket a kutatási felhasználásra optimalizálva, a lehető legszélesebb tartományban és legpontosabban lehessen állítani. A vezérlésen kívül az összes többi részegység az MFA-ban készült.

#### 7.3.1. A csónak

A csónak az olvadékokat tartalmazó cellás részből, valamint a hordozót befogadó és egyben rögzítő síklapú állórészből áll, melyek lineárisan elmozdulnak egymáshoz képest. Léteznek olyan megoldások, amikor egy körív mentén mozdul el a csónak olvadékokat tartalmazó teste a hordozóhoz képest, de azokban a konstrukciókban a körív mentén a kerületi sebességet kell egyenletesen tartani, mely – konstrukciótól függően többé-kevésbé – kisebb pontossággal sikerül, mint ami egy laboratóriumi berendezésnél elvárás, ezért erre a célra a lineáris kialakítás előnyösebb. Magától értetődő követelmény, hogy a csónak anyaga ne oldódjon bele az olvadékokba. További követelmény, hogy az anyaga könnyen megmunkálható legyen, de jó kopásállóságú. Felülete minél kevesebb gázt és vizet kössön meg, valamint a növesztési hőmérsékleten se lépjen reakcióba sem az olvadékokkal, sem a H<sub>2</sub>-el, sem a reaktorcsőben kis koncentrációban jelen levő egyéb gázokkal. Emiatt a csónak a klasszikus alapanyagból, grafitból készült, (szemben pl. a 7.9. ábrán szereplő ipari berendezés kvarc csónakjával). A grafit további előnye, hogy a fémolvadékok nem nedvesítik a felületét.



7.11. ábra. A kísérleti berendezés grafitcsónakja

A csónaknak egyrészt biztosítania kell a kontaktust az olvadékok és a hordozó felülete közt, másrészt meg kell akadályozni az olvadékáthordást az egyik cellából a másikba, azaz mozgás közben is tökéletesen kell zárni a szomszédos cellák és a hordozó közt, utóbbi feladatot a cellák közötti válaszfalak hordozóval érintkező élei biztosítják. Mivel kísérletekhez készült konstrukcióról

van szó, a hordozó nem közvetlenül illeszkedik az állórészbe, hanem az állórészben egy kivehető, cserélhető fészek van. A fészkek belső mérete különböző, így eltérő méretű hordozók is használhatók. Ehhez a felhasználási rugalmassághoz illeszteni kellett az olvadékáthordást megakadályozó válaszfalakat is, így utóbbiak is kivehető, cserélhető.

A csónak tartozéka egy konténeres fedő, mely nem csak egyszerűen lezárja az olvadékokat tartalmazó cellákat, hanem gáztere az olvadék feletti cellatérrel áll összeköttetésben. Ennek köszönhetően alkalmas egyrészt az InP hőbomlás megakadályozására, másrészt növesztés közben Zn adalékolásra is.

### 7.3.2. A reaktorcső és a védőgáz

A reaktorcső kvarcból készült. Az LPE technológiában jellemzően  $H_2$  védőgázt használnak, melynek az az előnye az inert védőgázokhoz ( $N_2$ , nemesgázok) képest, hogy nem csak a csónak grafit anyagának és az olvadékoknak az oxidációját akadályozza meg, hanem az esetlegesen keletkező fém oxidokat is redukálja.

A reaktorcső térfogata a lehető legkisebb, tehát viszonylag szorosan veszi körbe a csónakot, erre a gyors öblíthetőség miatt van szükség. A grafitcsónakot, beleértve a összes grafitból készült alkatrészével, célszerű a hidrogén atmoszférában tárolni, megelőzendő, hogy a levegőből vízgőzt és oxigént kössön meg a felületén. Ha mégis hosszabb ideig kell levegőn hagyni, akkor izzítással kell eltávolítani a felületén abszorbeálódott szennyeződést. Ahogy a 7.2.1. fejezetben említettem, a  $H_2$  kis mértékben képes korrodálni a kvarcot, jelen esetben a reaktorcsövet. Ennek minimalizálása érdekében ilyenkor a lehető legalacsonyabb, még elégséges hőmérsékleten kell az izzítást végezni. A gáz bevezetés és elvezetés rozsdamentes acél csöveken és szelepeken történik, illetve szintén különleges, magas Cr és Ni tartalmú korrózióálló acél a reaktorcső záróeleme, melyen a csónakot mozgó rudazat és a hőmérő jelvezetéke átvezetésre került. A védőgáz áramlási sebességének mérése a kilépési oldalon, rotaméterrel történik.



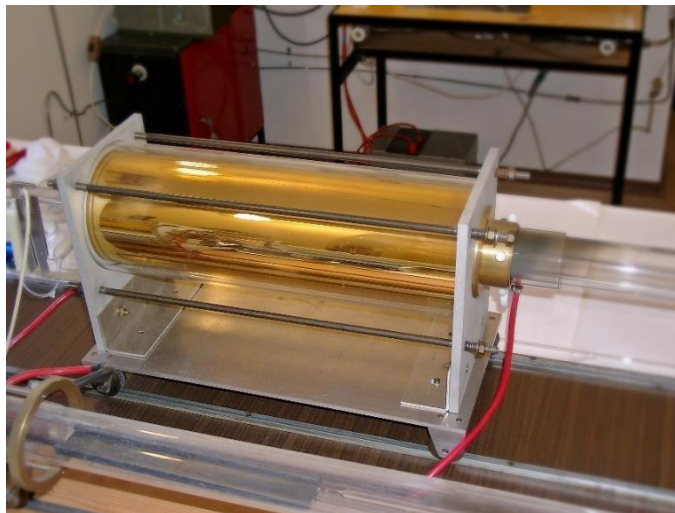
7.12. ábra. A kísérletekhez használt hidrogéntisztító berendezés

A kísérletekhez nagyon tiszta, 6.0 (99.9999%) tisztaságú védőgáz használható, ennél kisebb tisztasági fok esetén a  $H_2$ -t tisztítani szükséges. A helyszínen ennél kisebb tisztasági fokú palackos hidrogén állt rendelkezésre, melyet a 7.12. ábrán látható palládium diffúziós cellát tartalmazó hidrogéntisztító berendezéssel kellett kezelni.



### 7.3.3. Az aranytükrös kályha

A reaktorcsövet körbevevő kemence vagy más szóval kályha, szintén kvarccsőből készült, belsején PVD eljárással gőzölt vékony aranyréteg van, melynek az elsődleges célja hővisszaverés. A 10  $\mu\text{m}$ -nél vastagabb aranybevonat átlagos reflexiós képessége 700–10000 nm (gyakorlatilag a teljes NIR és MIR) hullámhossz-tartományban  $\rho > 0.96$ , tehát szinte tökéletes hőtükörként viselkedik [102]. Jelen esetben a rétegvastagság csak néhány tized  $\mu\text{m}$  annak érdekében, hogy részben átlátszó maradjon a külső kvarcüveg cső, így lehetőség van szemmel követni a reaktorcsőben történő folyamatokat.



7.13. ábra. A kísérletekhez használt aranytükrös „kályha”, azaz a kemence

A fűtőelem egy speciálisan tekercselt önhordó kantál spirál, melynek gyors a felfűtési képessége, de kicsi a hőkapacitása. Ez azért szükséges, mert az egész kemence konstrukció lényege, hogy egyszerre feleljen meg két ellentmondásos feltételnek: egyrészt gyors felfűtés szükséges, mert az InP hőbomlásra hajlamos, másrészt nagy hőstabilitás a növesztési körülmények stabilan tartása és a termikus egyensúly kialakítása miatt. A nagy hőtehetetlenség az első feltétel miatt kizárt, így pusztán sugárzásos hőátadással, nagyon gyors, hatékony és precízen vezérelhető fűtőelemmel kellett ezt megoldani. A reaktortér hőmérsékletét egy Pt/Pt-Rd hőelem érzékeli, melynek jele közvetlenül a vezérlő egységbe jut.

A kályha laboratóriumi kísérletek igényeinek megfelelő paraméterekkel bír: a hőmérséklet beállítását és a hőntartást  $\Delta T = \pm 0.1^\circ\text{C}$  pontossággal lehet megvalósítani, összehasonlításképp a 7.9. ábrán bemutatott korszerű ipari LPE berendezés csak  $\Delta T = \pm 0.5^\circ\text{C}$  pontossággal üzemeltethető. A maximális fűtési képesség  $50^\circ\text{C} / \text{perc}$ , a legkisebb hűtési sebesség, melyet a berendezés kis hőkapacitása miatt elsősorban a fűtés pontossága határoz meg,  $0.1^\circ\text{C} / \text{perc}$ . A hűtési programban eltérő meredekségű hűtési szakaszokra van szükség, ilyenkor 1 perc alatt tud átállni a rendszer. Ez azért fontos, hogy ne érje el túl hamar a növesztési hőmérsékletet, mert az spontán kristályosodást indítana el az erősen túltelített, túlhűtött olvadékokban.

A kályha a reaktorcsővel koncentrikus, de a közös tengely mentén egy sínen mozgatható, visszahúzható, így lehetővé teszi a reaktorcső gyors lehűtését. Ez rövidebbé teszi a ciklusidőt, azaz gyorsabban elkezdhető a következő növesztés, másrészt a gyors hűtés előnyös a hőbomlás és az adalékok káros diffúziójának minimalizálása céljából is.

### 7.3.4. Kontroll berendezések

A kályha hőmérsékletének beállítására a Budapesti Műszaki Egyetemen készült programozható hőmérsékletszabályozó berendezés állt rendelkezésre. A fűtőelem váltakozó árammal, az itt alkalmazott kantálspirál kis ellenállása miatt transzformátoron keresztül van meghajtva. A

viSSzacsatoló jel két Pt/Pt-Rd hőelemből érkezik: egyik a fűtőelem hőmérsékletét, másik a reaktortér hőmérsékletét méri.



7.14. ábra. A kontroll berendezések: balra a mozgató elektronika, jobbra a programozható hőmérséklet vezérlő, a háttérben a transzformátor a fűtőelemhez

A hőmérsékleti paraméterek pontos beállítását, összehangolását a kályha egyedi jellemzőivel a programozható hőmérséklet vezérlőbe beépített tanulóprogram végzi. A hőmérséklet kijelzés kalibrálható, a termoelem feszültség-hőmérséklet függvénye  $0.1^{\circ}\text{C}$  pontos és lineárisan illesztett, ezért elegendő az egyponstos kalibráció. Az egyes növesztésekhez tartozó hőprofil szerkesztés után a készülék tárolja, az később lehívható, módosítható. A hőmérséklet  $0.1^{\circ}\text{C}$  pontossággal adható meg, a hűtés pedig  $0.1^{\circ}\text{C} / \text{perc}$  pontossággal, egyben  $0.1^{\circ}\text{C} / \text{perc}$  a leglassabb hűtési sebesség is. (A hőmérsékleti pontosságokat egy kalibrált értékhez képest relatív pontosságként kell értelmezni, amely így egyben a hőmérséklet reprodukciós pontosságát is jelenti.) A hőtartási idő legkisebb ideje 1 s, felbontása szintén 1 s.



7.15. ábra. A mozgató részegység mechanikai szerelvényei

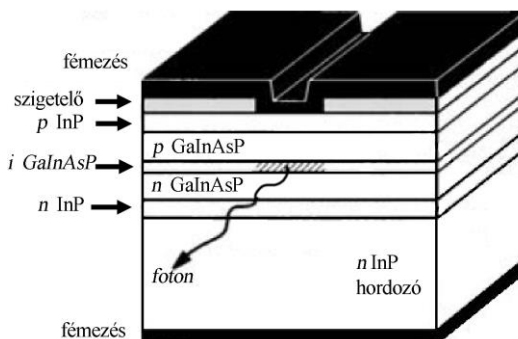
A grafitcsónak lineáris mozgását egy kereskedelmi forgalomban kapható német (Werner) vezérlőegység és a hozzá tartozó mechanika végzi. A pálya teljes hossza 180 mm, a beállítás pontossága  $\pm 50 \mu\text{m}$ . A mozgás sebessége, az egyhelyben tartózkodás ideje, valamint a gyorsulás/lassulás egyaránt megadható. Az idő  $0.1 \text{ s}$  felbontásban, a sebesség  $0.1 \text{ mm/s}$  felbontásban adható meg. A maximális sebesség  $400 \text{ mm/s}$ , ami azt jelenti, hogy  $2 \text{ mm}$ -es olvadákrés esetén  $5 \text{ ms}$  a kontaktusidő az olvadék és a hordozó felülete közt. A felsorolt paraméterek laboratóriumi igényeket kielégítő pontosságai lehetővé teszik, hogy még erősen túltelített oldatokból is vékony és pontos rétegvastagságokat lehessen növeszteni.

## 7.4. GaInAsP heteroszerkezet növesztése folyadékfázisú epitaxiális módszerrel sík felületű InP hordozóra

### 7.4.1. Összetételtől függő jellemzők meghatározása

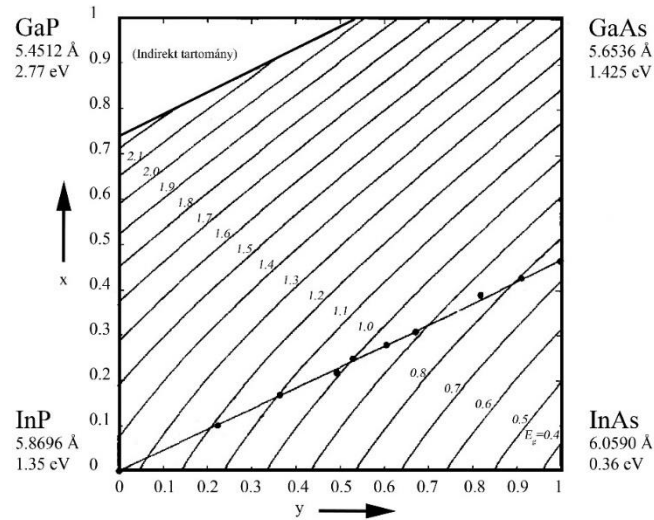
Az epitaxiális növesztés azt jelenti, hogy olyan új réteg kerül leválasztásra, melynek kristályszerkezete és rácsállandója azonos a hordozóéval vagy a hordozón már korábban kialakított réteggel. Ha az új réteg és az alapját képező réteg anyaga azonos, akkor homoepitaxia, ha különböző, akkor heteroepitaxia a pontos megnevezése. Utóbbi esetben a rétegek tökéletes rácsszerkezeti illeszkedése nyilvánvalóan tervezési és technológiai szempontból is nehezebb.

A GaInAsP LED rétegszerkezetének általános sematikus felépítése látszik a 7.16. ábrán. Az InP hordozóra legalább öt félvezető réteg leválasztása szükséges, ezek közül három GaInAsP. Az intrinsic aktív réteg összetétele meghatározza a sugárzási tiltott sávot, így a hullámhosszt is, ennek összetétele kulcsfontosságú. Az egyes rétegek adalékoltak is, erről bővebben a 8.5. fejezetben lesz szó. A NIR sugárzás, bár bármely irányban keletkezhet, alapvetően a hordozón áthaladva jut ki a szerkezetből, ezért fontos, hogy a hordozó erre átlátszó legyen. InP esetén teljesül ez a feltétel, mert átlátszó a teljes tartományra, amely ebben az anyagrendszerben egyáltalán keletkezhet. Az InP törésmutatója nagy, de hasonlóan nagy a többi rétege is. A  $\eta_{ex}$  kinyerési hatásfokot növeli, ha a belső reflexiók minél kisebbek. Itt az  $n$  GaInAsP –  $n$  InP határfelületen kell jelentősebb belső reflexióval számolni, a  $n$  GaInAsP és az intrinsic aktív réteg összetétele hasonló, ezért törésmutatójuk is az. A legjelentősebb reflexió a chipből való kiléptetésnél van, amelyet a fémezés minimalizálásával, pontszerűvé tételével lehetett csökkenteni. Ez a pontszerű kontaktus emellett növeli a szerkezet tengelyében az áramsűrűséget, ezáltal a sugárzási intenzitást, a jórészt a tengely környezetében keletkező sugárzás nagyobb szögben éri el a határfelületeket, így kiléptetése is jobb hatásfokkal valósul meg.



7.16. ábra. Egy GaInAsP LED sematikus felépítése

A négykomponensű vegyületfélvezetők rácsállandójának összefüggése a korábban ismertett Vegard-szabállyal írható le. A 7.17. ábra az InP hordozóhoz illesztett GaInAsP réteg  $E_g$  tiltott sávja és  $a$  rácsállandója közti összefüggést mutatja be az összetétel függvényében, ahol a gallium aránya az indiumhoz képest  $x$ -el, az arzén aránya a foszforhoz képest  $y$ -al jellemezhető. (E fejezetben a továbbiakban  $x$  és  $y$  ezeket az arányokat fogja jelenteni). A négyzet négy csúcsán a binér összetételek és az azokhoz tartozó rácsállandó, illetve tiltott sáv szélessége látható. A hordozóhoz illeszkedő rácsállandójú összetételek a pontokra illesztett egyenes mentén találhatók [69].



7.17. ábra. A GaInAsP tiltott sávjának és rácsállandójának változása az összetétel függvényében (saját ábra [103] felhasználásával)

Szilárd fázisú összetevők esetén a rácsillesztetlenség mértékét a következő egyenlet [104] írja le:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a(x, y) - a(\text{InP})}{a(\text{InP})} = 0.03227y - 0.07128x + 0.002214xy \quad (7.3.)$$

A  $\frac{\Delta a}{a} = 0$  feltétel esetén  $x$ -re rendezve az alábbi összefüggést kapjuk:

$$x = \frac{0.4527y}{1 - 0.0311y} \quad (7.4.)$$

A rétegekben a torzult rácsfelületre merőlegesen mérhető torzulatlan rácsállandó értékét át kell számolni az alábbi képlettel [105]:

$$\frac{\Delta a}{a} = 0.48 \left( \frac{\Delta a}{a} \right)_{\perp} \quad (7.5.)$$

A tiltott sáv szélessége szintén az összetételtől függ, a kívánt hullámhosszúságú sugárzás előállításához a tiltott sáv szélességéhez szükséges összetétel meghatározása kulcsfontosságú. A folyadékfázisú növesztések esetén számos kísérleti alapon nyugvó közelítő összefüggés ismert. Az összetétel tervezésére alkalmazott számítási módszerek egy része termodinamikai alapokon vezet le az olvadék összetétel és a szilárd fázis összetétele közti összefüggéseket [106] [107]. Ezek a modellek azonban kvaterner félvezetők esetén már nem adnak pontos eredményt, beleértve az (5.10) Moon-féle összefüggést is.

A gyakorlati tapasztalatok alapján a legmegbízhatóbb a Kuphal-féle [108] analitikus formula:

$$E_g(x, y) = 1.35 + 0.668x - 1.068y + 0.758x^2 + 0.078y^2 - 0.069xy - 0.322x^2y + 0.03xy^2 \text{ [eV]} \quad (7.6.)$$

A fenti képletek alapján a rácsállandó, a rácsillesztetlenség és a tiltott sáv alapján meghatározható a kívánt hullámhosszúságú sugárzást kibocsátó GaInAsP réteg összetétele. Mint ismert, az elektromágneses sugárzás energiája:

$$E = hv = h \frac{c_0}{\lambda} \quad (7.7.)$$

A (7.7.) képletet  $\lambda$ -ra rendezve és  $E$  helyére  $E_g$ -t [eV]-ban helyettesítve, az állandók és az átváltási tényező értékeinek összevonásával a következő összefüggés adódik a  $\lambda$ -ra [nm]-ben kifejezve:

$$\lambda = \frac{hc_0}{E_g} = \frac{1239.842}{E_g} \approx \frac{1240}{E_g} \text{ [nm]} \quad (7.8.)$$

Kuphal az oldhatósági adatok meghatározására is közölt függvényeket [108], melyek elsősorban korábbi, publikált kísérleti eredmények összesítése alapján készültek. A saját kísérleteim



tapasztalatai szerint ezek pontosan határozzák meg az egyes komponensek összetételfüggő oldhatóságát. A négykomponensű olvadékok beoldódási hőmérsékletét meghatározó számítás is egyezik a gyakorlati tapasztalattal. Az oldhatósági hőmérsékletek számításának lényege, hogy az egyes összetevők hőmérsékletfüggése nem függ az összetevő mennyiségétől, viszont megegyezik a három összetevős modellben mért értékkel, ezért a fázisdiagram három polinommal is leírható.

Az összefüggések jól alkalmazhatók csekély rácsfeszültségű, diszlokációmentes heteroátmenetek készítéséhez a 570°C–660°C tartományban <100> orientációjú hordozón, arzénre meglehetősen pontos.  $X^L$  olvadékfázisban levő móltörtök számítása az egyes összetevők esetén:

$$x_{As}^L = e^{-\frac{7181}{T^L}} \left[ 3.8451 \times 10^4 x_{Ga}^L - 5.6805 \times 10^6 (x_{Ga}^L)^2 + 5.0985 \times 10^8 (x_{Ga}^L)^3 - 2.6191 \times 10^{10} (x_{Ga}^L)^4 + 7.0231 \times 10^{11} (x_{Ca}^L)^5 - 7.6075 \times 10^{12} (x_{Ga}^L)^6 \right] \quad (7.9.)$$

de a galliumra és foszforra módosításra szorul a következő két összefüggés [108]:

$$x_{Ga}^L = e^{-\frac{3584}{T^L}} (0.70694x + 3.4624x^2 - 8.7492x^3 + 36.554x^4 - 32.878x^5) \quad (7.10.)$$

$$x_P^L = e^{-\frac{11411}{T^L}} 10^2 [13.305(1 - y) - 4.7256(1 - y)^2 + 12.417(1 - y)^3 - 3.3953(1 - y)^4] \quad (7.11.)$$

A növesztési hőmérséklet tervezésénél azt is figyelembe kell venni, hogy a szilárd fázisú elegyedés bizonyos összetétel tartományban már gátolt lehet [109] [110]. Maga a szilárd fázis összetétele pedig nem tervezhető meg pusztán a fázisdiagram adatai alapján, mert a túlűtött olvadék esetén az egyensúlyi állapot (egy adott hőmérsékleten) csak a szilárd és folyékony fázis határán létezik, a növekedéshez szükséges anyagtranszport csak koncentrációkülönbség hatására jön létre. Mindezek miatt az olvadék belsejében az egyensúlyi értéknél nagyobb kell legyen az összetevők koncentrációja [111]. Ha a többkomponensű olvadékból kikristályosodó  $i$  összetevő  $z$  része szilárd fázisban kiválik, akkor az  $i$  összetevő folyékony fázisban (olvadékból) maradó  $X_{i,b}^L$  atomtörtjére a következő összefüggés írható fel:

$$X_{i,b}^L = zX_i^S + (1 - z)X_i^L \quad (7.12.)$$

ahol  $X_i^S$  a szilárdfázisú atomtört,  $X_i^L$  pedig az egyensúlyi olvadékösszetétel.

A fenti összefüggés alapján, ha az igaz nem csak az  $i$ , hanem valamennyi összetevőre, akkor azonos összetételű szilárd fázisú anyag ugyanolyan hőmérsékleten különböző összetételű olvadékokból is növeszthető. Ha ezt az összefüggést a kvaterner rendszerek leírására alkalmas tetraéderben grafikusán ábrázoljuk, akkor egy nyakkendő-szerű rajzolatot kapunk, ezért ezt népszerű néven nyakkendővonal elméletnek hívják. A réteg növekedésének sebességét a diffúziós folyamatokon kívül az olvadékáthordás, az olvadékok konvekciója határozza meg [112], de nagyon rövid növesztési idő esetén eltérhet a diffúziós modell által számított értéktől.

#### 7.4.2. Tranziens réteg

A kísérleti berendezéssel növeszthető rétegvastagság minimuma növesztési körülményektől függően 10–20 nm, maximuma 2-3  $\mu\text{m}$ . Az adott növesztési paraméterek függvényében a  $d$  rétegvastagság a következő képlettel számítható [113]:

$$d(t) = \frac{k}{\frac{\partial T}{\partial C}} \left( 2(T_s^L - T_g)t^{1/2} + \frac{4}{3}Rt^{3/2} \right) \quad (7.13.)$$

ahol  $t$  a növesztési idő,  $T_s^L$  az olvadék telítési hőmérséklete,  $T_g$  a növesztés kezdeti hőmérséklete,  $R$  a hűtési sebesség. Nagyon rövid idejű,  $t < 10$  ms növesztési idő esetén a rétegvastagság gyakorlatilag független az időtől,  $10 \text{ ms} < t < 100 \text{ ms}$  intervallumban  $d \approx t^{0.17}$ -el arányos,

100 ms  $< t < 200$  ms átmeneti tartományban pedig  $d \approx t^{0.83}$ -al [114]. Ez azt is jelenti egyben, hogy a növesztés kezdetén, néhány száz ms-ig tranziens jelenségek történnek a szilárd és a folyékony fázis határán és egy átmeneti réteg képződik, mely összetételében eltér a későbbi diffúziós folyamatokban stabilan képződő rétegtől, ennek megfelelően a tranziens réteg  $a$  rácsállandója és  $E_g$  tiltott sávja is eltérő [115]. Kísérleti tapasztalatok alapján az eltérés  $y = 0.4$  összetételnél a legnagyobb, ahol  $\Delta E_g = -20$  meV és  $\Delta a / a = 1.6 \cdot 10^{-3}$  [115].

A tranziens réteg rácshibái meghatározhatják az egész réteg minőségét, diszlokációkat okoznak, melyek rontják a p-n átmenet tulajdonságait. A hibahelyek (ld. 4.1.4., 4.2.3. fejezetek) a keletkezett fotonok egy részét elnyelik és ezáltal csökkentik a LED hatásfokát. A kezdeti rétegnövekedés tökéletességét meghatározza a hordozó felületi minősége, orientáltsága, tisztasága. Ha a felület nem tökéletesen tiszta, maga a rétegnövekedés is lassabban indul meg, a szennyeződések környezetében hullámosság, vékonyodás vagy akár teljes anyaghiány („lyuk”) keletkezhet. Ha a hordozó elorientált, akkor lépcsőzetes rétegválás történik, teraszok jelennek meg. Általánosságban elmondható, hogy ilyen hibák esetén minél vastagabb a növesztett réteg, azaz minél távolabbi síkot vizsgálunk a tranziens rétegtől és minél nagyobb az olvadék túltelítettsége, azaz minél gyorsabb a kiválás sebessége, annál kevesebb lesz a hibahelyek száma, tehát távolabb a kristályszerkezet többé-kevésbé rendeződik. Ugyanakkor ezek a tranziens rétegben keletkező hibák, még ha csak a növesztett réteg kis vastagságát érintik is, a működésre jelentős negatív hatással vannak. Szintén a hordozó felületi minőségét rontja az InP hordozó hőbomlása, ez növesztés előtt következhet be, ha magas hőmérsékletnek van kitéve a hordozó, az így kialakuló felületi inhomogenitás szintén rácshibákat okoz. A növesztés mindig  $\langle 100 \rangle$  orientációjú InP hordozóra történik, ennek hőbomlása a felületére helyezett  $\langle 111B \rangle$  InP lapkával vagy GaAs szelettel megakadályozható [116]. Az InP hordozó felületének védelmére másik megoldás lehet a foszfor parciális nyomásnak növelése a reaktortérben, melyet  $\text{PH}_3$  bejuttatásával lehet elérni [117]. Szintén a foszfor gőznyomását növeli az Sn-In-InP olvadék alkalmazása [118]. Ugyanakkor arra is kell ügyelni, hogy a reaktortérben megnövekedett foszfor koncentráció beépülhet a olvadékokba, megváltoztatva az összetevők arányát, ezzel a növesztett réteg összetételét is.

### 7.4.3. Visszaoldódásgátló réteg

A GaInAsP heteroszerkezeteknél gyakran szükséges magas Ga tartalmú réteg növesztése és jelentős problémát okoz, hogy ezek a rétegek még a telített InP olvadékba is visszaoldódnak [119]. A visszaoldódási hajlam megnő az előző rétegnél magasabb InP koncentrációjú olvadék esetén is. A visszaoldódás esetén a növesztett réteg Ga koncentrációja eltér a tervezettől, változik a visszaoldódással érintett rétegben a rácsállandó és a tiltott sáv, ezáltal ez a szerkezet egészének működésére hatással van, valamint a folyamat jellegéből adódóan csökken a rétegszerkezet reprodukálhatósága.

A visszaoldódás jelensége csökkenthető, illetve teljesen megakadályozható, ha az InP vagy a kisebb Ga tartalmú GaInAsP réteg növesztése előtt egy ún. visszaoldódásgátló réteg kerül növesztésre. A GaInAsP visszaoldódásgátló réteg Ga tartalma kisebb kell legyen, mint a visszaoldódásgátló rétegre növesztett GaInAsP rétegé. Nagyon nagy koncentráció különbségek esetén két visszaoldódásgátló réteg növesztésére is szüksége lehet. Mivel a csónakban a kazetták száma korlátozott, ezért ez a művelet csökkenti az egy menetben növeszthető „értékes” rétegek számát, erre a tervezésnél figyelemmel kell lenni, ugyanakkor a magas Ga tartalmú rétegek esetén szükséges. A kísérleti tapasztalatok alapján a második visszaoldódásgátló réteg kiváltható, ha a növesztési hőmérséklet nem haladja meg a  $600^\circ\text{C}$ -ot és a túlhűtés legalább  $10^\circ\text{C}$  [120]. A GaInAs visszaoldódása Sn-InP olvadékból történő köztes réteg növesztésével is megakadályozható [121]. A visszaoldódásgátló réteg szerepe jelentős a LED szerkezet működésében, mivel részben elnyeli a fotonokat és így azok ismét elektronokká alakulnak. Az általam kutatott rétegszerkezetben ennek óriási jelentősége van a lumineszkáló hatásra.

#### 7.4.4. Adalékolás

Az adalékok alapvető fontosságúak a LED céljára készült heteroszerkezetek esetében is. A kutatások kezdetén, a 60-as évek végétől és a 70-es évek folyamán a III-V vegyületfélvezetőkben a p-típusú adalék Cd és Zn volt, az n-típusú adalék Bi, Ge, Si, Sn és Te voltak [122]. Az adalékok nem csak egyszerűen donor vagy akceptor jellemzőkkel bírnak, az adalékokkal szemben számos egyéb követelmény is felmerül [123]. Ilyen, hogy nem lehet mérgező vagy oxidálható, mert használata nehézségekbe ütközne [124]. Praktikus, ha kicsi a megoszlási hányadosa és így pontosan bemérhető [125]. Fontos, hogy a növesztési hőmérsékleten alacsony legyen a gőzének parciális nyomása, ne diffundáljon bele az olvadékokba, megváltoztatva azok összetételi arányát [126]. Szilárd fázisban minimális legyen a diffundálása, hogy éles határokat lehessen létrehozni az eltérően adalékolt rétegek közt [127]. Fontos szempont az is, hogy ne legyen nagy az adalék aktivációs energiája mert akkor ezzel arányosan túl nagy lesz a töltéshordozó-koncentráció hőmérsékletfüggése is. [128] [126]

A fentiekből látható, hogy nagyon sok szempont szerint kell kiválasztani az adalékokat, ezért a 80-as és 90-es években jellemzően már csak néhány elem felelt meg a kritériumrendszernek, jellemzően akceptorként a Mg és a Be, donorként pedig a S és a Se. Bár az adalékolással számtalan publikáció foglalkozik, a kvaterner vegyületfélvezetők esetén kevés a konkrét eredmény, mert ezekben a szilárd fázis összetétele jelentősen befolyásolja az adalékok beépülését, ezért bizonyos gyakori kvaterner vegyületek néhány jellemző összetételére van konkrét kutatási eredmény [125] [129].

Az InP a Cr, Co vagy Fe adalékolás hatására nagy ellenállásúvá, félszigetelővé válik [130]. Mivel ezen elemeknek a GaInAsP folyadékfázisú epitaxiájához alkalmas hőmérséklet-tartományban nagyon kicsi oldhatóságuk, ezért jelentős nehézséget okoz a háttérszennyezők kompenzációja [131]. Ha ilyen adalékolásra van szükség, akkor az olvadékok hosszú idejű előzetes hőkezelése és a ritkaföldfémekkel történő getterezése tudja csökkenteni a háttérszennyezők koncentrációját [132].

### 7.5. Növesztési paraméterek beállítása

#### 7.5.1. Növesztések általános előkészítése

A sikeres, kívánt rétegösszetételű és vastagságú heteroszerkezetek LPE növesztésének egyik feltétele a berendezéshez és az anyagrendszerhez illeszkedő előkészítési tevékenység. A grafitcsónak 7.3.1. fejezetben leírtak szerint oxigént és vízgőzt abszorbeálhat a felületén, melyet  $H_2$  atmoszférában történő hevítéssel, ún. kiégetéssel lehet eltávolítani, mely jellemzően  $670^\circ C$  hőmérsékleten 60–90 percig tart [133].

A GaInAsP olvadékai könnyen párolgó összetevőket tartalmaznak, egy-egy elem növekvő parciális gőznyomása pedig visszahat és a tervezetthez képest módosítja a szilárd fázis összetételét, mindeközben az InP hordozó hóbomlásra hajlamos. Ezért a növesztési hőprofil mindig gyors felfűtéssel kezdődik, így minimalizálható a párolgás és bomlás a felfűtés időtartama alatt. A felfűtés sebessége  $30\text{--}50^\circ C / \text{perc}$ , az elérni kívánt minimális hőmérséklet  $T = T_e + 20^\circ C$ , ahol  $T_e$  az adott növesztésben szereplő olvadékok egyensúlyi hőmérsékletei közül a legmagasabb érték [133]. A beoldódási idő jellemzően 30 perc, majd ezt követi egy 60 perc körüli hőntartási idő. A beoldódásra és a hőntartásra az InP hordozóhoz rácsillesztett GaInAsP összetételeknél a jellemző a  $670^\circ C$  hőmérséklet és a mindösszesen 60–100 perc időtartam [133].

A hőntartás után – hasonlóan a felmelegítéshez – egy meredek, jellemzően  $25^\circ C / \text{perc}$  sebességű hűtési szakasz következik, amikor is a tényleges növesztési folyamat kezdetére jellemző  $T_0$  hőmérséklet közelébe kell hűteni az olvadékokat, a  $T_0$  hőmérsékletet már csak egy alacsony meredekségű,  $1^\circ C / \text{perc}$  [133] sebességű hűtéssel szabad elérni.

## 7.5.2. Növesztési paraméterek

A tényleges növesztés olvadékonként 1, esetleg 2-3 hűtési szakaszból áll, melyek meredeksége a néhány tized °C/perctől a néhány °C/percig terjed. Ha a növesztendő GaInAsP réteg 0.5 mm-nél vastagabb, akkor legfeljebb 0.5°C/perc lehet a hűtés sebessége [133]. A saját kísérleteimben a GaInAsP rétegek vastagsága 200 nm <  $d$  < 2000 nm közé esnek, így azokat ennél valamivel gyorsabban is lehet hűteni. A GaInAsP rétegeket 3–10°C túltelítettségű olvadékból lehet sikeresen növesztetni, saját kísérleteimben ezek 5°C túltelítettségű olvadékok voltak. Ha InP rétegről van szó, legalább 0.5°C/perc hűtési sebesség szükséges a megfelelő kristályszerkezet felépüléséhez, ezen olvadékoknál nagyobb, 4–18°C közti túltelítettség szükséges.

A Kuphal-féle illetve [108] publikációban közöltek alapján az olvadékok likvidusz pontja 1°C pontossággal megadja a gyakorlatban mérhető, illetve az ezek alapján számolt rácsillesztettség is nagyon pontos,  $\Delta a/a < 5 \cdot 10^{-4}$ , így minimálisak a rácsfeszültségek, nincsenek rácsillesztetlenség okozta diszlokációk. Ugyanakkor a (7.6.) egyenlettel az összetevők arányából kiszámolt csúcshullámhossz nem jól közelíti a valós növesztés során keletkező rétegeken mérhető hullámhosszúságokat, és az eltérés elég jelentős, jóval több, mint ami az LPE technológia és az adott laboratóriumi növesztő berendezés pontatlanságából, valamint a növesztési paraméterek szórásából adódna. Mivel a rácsillesztettség jó volt, az arzén  $X_{Ga}^L$ -től függő oldhatóságát leíró egyenletet nem kellett megváltoztatni, de az  $X_{Ga}^L$  és a szilárdfázisú összetevők közti függvényt a saját korábbi tapasztalataink és méréseink alapján új alapokra kellett helyezni. Az olvadékösszetétel kiszámítására alkalmas új összefüggések [133]:

$$X_{Ga}^L = e^{\frac{-3584}{T^L}} (0.5356x + 3.4168x^2 - 11.712x^3 + 38.422x^4 - 19.337x^5) \quad (7.14.)$$

$$X_{As}^L = e^{\frac{-7181}{T^L}} [3.8451 \cdot 10^4 (X_{Ga}^L)^1 - 5.6805 \cdot 10^6 (X_{Ga}^L)^2 + 5.0985 \cdot 10^8 (X_{Ga}^L)^3 - 2.6191 \cdot 10^{10} (X_{Ga}^L)^4 + 7.0231 \cdot 10^{11} (X_{Ga}^L)^5 - 7.6075 \cdot 10^{12} (X_{Ga}^L)^6] \quad (7.15.)$$

$$X_P^L = e^{\frac{-11411}{T^L}} 10^2 [16.005(1-y) - 4.7256(1-y)^2 + 9.717(1-y)^3 - 3.3953(1-y)^4] \quad (7.16.)$$

A fentiek a  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$  túlhűtésű olvadékokból történő növesztések esetén pontosak, mivel a számítások alapját ilyen kísérletek képezték. Eltérő túlhűtésű olvadékoknál a már említett nyakkendővonal elmélettel lehet számolni:

$$X_{i,z}^L = zX_i^S + (1-z)X_i^L \quad (7.17.)$$

ahol  $X_i^S$  a szilárdfázisú atomtört,  $X_i^L$  az egyensúlyi olvadékösszetétel,  $z$  a  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$  túlhűtésű állapottól eltérő túltelítettségnek megfelelően kivált különbözőzeti olvadékhányad, melyet az alábbiak szerint lehet meghatározni:

$$z = \frac{(\Delta T - 5)k_m}{1 - 5k_m} \quad (7.18.)$$

ahol a  $k_m$  a likvidusz görbe meredekség:

$$k_m = \sum_i \frac{\partial X_i^L}{\partial T} \quad (7.19.)$$

A fenti összefüggésekkel nagy növesztési hőmérséklet és széles túltelítettségű tartományban precízen tervezhető a kivált réteg csúcshullámhossza és a réteghez szükséges olvadék összetétele.

A rétegvastagság elméleti összefüggése a (7.13.) egyenlet alapján számítható. A gyakorlati rétegvastagság a  $t$  idő [min], a  $\Delta T$  túlhűtés [ $^\circ\text{C}$ ], a  $K$  sebességi állandó [ $\text{nm} \times ^\circ\text{C}^{1/2} \times \text{min}^{-1/2}$ ] és az  $R$  hűtési sebesség [ $^\circ\text{C}/\text{min}$ ] függvényében a következők szerint határozható meg:

$$d(t) = K \left( \Delta T t^{\frac{1}{2}} + \frac{2}{3} R t^{\frac{3}{2}} \right) \quad (7.20.)$$

Elteljesítve a 100 ms-nál rövidebb növesztési idejű tranziens rétegektől, a rétegnövekedés sebességét az olvadékban lejátszódó diffúziós folyamatok határozzák meg. A 0.5 mm-nél kisebb, vékony rétegeknél a kivált anyagmennyiség érdemben nem változtatja meg az olvadék belsejében a koncentráció viszonyokat, miközben a 0.5°C / perc körüli hűtési sebesség és 0-1 perc körüli (legfeljebb néhány perces) növesztési idők miatt a hőmérséklet is közel állandónak tekinthető. Ilyen viszonyok közt a (7.20.) egyenlet tovább egyszerűsíthető a zárójeles második tag elhagyásával a következők szerint:

$$d(t) = K \sqrt{\Delta T t} \quad (7.21.)$$

A tranziens réteg vastagsága a 7.4.2. fejezetben említettek szerint alakul, összetétele némileg eltér a későbbi diffúziós rezsimben kivált összetételtől, de rövid  $t \approx 100$  ms tranziens idő miatt nagyon vékony és jelentős gyakorlati hatása nincs a végleges rétegszerkezetre. A  $K$  sebességi állandó értéke gyakorlati tapasztalat alapján  $\lambda < 1300$  nm tervezett csúcshullámhosszúságú réteg esetén kb.  $\lambda / 10$  számértékével azonos, nagyobb hullámhossz esetén viszont meredeken megnő (mindez empirikus megfigyelésen alapul).

Meglepő tapasztalat volt, hogy teljesen azonos növesztési paraméterek és körülmények mellett is eltérő sebességgel növekszenek a különböző hullámhosszra hangolt rétegek. A növekedési sebesség eltérése mellett a szelektív nukleációs hajlamban is vannak különbségek, és ezek feltételezhetően összefüggenek. A rétegnövekedés egymáshoz viszonyított sebessége három jellemző hullámhosszra hangolt réteg esetén:

$$d(t)_{\lambda = 1120 \text{ nm}} < d(t)_{\lambda = 1550 \text{ nm}} < d(t)_{\lambda = 1300 \text{ nm}}$$

A növekedési sebesség különbség oka, hogy eltérő valószínűséggel képződnek kötődésre képes klaszterek az eltérő összetételű olvadékokban. Az In–P kötésnél jóval erősebb a Ga–P kötés, ezért az olvadék Ga tartalmának növekedésével csökken az In<sub>3</sub>P klaszterek képződési valószínűsége, ugyanakkor nő a Ga<sub>3</sub>P klaszterké. A Ga<sub>3</sub>P klaszter viszont az In<sub>3</sub>P-nál nehezebben kötődik az InP hordozóhoz a kötéstorzulás miatt, hasonló okok miatt az In<sub>3</sub>As klaszter is nehezebben kötődik. Így idővel valamelyest nő a Ga és As koncentráció és már egy kicsit nagyobb valószínűséggel képződnek GaInAs klaszterek, ezért kisebb a lesz a 1550 nm-re hangolt réteg növekedési sebessége, mint az 1300 nm-re hangolté.

A visszaoldódás problémáját e fejezetben már többször említettem, a növesztési paraméterek beállításánál és a rétegek tervezésénél erre is figyelemmel kell lenni. Az 1550 nm-es GaInAsP réteg 630°C kezdeti növesztési hőmérsékleten még a 10°C-al tútelített InP olvadékba is visszaoldódik, ezért a magas Ga tartalmú GaInAsP és az InP közé egy kisebb Ga tartalmú visszaoldódásgátló réteget kell növesztetni. A visszaoldódásgátló réteg növekedési sebessége is kisebb a magas Ga tartalmú GaInAsP rétegre növesztve, mint a kisebb Ga tartalmúra, és lényegesen kisebb, mint InP rétegre való növesztéskor.

## 7.6. GaInAsP heteroszerkezet növesztése folyadékfázisú epitaxiás módszerrel strukturált InP hordozóra

Bár a saját kísérleteim sík hordozón készültek, a teljesség kedvéért röviden és vázlatosan összefoglalom a GaInAsP strukturált InP hordozóra növesztésének legfontosabb jellemzőit, melyek ugyanott, ugyanazon LPE berendezésben készültek.

Ahogy a 7.4.2. fejezetben szó volt erről, a szilárd fázis kiválási sebessége jelentős mértékben függ a hordozó orientációjától és a felületi minőségtől. Ezen paraméterek szándékolt megváltoztatásával a nukleáció sebessége megváltoztatható, lokalizált szelektív növesztésre van lehetőség. A kiválás sebességének változását a sík  $\langle 100 \rangle$  InP hordozóhoz képest az orientáció változása (a lokális felületi sík) és a felület görbültsége (síktól való íves eltérés) határozza meg. Ilyen lokális helyek lehetnek a hordozón maszkolással vagy maratással kialakított ablakok vagy csatornák. A szelektív növesztés helye kialakítható  $\text{SiO}_2$  vagy  $\text{SiN}_4$  rétegbe mart ablakokkal [134], vagy  $\text{SiO}_2$  maszkon kialakított mikrosztruktúrákban szelektív maratással kialakított ferde síkú sávokban vagy görbült mélyedésekben [135]. A maratott alakzat nagysága és formája függ a maratószer és a maszk anyagától, az orientáció irányától és a maratással kapcsolatos egyéb technológiai paraméterektől (pl. idő) függ [136]. Az így kialakított ablakban vagy csatornában a szilárd fázisú kiválás sebessége megváltozik az eredeti  $\langle 100 \rangle$  sík lapú hordozóra növesztéshez képest, ferde sík esetén lassul, görbült felület esetén pedig a homorú görbületben („gödörben”) gyorsul, a domború görbületen lassul.

A gyakorlatban homorú felületrészek feltöltése szokott előfordulni, a kezdeti kis sugár esetén jelentősen gyorsabb a növekedés, majd a feltöltődés során az árok görbületi sugara nő, közelít a síkhoz és ezzel együtt a rétegnövekedés sebessége is lassul, közelít a sík felületen történő növekedési sebességhez [137]. A jelenség magyarázata, hogy a szfalerit típusú kristályok rácspontjaiban elhelyezkedő atomok kapcsolódása egymáshoz a különböző orientációjú felületeken más-más kémiai potenciállal jár együtt, a görbült felületen egy folyamatos gradiens mentén fog változni, ezért a görbület egyes pontjaiban más-más lesz a kiválási sebesség is.

A másik jelenség az eltérő orientációs síkokban kialakított mikrosztruktúrákban a kiválási sebesség az orientáció irányától jelentősen függ, az alábbiak szerint (7.1. táblázat):

7.1. táblázat. Egyes vegyületfélévezetők orientációtól függő relatív nagyságrendi nukleációs sebessége [138] [139]

olvadék összetétel	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111B \rangle$	$\langle 111A \rangle$
<b>InP</b>	nagy	közepes	nagyon kicsi
<b>Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub></b>	nagy	kicsi	nagyon kicsi
<b>Ga<sub>0.25</sub>In<sub>0.75</sub>As<sub>0.55</sub>P<sub>0.45</sub></b>	nagy	kicsi	nagyon kicsi

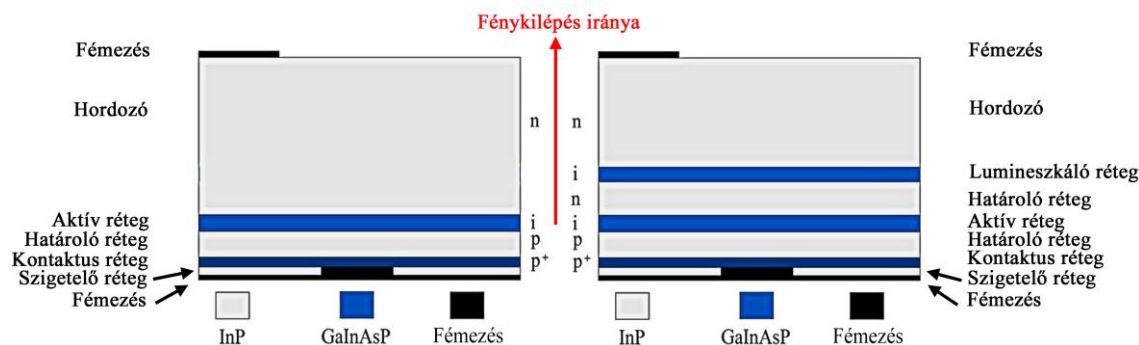
Az eltérő összetételű olvadékokból kivált szilárd fázis pillanatnyi felületén (az olvadék és a szilárd fázis határán) a felületi ún. lekötetlen vegyértékek az összetételtől és az orientációtól együttesen függenek, ezért lehet jelentősen különböző a növekedési sebesség. Ezt a jelenséget jól ki lehet használni a szelektív növesztés során. Ugyanakkor arra is figyelemmel kell lenni, különösen görbült felületre növesztés során, hogy a helytől függő eltérő növekedési sebesség hatására lokálisan képes kis mértékben megváltozni az olvadék összetevőinek relatív koncentrációja, azaz egy adott mikrotérrészben más lesz a kivált szilárd fázis összetevőinek aránya is [140]. A növekedési felület görbültsége változik a növesztés során, így orientációtól, növesztési sebességtől és a feltöltés magasságától függően folyamatosan és dinamikusan változik a kivált réteg összetétele, ez egy nagyon komplex folyamat.

## 8. Kutatási eredmények

### 8.1. GaInAsP/InP anyagrendszerű kétsávos lumineszkáló LED rétegszerkezet LPE növesztéssel való megvalósítása

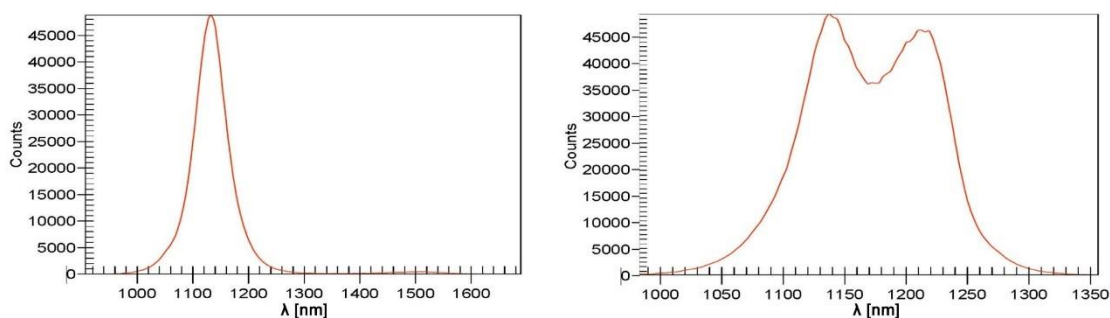
A kísérletek során a 6.2. fejezetben felsoroltak közül az első cél olyan, a GaInAsP anyagrendszerben az összetevők arányával hangolható csúcshullámhosszúságú szerkezet növesztése volt, mely alkalmas a NIR II. tartományban sugárzó LED-ek alapjául szolgálni. Ezt követően a legfontosabb és egyben új kutatási eredményként értékelhető cél a külső fénypor vagy más hullámhosszra hangolt LED-ek sugárzása nélküli sávszélesítés volt, a rétegszerkezetbe épített lumineszkáló réteggel megvalósítva.

Az ötlet nem eredeti, a módszerrel próbálkoztak már a látható tartományban, a fehér LED-ekben a kék alapsugárzását részben átalakító fénypor kiváltására. Az ilyen megoldásban egyrészt eltérő az alapsugárzó aktív réteg anyagrendszere (GaN vagy GaInN) és a lumineszkáló réteg anyagrendszere (AlInGaP), másrészt külön-külön hordozóra vannak felépítve, majd szeletkötéssel vannak egyesítve [141]. Mivel két (alapsugárzó és lumineszkáló réteg) keskenyen sugárzó tartománya sem fogja át az emberi látás  $\Delta\lambda = 400$  nm-es tartományát, ezért ez áttörést nem jelentett a fénypor kiváltásában.



8.1. ábra. A szokásos, csak alapsugárzást biztosító LED rétegszerkezet elvi felépítése (balra) és a lumineszkáló réteggel kiegészített LED elvi felépítése (jobbra) [S3]

A 8.1. ábra szemlélteti a GaInAsP LED elvi felépítését lumineszkáló réteggel és anélkül. Az aktív és a lumineszkáló rétegek GaInAsP kvaternerből készülnek, a hordozó és határoló rétegek anyaga adalékolt InP. A  $p$  oldalon a közvetlen fémzés nehézkes, ezért egy  $p^+$  réteg növesztése szükséges. Ez InP kevés GaAs-el, tehát ez is kvaterner. A szigetelő réteg  $\text{SiO}_2$ . A fémzés Au alapú, Zn adalékolt a  $p$  oldalon és Sn adalékolt az  $n$  oldalon. A fénykilépés a hordozón keresztül történik. A részletesebb felépítés, tipikus rétegvastagságokkal és adalékolással a 8.45. ábrán látható.



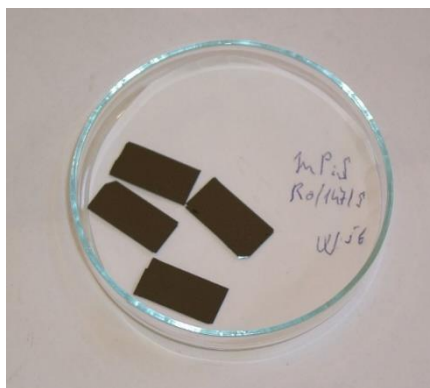
8.2. ábra. A szokásos, jelen esetben  $\lambda_p = 1140$  nm LED spektruma (balra) és a lumineszkáló réteggel kiegészített  $\lambda_p = 1140$ – $1230$  nm LED (jobbra) [S3]

Ugyanakkor a GaInAsP anyagrendszerben készült szerkezet a NIR II tartományban, akár két viszonylag közeli hullámhosszú közti közel konstans intenzitású sugárzás előállítására, akár két távolabbi, mérés céljára szeparált tartomány közös sugárforrásként alkalmas.

Ilyen lumineszkáló rétegrendszerű szerkezetet ebben az anyagrendszerben korábban még nem állítottak elő [S3] [K3] [K12] [K15].

A lumineszkáló réteg működése az eredmény szempontjából megegyezik a széles körben ismert és mindenki által használt fehér fényű LED működésével. Ott az alapsugárzó kék LED fényét részben átengedi és részben elnyeli a fénypor, az elnyelt hányad energiája gerjeszti a fényport, mely szélesen elnyújtott sárgás tartományban főként fluoreszkálással, kisebb részt foszforeszkálással adja le, 50–60% hatásfokkal. Ezt a jelenséget a külsőleg felvitt fénypor esetén ritkaföldfém aktivátorokkal érik el. Jelen esetben egy olyan beépített többlet **rétegszerkezetet alkalmaztam, mely InP-ből és GaInAsP-ből áll, ahol a GaInAsP rétegnek csak a hullámhossz hangolása, azaz az összetétele tér el az aktív rétegtől, de az anyagrendszere nem. Az aktív rétegből származó fotonok egy része így ebben a rétegrendszerben elnyelődik, az elnyelt rész ismét töltéshordozóvá válik és gerjeszti a lumineszkáló réteget, mely a gerjesztés hatására ismét fotonok formájában fogja kisugározni ezt az energiahányadot.** A lumineszkálással kisugárzott hullámhossz a lumineszkáló réteg összetételétől függ, de a hullámhossza mindig nagyobb, mint az alapsugárzóé, mivel nem lehet több a lumineszkálással kisugárzott energia, mint az ehhez szükséges elnyelt hányad (ld. (4.15.)). **Ennek megfelelően az így a kapott spektrumban is két csúcs mérhető: a rövidebb hullámhosszúságú az alapsugárzóé, a hosszabb a lumineszkáló rétegé.** [S2] [S4] [S5] [K7] [K8] [K12] [K15]

A hordozó minden esetben  $\langle 100 \rangle$  orientációjú InP, mely ideális esetben 6N tisztaságú, de a kísérletekhez csak 5N tisztaságú állt rendelkezésre, ezért ezeket a felhasználás előtt  $H_2$  atmoszférában izzítani kellett. Az ipari gyártásban széles körben alkalmazott kör keresztmetszetű, néhány hüvelykes hordozóktól eltérően itt a 7.3. fejezetben ismertetett berendezésben a csónak celláihoz méretben illeszkedő téglalap alakúra vágott hordozókat lehetett használni. A 960–1670 nm tartományban, mely a célul kitűzött NIR II. tartománnyal (1100–1800 nm) nagyrészt átfedésben van, az InP-hoz a gyakorlatban is rácsillesztett LED szerkezet készíthető, ahol a hordozó abszorpciója elhanyagolható [108] [S1]. Ez utóbbi azért fontos, mert ahogy a 8.1. ábrán látszik, az IR sugárzásnak a hordozón keresztül kell elhagynia a félvezető szerkezetet. [S7] [S9] [K13]



8.3. ábra. Az alkalmazott InP hordozók

**A sugárzást kibocsátó félvezető rétegek az összetételük változtatásával hangolhatók.** Ahogyan ez a 5.7. ábrán is látszik, az InP hordozóhoz rácsillesztett GaInAsP összetételek egy szakaszon helyezkednek el, mely az elvi 918–1698 nm tartományban egymással is azonos rácsállandójú összetételeket jelentenek. Ennek a szakasznak a hullámhossz intervalluma, a NIR II. tartomány és a hordozó illeszthetőségének gyakorlati tapasztalata meghatároz egy közös halmazt a rácsillesztetten előállítható rétegek tekintetében, ez a  $\lambda_p = 1100\text{--}1670$  nm intervallumot jelenti. Ebben a tartományban bármely hullámhosszra hangolt réteg rácsállandója állandó ( $a = 5.8687 \text{ \AA} = 0.58567 \text{ nm}$ ), így nem keletkeznek rácsfeszültségek, illetve rácsfeszültségek okozta rácshibák [S4] [K7].



A növesztések a csónak és a hordozók 670°C hőmérsékleten történt izzításával kezdődtek. Az egyes rétegek tervezett hullámhosszának eléréséhez szükséges olvadákösszetétel az összetevők arányán múlik, melyek meghatározásához a jól ismert Kuphal-féle [108] képletek helyett a 7.5.2. Növesztési paraméterek fejezetben részletezett módosított [133] eljárás szerint a (7.14.)–(7.16.) képletekkel számoló célszoftvert használtam, mely közvetlenül a beméréshez szükséges összetevőket számolja ki. Az alábbi 8.1. táblázatban egy példát szeretnék bemutatni az általam egyik leggyakrabban vizsgált és hivatkozott  $\lambda_p = 1120\text{--}1230$  nm rétegszerkezetre. [K2]

8.1. táblázat. A  $\lambda_p = 1120\text{--}1230$  nm lumineszkáló rétegszerkezet bemérési táblázata

#	$T_L$ [°C]	t [s]	$\lambda$ [nm]	In [g]	InP [mg]	GaAs [mg]	InAs [mg]	adalék [mg]	adalék
1	600	---	---	5.0157	23.66	---	---	---	---
2	604	240	---	5.0236	25.30	---	---	150.00	Sn
3	603	15	1230	5.0305	11.58	30.01	190.40	---	---
4	604	240	---	5.0220	25.29	---	---	150.00	Sn
5	600	120	1120	5.0145	14.65	16.29	134.15	---	---
6	600	240	---	5.0500	23.82	---	---	10.00	Zn(In)
7	596	30	---	5.0433	16.80	8.60	81.30	4.00	Zn

Az adott minta elkészítése során előkészítési paramétereket alkalmaztam, illetve mértem a növesztés közben a hőmérsékletet. Utóbbi minden egyes növesztés során kis szórást mutat, tehát egyedi adatsor. A továbbiakban, ha konkrét növesztésben készült darabra hivatkozom, akkor az azonosíthatóság céljából a hullámhossz mellé a növesztési sorszámot is jelzem zárójelben. Jelen esetben ez a  $\lambda_p = 1120\text{--}1230$  nm (31203). Ennek további növesztési paramétereit az alábbi 8.2. táblázat tartalmazza.

8.2. táblázat. A  $\lambda_p = 1120\text{--}1230$  nm (31203) lumineszkáló rétegszerkezet növesztési paramétereit

Előkészítés			Növesztési értékek			
	t [s]	T [°C]	$t_0$ [s]	átolás	$T_0$ [°C]	599.1
<b>Izzítás</b>	5940	670	$t_1$ [s]	240	$T_1$ [°C]	596.2
<b>Beoldás</b>	5940	630	$t_2$ [s]	15	$T_2$ [°C]	592.4
<b>Beállítás</b>	60	597	$t_3$ [s]	240	$T_3$ [°C]	592.4
			$t_4$ [s]	120	$T_4$ [°C]	590.0
			$t_5$ [s]	240	$T_5$ [°C]	588.6
			$t_6$ [s]	30	$T_6$ [°C]	585.8

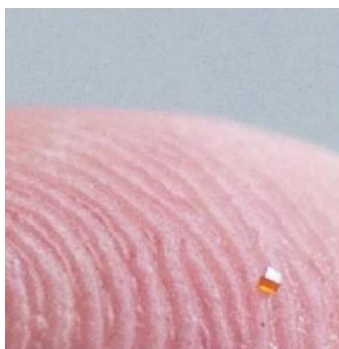
8.3. táblázat. A kísérletek során növesztett, egyedi azonosítóval hivatkozott GaInAsP egysávos (csak aktív réteg) és kétsávos lumineszkáló (aktív+lumineszkáló réteg) LED-ek

Egysávos LED szerkezetek		Kétsávos lumineszkáló LED szerkezetek	
$\lambda$ [nm]	egyedi sorszám	$\lambda$ [nm]	egyedi sorszám
1440	40410	1140-1210	31004
1320	40417	1150-1230	31008
1580	40520	1150-1550	31017
1140	40528	1120-1230	31203
1440	40610	1230-1550	41021
1340	40619	1300-1550	41110
1220	41009	1200-1400	41113
		1300-1650	41125
		1400-1650	41209
		1200-1650	50120
		1210-1440	50210

A kísérletek során számos egysávos (csak alapsugárzót tartalmazó) és kétsávos (lumineszkáló réteget is tartalmazó) LED szerkezet készült. A 8.3. táblázatban felsoroltam azokat, amelyeket

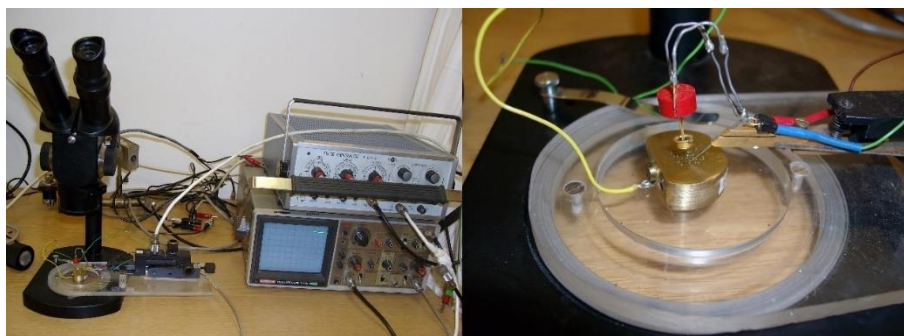
több szempontból összehasonlító elemzésre szántam és a növesztés egyedi azonosítóval lettek ellátva. Végül nem mindegyiket használtam fel valamennyi méréshez és publikációhoz, ugyanakkor egyes tömeges összehasonlító méréseknél más növesztésekből is használtam LED-eket. Ahol ennek jelentősége van, ott a hullámhossz mellett az egyedi növesztési sorszámot is jelzem a továbbiakban. A minták nagy száma miatt valamennyi LED növesztési paramétereinek részletes közlését jelen dolgozat keretei között terjedelmi okokból mellőzöm.

Az elkészült szerkezetek ellenőrzésére, hogy azok hullámhossza megegyezik-e a tervezett hullámhosszal, IR transzmissziós spektrum ( $\tau(\lambda)$ ) felvétele a legegyszerűbb megoldás, melyet spektrométerrel végeztem, transzmissziós mérési összeállításban. A transzmisszió első deriváltja lokális maximumokként mutatja meg a transzmissziós görbe meredekségének változását, így sokkal szemléletesebb és pontosabban értékelhető képet ad a réteg(ek) csúcshullámhosszáról.



8.4. ábra. Az ujjam hegyén egy feldarabolts tokozatlan LED,  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  méretű

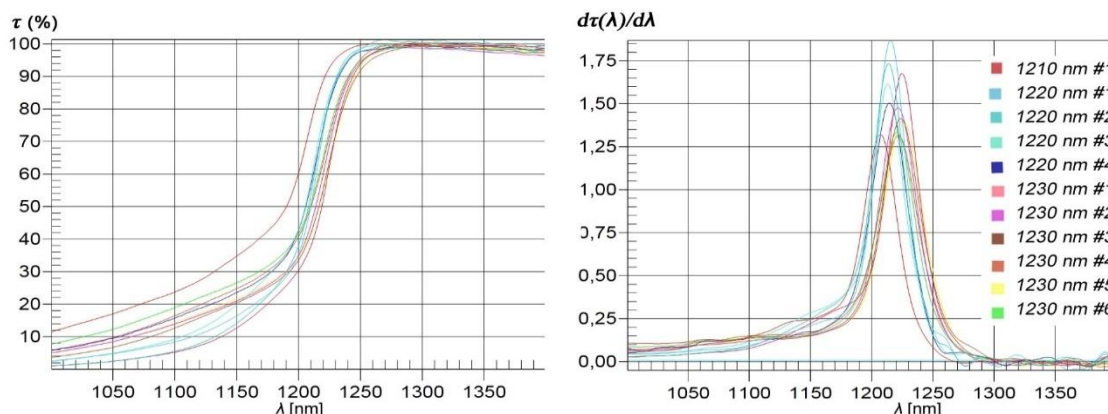
A transzmissziós spektrumot csak tokozatlan chipen lehet felvenni. Az elektromos paraméterek vizsgálatára fénymikroszkóp alatti tűs mérést (8.5. ábra) alkalmaztam. Mivel a LED-nek csak két kivezetése van, a tűs mérési elrendezés nem túl összetett, a tűk kényelmesen elférnek, valamint a mérési összeállítás egyaránt alkalmas tokozott és tokozatlan LED-ek mérésére is.



8.5. ábra. Tűs mérési munkahely – mérési elrendezés a tokozott és tokozatlan LED-ek villamos paramétereinek méréséhez is alkalmas. A MOM sztereo mikroszkóp alatt az MFA-ban készült egyedi tűs mérőhely látható [K1] [K4]

Az általam készített minták jellemzően, a célként megjelölt kéziműszeres alkalmazási területre fókuszálva,  $I_{n\acute{e}vl} = 50 \text{ mA}$  áramerősségre készültek, ezért a szelet darabolása után  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  vagy ritkábban  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  méretűek voltak. Ezért a spektrális transzmissziós mérések még darabolás előtt történtek.

A 8.6. ábrán 11 db különböző hullámhossúságra (1210, 1220 vagy 1230 nm valamelyikére) hangolt egysávos LED transzmissziós spektruma látható.

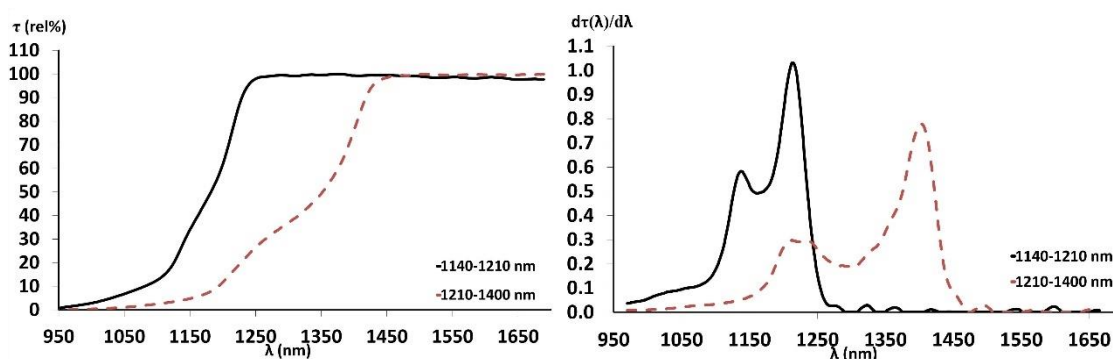


8.6. ábra. 1 db 1210 nm, 4 db 1220 nm és 6 db 1230 nm hullámhosszra hangolt egysávos GaInAsP LED spektrális transzmissziója (balra) és annak első deriváltja (jobbra) [S3] [K3]

A 8.6. ábrán jól látható, hogy az azonos hullámhosszra hangolt LED-ek transzmissziós deriváltjainak maximumai egymás alatt helyezkednek el, az egyes növesztett példányok eltérését a tervezettől a maximum érték megkeresésével könnyen meg lehet határozni [S3] [K3]. Az azonos hullámhosszra hangolt LED-ek csak kis szórást mutattak.

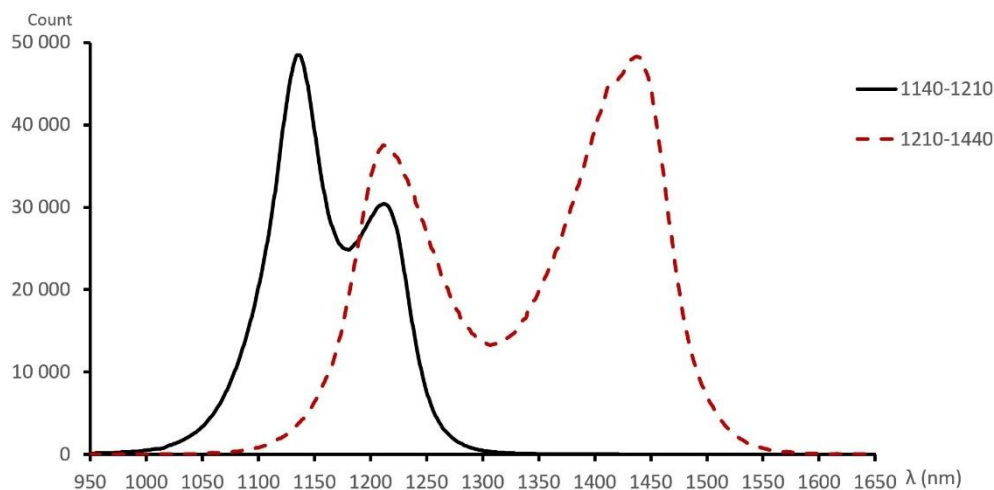
A LED-ek sugárzási, azaz emissziós spektrumának csúcsát jól közelíti a transzmissziós csúcs, noha nem tökéletesen azonosak. Transzmissziós mérésnél a LED nem üzemel, az aktív réteg áramsűrűsége 0, nincs disszipálendő teljesítmény, ezért az aktív réteg  $T_j$  hőmérséklete sem nő a környezetéhez képest. Valós működési körülmények közt az emissziós csúcs csupán néhány, a mérési tapasztalatok alapján (ld. 8.6. táblázat később) 2-3 nm-es eltérést mutat a transzmisszióhoz képest. Az elkészült rétegszerkezetek előzetes minősítésében ugyanakkor nagy szerepe van a transzmissziós mérésnek, mert tokozás nélkül (darabolás előtt) megállapítható a növesztés sikeressége vagy esetleges sikertelensége. [K12] [K15]

**A lumineszkáló réteggel növesztett szerkezetek hullámhosszúsága is igazolható volt**, erre a 8.7. ábrán látható példa. Az 1140–1210 nm (31004) hullámhosszra tervezett szerkezet spektrális transzmisszióval mért értékeiből számolt derivált maximumai:  $\lambda_{p1} = 1138$  nm és  $\lambda_{p2} = 1214$  nm, az 1210–1440 nm (50210) hullámhosszra tervezett szerkezet spektrális transzmisszióval mért értékeiből számolt derivált maximumai:  $\lambda_{p1} = 1212$  nm és  $\lambda_{p2} = 1403$  nm voltak. A tervezett csúcsokhoz képest a legnagyobb eltérés  $\Delta\lambda_{max} = 4$  nm, a legnagyobb relatív eltérés 0.0033 [nm/nm], az átlagos eltérés  $\Delta\lambda_{av} = 1.75$  nm volt.



8.7. ábra. Egy 1140–1210 nm-es (31004) és egy 1210–1440 nm-es (50210) GaInAsP LED relatív spektrális transzmissziói (balra) és a transzmissziók első deriváltjai (jobbra) [S8]

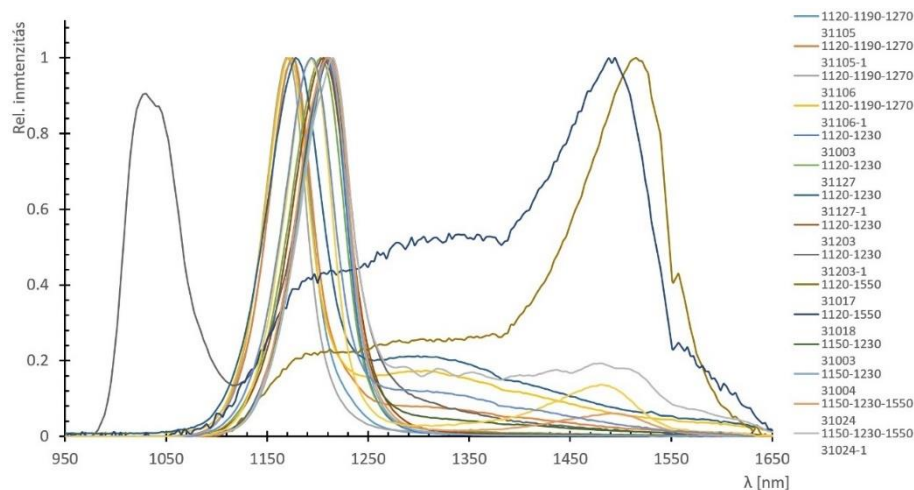
**A transzmissziós csúcs mérésekkel igazoltam, hogy a lumineszkáló rétegszerkezet a GaInAsP/InP anyagrendszerben jól tervezhető, pontos hullámhosszparaméterekkel előállítható** [S3] [S8] [K11]. A lumineszkáló réteg valós működéséről, a másodlagos sugárzás amplitúdójáról, az alapsugárzóhoz való arányáról az emissziós spektrum felvételével lehet megbizonyosodni.



8.8. ábra. Egy 1140–1210 nm-es (31004) és egy 1210–1440 nm-es (50210) GaInAsP LED spektrális emissziója [S8]

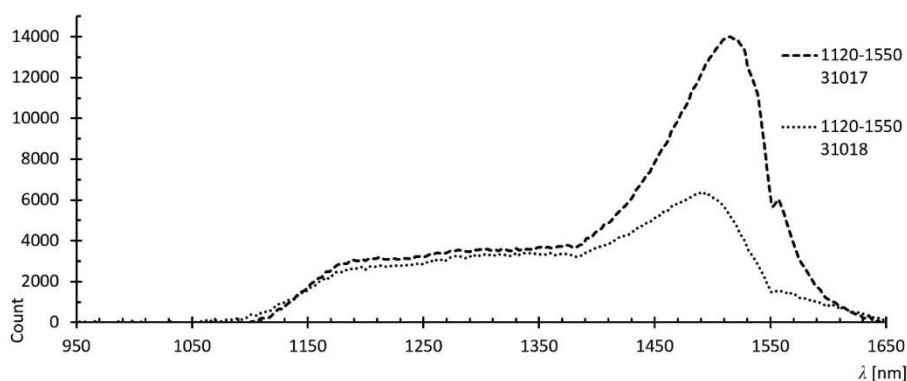
A 8.8. ábrán a 8.7. ábrán szereplő LED-ek spektrális emissziója látható, mellyel a működés során mért csúcsok meghatározhatók. Az 1140–1210 nm-es (31004) LED mért sugárzási csúcsai  $\lambda_{p1} = 1135$  nm és  $\lambda_{p2} = 1212$  nm, az 1210–1440 nm-es (50210) LED mért sugárzási csúcsai  $\lambda_{p1} = 1212$  nm és  $\lambda_{p2} = 1437$  nm. Ebben a példában a tervezett csúcsokhoz képest a legnagyobb eltérés  $\Delta\lambda_{max} = 5$  nm, a legnagyobb relatív eltérés  $0.0043$  [nm/nm], az átlagos eltérés  $\Delta\lambda_{av} = 4$  nm volt.

**Az emissziós mérésekkel igazolható, hogy a lumineszkáló réteg beépítése működőképes konstrukció, az ilyen konstrukciójú LED szerkezet növesztésével két sugárzási csúcs érhető el, a kvaterner vegyületfélvezető összetétel tervezése megfelelő, mert a növesztett szerkezet sugárzási csúcsai – a kísérletek során tolerálható hibahatáron belül – a tervezett értékeknél voltak [S3] [S8] [K11].** A vizsgálatokhoz számtalan különböző minta növesztésére került sor, néhányának a relatív emissziós spektruma látható a 8.9. ábrán.

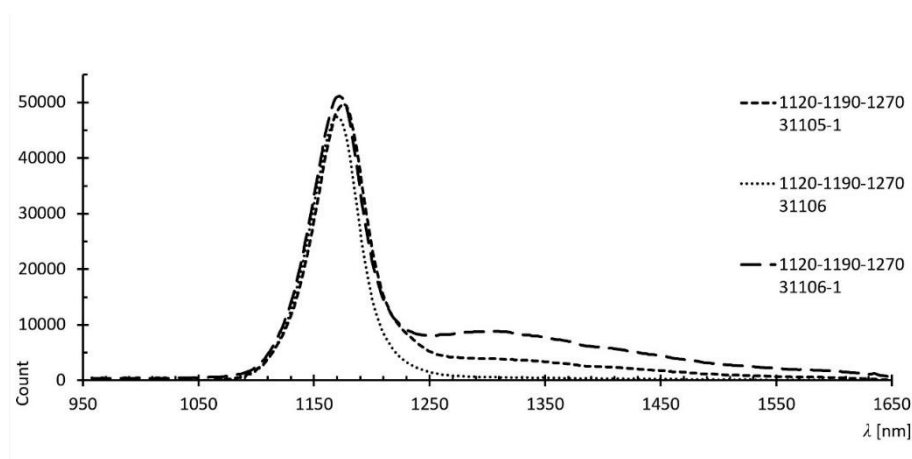


8.9. ábra. Többsávós lumineszkáló GaInAsP LED-ek relatív sugárzási teljesítménye hullámhossz függvényében

Megfigyelhető, hogy a lumineszkáló réteg által kibocsátott másodlagos sugárzás a réteg vastagságától függően a primer sugárzás kisebb-nagyobb hányadát alakítja át, így lehet olyan konstrukciót készíteni, amelyben ezek közül valamelyik sugárzása dominál, illetve olyan is, melyekben e két sugárzás erőssége közel egyenlő. A megvalósítás szempontjából nem csak az a kihívás, hogy pontosan a tervezettnek megfelelő csúcshullámhosszú sugározzon az aktív réteg és a PRS réteg is, hanem a reprodukálhatóság is.



8.10. ábra. Két különböző növesztésből származó kétsávós lumineszkáló GaInAsP LED sugárzási teljesítménye hullámhossz függvényében



8.11. ábra. Három különböző növesztésből származó háromsávós lumineszkáló GaInAsP LED sugárzási teljesítménye hullámhossz függvényében

A fenti két ábrán (8.10. és 8.11.) megfigyelhető, hogy az azonosan tervezett rétegrendszerek különböző növesztések esetén kissé eltérő spektrumot képesek eredményezni, mely elsősorban a lumineszkáló réteg által kibocsátott sugárzás amplitúdó változásában nyilvánul meg. Az aktív réteg alapsugárzása szinte minden esetben egybevágó görbéket ad, így a kutatás egyik további iránya a lumineszkáló réteg tökéletesítése volt, melynek eredményei a 8.4. és 8.5. fejezetben szerepelnek [K4][K6].

## 8.2. GaInAsP/InP anyagrendszerű kétsávós lumineszkáló LED rétegszerkezetek további karakterizálása

Az emissziós spektrum, a hőmérsékletfüggés, a villamos adatok mérése és a sugárzási iránykarakteristikák felvétele már tokozott LED-eken történt. A tokozás (8.12. ábra) klasszikus 5 mm-es hengeres fém tok, egyik oldalon ablakos, másik oldalon huzalkivezetéses kivitelben. A fém tok jól hűti LED-et, még az esetleges impulzusüzemű túlhajtás esetén is. A tok jó hővezetése a LED-et konstans hőmérsékletű (pl Peltier elemmel hűtött) vizsgálatra is alkalmassá teszi.



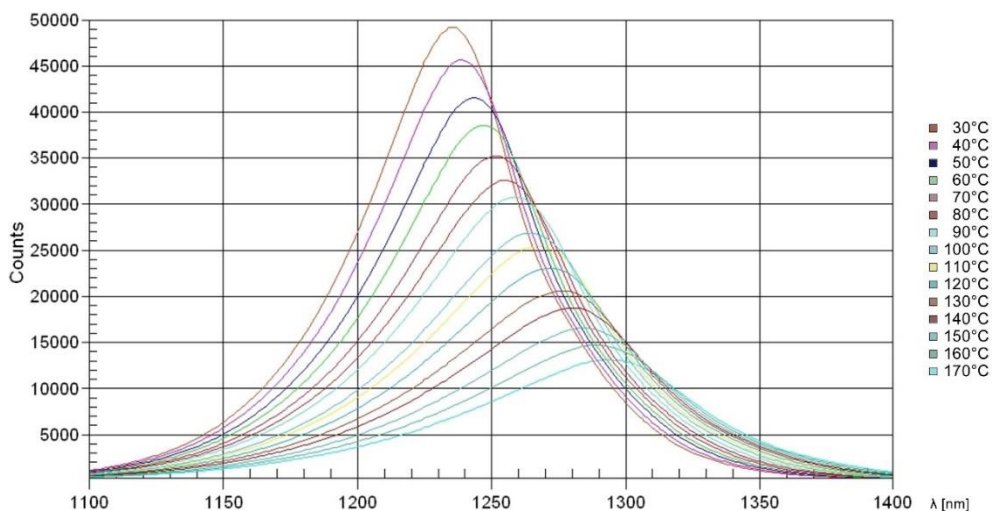


8.12. ábra. Mérendő tokozott LED-ek [K1] [K4]

A GaInAsP LED-ek hőmérsékletfüggésével kapcsolatban mindenekelőtt a lumineszkáló réteg nélküli, csak aktív réteget tartalmazó LED-eket vizsgáltam.

### 8.2.1. Hőmérsékletfüggés

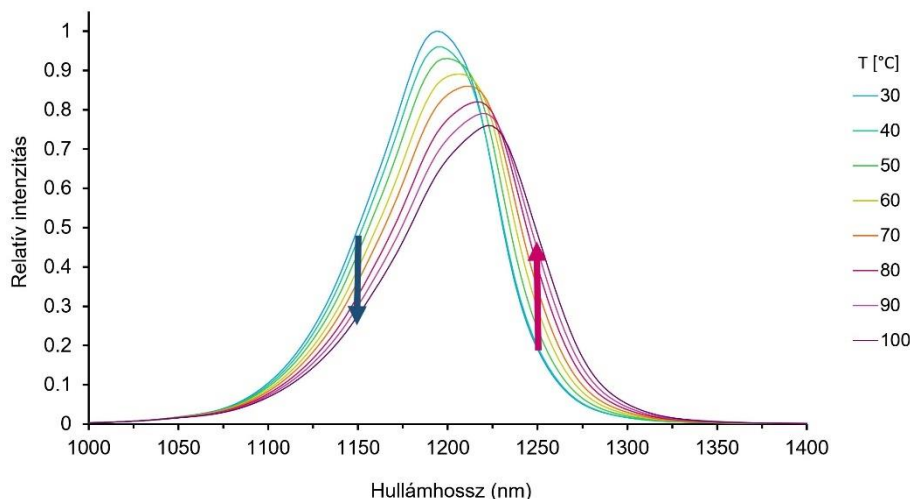
A 8.13. ábrán egy  $\lambda_p = 1240$  nm hullámhosszú LED-et  $I_F = 50$  mA DC névleges árammal meghajtva vizsgáltam  $T_c = 30$ – $170^\circ\text{C}$  tokhőmérséklet között. A várt eredményt kaptam: a hőmérséklet növekedésével arányosan csökkent a sugárzási intenzitás, a kezdeti érték 25.5%-ra, miközben a csúcshullámhossz  $\lambda_p = 1295$  nm-ig nőtt, a jellegzetes vöröseltolódást mutatva [S3] [K8].



8.13. ábra. Egy 1240 nm-es, egysávos GaInAsP LED hőmérsékletfüggése 30– $170^\circ\text{C}$  tartományban ( $I_F = 50$  mA DC konstans) [S3] [K8]

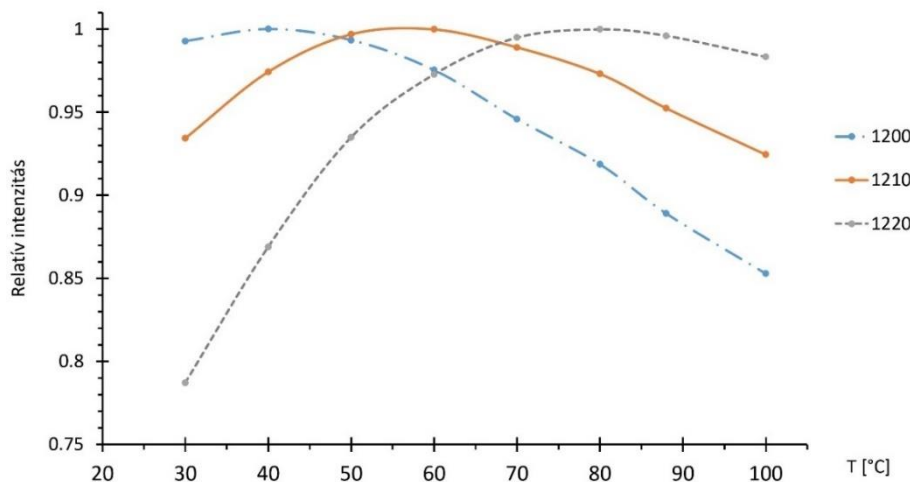
A mobil spektroszkópiás mérések általában nem egy hullámhosszon történnek, jellemzően min. 2-3 hullámhosszon, melyekből az egyik egy referenciasugárzás, másik a keresett anyagra jellemző hullámhossz (a 3. és egyéb hullámhosszak pedig a keresett anyag koncentrációjának meghatározásában segítenek vagy más anyagok jelenlétét mutatják ki). A legegyszerűbb esetet feltételezve, azaz ha két hullámhosszon kell mérni, akkor az egyetlen LED-del úgy lenne megvalósítható, hogy a spektrális eloszlás félértékszélességének környékére hangoljuk a szenzorokat. Ezek csak nagyon szűk, 10–20 nm széles tartományban lehetnek érzékenyek és a névleges hullámhosszuknak (érzékenységi maximumuknak) a LED félértékszélességét kifejező hullámhossz tartomány határainak közelében kell lenniük. Így elég nagy marad a szelektivitás, de viszonylag nagy marad a jel, kedvező lehet a jel-zavar arány. Az így kialakított sugárforrás valóban pontszerű, hiszen nem igényel több különböző színű LED-et, üzemeltetése egyszerű, egyetlen munkapont beállítását igényli.

Problémát okoz ugyanakkor a hőmérsékletfüggése. A hőmérsékletváltozással bekövetkező amplitúdó csökkenés folytonos és egyirányú folyamat, áramköri megoldásokkal viszonylag könnyen kompenzálható. A gyakorlatban ezt úgy kell elképzelni, mintha hőmérséklettől függetlenül mindig 100% intenzitással, azaz 100% sugárzási értékre „normálva” üzemelne a LED. A problémát a 8.14. ábra szemlélteti: hiába korrigáljuk elektronikus eszközökkel a hőmérsékletváltozás függvényében a relatív sugárzási csúcs maximumát konstans értékre, mert azokon a hullámhosszokon, ahol a tényleges mérés történik, nemlineárisan és ellentétes irányban változhat a sugárzás intenzitása.



8.14. ábra. Egy 1200nm-es, egysávos GaInAsP LED hőmérsékletfüggése 30–100°C tartományban (mért és  $T = 30^{\circ}\text{C}$ -on mért csúcshoz normált intenzitásértékek). A nyilak az egy LED-del, de két hullámhossz tartományban (1150 nm és 1250 nm) történő mérés esetén a LED mint sugárforrás eltérő irányú és nagyságú intenzitásváltozását mutatják [K4]

Ezt az összetett változást, mely a sugárzási csúcs változását és a két mért tartományon belül a LED sugárzási intenzitásának a csúcsetől és egymástól is eltérő mértékű változását korrigálni tudná, minimum három segédszenzorral, bonyolult áramköri megoldásokkal és csak igen jelentős hibával lehetne „korrigálni”.



8.15. ábra. Egy  $\lambda_p = 1180 \text{ nm}$  LED relatív intenzitás változása a hőmérséklettől függően 1200, 1210 és 1220 nm-en mérve, 30–100°C tartományban. A görbék az adott hullámhosszon mért maximum intenzitáshoz lettek normálva [K6]

A 8.14. ábrához kapcsolódva, a 8.15. ábra azt mutatja be, hogy vöröseltolódás miatt a csúcshoz nagyon közeli hullámhosszúságokon viszonylag kisebb, de önmagában is változó irányú a vöröseltolódás okozta intenzitás változás. A csúcs melletti hosszabb hullámhosszúságú oldalon 1200 nm-nél kis intenzitásemelkedés után jelentős csökkenés, a csúcstól kb.  $\lambda_{FWHM}/2$  távolságra

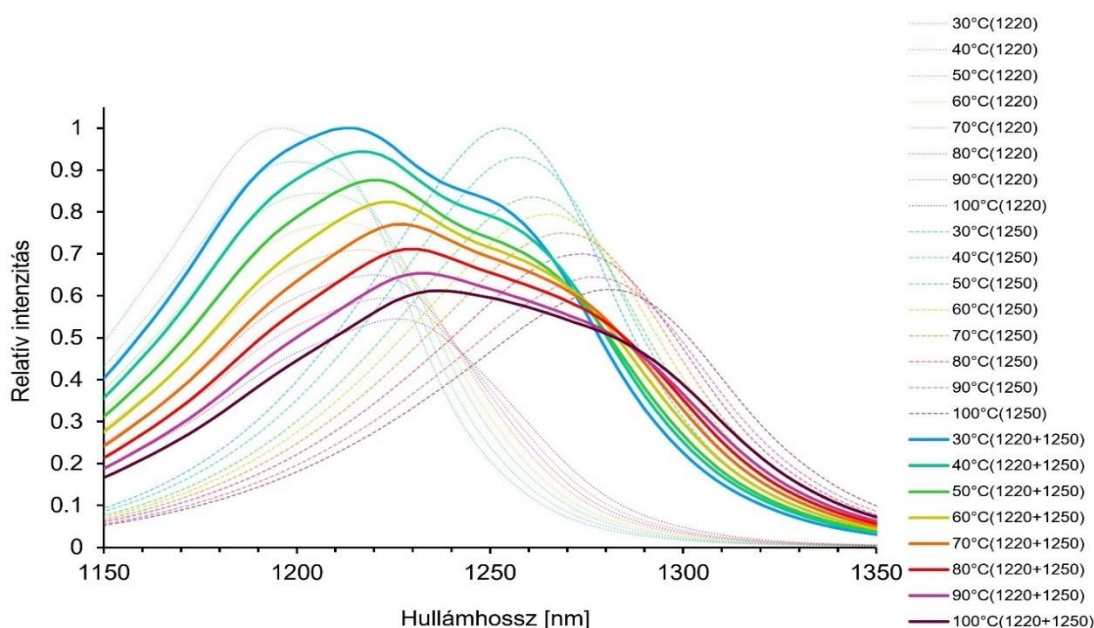


egy szimmetrikus emelkedés és növekedés, majd 10 nm-nyi hullámhosszal távolabb, 1220 nm-nél már jellemzően emelkedés figyelhető meg. Ha még távolabb mérünk a csúcstól, akkor már csak emelkedést mérhetünk, mint azt a 8.14. ábrán a piros nyíl is jelzi. Tehát, ha egy sugárzási csúccsal rendelkező LED sugárforrást használva szeretnénk két hullámhosszon mérni, még a csúcshoz közeli hullámhosszon sem lehet az intenzitás változást lineáris korrekcióval kiigazítani.

Kihasználva azt a lehetőséget, hogy a **lumineszkáló szerkezet esetén két mérési hullámhosszhoz nem szükséges több LED**, mert két, tervezhető, hangolható sugárzási csúcs hozható létre, számításokat végeztem a két csúcs hőmérsékletfüggésének összeadódásával kapcsolatban.

Ehhez a korábbi, lumineszkáló réteg nélküli LED-ek hőmérsékletfüggési adatait, grafikonjait használtam fel, feltételezve azt, hogy a lumineszkáló réteg spektrumának hőmérsékletfüggése hasonlóképp változik, mint az aktív rétegé, részben a nagyon hasonló anyagösszetétel miatt, részben a feltételezhetően nagyon hasonló hőmérséklet miatt (hiszen csak néhány száz nm félvezető réteg választja el azokat egymástól).

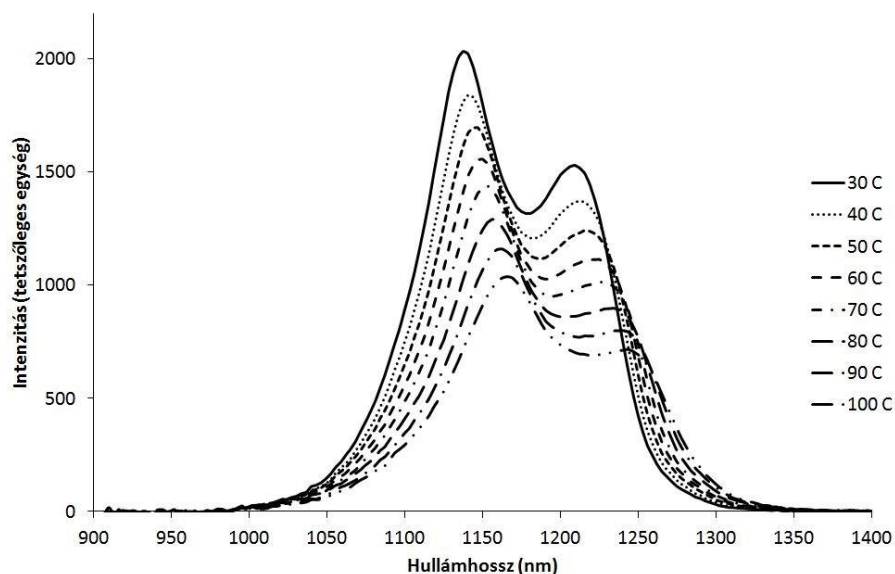
A 8.16. ábrán egy ilyen feltételezett hőmérsékletfüggés számított értékeinek grafikonja látható egy 1200 nm-es és egy 1250 nm-es LED mért hőmérsékletfüggési adataiból. A hipotézisem az volt, hogy viszonylag közeli,  $\Delta\lambda_p < 100$  nm sugárzási csúcsok esetén – ahogy az az ábrán is látható – a két sugárzási csúcs közt kialakul egy nagyon alacsony hőmérsékletfüggésű (gyakorlati szempontból hőmérsékletfüggetlen) szakasz. A 100 nm-nél jóval távolabbi csúcsok esetén a két csúcs közt az intenzitás jelentősen lecsökken, ha ki is alakulna ilyen szakasz, az mérésre kevésbé lenne alkalmas [K4]. A hőmérsékletfüggetlen szakasz szélességét (hullámhossztartományát) és linearitását befolyásolja a két sugárzási csúcs ( $\lambda_{p1}$ ,  $\lambda_{p2}$ ) távolsága, a sugárzási csúcsok intenzitás eltérése.



8.16. ábra. Egy 1200 nm-es és egy 1250 nm-es egyszávos LED hőmérsékletfüggése 30–100°C tartományban, mért és  $T = 30^\circ\text{C}$  állapotára normált intenzitásértékek (vékony pont- és szaggatott vonalak) Az intenzitásaik tervezett, számtani összege (számított értékek, folytonos vonal) szintén  $T = 30^\circ\text{C}$  állapotra normált görbeseregként ábrázolva [K4]

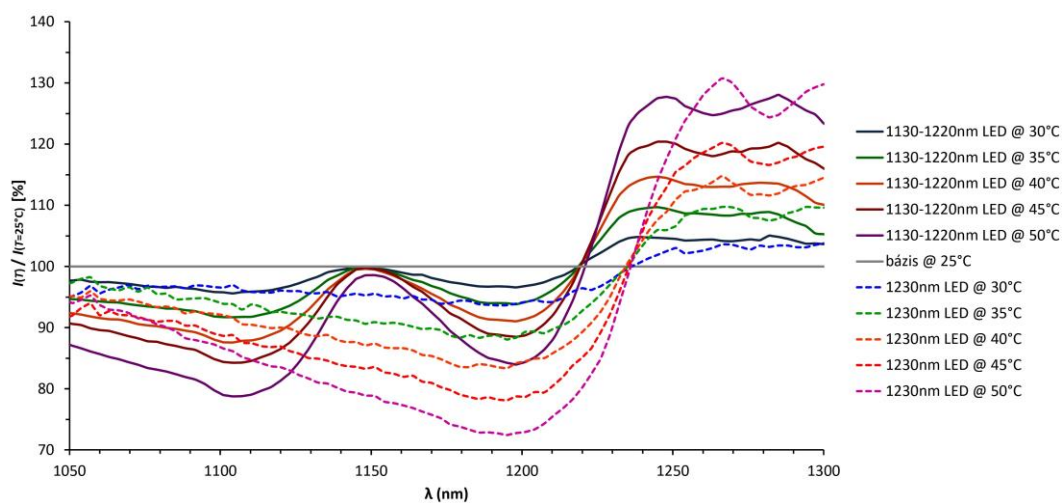
Hőmérsékletváltozás esetén természetesen így is változik az intenzitás, de az folytonos, egyirányú, a hőmérséklettel arányos és ezért viszonylag könnyen kompenzálható. (Mivel ez a kutatás csak az elvi lehetőségét vizsgálja az ilyen sugárforrással létrehozható spektroszkópiás méréseknek, a sugárforrásra és nem a készülékkonstrukcióra fókuszál, ezért ennek pontos megoldási módjai nem tárgya ennek a dolgozatnak. Ugyanakkor gyakorló villamosmérnökként tudom, hogy a korrekció áramköri szinten megoldható).

A 8.17. ábrán már egy lumineszkáló réteggel rendelkező 1120–1230 nm-es (31203) két sugárzási csúcsú LED mért hőmérsékletfüggése látható. Bár itt csúcsok távolsága a hipotézisben felállított határnál 10 nm-el távolabb vannak ( $\Delta\lambda_p = 110$  nm), mégis, a 8.17. grafikonon kb. 1180–1250 nm közti szakaszon a görbék közel konstans értékűek és párhuzamosak, így feltételezhető, hogy itt kis hőmérsékletfüggésű szakasz alakult ki [K11].



8.17. ábra. Az 1120–1230 nm-es (31203) lumineszkáló réteggel rendelkező GaInAsP LED spektrális intenzitásának hőmérsékletfüggése [S6] [S12] [K11]

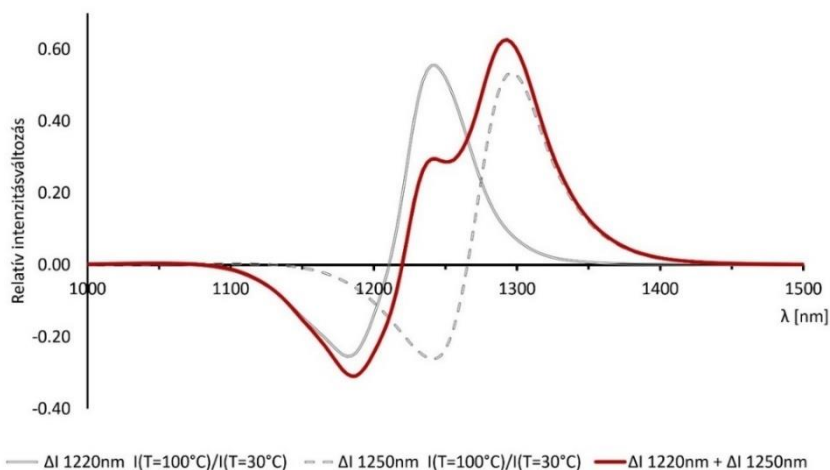
További vizsgálatokban összehasonlítottam a lumineszkáló réteggel növesztett és a csak aktív réteget tartalmazó szerkezetek hőmérsékletfüggését. A spektrális intenzitás relatív hőmérsékletfüggését ábrázolva jellegzetes csomópontok alakulnak ki a csúcshullámhosszúságoknál, melyek önmagukban is hőmérsékletfüggetlen pontnak tekinthetők (8.18. ábra). Tehát abban az esetben, ha egy két sugárzási csúccsal rendelkező lumineszkáló LED-et csak a sugárzási csúcsokban (vagy azokat nagyon szűken tartalmazó, néhány nm-es szélességű tartományokban) kívánjuk spektroszkópiai célú sugárforrásként használni, akkor azt közel hőmérsékletfüggetlennek lehet tekinteni. A cél viszont továbbra is a hőmérsékletfüggetlen szélesebb szakaszok létrehozása és vizsgálata maradt.



8.18. ábra. Az 1130–1220 nm-es lumineszkáló réteggel rendelkező kétsávos és az 1230 nm-es egysávos GaInAsP LED spektrális intenzitásának hőmérsékletfüggése  $25^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 50^{\circ}\text{C}$  között. Összehasonlító ábra, mindkét LED esetében a bázis a  $T = 25^{\circ}\text{C}$ -on mért intenzitás. [S9]

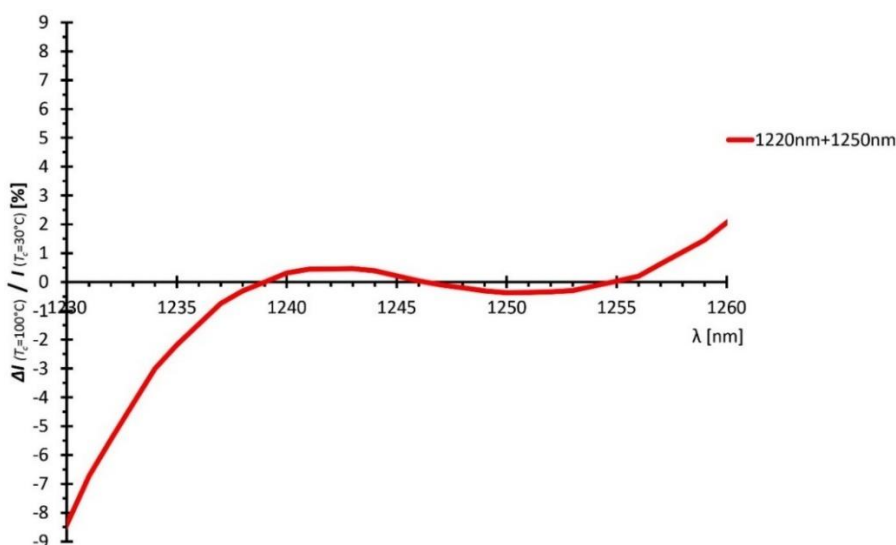
Az ilyen szakasz hossza és lefutása függ a csúcsok intenzitásának arányától is. A cél az aktív és lumineszkáló csúcsok megfelelő közelsége és közel azonos intenzitása. Ez egy előzetes, a hőmérsékletfüggésre optimalizált spektrum-tervezést feltételez.

Az eddig ismertetett mérési adatokból, két közeli sugárzási csúccsal ( $\lambda_{p1} = 1220$  nm,  $\lambda_{p2} = 1250$  nm) rendelkező lumineszkáló LED-re terveztem meg a kis hőmérsékletfüggésű szakaszt,  $\Delta T = 70^\circ\text{C}$  hőmérsékletváltozást feltételezve. A 8.19. ábrán ennek számolt értékeiből készült grafikon látható, melyek normálás nélkül tervezett értékek, figyelembe véve a várható lumineszkáló réteg konverzióját. Látható, hogy a közeli csúcsok miatt viszonylag kicsi az a szakasz (1250 nm környékén), ahol a kis hőmérsékletfüggés várható [K6].



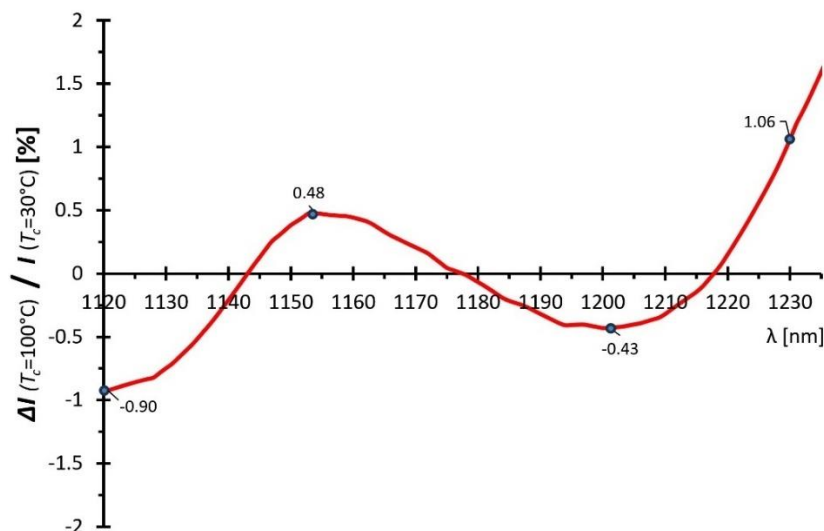
8.19. ábra. Piros görbével a 1220–1250 nm-es lumineszkáló réteggel készíthető GaInAsP LED intenzitásának tervezett hőmérsékletfüggése. A szürke vonalakkal jelölt görbék egy 1220 nm-es és egy 1250 nm-es LED  $\Delta T = 70^\circ\text{C}$  hőmérsékletváltozáshoz tartozó intenzitásváltozásainak mérési eredményei, melyek a számítás alapját képezték [K6]

Ez a szakasz kinagyítva látható a 8.20. ábrán. 1237–1257 nm közt  $\pm 1\%$ , 1235–1260 nm közt  $\pm 1\%$  relatív intenzitásváltozás várható. A nagyon közeli csúcsok mérés technikai jelentősége viszont csekély, a gyakorlati alkalmazhatóság a hipotézisben említett,  $\Delta\lambda_p \approx 100$  nm körüli csúcsok esetén van. Az ilyen hullámhossz-különbségű csúcsokkal készült lumineszkáló LED-ek mérései igazolták a várakozásokat, sőt a gyakorlati felhasználás szempontjából szinte hőmérsékletfüggetlen szakaszokat mutattak a csúcsok közt.



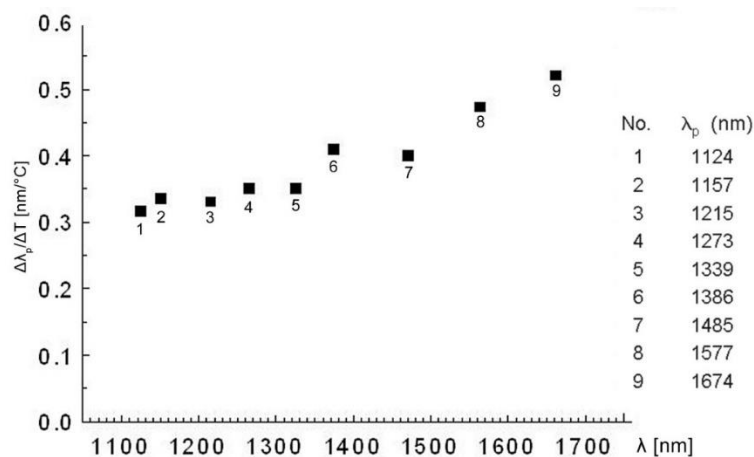
8.20. ábra. Kinagyított részlet a 8.19. ábrából a 1230–1260 nm közötti szakasz. A 0 eltérésű pont a két csúcs közötti inflexiós pontra illesztve. Az 1235–1260 nm közötti tartományban  $\Delta T = 70^\circ\text{C}$  hőmérsékletváltozás esetén  $\pm 2\%$  relatív intenzitásváltozás várható [S7] [S9] [K5] [K12] [K15]

Ilyen LED-re és mérési eredményekből készült grafikonra látható példa a 8.21. ábrán. Az 1120–1230 nm-es (31203) LED esetén a két csúc között a  $T_c = 30^\circ\text{C}$ -hoz kalibrált állapothoz képest még  $T_c = 100^\circ\text{C}$ -on is legfeljebb  $\pm 1.1\%$  a relatív intenzitás változás. Ez minden várakozást felülmúlt, egyrészt a stabilitás mértéke miatt, másrészt a tartomány szélessége miatt, ami jelen esetben is szélesebb ( $\Delta\lambda_p = 110$  nm), mint a hipotézisben feltételezett [S2] [S4] [S7] [S9] [K7] [K10] [K12] [K13] [K15].



8.21. ábra. Az 1120–1230 nm-es (31203) LED relatív intenzitásváltozásának mért hőmérsékletfüggése százalékban kifejezve,  $T_c = 30^\circ\text{C}$  és  $T_c = 100^\circ\text{C}$  közt, mely a két csúc között kisebb mint  $\pm 1.1\%$  [S2] [S4] [S7] [S9] [K7] [K10] [K12] [K13] [K15]

Az ilyen LED mint spektroszkópiai sugárforrás, szelektív méréshez önmagában alkalmas, mert a két csúcshullámhossz (vagy bármely köztes hullámhosszak) összehasonlító értékeiben egymás intenzitásához képest jelentéktelen lesz a változás a hőmérsékletváltozás hatására. Kéziműszeres alkalmazástechnikai szempontból a  $\Delta T = 70^\circ\text{C}$  hőmérsékleti intervallum szinte szélsőségesnek mondható.

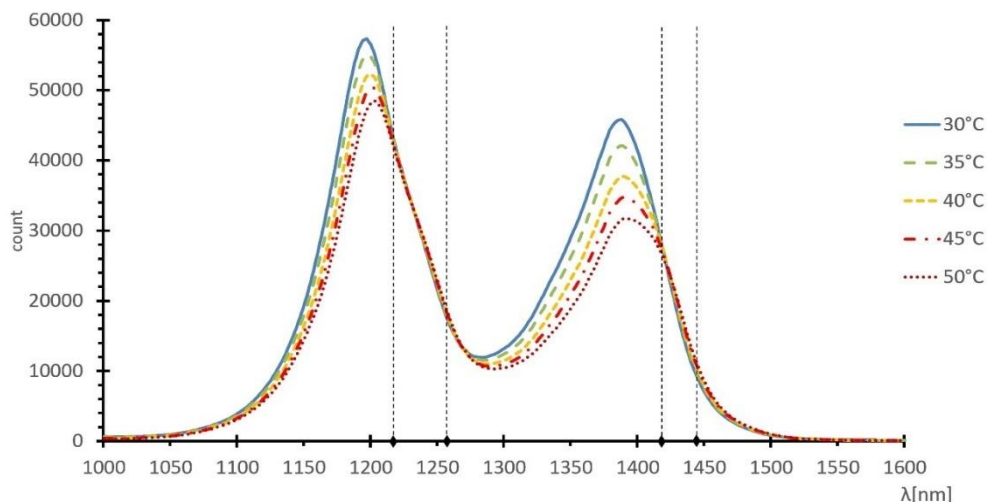


8.22. ábra. Hullámhossz eltolódás az összetétel és a hőmérséklet függvényében

Ugyanakkor ismételtelen ki kell emelni, hogy **a spektrális intenzitásváltozás hőmérsékletfüggése összetétel függő is**, mértéke  $\Delta\lambda_p > 1400$  nm hullámhosszra hangolt összetételek esetén megnő. Ez a megnövekvő töltéshordozó-sűrűséggel van összefüggésben, a jelenség grafikusán is jól látható a 8.22. ábrán, ahol 9 különböző hullámhosszúságú, azaz eltérő összetételű GaInAsP aktív réteg csúcshullámhosszon mérhető intenzitás változása látható hőmérséklet függvényében. 1100–1350 nm közt a hullámhossz eltolódás közel konstans, 1400–1700 nm közt viszont kissé nő. Ennek egyik oka, hogy változik az összetétel és kissé rosszabb lesz a hővezetése. Ennél

jelentősebb hatása a másik ok: mivel nagy a vegyületfélvezető Ga tartalma, már nem elegendő egyetlen visszaoldódásgátló réteget növesztetni, hanem kettőt kell (azaz a visszaoldódásgátló rétegre egy másik visszaoldódásgátló réteg kerül), melynek hőszigetelő hatása van. Így romlik a hővezetés a szerkezeten belül, ez látszik szemléletesen a 8.22. diagramban [K7] [K12] [K15].

Ahogy korábban kifejtettem, a távoli csúcsok esetén a csúcsok közt lecsökken az amplitúdó, így a hőmérsékletfüggetlen szakasz vizsgálatának nincs értelme. Viszont ilyen esetben is vannak csekély hőmérsékletfüggésű szakaszok, melyek mérés-technikai célra jól kihasználhatók. A 8.23. ábrán megfigyelhető, hogy mind az aktív réteg, mind a lumineszkáló réteg sugárzási félértékszélességének környezetében a nagyobb hullámhosszú oldalon kialakul egy viszonylag széles, csekély hőmérsékletfüggésű szakasz.



8.23. ábra. Az 1200–1400 nm-es (41113) LED abszolút intenzitásának mért hőmérsékletfüggése  $T_c = 30^\circ\text{C}$  és  $T_c = 50^\circ\text{C}$  közt. A függőleges szaggatott vonalakkal jelölt hullámhossz tartományokban együttfutó, közel lineáris, hőmérsékletfüggetlen szakaszok jelennek meg [S2] [S4] [S5] [S7] [S9] [K3] [K5] [K8] [K10] [K12] [K13] [K15]

Ez az ábrázolt 1200–1400 nm-es (41113) LED esetén 1220–1255 nm és 1420–1445 nm tartományokat jelenti. A 25–35 nm széles tartományok szelektív mérésre alkalmasak, megfelelően szűrözött detektorokkal spektroszkópiai célú hőmérsékletfüggetlen sugárforrásként használható az ilyen távoli csúcsokkal rendelkező LED is.

**A kutatás során tehát igazoltam, hogy a GaInAsP vegyületfélvezetőből létrehozott lumineszkáló réteggel növesztett LED szerkezetek alkalmasak lehetnek NIR II. tartományban spektroszkópiai célú hőmérsékletfüggetlen sugárforrásként,** mert közeli ( $\Delta\lambda_p < 110$  nm) sugárzási csúcsok esetén a csúcsok közt alakul ki csekély hőmérsékletfüggésű ( $\Delta I/I_0 \leq 2\%$ , gyakorlati szempontból hőmérsékletfüggetlen) szakasz, távolabbi csúcsok esetén ( $\Delta\lambda_p > 110$  nm) pedig a félértékszélességek magasabb hullámhossz határainak környezetében alakul ki egy-egy viszonylag széles, minimum a félértékszélesség negyedének megfelelő ( $\lambda_{FWHM}$ ) tartományú csekély hőmérsékletfüggésű ( $\Delta I/I_0 \leq 2\%$ , gyakorlati szempontból hőmérsékletfüggetlen) szakasz [S2] [S4] [S5] [S7] [S9] [K3] [K5] [K8] [K10] [K12] [K13] [K15]

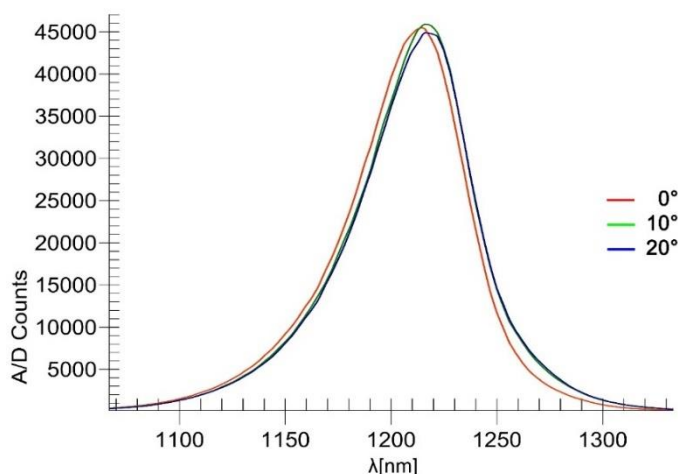
## 8.2.2. Irányfüggés

A spektroszkópiai célú vizsgálatoknál közkeletű elvárás, hogy a sugárforrás nem csak minél inkább pontszerűbb legyen, de a sugármenetei is minél párhuzamosabbak. Ez utóbbi viszont csak folyékony és légnemű minták transzmissziós vizsgálatánál hasznos. A szilárd granulátumos minták transzmissziós vizsgálatánál, valamint a reflexiós és transzflexiós vizsgálatoknál (különösen, ha a vizsgálandó minta felülete inhomogén), nagyobb felületelem megvilágítása szükséges (ld. 3.4. ábra). Ennek megvalósításához a sugárforrás kissé széttartó sugáreloszlása kedvezőbb. A világítástechnikai célú fényporbevonatos chippek  $\alpha$  sugárzási szöge ( $I_{max}/2$  értékek



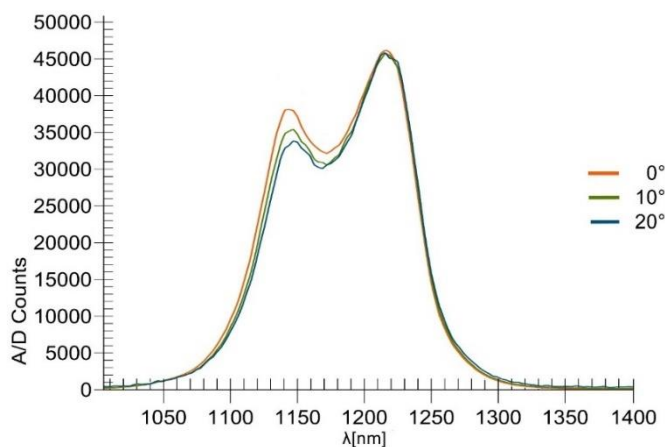
közt) kb.  $120^\circ$ , a fénypor nélküli chipké kb.  $50\text{--}60^\circ$ , az általam készített minták is ez utóbbi csoportba tartoznak. E tartományon belül a spektroszkópiai vizsgálatokhoz szükséges széttartó sugárzás célszerű  $\alpha$  sugárzási szöge max.  $10\text{--}20^\circ$ , tehát a sugárzás spektrális jellemzőit e tartományon belül érdemes vizsgálni.

A világítástechnikai célú fényporos fehér LED-eknél széles körben, laikusok által is ismert jelenség, hogy ha nem a sugárzási tengelyben tekintünk a LED-re, akkor a világító felület fénysűrűsége és színe (korrelált színhőmérséklete) is megváltozik. Ennek az a magyarázata, hogy egyrészt nem azonos vastagságú fényporrétegen haladnak át a különböző kisugárzási szögekhez tartozó sugármenetek, másrészt a fényport hordozó szilikonkaucsuk vagy műgyanta lencsében többszörös visszaverődés és szóródás alakul ki, így az eltérő irányokban kissé eltérő mértékben alakítja át a kék fényt.



8.24. ábra. Egy lumineszkáló réteg nélküli 1230 nm (41009) LED spektrális emissziójának irányfüggése [S5] [K8]

A GaInAsP lumineszkáló réteggel ellátott LED-ekkel kapcsolatban az a hipotézisem, hogy mivel nem tartalmaznak fényporréteget, valamint a lumineszkáló réteg összetétele és helye közel azonos az aktív réteggel, ezért a lumineszkáló réteg nem okoz számottevő irányfüggő eltérést, miközben hasonlóképp átalakítja az elsődleges sugárzást, mint a fénypor.



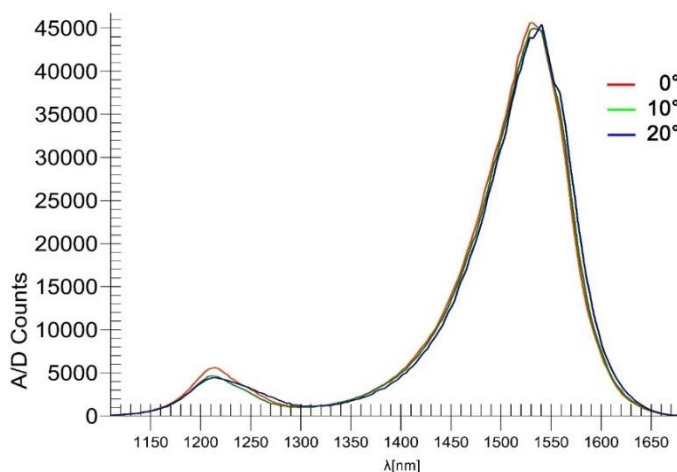
8.25. ábra. Egy lumineszkáló réteggel készült 1140–1230 nm (31304) LED spektrális emissziójának irányfüggése [S5] [K8]

Összehasonlítás alapként elsőként egy 1230 nm-e, lumineszkáló réteg nélküli LED-et vizsgáltam meg (8.24. ábra), tengelyirányban ( $0^\circ$ ) valamint a sugárzási tengellyel bezárt  $10^\circ$  és  $20^\circ$  irányban. A mérések alapján a sugárzási csúcs hullámhosszán jelentéktelen mértékben, ( $\Delta I < 2\%$ ) változott meg a sugárzási intenzitás a tengelyben mért értékekhez képest. A diagramon az is látszik, hogy a spektrális intenzitások szinte egybevágóan futnak, tehát a vizsgált LED esetén a  $\lambda_p$  csúcstól távolabbi hullámhosszak esetén sincs nagyobb eltérés [S5] [K8].

A következő mérést lumineszkáló réteggel növesztett LED szerkezet esetében végeztem. Az 1140–1230 nm (31304) LED sugárzási spektrumában az alapsugárzás tartománya kissé irányfüggő, az aktív réteg sugárzási csúcsának hullámhosszán  $10^\circ$ -ban -9%-al,  $20^\circ$ -ban -13%-al kisebb az emissziója a tengelyben mért adatokhoz képest. A lumineszkáló réteg emissziója ezzel szemben gyakorlatilag nem változott a mérési szög függvényében, az eltérés 1%-on belül maradt, mely a mérési bizonytalanságon belüli érték. Az egyszávos LED-del ellentétben, itt az aktív réteg  $\lambda_p$  csúcshullámhosszától távolodva jelentősen csökken az eltérés a tengelyirányú és a  $10$ – $20^\circ$ -os eredmények közt, tehát az eltérés maximuma egyértelműen a aktív réteg  $\lambda_p$  hullámhosszán van [S5] [K8].

A 1140–1230 nm (31304) LED-ben a sugárzási csúcsok intenzitása hasonló nagyságú volt (4:5 arányú). Ezért annak igazolására, hogy a lumineszkáló réteg sugárzása mennyire irányfüggetlen és mennyire befolyásolja az aktív réteg sugárzásának irányfüggését, megvizsgáltam egy olyan LED-et is, melyben a lumineszkáló réteg sugárzása dominál, a sugárzási csúcsok emisszió aránya 1:9-hez. Ebben az esetben egy 1230–1550 nm (41021) LED volt a minta, itt is azt tapasztaltam (lásd 8.26. ábra), hogy az aktív réteg hullámhosszán van a nagyobb eltérés, a tengelyhez képest a  $10$  és  $20^\circ$ -os méréseknél 8% és 9%, valamint ezek az eltérések a tengelytől távolodva jól láthatóan csökkennek. A lumineszkáló réteg  $\lambda_p$  csúcshullámhosszán  $\Delta I < 2\%$ , és ennél nagyobb eltérés a teljes lumineszkáló tartományban sincs.

Az aktív réteg irányfüggése a lumineszkáló réteget is tartalmazó szerkezetben nagyobb, mint a lumineszkáló réteg nélküliben. Ennek oka, hogy azok a sugármenetek, melyek nem a LED optikai tengelyében lépnek ki és nem nyelődnek el az áthaladás közben, ferdén hatolnak át az abszorpciós és a lumineszkáló rétegen. Mivel e rétegek összetétele és optikai törésmutatója nem azonos a szomszédos rétegekével (csak nagyon hasonló), e rétegek kis mértékben felerősítik az aktív réteg közvetlen sugárzásának spektrális irányfüggését. Ugyanakkor ez a hatás csekély, mert az abszorpciós és a lumineszkáló réteg viszonylag vékony és nagyon közel helyezkedik el az aktív réteghez. Ugyanezen okok miatt a LED sugárzásának pontszerűség sem romlik.



8.26. ábra. Egy lumineszkáló réteggel készült 1230–1550 nm (41021) LED spektrális emissziójának irányfüggése [S5] [K8]

A kutatás során tehát **igazoltam, hogy a GaInAsP vegyületfélvezetőből létrehozott lumineszkáló réteggel növesztett LED szerkezet alkalmas a NIR II. tartományban spektroszkópiai célú sugárforrásként**, mert az optikai tengelyhez képest  $\Delta\beta \leq \pm 20^\circ$  tartományban a lumineszkáló réteg irányfüggése elhanyagolható (mérési bizonytalanságon belüli), az aktív réteg spektrumának irányfüggése pedig csak csekély mértékben romlik más hasonló hullámhosszúságra tervezett, de lumineszkáló réteg nélküli LED-hez képest. Másképp fogalmazva, **a GaInAsP LED szerkezet irányfüggését a beépített lumineszkáló réteg nem befolyásolja olyan mértékben, hogy a rétegszerkezet ne lenne alkalmas spektroszkópiai célokra** [S5] [K8].



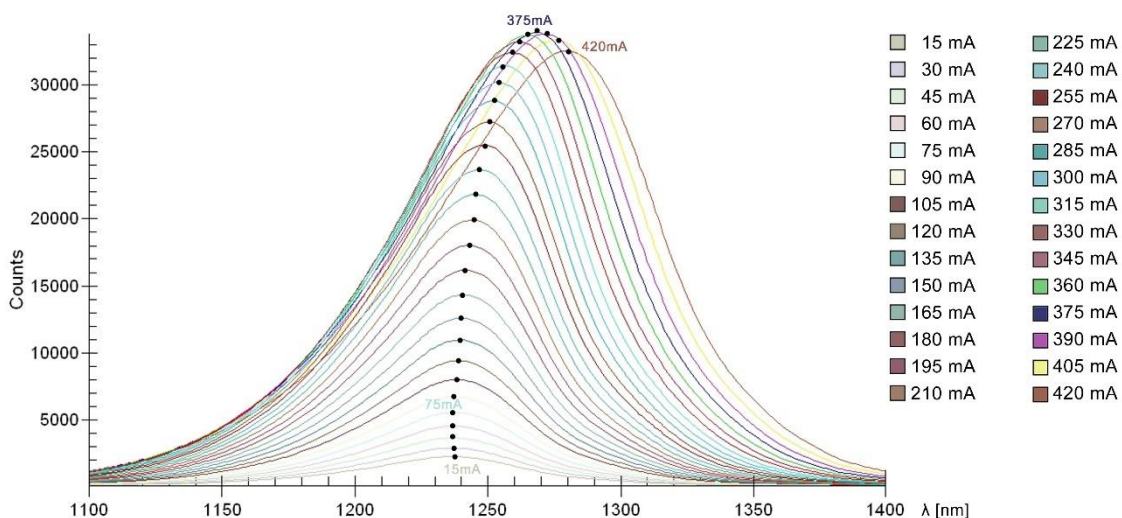
### 8.2.3. Áramfüggés

Vizsgáltam a GaInAsP LED szerkezetek áramfüggését a konstans  $T_c = 25^\circ\text{C}$  tokhőmérséklet mellett részben egyenáramú (DC), részben egyenáramot szimuláló kvázi-folyamatos áramú (QCW), részben impulzusszélesség modulált (PWM) üzemmódban. A PWM üzemmódban nagyon kis kitöltési tényezővel ( $\tau/t \approx 1/1000$ , ahol  $t$  a periódusidő,  $\tau$  ebből a nyitóirányú áram ideje) végeztem a méréseket, így a félvezető szerkezet névleges áram többszörösét jelentő vizsgálati áramerősségek esetén sem tudott túlmelegedni. Az impulzusok közti hosszú idő stabilizációs hatásának köszönhetően ez a fajta vizsgálat egymástól független impulzus vizsgálatok rendszeres ismétlésének tekinthető. A QCW üzemmód a DC állapothoz hasonló a sugárzási teljesítmény mérése tekintetében, mert a néhány (vagy néhány tized) milliszekundum idejű nyitóirányú áram alatt a rendelkezésre álló detektorral még mérhető volt a sugárzási teljesítmény. Ugyanakkor a viszonylag rövid idejű impulzus és a kis kitöltési tényező miatt a Peltier elemes hőmérséklet stabilizálással állandó hőmérsékleten tartott tok hatékonyan tudta hűteni a félvezető szerkezetet. Az aktív réteg hőmérsékletét nem állt módomban mérni, de feltételezhető, hogy névleges áramerősségen és 1/1000 kitöltési tényező mellett jelentéktelen mértékben haladta meg a tok hőmérsékletét. Jelentős túláram esetén viszont ezek a paraméterek és eszközök feltételezhetően nem voltak elegendőek a chip hőmérséklet stabilizálására.

Az első vizsgálatokat lumineszkáló réteg nélküli, csak aktív réteget tartalmazó LED-eken végeztem. Ezzel a cél a GaInAsP anyagrendszerre jellemző, nyitóáramtól függő spektrális és intenzitás jellemzők megismerése volt. Az első hipotézis az, hogy a GaInAsP anyagrendszerben készült NIR LED-ek viselkedése jellegét tekintve nem tér el más, NIR tartományban alkalmazott vegyületfélvezetőktől.

Növekvő nyitóirányú áram esetén a vegyületfélvezetőknél jellemzően ún. kék-eltolódás tapasztalható, azaz a sugárzási csúcsok a rövidebb hullámhossz irányába tolnak. Ennek magyarázata a növekvő áramsűrűség, mely növekvő töltéshordozó-koncentrációt és ezáltal polarizációt okoz, aminek sáveltolódás a következménye a magasabb energia irányába, így nagyobb energiájú, rövidebb hullámhosszú fotonok nagyobb valószínűséggel keletkeznek [142].

Az első kísérletben a sugárzási teljesítményt és spektrumot mértem a sugárzási tengelyben (a hordozó síkjára merőlegesen) egy  $I_F = 50$  mA névleges áramerősségű 1240 nm-es LED-en. A tokhőmérséklet konstans  $T_c = 25^\circ\text{C}$  volt, Peltier elemes hőmérséklet stabilizálással. A névleges áramerősség eléréséig és azt kissé meghaladva, egészen  $I_F = 75$  mA-ig kis kékeltolódás mutatkozott (8.27. ábra). Az áramerősséget tovább növelve a várt jelenség a további kékeltolódás lett volna.



8.27. ábra. 1240 nm-es egysávos GaInAsP LED optikai intenzitásának mért áramfüggése konstans  $T_c = 25^\circ\text{C}$  hőmérsékleten QCW üzemmódban 15–420 mA közti meghajtóáramnál. A csúcsok pontokkal jelölve [S3] [K3] [K12] [K15]

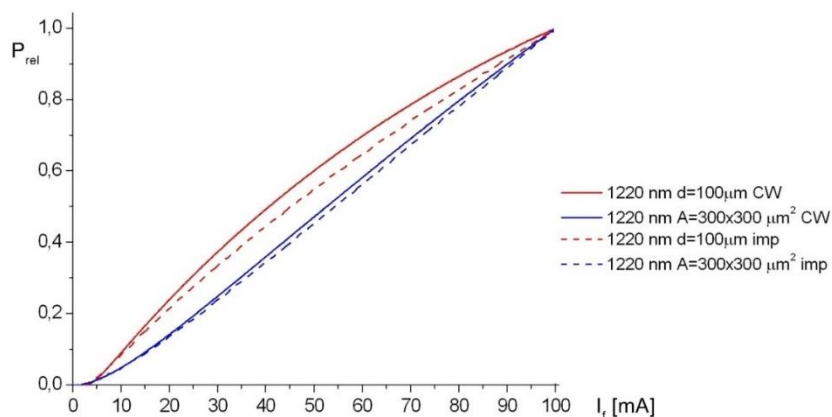
E helyett a az áramot tovább növelve gyenge vöröseltolódás következett be.  $I_F = 360\text{mA}$ -nél szaturált a félvezető, elérte az optikai teljesítménye csúcsát, ezután a további áram növekedés hatására már csökkent a sugárzási teljesítmény és lényegesen nőtt a vöröseltolódás. A vöröseltolódás feltételezhetően azért következhetett be, mert a QCW üzemmód sem volt elégséges a temperált tok és az aktív réteg közti hőmérsékletkülönbség stabilizálására,  $T_j$  vélhetően jelentősen megemelkedett  $T_c$ -hez képest. Az aktív rétegben a hőmérséklet emelkedés hatására bekövetkezett vöröseltolódás vált jellemzővé, mert a névleges áramerősség többszörösét követően nagyobb vöröseltolódást okozott a melegedés, mint amekkora kékeltolódást az áramerősség növelése önmagában.

A következő kísérletben a relatív sugárzási teljesítmény áramfüggését vizsgáltam, egy  $\lambda_p = 1220\text{ nm}$  egysávos  $I_F = 50\text{ mA}$  névleges áramerősségű,  $300 \times 300\ \mu\text{m}^2$  alapterületű LED esetén (ld. 8.4. ábra). Egyik esetben a kontaktus  $d = 100\ \mu\text{m}$  átmérőjű kör alakú volt, másik esetben teljes fémezés készült  $300 \times 300\ \mu\text{m}^2$  négyzetes alakban. A mérést DC üzemmódban és PWM impulzus üzemmódban is elvégeztem, utóbbit  $\tau = 300\ \mu\text{s}$  kitöltési idő és  $f = 50\text{ Hz}$  ismétlési frekvencia mellett. A maximális áramerősség csupán a névleges kétszerese volt, tehát a névleges tartomány körüli értékek vizsgálatára fókuszált a mérés [S3] [K3] [K12] [K15].

A sugárzási teljesítményt villamos mérésre vezettem vissza. A mérni kívánt LED-et a mérés módjától függően DC tápegységről vagy a PWM tápegységről, áramgenerátoros üzemben hajtottam meg. A mért LED-del sorba kötött, kifejezetten a mérés céljából beiktatott kis értékű ellenálláson mérhető feszültségjelet kötöttem egy oszcilloszkóp egyik bemenetére. A sugárzási teljesítményt egy szenzor mérte, mely szemben helyezkedett el a mért LED-del. A szenzor DC esetben egy gyártói kalibrációval rendelkező nagyfelületű Ge érzékelő volt, PWM esetben viszont – a gyors változásokat érzékelni képes – GaInAsP tokozott LED, mely jelen esetben detektorként működött, ennek kalibrálása az MFA-ben történt. A szenzorral szintén sorba volt kötve egy kis ellenállás, melyen az érzékelt fotoárammal arányos feszültség esett, ez került az oszcilloszkóp másik bemenetére.

A vizsgálat eredményétől azt vártam, hogy sugárzási teljesítmény normált értéke áram függvényében egyenes arányban, konstans meredekséggel változik.

A mérés eredménye (8.28. ábra) azt igazolta, hogy a  $300 \times 300\ \mu\text{m}^2$  négyzetes fémezésű chippek esetén gyakorlatilag lineáris az összefüggés a nyitóáram és a relatív teljesítmény közt, függetlenül az üzemmódtól. Ez tkp. a (4.24.) összefüggés közvetett módon történő igazolása is egyben.



8.28. ábra. 1220 nm-es egysávos GaInAsP LED relatív sugárzási teljesítményének mért áramfüggése konstans  $T_c = 25^\circ\text{C}$  hőmérsékleten  $d = 100\ \mu\text{m}$  kör alakú fémezés (piros) és  $300 \times 300\ \mu\text{m}^2$  négyzetes fémezés esetén. DC meghajtás (folytonos vonal) és impulzusüzem ( $\tau = 300\ \mu\text{s}$  kitöltés és  $f = 50\text{ Hz}$ ) esetén

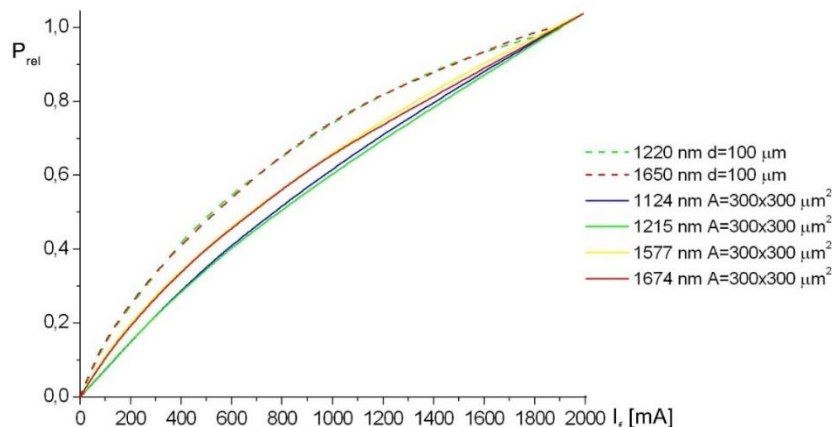
A  $d = 100\ \mu\text{m}$  átmérőjű kör alakú fémezéssel készült LED-ek esetén az összefüggés nem volt lineáris. A 8.28. ábrán a teljesítmények normált értékek, így jól látszik, hogy utóbbi LED-eknél behajlik a görbe, egyre kisebb relatív teljesítmény tartozik ugyanolyan áramerősségekhez, mint a teljesen fémezett esetben. Ennek oka az, hogy a kis fémezés miatt csatornaszerűen nagy áramsűrűség alakul ki a szerkezetben. Nagy áramsűrűségnél a sávok közötti Auger-rekombináció

nagymértékben befolyásolja az InGaAsP/InP LED-ek sugárzási telítettségét, ezért következhetett be a csökkenés.

A következő mérésben hat különböző hullámhosszra hangolt InGaAsP/InP egysávos LED relatív sugárzási teljesítményének áramfüggését mértem, itt egyrészt az eltérő összetételű vegyületfelvezetők összemérése történt, másrészt lényegesen nagyobb áramerősséggel. Az InP zárórétegben az adalékolási szint egyforma volt azért, hogy a szivárgó áram nagysága azonos legyen.

Az előző méréssel szemben, ahol  $I_F = 100$  mA volt a maximális áram, ebben az esetben 2 A, ami a névleges negyvenszerese. A nagy áramerősségre tekintettel ezt csak PWM vezérléssel, impulzusüzemű mérésenként lehetett kivitelezni, ahol  $\tau = 250$  ns kitöltési idő és  $f = 4$  kHz ismétlési frekvencia (azaz  $t = 250$   $\mu$ s) volt beállítva, így  $\tau/t = 1/1000$  értékűre adódott. A PWM üzem segít az aktív réteg hőmérsékletét alacsonyan tartani, mert a relaxációs időintervallumokban hőmérséklet-kiegyenlítődésre van lehetőség a chip és a tok közt, miközben tokhőmérsékletet konstans  $T_c = 25^\circ\text{C}$ -on tartottam Peltier elemes hőmérséklet stabilizálással.

A 8.29. grafikonon látszik, hogy ismét lényeges különbség van a LED-ek közt a kontaktus kialakítása szerint: a  $d = 100$   $\mu\text{m}$  átmérőjű kör és a  $300 \times 300$   $\mu\text{m}^2$  négyzetes kontaktussal készült LED-ek görbéi nagyon elkülönülnek. A négyzetes kontaktusú LED-ekben is nagy lett az áramsűrűség, így most azokban sem lineáris az áram-teljesítmény, de a kör kontaktus esetén még nagyobb és ez még ebben az esetben is jelentős különbséget okoz a kétféle kialakítás viselkedése közt. A négyzetes kontaktus esetén a szaturációs határig, mely  $I_F = 360$  mA-nél következik be, közel lineáris az összefüggés a áramerősség és a relatív villamos teljesítmény közt, ennél nagyobb áramerősség felett viszont ott is logaritmikus jellegű lesz. További megfigyelés, hogy a két alacsonyabb csúcshullámhosszúságú (egymáshoz közeli  $\lambda_p = 1124$  nm és  $\lambda_p = 1215$  nm), valamint a két nagyobb csúcshullámhosszúságú ( $\lambda_p = 1577$  nm és  $\lambda_p = 1674$  nm) LED-ek relatív teljesítmény – áramfüggése elkülönül, a kisebb hullámhosszúságú összetételek áramfüggése kisebb. A két-két közeli hullámhosszúságú LED karakterisztikájában nincs lényegi különbség, jelentős átfedésben vannak, helyenként keresztezik egymást. Utóbbira magyarázat lehet, hogy nagyobbak a növesztett szerkezet egyéb jellemzőiből fakadó növesztési szórások, mint amennyi hatása van a kvaterner összetételek nagyon kis különbségeinek.



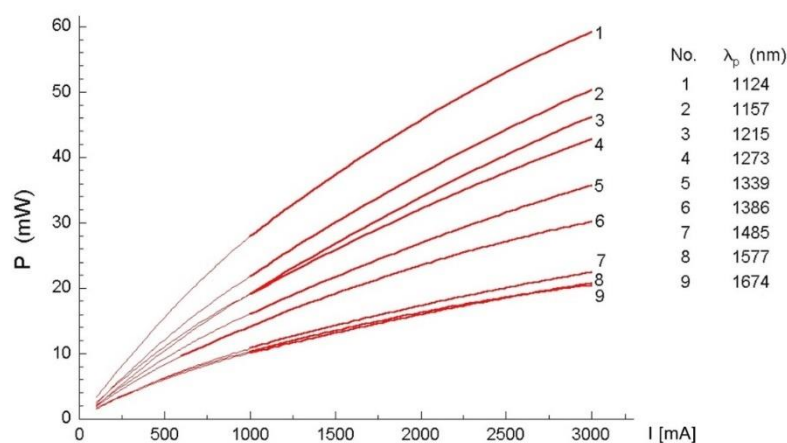
8.29. ábra. Különböző hullámhosszúságra hangolt egysávos GaInAsP LED sugárzási teljesítményének mért áramfüggése konstans  $T_c = 25^\circ\text{C}$  hőmérsékleten  $d = 100$   $\mu\text{m}$  kör alakú fémzés (szaggatott vonalak) és  $300 \times 300$   $\mu\text{m}^2$  négyzetes fémzés (folytonos vonalak) esetén. Impulzusüzem ( $\tau = 250$  ns kitöltés és  $f = 4$  kHz) esetén

A mérések eredményeiből az következik, hogy a GaInAsP LED-eket névleges áramerősséggel üzemeltetve, teljes fémzés esetén lineáris, pontszerű fémzés esetén közel lineáris az összefüggés a teljesítmény-áram közt. A linearitás a teljes felületű fémzés esetén a névleges áramerősség hétszereséig fennáll. Pontszerű fémzés és névlegesnél nagyobb áramerősség esetén a nagy áramsűrűség miatt az Auger-rekombináció miatt csökken a LED a hatásfoka, a nonlinearitást esetlegesen a működés során kompenzálni kell. Ugyanakkor, hasonlóan a spektrális

jellemzők áramfüggéséhez, nem szabad figyelmen kívül hagyni azt a tényt, hogy a mért értékek a vegyületfélvezető összetételétől függően is változnak. Ezért egy ezzel kapcsolatos másik mérést is végeztem, mely a sugárzási teljesítményt vizsgálja az összetétel függvényében. A mérendő minta készlet a 8.22. ábrán már szereplő 9 különböző hullámhosszúságú LED volt. Ezt a mérést az előzőt is meghaladó  $I_F = 3$  A áramerősségig végeztem,  $d = 100$   $\mu\text{m}$  pontszerű fémezésű,  $300 \times 300$   $\mu\text{m}^2$  alapterületű tokozott LED-eken. A kitöltési idő  $\tau = 200$  ns és az ismétlési frekvencia  $f = 5$  kHz volt, így  $\tau/t = 1/1000$  volt. A tokhőmérsékletet konstans  $T_c = 24^\circ\text{C}$ -on tartottam Peltier elemes hőmérséklet stabilizálással.

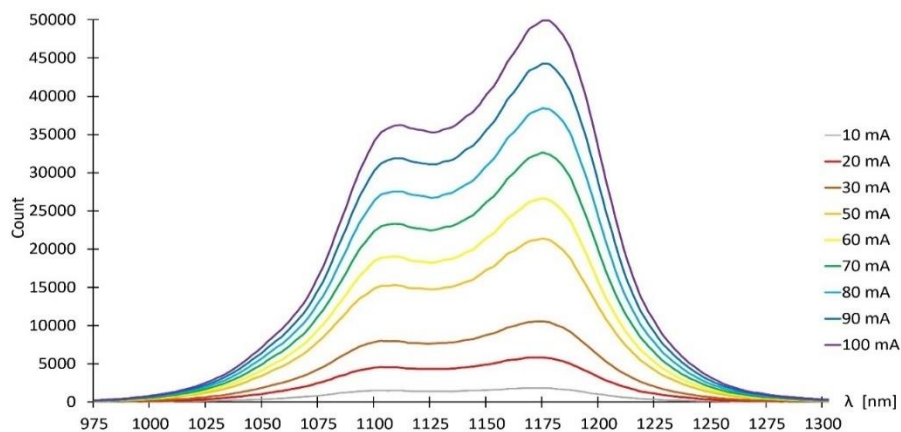
Az előzőleg többször említett Auger-rekombináció miatt csökken az egyes LED a hatásfoka az áramerősség növekedésével. A mérési eredményekből az is látható, hogy az egyre nagyobb hullámhosszúságúra hangolt GaInAsP vegyületfélvezető összetételből készült szerkezetek egyre kisebb teljesítményűek. Ennek fő oka, hogy nő a GaAs tartalom az InP-hoz képest. Ez egyrészt rontja a hővezető képességet, másrészt hatással van a növesztési paraméterekre is, mert egyre vékonyabb aktív réteg növeszhető, melynek kisebb a sugárzott teljesítménye is.

Kijelenthető tehát, hogy a csúcsteljesítmény a hangolási hullámhossztól, azaz a réteg összetételétől is függ.



8.30. ábra. Különböző hullámhosszúságra hangolt egysávos GaInAsP LED sugárzási teljesítményének mért áramfüggése konstans  $T_c = 24^\circ\text{C}$  hőmérsékleten. Impulzusüzem ( $\tau = 200$  ns kitöltés és  $f = 5$  kHz) esetén

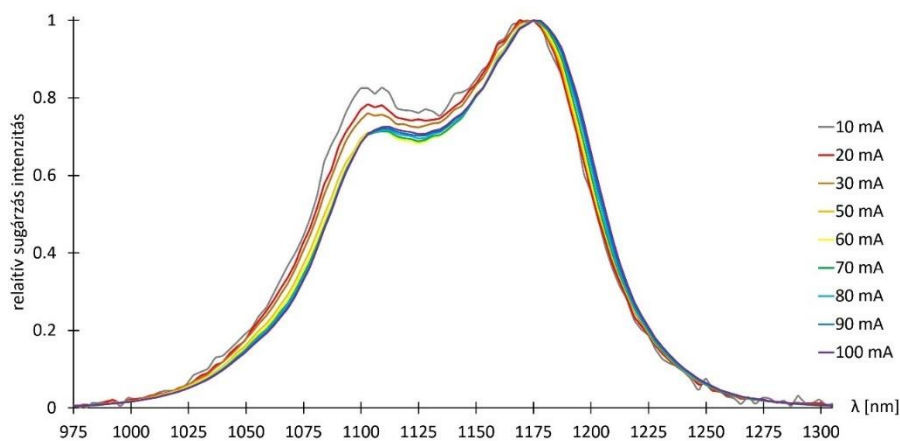
Az előzetes mérések alapján feltételezhető, hogy viszonylag közeli csúcsok esetén – a kis összetétel különbségek miatt – a nyitóirányú áram észszerű határokon belüli megváltozása esetén csak kis eltérések várhatók LED-ek spektrális intenzitásában, tehát **hasonlóan a hőmérsékletfüggetlen szakaszokhoz, a kétsávos LED-ek esetén közel áramfüggetlen szakaszok is létrehozhatók.**



8.31. ábra. Egy 1110–1180 nm kétsávos lumineszkáló GaInAsP LED spektrális emissziójának mért áramfüggése konstans  $T_c = 24^\circ\text{C}$  hőmérsékleten [S12]

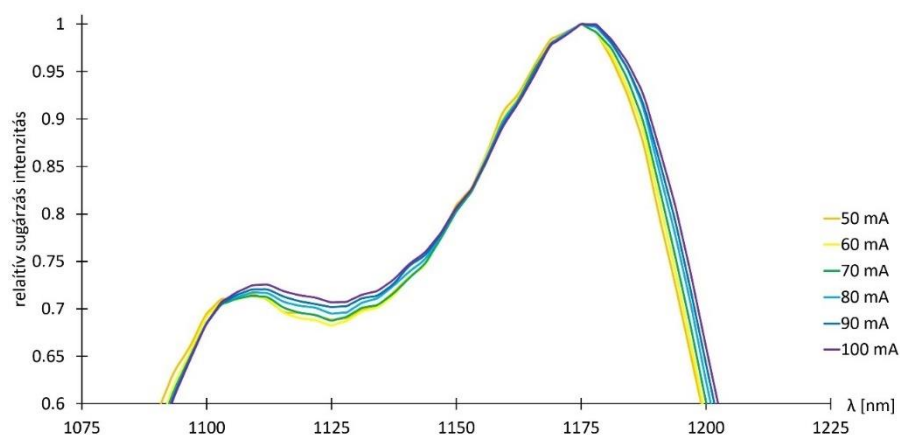


A 8.31. ábrán látható egy 1110–1180 nm kétsávú lumineszkáló GaInAsP LED spektrális emissziójának mért áramfüggése, ahol a nyers adatok már sejtetik a (közel) áramfüggetlen szakaszt a két csúcok közt. A mérés  $T_c = 25^\circ\text{C}$  szobahőmérsékletűre termosztatizált tok esetén, DC üzemmódban, névlegesen  $I_F = 50$  mA-es érték körül 10 mA és 100 mA közt meghajtva végeztem, mert ez jól reprezentálja a valós kéziműszeres működés körülményeit. A nyitóirányú áramerősséget növelve a névleges értékig, a spektrum kis kék eltolódást mutatott, ez a lumineszkáló réteg nélküli LED esetében is megfigyelhető volt, ld. 8.27. ábra. A névleges áram felett viszont a félvezető szerkezet kissé melegszik, ami vöröseltolódást okoz. A két hatás kompenzálja egymást, a csúcsok jelentősen nem tolódtak el, kis eltolódás a 10–30 mA-es áramerősségek esetében megfigyelhető. Az 1110–1150 nm közt 50–100 mA áramerősségek mellett egybevágó, egymást fedő szakasz alakult ki. Ez a konstrukció a névleges áramerősség kétszeresét még hosszútávon is üzembiztosan elviseli, köszönhetően a fém tokozás hűtő hatásának. A tok hőmérséklete a  $I_F = 100$  mA áramerősséig aktív vagy passzív hűtés nélkül is gyakorlatilag változatlan maradt. Élettartam vizsgálatokat nem végeztem, azok összetettsége, időigénye és speciális berendezési igénye nem állt rendelkezésre. Gyakorlati tapasztalatok alapján feltételezhető, ha a  $T_c$  tokhőmérséklet az áramerősség növelésével még nem változik, akkor  $T_j$  sem, és akkor a megnövelt áramerősség az élettartamra sincs jelentős negatív hatással.



8.32. ábra. Az 1110–1150 nm kétsávú lumineszkáló GaInAsP LED spektrális emissziójának relatív áramfüggése konstans  $T_c = 24^\circ\text{C}$  hőmérsékleten [S12]

A 8.32. grafikonon a relatív sugárzás intenzitás áramfüggése látható. Jól látszik, hogy miként a kékeltolódás is a névleges áramerősség alatt kimutatható, úgy az intenzitás áramfüggése is a névleges áramerősség alatt nagyobb. A névleges áramerősség és annak kétszerese közt viszont majdnem fedik egymást a görbék, ez a 8.33. ábrán, ahol az adott szakaszt kinagyítottam, jobban látszik.



8.33. ábra. Az 1110–1150 nm kétsávú lumineszkáló GaInAsP LED spektrális emissziójának relatív áramfüggése  $T_c = 24^\circ\text{C}$  hőmérsékleten, az 1100–1200 nm közti szakaszon [S12]

Az 50–100 mA közti tartományban üzemeltetve a LED-et, a két sugárzási csúcstól a relatív sugárzás különbség  $\pm 1.5\%$ -on belüli, mely a mérésekhez szükséges konkrét hullámhosszaktól függően áramköri elemekkel könnyen kompenzálható vagy teljesen figyelmen kívül hagyható.

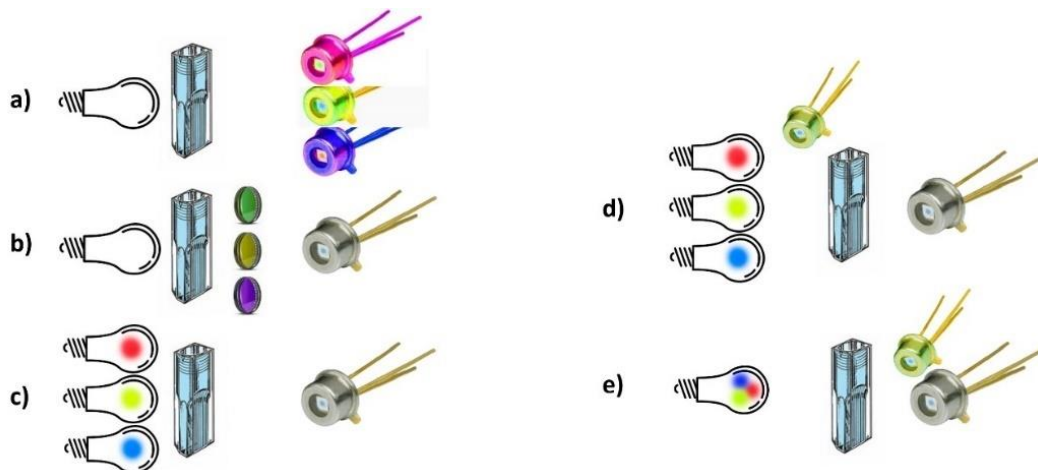
Konklúzió, hogy az áramfüggés a GaInAsP kvaterner összetételétől, a nyitóirányú áramerősségtől, az üzemeltetés módjától (DC, CW, QCW) és a hőmérséklettől is függ, komplex módon. A kézi spektroszkópiás célterület gyakorlati körülményeit figyelembe véve, **szobahőmérsékleten, az aktív réteg csúcshullámhossza  $\lambda_p \leq 1300$  nm, a névleges és azt legfeljebb kétszeresen meghaladó áramerősségen üzemeltetve a kétsávú lumineszkáló GaInAsP LED spektrális összetétele, relatív intenzitása és relatív sugárzási teljesítménye gyakorlatilag áramfüggetlen** [S12]. Megállapítható, hogy a GaInAsP LED a mobil spektroszkópiában szokásos felhasználási körülmények közt áramfüggetlen sugárforrásként használható.

### 8.3. Etanol kimutatása vízben

A mobil spektrofotometriás méréseket leggyakrabban szerves anyagok kimutatására szokták használni, indikatív vagy koncentráció meghatározási céllal. A kétsávú LED szerkezet erre való elvi megfelelőségét az egyik legegyszerűbb, de a szerves anyagokat jól modellező kísérletben mutatom be, mely az etanol kimutatása vízben.

**Az etanol jó modellanyag, jól reprezentálja szerves anyagok mérését a gyakorlatban (pl. etanol és víz elegyből vagy etanol-víz és egyéb szerves anyagokat tartalmazó elegyből valamely összetevő arányának kimutatása). Az emberi szövetek, szerves növényi anyagok, mezőgazdasági és élelmiszeripari termékek egyes alkotórészeiben az –OH és –CH kötések kimutatása nagyon hasonló, mint az etanolé vízben [K4].**

A mérési módszertől (transzmisszió, reflexió, transzreflexió) és a minta halmazállapotától függő alapvető mérési elrendezések leírását a 3.2.3. fejezetben, a vázlatos elrendezéseket a 3.4. ábrán már bemutattam. A következőkben kifejezetten a sugárforrás-detektor elrendezését és spektrális szélességét bemutató ábrák láthatók.



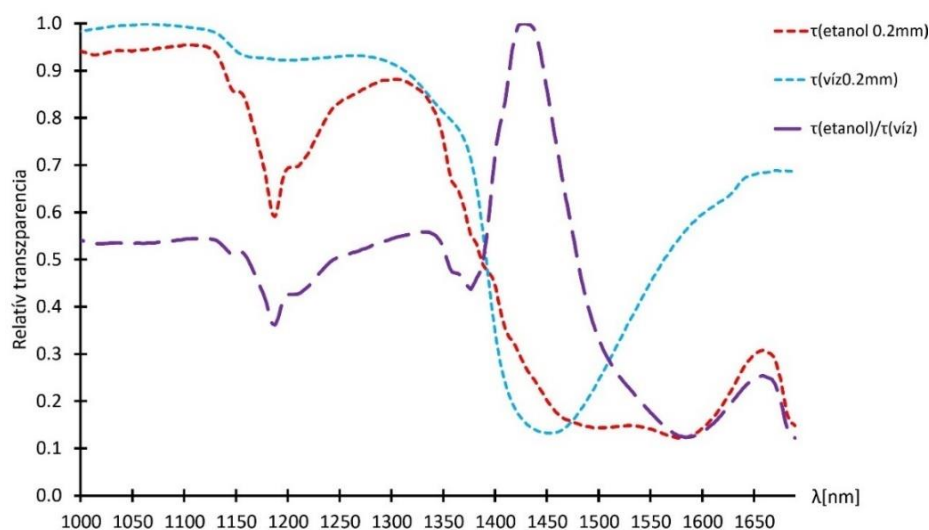
8.34. ábra. Spektroszkópiás mérések sugárforrás-detektor elrendezései (sematikus ábra, az egyes részekhez tartozó hosszabb magyarázat a folyószövegben) [K4]

A 8.34. ábra valamennyi része 3 színű, abból kiindulva, hogy a legegyszerűbb esetben egy két összetevőből álló elegyben (pl. víz-etanol) az egyik összetevő koncentrációjának meghatározásához legalább három hullámhosszon kell a mérést elvégezni. A színek jelképesek, csak a megkülönböztetethez szolgálnak, hiszen az IR tartományban nem látjuk a különböző tartományokat fényként. A lámpák a sugárforrások, a küvetta a minta, a fém tokozású elektronikai alkatrész a detektor. Az ábra a) részében szélesávú fényforrás és keskenysávú detektorokkal megvalósított elrendezés látható, a b) részben szélesávú fényforrás és detektor, mely elé – időben

elkülönítve – különböző keskenysávú szűrőket lehet elhelyezni. Mindkettőben a sugárforrás hőmérsékleti sugárzó, kevés kivétellel izzólámpa vagy halogén izzó. A *c*) és *d*) részek sugárforrása 3 keskenysávú lámpa, ez manapság LED fényforrást jelent, és a szélessávú detektorral mindhárom sugárforrás (minta által befolyásolt) jelét érzékelni lehet. A különbség a *d*) ábrán a referencia detektor, mellyel a sugárforrás szinképi vagy amplitúdó változását lehet érzékelni és szükség esetén visszacsatolással korrigálni. **A *c*) és *d*) elrendezés hiányossága, hogy három különböző áram- és hőmérsékletfüggésű LED kell hozzá, külön-külön munkapontokat kell beállítani és korrigálni, valamint e LED-ek öregedése is eltérő mértékű. További problémát okozhat a geometriai pontatlanság,** mivel az egy tokba épített LED-ek sem alkotnak tökéletesen pontszerű fényforrást, különösen kis minták és kis távolságok esetén a mintán eltérő irányban haladó sugármenetek mérési hibát okozhatnak. **Az *e*) részben olyan elrendezés látható, melyben egy több hullámhosszon sugárzó, de egyetlen LED található sugárforrásként, a minta túloldalán pedig a referencia detektort is tartalmazó szélessávú szendvicsdetektor érzékelőként.** Az ilyen LED optikailag valóban pontszerű, egyetlen villamos munkapontja van, ideális esetben az különböző sugárzási hullámhosszúságok áram- és hőmérsékletfüggése nulla, öregedése minden hullámhosszúságon azonos. További előny, hogy az összes többi megoldással szemben nem kell átkapcsolni a mérés közben az egyes detektorok vagy szűrők vagy LED-ek között, így időben rövidebb a mérés, ami a kézben tartott műszerek óhatatlan elmozdulását tekintve a pontosságot is növeli [K4].

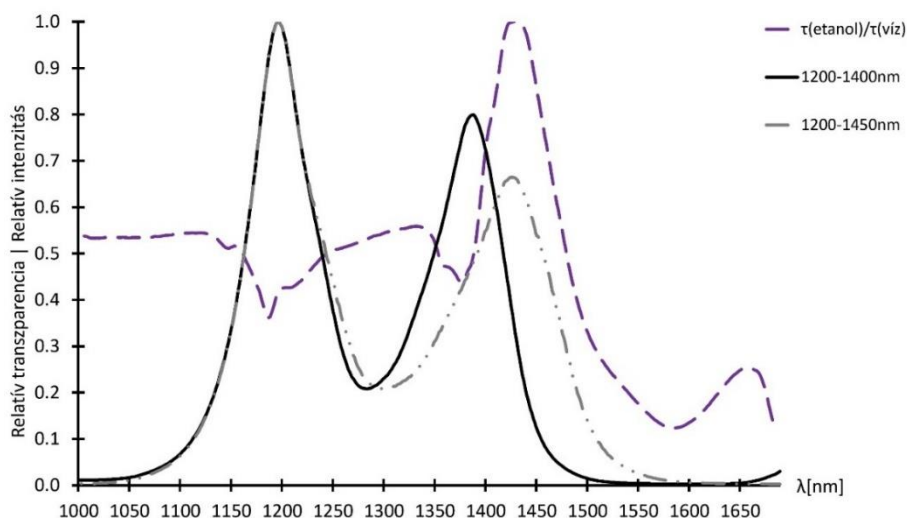
**Az ilyen, több hullámhosszúságon sugárzó LED NIRS mérésre való alkalmasságát vizsgáltam a víz-etanol elegy esetén.**

A 8.35. ábrán a víz és az etanol 0.2 mm vastag rétegeinek normált spektrális transzmissziója, valamint az etanol vízhez képesti transzmissziójának relatív értékei láthatók. Utóbbinak csúcsa 1450 nm-nél van, tehát itt lehet a legkönnyebben megkülönböztetni a két anyagot egymástól transzmissziós méréssel.



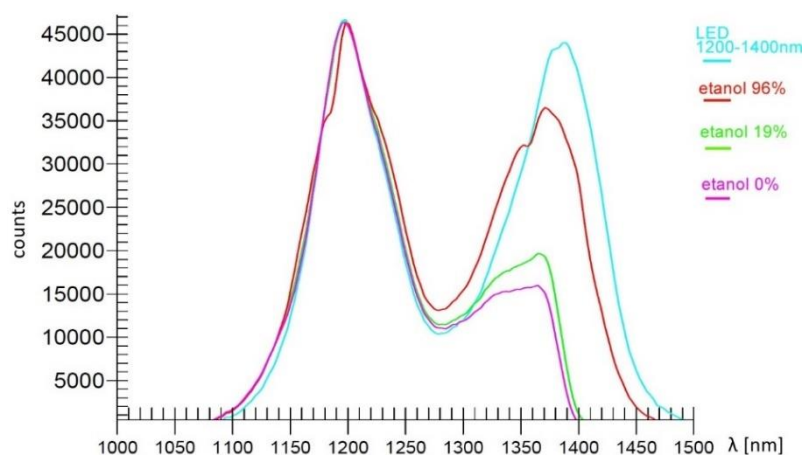
8.35. ábra. A víz (kék) és etanol (piros) relatív spektrális transzmissziója, valamint az etanol relatív spektrális transzmissziója a vízhez képest (lila). Mindkét minta 0.2 mm rétegvastagságú





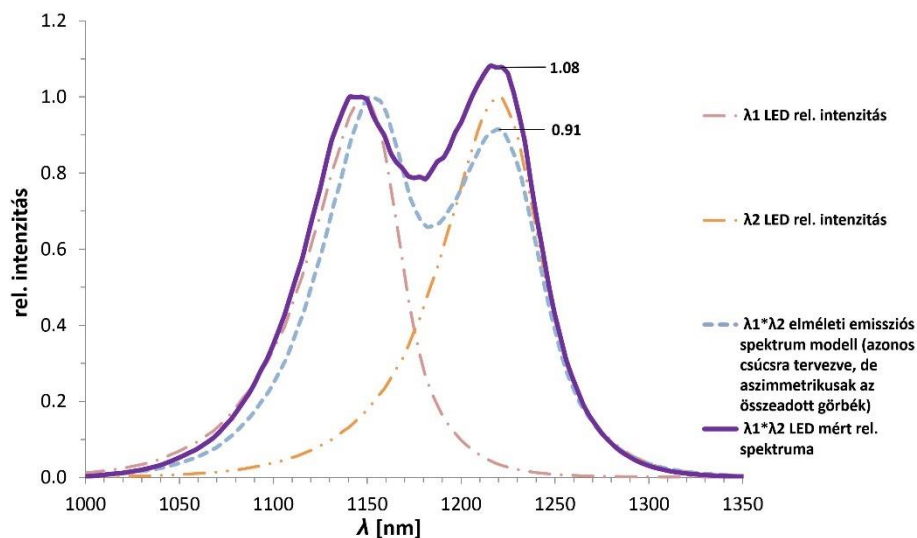
8.36. ábra. Az etanol relatív spektrális transzmissziója a vízhez képest (lila). Mindkét minta 0.2 mm rétegvastagságú. Az 1200-1400 nm (41113) (fekete) és az 1200-1450 nm (41326) (szürke) GaInAsP LED-ek relatív spektrális intenzitása az etanol-víz transzmisszió hányadoshoz képest

Az etanol-víz transzmisszióknak helyi minimuma van 1580 nm, 1380 nm és 1200 nm hullámhosszknál, ezek közül az 1200 nm esik legtávolabb az 1450 nm-es maximumtól, ezért a legjobb szelektivitás érdekében elvileg 1200–1450 nm-nél érdemes mérni. A 8.36. ábrába az etanol vízhez képesti relatív transzmissziója mellé ábrázoltam az 1200–1450 nm-es, valamint az 1200–1400 nm-es GaInAsP LED-ek relatív spektrális intenzitását is, ez utóbbi ugyanis alkalmasabb lesz mérésre.



8.37. ábra. A víz-etanol elegy spektrális abszorpciója 0–96% etanol tartalom közt, összevetve 1200-1400 nm (41113) GaInAsP lumineszkáló LED spektrális intenzitásával [K4]

Bár a tiszta etanol tiszta vízhez viszonyított transzmissziója 1450 nm-nél mutatott maximumot, a kisebb etanol koncentrációjú elegyek már nem így viselkednek. A 8.37. ábrán az etanol-koncentrációval paraméterezve látható az elegy spektrális abszorpciója. **Az etanol koncentrációkülönbségi jelének méréséhez a legalkalmasabb az 1400 nm-en történő mérés, mert itt a 0% etanol koncentráció 0 közeli abszorpcióval bír, míg a 96%-os koncentráció maximálissal, ezért ezen a hullámhosszon könnyen kalibrálható egy spektrofotometriás eszköz. A víz-etanol közös abszorpció csúcs 1200 nm-nél van, ezért a legalkalmasabb e két hullámhosszon mérni.** Az ábrába ennek megfelelően berajzoltam egy 1200–1400 nm GaInAsP lumineszkáló LED spektrális emisszióját is.



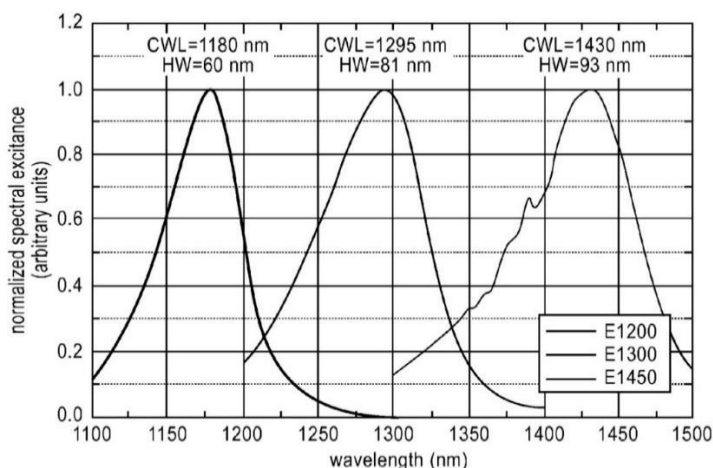
8.38. ábra. 1150–1230 nm lumineszkáló LED tervezett és mért spektrális emissziós intenzitás adatai [K4]

A két hullámhosszúságon sugárzó LED-ek esetében a konverziós réteg hatásfoka meghatározó. A fényporos LED-ek esetén a fénypor hatásfoka összességében 60-65% körüli. A 8.38. ábrán látható –egy szintén spektrofotométeres méréshez alkalmas – 1150–1230 nm lumineszkáló LED tervezett relatív emissziós intenzitása. Az aktív réteg és a lumineszkáló réteg  $\lambda_1$  és  $\lambda_2$  relatív intenzitása adja az emissziós modell alapját, a szaggatott vonal mutatja az összeadott görbét. Mivel azonos csúcs intenzitásra lettek tervezve, de a spektrális görbék aszimmetrikusak, ezért az összeg görbe két csúcsa nem lesz azonos intenzitású, így a relatív (1-re normált) összeggörbében lumineszkáló csúcs maximuma 0.91 lett. Ez az összeggörbe a lumineszkáló réteg tekintetében nem tartalmaz várható veszteséget, bár a kvantumhatásfok nem lehet 100% a hullámhosszkonverzió miatt. A mért érték 1.08, a vártnál nagyobb, ami azt mutatja, hogy az eredeti LED szerkezethez képest a külső kvantumhatásfok még jobb is lett (a belső reflexiók csökkentek) és **a konverzió belső hatásfoka bizonyosan közel 100%, lényegesen jobb, mint a fényporos megoldás.**

#### 8.4. A visszaoldódásgátló réteg szerepe a lumineszkálásban

A kísérletsorozathoz kapcsolódik, hogy a víz-etanol elegyből az etanol spektrofotometriás kimutatására létezik egy 2012-es US8106361B2 szabadalom. Ebben a korábbi megoldásokkal ellentétben a mérendő anyag abszorpciós hullámhosszaihoz és a referencia hullámhosszhoz szükséges NIR sugárzást három különálló LED-del oldották meg.

A szabadalom elve a három LED-del történő mérés a 8.34.c) ábra elvi elrendezése szerint. A mérés három hullámhossznál, 1430 nm-ben az etanol-víz abszorpciós különbség csúcsának közelében és 1295 nm-en a különbség minimumában történik, e kettőből lehet a koncentrációt megállapítani, a referencia sugárzó pedig a víz-etanol közös csúcs közelében 1180 nm-nél van. Arra nem ad egyértelmű magyarázatot a leírás, hogy miért vannak a LED sugárzási csúcsok eltolva a víz-etanol relatív transzmisszió spektrális csúcsaihoz képest. Az 1450 nm-es csúcs hullámhosszának csökkentésére esetleg magyarázat lehet, hogy a 100% víz-etanol elegy nem létezik, a gyakorlatban használt elegyek közül a 96% etanol tartalmú a legnagyobb, ezért azt célszerű 1400nm-re csökkenteni, viszont csak 1430 nm-re csökkentették. A közös csúcshoz tartozó LED csúcs hullámhosszát a mérni kívánt csúcsok által közrefogott tartományon „kívül”, 1180 nm-re csökkentve határozták meg. Vélelmezhető, hogy annak, hogy távolabb vannak a LED sugárzási csúcsok (1200 nm és 1400 nm helyett 1180 nm és 1430 nm) nem a szabadalom elvi háttéréhez, hanem egy esetleges majdani konkrét műszer nagyobb szelektivitásához van köze, annak érdekében, hogy e LED-ek spektruma még részben se jelentsen zavarforrást egymás számára (a spektrálisan átfedő részeket a szabadalomban közölt rajzon –elegáns hanyagsággal – nem rajzolták fel).



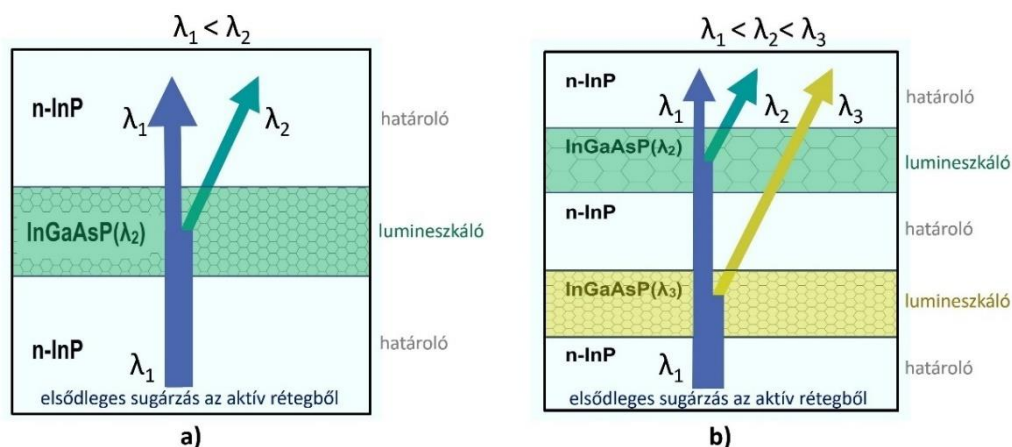
8.39. ábra. A US8106361B2 szabadalom 2. ábrája, mely a víz-etanol elegy koncentrációméréséhez alkalmas LED-ek önmagukhoz képesti relatív spektrális intenziútás eloszlását mutatja be

Ahogy az a korábbi mérésekből nyilvánvaló és a 8.37. ábrán is látszik, nem az etanol-víz abszorpciós különbség csúcsán, 1450 nm-nél érdemes mérni, hanem 1400 nm-en, ahol a koncentráció különbségek jól elkülöníthető abszorpciós különbségekként jelennek meg. Ha ezen az egyetlen ponton is jól mérhető a koncentráció a jel nagyságból, akkor önmagában a koncentráció méréshez nem kell két külön hullámhossz. A másik szükséges hullámhossz a víz-etanol elegy abszorpció közös csúcsa, mint referenciapont. A mérés így két hullámhosszon történő mintavétellel is megvalósítható. A két csúccsal rendelkező sugárforráshoz pedig nem kell két LED, ha kétsávú lumineszkáló LED-del egy eszközzel egyetlen optikai pontból is megvalósítható. Az így készülő szerkezet pontosabb, pontoszerűbb, kisebb fogyasztású. A GaInAsP LED ebben a tartományban hőmérsékletfüggetlen és áramfüggetlen, ennek köszönhetően a gyakorlatban elhangolódásra sem kell számítani.

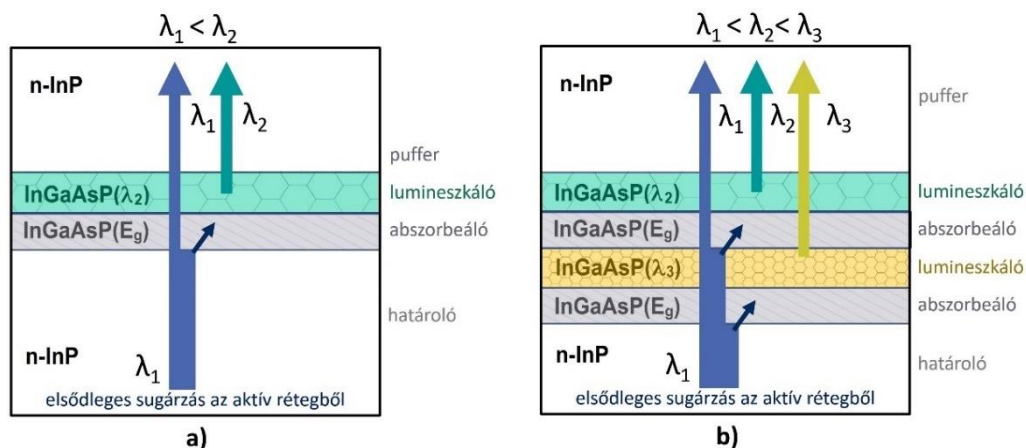
Ez motivált a lumineszkáló réteg hatásfokának és működésének továbbfejlesztésében. A **GaInAsP kvaterner vegyületfélvezetőknél magas a visszaoldódási hajlam az InP olvadékba, különösen a magasabb Ga tartalmú összetételek esetén. Jelentősen megnő a visszaoldódási hajlam 600°C feletti növesztési hőmérséklet esetén, illetve a 10°C-nál kisebb túlhűtés és a hosszú növesztési idő kombinációjából adódóan. A visszaoldódási hajlam megnő az előző rétegnél magasabb InP koncentrációjú olvadék esetén is.** Ilyenkor a növesztett réteg Ga tartalma eltér a tervezettől, változhat a rácállandó, rácstorzulás, hibahelyek alakulhatnak ki. Mivel az összetevők koncentrációja eltér a tervezettől, a tiltott sáv is változik, tehát a sugárzás spektrumára és intenzitására, valamint valamennyi hőmérséklet- és áramfüggő, villamos és spektrális paraméterére is hatással van. A visszaoldódást úgy lehet biztosan elkerülni, ha a magas InP koncentrációjú réteg előtt visszaoldódásgátló réteg kerül növesztésre. A visszaoldódásgátló réteg Ga tartalma kisebb kell legyen, mint az eredetileg tervezett és a visszaoldódásgátló rétegre növesztett GaInAsP rétegé, tehát a visszaoldódásgátló réteg tulajdonképpen beékelődik a megelőző réteg és a növesztendő InP (vagy magas InP koncentrációjú kvaterner) réteg közé. Nyilvánvaló, hogy a visszaoldódásgátló réteg elnyeli a fotonokat és visszaalakítja elektronokká. Ezt a jelenséget lehet kihasználni akként, hogy **vastagságában és összetételében tervezett visszaoldódásgátló réteg kerül növesztésre a lumineszkáló réteg elé.** Ez a határoló réteg szerepét is betölti, az InP-al való érintkezési felületen potenciálgát lesz, a visszaoldódásgátló réteg szerepét is betölti, tehát a lumineszkáló réteg tervezett összetételét és ezzel a tiltott sáv nagyságát visszaoldódás nem befolyásolja és abszorbeáló réteg is lesz, ezáltal elektronokat biztosít a lumineszkáló réteg további gerjesztéséhez. **Ezt a réteget a továbbiakban nevezzük abszorbeáló réteggel.** Így a lumineszkáló réteg nem csak a saját maga által elnyelt, aktív rétegből származó fotonok energiáját tudja másik hullámhosszban kisugározni, hanem az abszorbeáló rétegben elnyelt energiát is.

Az abszorbeáló rétegben felszabaduló elektronok csak egy irányban, a lumineszkáló réteg felé tudnak vándorolni, így az energiaátalakítás elvben 100% hatásfokú, de a hullámhossz különbség miatti kvantumvesztés természetesen fennáll. Az aktív réteg, a lumineszkáló réteg és az abszorbeáló réteg hullámhosszának hangolásával, valamint rétegvastagságaik beállításával szinte tetszőleges arányban, mégis kiemelkedő hatásfokkal képes két különböző hullámhosszon sugározni egyazon GaInAsP LED szerkezet.

A lumineszkáló rétegrend elvi felépítését és működését a 8.40. és 8.41. ábrák tartalmazzák. A 8.40. ábrán csak hagyományos határoló réteg van az aktív réteg és a lumineszkáló réteg közt, az a változatban 1 db, a b) változatban 2 db lumineszkáló réteggel. A 8.41. ábrán az abszorbeáló réteggel kiegészített rétegrend látható. Az aktív réteg, a hordozó fémmezések stb. ezeken az ábrákon nincsenek feltüntetve, kiemelendő a szóban forgó részét a szerkezetnek. Az abszorbeáló réteget is tartalmazó szerkezetből a két lumineszkáló réteggel rendelkező elvi lehetőség maradt, tényleges megvalósítás, növesztések csak az egy lumineszkáló réteggel szerkezettel történtek.



8.40. ábra. A lumineszkáló rétegszerkezet felépítése, abszorbeáló réteg nélkül, a) egy lumineszkáló réteg esetén; b) két lumineszkáló réteg esetén [S2] [S4] [S5] [S6] [S7] [S9]



8.41. ábra. A lumineszkáló rétegszerkezet felépítése, abszorbeáló réteggel, a) egy lumineszkáló réteg esetén; b) két lumineszkáló réteg esetén [S9]

Az abszorbeáló rétegek esetén, az aktív réteg és az abszorbeáló réteg közti határoló réteg már nem feltétlenül szükséges, viszont a hatékonyság miatt mindenképp meg kell tartani. Egyrészt az InP jobb potenciálgátat képez, mint az GaInAsP, másrészt jobb fénykilépést tesz lehetővé az aktív rétegből. Utóbbinak az a magyarázata, hogy a vastagabb határoló rétegben kevesebb a keresztirányú reflexió, mint a vékony „fényvezető csatornaszerű” rétegekben, ezért kisebb a veszteség is.

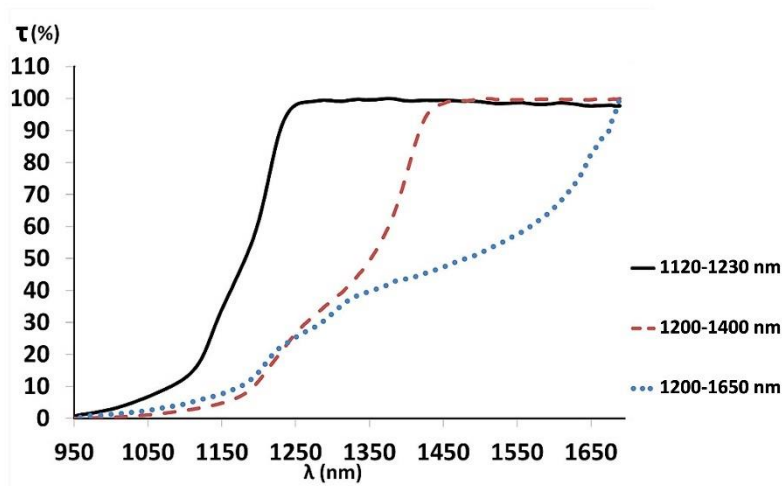
A két lumineszkáló réteg esetén a sorrendiséget az határozza meg, hogy λ<sub>2</sub> lumineszkáló rétegen kis veszteséggel át kell haladnia a λ<sub>3</sub> sugárzásnak. Fordított sorrend esetén, azaz ha a λ<sub>2</sub> lumineszkáló réteg megelőzné a λ<sub>3</sub> réteget, akkor λ<sub>2</sub> sugárzás nagyrészt elnyelődne λ<sub>3</sub>

lumineszkáló rétegben és szintén  $\lambda_3$  sugárzássá alakulna. Így gyakorlatilag megszűnne a  $\lambda_2$  sugárzás és a két lumineszkáló réteg csupán egy réteggé működne.

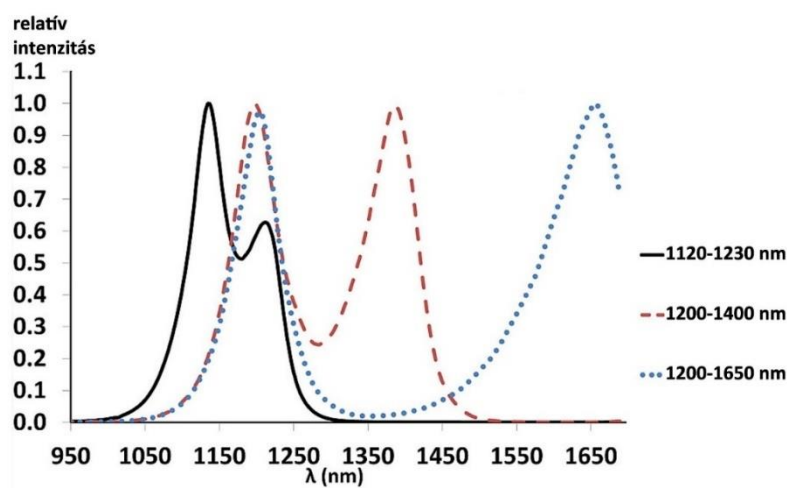
A rétegszerkezetre vonatkozó kutatási eredmények, tekintettel az előző fejezetben említett a víz-etanol (és hasonló szerves anyagokat tartalmazó) elegy spektroszkópiában való használhatóságra, kipróbálásra kísérleti sorozatok gyártásra kerültek. A felhasználhatóságuk a visszajelzések alapján a kézi NIR II. spektroszkóp készülék prototípusokba beépítve is beigazolódott, ahol gyümölcs erjesztés közben a cefre lé alkoholtartalmát mérték vele.

Az abszorbeáló réteggel tervezett lumineszkáló szerkezetekből számos két hullámhossz csúccsal rendelkező LED-et növesztettem, ezek közül a következő mérésekhez közeli csúccokkal az 1120–1230 nm (31127), közepesen távoli csúccokkal az 1200–1400 nm (41113) és távoli csúccokkal 1200–1650 nm (50120) példányokat használtam.

Elsőként megvizsgáltam a relatív spektrális transzmissziót és annak első deriváltját a csúcsok pontossága miatt, hasonlóképp, mint a 8.1. fejezetben közölt méréseknél.



8.42. ábra. Az abszorpciós és lumineszkáló réteggel növesztett 1120–1230 nm (31127), 1200–1400 nm (41113) és 1200–1650 nm (50120) GaInAsP LED-ek relatív spektrális transzmissziói [S8]



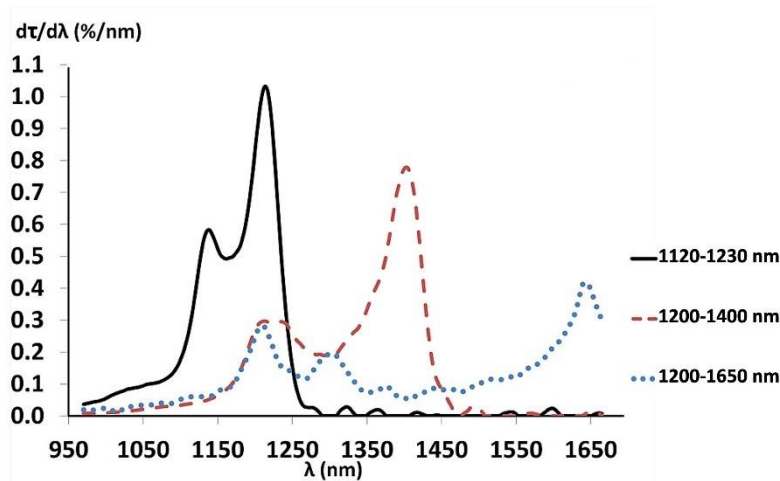
8.43. ábra. Az abszorpciós és lumineszkáló réteggel növesztett 1120–1230 nm (31127), 1200–1400 nm (41113) és 1200–1650 nm (50120) GaInAsP LED-ek relatív spektrális transzmisszióinak első deriváltjai [S8]

A transzmissziós mérések alapján az aktív réteg +9 és +12 nm közti eltérésekkel, a lumineszkáló réteg -8;+3 nm eltérésekkel készült. Hozzá kell tenni, hogy a transzmissziós mérések nem



működés közben történnek, az emissziós pontosság ezért jobb, de a rétegek összetételét, helyes hangolását és sikeres növesztését a transzmissziós vizsgálat jól jellemzi. A mért transzmissziós és emissziós csúcsok eltérése a tervezetthez képest a 8.7. táblázatban van összefoglalva.

Megvizsgáltam egy másik sorozatot is, ahol a csúcsok megegyeznek a 8.43. ábrán vizsgált LED-ekével, de az elsődleges és a lumineszkáló sugárzás aránya eltérő. Ennek grafikonjai a 8.44. ábrán láthatók.



8.44. ábra. Az abszorpciós és lumineszkáló réteggel növesztett 1120–1230 nm (31203), 1200–1400 nm (31004) és 1200–1650 nm (41125) GaInAsP LED-ek transzmisszióinak első deriváltja [S9]

Megfigyelhető, hogy minél nagyobb a különbség az aktív és a lumineszkáló réteg csúcshullámhossza közt, annál kisebb a transzmissziós görbék meredeksége. Ennek oka, hogy a rétegek közt nagyobb a különbség az összetevők arányaiban, ezért kevésbé lesznek élesek a rétegek közti határok [K11] [K13] [K12] [K15]. Megállapítható, hogy a GaInAsP anyagrendszerben készíthető olyan LED, melyben a visszaoldódásgátló réteg vastagságát és összetételét méretezve abszorbeáló réteggé válik, mely a lumineszkáló réteg hatékony működését segíti elő [S8] [S9].

## 8.5. Abszorbeáló és lumineszkáló rétegek vizsgálata, a rétegfelépítés és -összetétel igazolása

Az abszorpciós és lumineszkáló réteggel növesztett LED-ek esetén a rétegvastagságok és összetételek megfelelőségének igazolása X-EDS SEM (röntgensugaras energia-diszperzív spektrométeres, pásztázó elektron mikroszkópos) mérésekkel, az aktív réteg hibamentes működésének igazolása EBIC (elektronsugárral indukált áram) mérésekkel történt. A vizsgálatok során lehetőség nyílt növesztési rendellenességek, hibahelyek felfedezésére is.

A vizsgálatok során öt minta X-EDS SEM mérésére nyílt lehetőség, ezeket ebben a fejezetben a könnyebb hivatkozás érdekében A–E betűkkel jelöltem. EBIC mérésre az „A”, „B” és „E” LED-ek esetében nyílt lehetőség.

Az „A” minta abszorbeáló réteg nélküli (referencia) lumineszkáló minta volt, a „B” és „C” minták abszorbeáló és lumineszkáló réteggel épített LED-ek. Az „A”, „B”, „C” minták részletesebb elemzés céljából készültek. A „D” és „E” minták szintén abszorbeáló réteg nélküli, de azonos hullámhosszra tervezett és azonos módon növesztett példányok voltak, a két növesztés közötti összehasonlító mérés céljára.

A következő 8.4. táblázat tartalmazza mérendő LED-ek összefoglaló tervezési adatait.

8.4. táblázat. A X-EDS SEM vizsgálatok alá vetett GaInAsP LED-ek összefoglaló tervezési adatai [S8]

Hivatkozás a mintára	Minta sorszáma	Tervezett hullámhossz [nm]	Kvaterner rétegek $\lambda_g$ értékei [nm]	Ga <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> As <sub>y</sub> P <sub>1-y</sub> összetétel (x,y) értékei	Tervezett rétegvastagság [nm]
A	31004	1140–1210	1230	0.22, 0.46	1200
			1120	0.14, 0.27	1800
			1040	0.10, 0.18	500
B	41113	1200–1400	1400	0.47, 1.00	800
			1230	0.22, 0.46	800
			1230	0.22, 0.46	1800
			1120	0.14, 0.27	500
C	50120	1200–1650	1650	0.47, 1.00	800
			1300	0.27, 0.54	400
			1230	0.22, 0.46	1500
			1120	0.14, 0.27	500
D	31203	1120–1230	1230	0.22, 0.46	600
			1120	0.14, 0.27	1800
			1040	0.10, 0.18	500
E	31127	1120–1230	1230	0.22, 0.46	600
			1120	0.14, 0.27	1800
			1040	0.10, 0.18	500

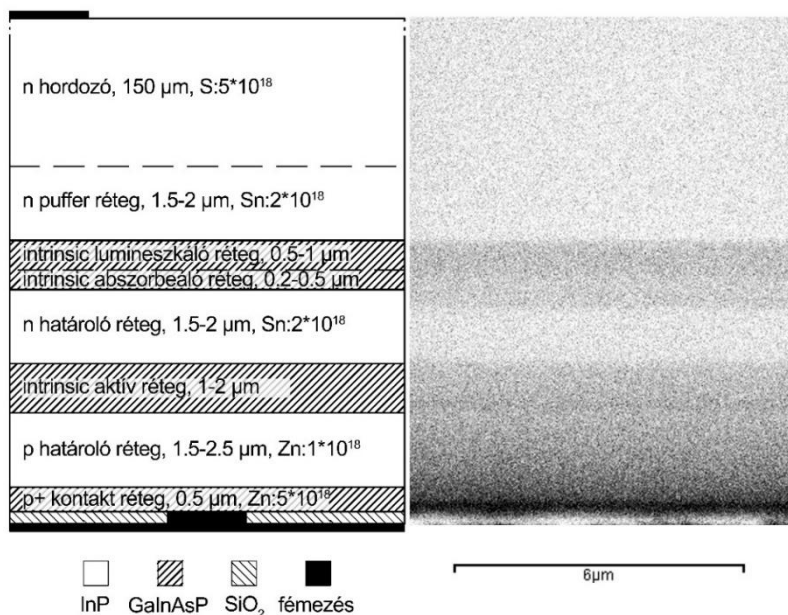
A részletes tervezési adatok, összetételek minden LED esetében változóak. Terjedelmi okok miatt egy példát kívánok bemutatni a következő 8.5. táblázatban, mely az „A” LED-re vonatkozik.

8.5. táblázat. Az 1140-1210 nm-es „A” LED rétegszerkezetének tervezett felépítése, vastagság értékei és anyagösszetétele [S8]

Réteg neve	Anyagösszetétel	Tervezett rétegvastagság [nm]	Töltéshordozó konc. (doppoló) [1/cm <sup>3</sup> ]
n fémezés	Au-Sn		
hordozó	n-InP	500×10 <sup>3</sup>	
puffer réteg	n-InP	2000	(Sn) 2×10 <sup>18</sup>
lumineszkáló réteg	n-Ga <sub>0.47</sub> In <sub>0.53</sub> As	800	1×10 <sup>17</sup>
abszorpciós réteg	n-Ga <sub>0.27</sub> In <sub>0.73</sub> As <sub>0.54</sub> P <sub>0.46</sub>	400	2×10 <sup>17</sup> / cm <sup>3</sup>
határoló réteg	n-InP	2000	(Sn) 2×10 <sup>18</sup>
aktív réteg	n-Ga <sub>0.22</sub> In <sub>0.77</sub> As <sub>0.44</sub> P <sub>0.56</sub>	1500	2×10 <sup>17</sup>
határoló réteg	p-InP	4500	8×10 <sup>17</sup>
kontakt réteg	p <sup>+</sup> -Ga <sub>0.14</sub> In <sub>0.86</sub> As <sub>0.27</sub> P <sub>0.74</sub>	500	5×10 <sup>18</sup>
p fémezés	Au-Zn		

Az abszorbeáló réteggel felépített szokásos konstrukció rétegrendje látható a következő 8.45. ábrán, mely a tervezési értékeket tartalmazza. Ez nem egy konkrét mintára vonatkozik, hanem a NIR II. tartományban hangolt GaInAsP LED-ek intervallumértékeit tartalmazza. A mellette látható, rétegrendnek megfelelő X-EDS SEM felvétel már a „C” LED mérési eredményeit mutatja.





8.45. ábra. Az 1200-1400 nm-es (41113) lumineszkáló réteggel készített LED („C” LED) jellemző szerkezete és méretei (balra) és az inverz kontrasztú képi szerkezete X-EDS SEM vizsgálattal [S8]

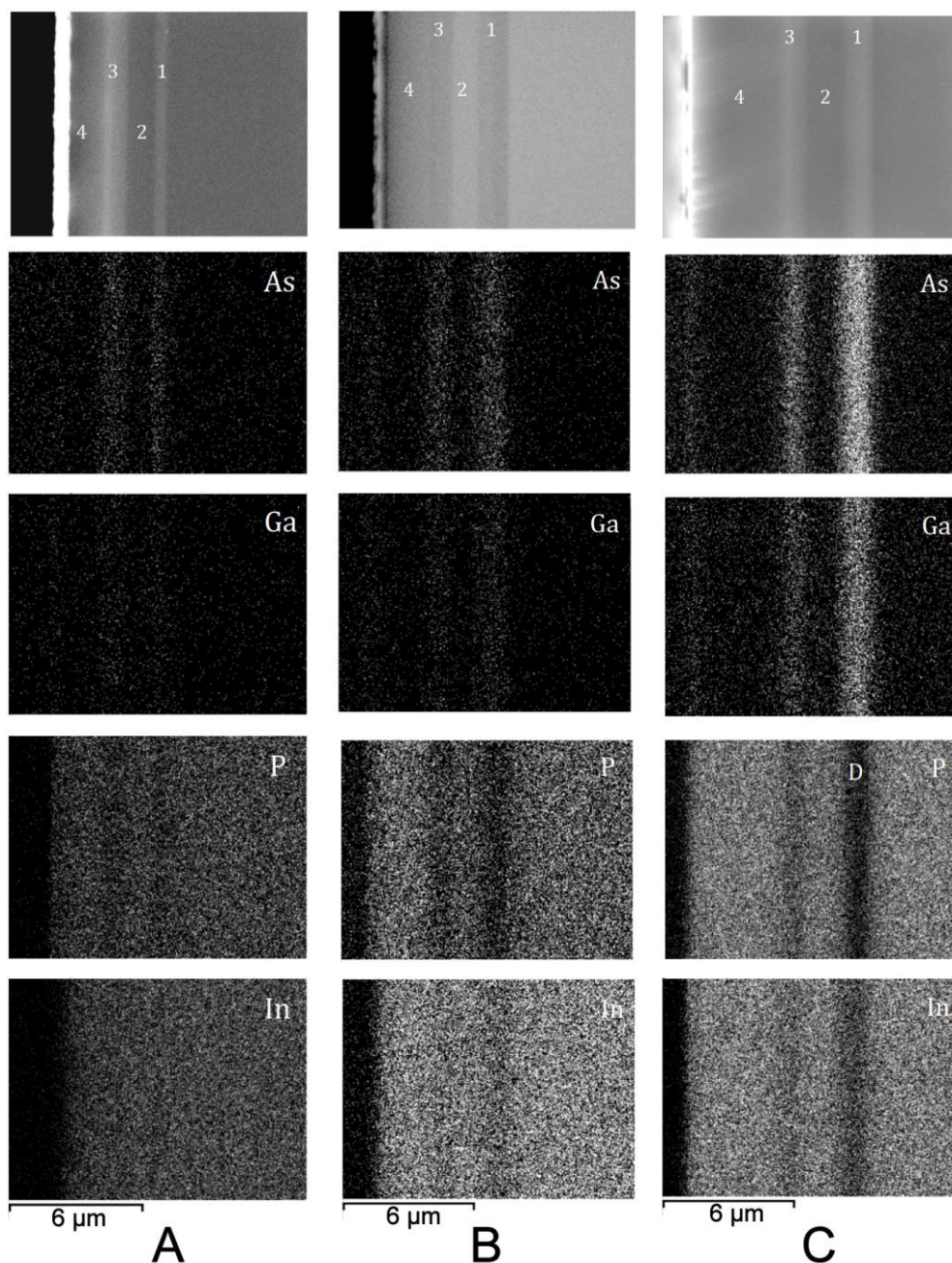
A 8.45. ábra bal oldalán a hordozó mérete nem arányos, ezt a határoló vonal szaggatásával jelöltem. A többi méret viszont arányos és jól megfeleltethető az X-EDS SEM méréssel mért értékeknek. A tervezett vastagság értékeken túl, a várható rétegvastagságok a növesztési paraméterek mért értékeiből is számolhatók. A növesztési paraméterek a részletesebb vizsgálatra szánt „A”, „B”, „C” LED-ek esetén az alábbi táblázatban találhatók.

8.6. táblázat. Az „A”, „B”, „C” LED-ek részletes növesztési adatai, a várható és a mért rétegvastagságok összehasonlítása [S8]

#	Réteg	Emissziós csúcs [nm]	Transzmissziós csúcs [nm]	Növesztési idő [s]	Túlteltettség $\Delta T$ [K]	Növesztési állandó $[\mu\text{m}/\Delta T \text{min}^{1/2}]$	Növesztés alapján várt rétegvastagság [nm]	Mért rétegvastagság [nm]
A	lumineszkáló aktív	1212	1214	60	10	0.11	1100	520
		1135	1138	120	9	0.085	1078	1090
B	lumineszkáló abszorbeáló aktív	1385	1403	15	10	0.16	800	1470
		—	1235	30	10	0.11	+781=1481	1470
C	lumineszkáló abszorbeáló aktív	1197	1212	120	7.4	0.11	1043	1045
		1657	1642	10	7	0.26	742	1200
		—	1302	5	10	0.14	+406=1148	1200
		1206	1209	60	10	0.11	1100	1205

A mért rétegvastagságok a „B” LED esetén közelítették meg legjobban a növesztési paraméterek alapján várt értékeket, az eltérés 1%-on belüli. Az „A” LED-ben a lumineszkáló réteg lényegesen vékonyabb lett, igaz, itt nem volt mellette abszorbeáló réteg, csak a határoló réteg. Az X-EDS SEM felvételek alapján ennek a rétegnek a határán feltételezhetően diffúzió történt, a réteg a felvételen nehezen különült el a szomszédos rétegtől, ezért a mért vastagság nehezen volt meghatározható. A „C” mintában 5-10% eltéréssel a várt értékeket lehetett mérni.

A rétegvastagságok mellett az összetevők koncentráció eloszlása is ellenőrzésre került.



8.46. ábra. Az „A”, „B” és „C” LED-ek rétegvastagságai (felső sor), valamint az egyes összetevők koncentráció eloszlásai a rétegszerkezetekben. Inverz kontrasztú képek

Az 1-es sáv a lumineszkáló réteg („A” LED), illetve a lumineszkáló és abszorbeáló rétegek együtt („B” és „C” LED). Utóbbiak kevésbé különböznek egymástól, de lehet látni a SEM képeken (a felső sorban), hogy a szélesebb sáv egy-egy erőteljesebb és halványabb sávból áll össze. A 3-as sáv az aktív réteg, a 4-es és 2-es sávok a határoló rétegek.

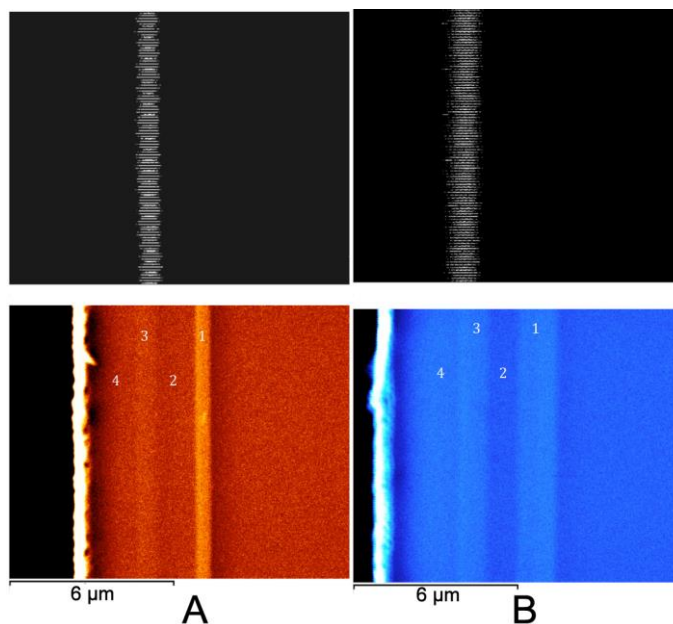
A 8.4. táblázatban közölt (x,y) összetevő arányoknak megfelelően jól lehet látni a 8.46. ábrán, hogy a „B” és „C” LED-ekben az As és Ga koncentráció magasabb. Az X-EDS SEM elemzések a koncentráció-arányokat alátámasztották.

Az „A”, „B” és „C” minta csúcshullámhosszát spektrális emisszió méréssel az emisszió maximumából és transzmissziós méréssel a derivált maximumából határoztam meg. A sugárzási csúcsok tekintetében meglehetősen pontosak lettek a növesztések, a következő eltérésekkel:

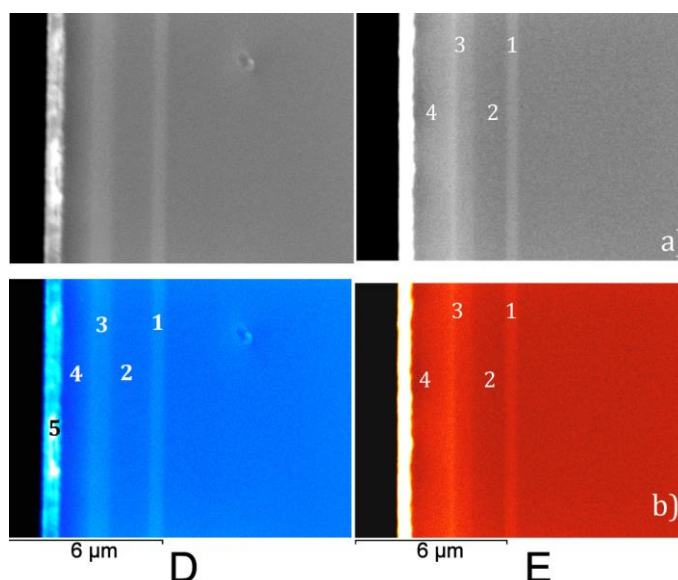
8.7. táblázat. Az „A”, „B” és „C” LED-ek névleges csúcshullámhosszai, valamint az emissziós és transzmissziós méréssel mért eltérések a tervezett értékektől

Minta	Névleges csúcspont $\lambda_p$ [nm]	Emissziós mérés		Transzmissziós mérés	
		Lumineszkáló réteg $\Delta\lambda_p$ [nm]	Aktív réteg $\Delta\lambda_p$ [nm]	Lumineszkáló réteg $\Delta\lambda_p$ [nm]	Aktív réteg $\Delta\lambda_p$ [nm]
A	1140-1210	+2	-5	+4	-2
B	1200-1400	-5	-3	+3	+12
C	1200-1650	+7	+6	-8	+9

Az aktív réteg működőképességét, funkcionalitását – és nem utolsó sorban hibahelymentességét – a teljes rétegvastagságában az EBIC vizsgálattal lehet megállapítani. Az „A” és „B” LED esetében készült összehasonlító EBIC vizsgálat képi eredménye látható a 8.47 ábrán.



8.47. ábra. Az „A” és „B” LED aktív rétegének EBIC képe (felső sor) és a X-EDS SEM kép a rétegrendszeréről. Inverz kontrasztú képek

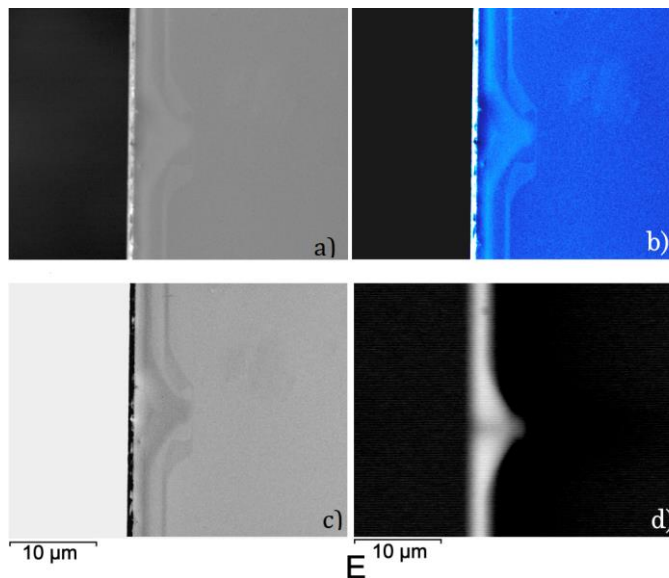


8.48. ábra. Az „D” és „E” LED X-EDS SEM kép a rétegrendszeréről. Inverz kontrasztú képek

A 8.47. ábrán az EBIC képek jól mutatják az aktív réteget, határozott kontúrral, hibátlan szerkezetűnek látszik, elhelyezkedését tekintve a SEM kép 3-as, azaz aktív rétegének megfelelő helyen és vastagságban. Ezen az ábrán az alsó sorban látható SEM képek hamisszínű változatban

készültek, a kék és piros színezésnek többletjelentése nincs. (A „C” LED-ről sajnos nem készült EBIC vizsgálat.) A „D” és „E” LED-ek összehasonlítása a növesztés reprodukálhatósága miatt volt fontos. A két azonosra tervezett és azonos módon növesztett szerkezet összehasonlító X-EDS SEM képe látható a 8.48. ábrán.

A rétegek számozásának jelölése azonos az előző ábrákon látottakkal. Az alsó sorban látható felvételek hamisszínes változatban készültek, a kék és piros színezésnek többletjelentése nincs. A két szerkezetben a lumineszkáló és az aktív réteg is azonos szélességű és elhelyezkedésű, de az „E” mintában az aktív réteg határvonala elmosódott, diffundált.



8.49. ábra. Az „E” LED hibahelyének X-EDS SEM képe a) normál, b)-c) hamisszínes változatban, valamint az aktív rétegének EBIC képe (d). Inverz kontrasztú képek

Az E mintában egy jelentős hibahely is volt, mely az aktív réteget és a határoló réteget is érintette, ez X-EDS SEM és EBIC képeken is látszott. Valószínűleg a puffer réteg növesztése közben keletkezett, a hibás kristályszerkezetet az aktív réteg és a határoló réteg is követte [K11] [S8].

## 8.6. Az eredmények világítástechnikai alkalmazási lehetősége

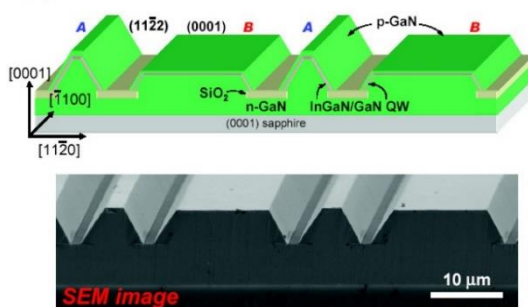
### 8.6.1. Áttekintés a sávszélesítés rétegszerkezeti lehetőségeiről

A világítástechnikai célú fehér LED-ek közismerten kék (legtöbbször 450 nm csúcshullámhosszúságú) LED-et jelentenek, melyek kék fényét részben átalakítja egy szélesen sugárzó fénypor sárgás fényűvé. A fényporok a fehér LED-ek 90-es évek végi megjelenése óta sokat fejlődtek, de még mindig viszonylag rossz hatásfokúak, általános esetben 60% körüli, de  $R_a > 90$  magas színvisszaadású LED-ek esetén 50% körüli értékkel. A hatásfok csökkentés arányos a fényporréteg vastagságával, minél vastagabb a fényporréteg, annál nagyobb részét alakítja át a kék fénynek sárgává, annál melegebb korrelált színhőmérsékletű lesz a fény, de annál több lesz a veszteség is. Az a népszerű törekvés, hogy az emberi cirkadián ritmus megóvása érdekében minél alacsonyabb kék tartalmú fényforrás kerüljön a belterekbe, különösen a lakásokba, a melegfehér, egyre inkább az izzólámpa-szerű spektrumú fényforrásokat helyezi előtérbe. A közvilágításban ugyanez a trend, ott a fényszennyezés csökkentése érdekében. Emiatt **a korszerű, meleg fényű, egyúttal magas fényhasznosítású LED fényforrások további fejlesztésének valós akadályává válik a fénypor használata.**

A fényporos LED-ek megjelenése óta foglalkoztatja a kutatókat a fénypor kiváltásának lehetősége. Számos lehetséges megoldást már korábban részletesen bemutattam a 6.1.1. fejezetben, mint pl. a tandem LED, a LED-sorozat, az RGB LED. E megoldások nem képesek lefedni az emberi szemmel látható teljes spektrumot vagy ha igen (LED-sorozat), akkor előállításuk és üzemeltetésük aránytalanul drága.



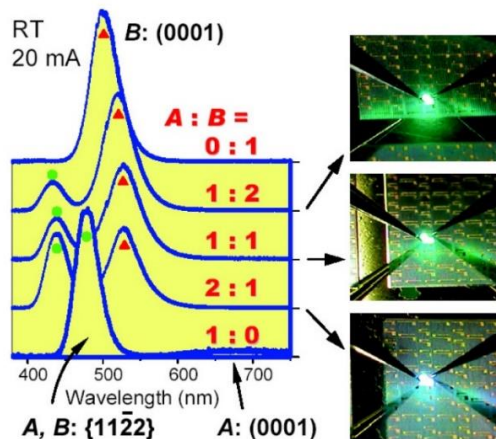
A kérdés az, hogy a kutatás tárgyát képező LED-del kapcsolatos eredmények legalább részben felhasználhatók-e valamilyen alternatív megoldásban? Önmagukban bizonyosan nem, hiszen a GaInAsP LED-ek csak NIR tartományban képesek sugározni és az eredmények szorosan összefüggenek az anyagrendszerrel. A másik ok, hogy a sávzélesítés ezen módja pl. 400 nm-ről 700 nm-re konvertálással egy teoretikus vegyületfélvezetőben is csak jelentős összetétel változással lenne megvalósítható, mely jelentős rácsfeszültségeket, valószínűleg rácshibákat okozna. További korlát, hogy a beépített lumineszkáló rétegek csak hasonlóan széles spektrális féltértékszélességben képesek sugározni, mintha maguk is aktív rétegek lennének, tehát egy teljes VIS spektrum lefedéséhez min. 4 lumineszkáló sáv kellene. Ugyanakkor részben felhasználható lenne e technológia, hiszen ha csak a fényporos átalakítás okozta veszteség felét sikerülne megtakarítani azzal, hogy pl. kékből zöldbe-zöldessárgába tudjuk alakítani a fény egy részét belső konverzióval, akkor minimum 10–15%-al tudnánk javítani a LED-ek fényhasznosításán.



8.50. ábra. Strukturált GaN mint szélessávú LED hordozó, fent sematikus kép a kristálytani irányokkal, lent a megvalósításról készült elektronmikroszkópos kép [143]

A LED-en belüli, több aktív réteg, vagy aktív és passzív lumineszkáló réteg szelektív kötődéssel történő egyesítése lehetséges [141], de több növesztést, több hordozót és több műveletet igényel, mint a jelenlegi fényporos technológia, jelenleg nem hatékony termelési módszer. A kutatások egyik fő iránya, hogy egy növesztéssel egy hordozóra egyetlen LED szerkezetben lehessen előállítani sávzélesítő megoldást.

Ehhez az egyik lehetséges út strukturált hordozó létrehozása, mely a 8.50. ábrán látható. A sík zafír hordozóra prizmatikus GaN réteget állítanak elő növesztéssel, majd szelektív visszamaratással. Az eltérő kristálytani irányokra növesztett InGaN ternér eltérő összetételű lesz, ezért tiltott sávja, így spektruma, színe is változik. Hasonló jelenség történik, ha mikrofazettás hordozóra növesztjük a InGaN rétegeket, ahol a fazetták ék alakú, eltérő kristálytani irányú lapjai rácstorzulásokat hoznak létre, melyek folytonos összetétel változással is járnak. A 8.51. ábrán az látható, hogy ezt szándékolatlan eltérő összetételű rétegrendszerrel kiegészítve a szokásosnál szélesebb spektrumban sugárzó és egymást kiegészítő rétegeket lehet létrehozni.



8.51. ábra. Mikrofazettás strukturált hordozóra növesztett LED összetétel változásai és színárnyalatai [143]

E kutatásokat alkalmas anyagrendszerrel kombinálva kiegészítheti a lumineszkáló réteg beépítése, mely remélhetőleg egyszer kiválthatóvá teszi a rossz hatásfokú fénypor alkalmazását a világítástechnikai célú LED-ekben [K4] [K9] [S1] [S6].

### 8.6.2. Színvisszaadási rendszerek

A színvisszaadás fogalma alatt azt kellene érteni, hogy egy adott mesterséges fényforrás által kibocsátott fény (sugárzási spektrum) az emberi szem számára mennyire természetesnek adja vissza a színeket. Bár az emberi szem evolúciós okokból a napfényben érzékeli a színeket valóságosnak, természetesnek, a természetes fényhez való viszonyítás nem lehetséges, mivel a természetes világítás spektruma bolygónkon térben és időben változó. Ezért a referenciasugárzó valamely pontosan definiált mesterséges fényforrás (pl. „CIE A” sugárzó, 2856 K spirálhőmérsékletű izzólámpa) vagy pontosan definiált sugárzási spektrum, melyet több fényforrás fényének keverésével lehet előállítani (ilyen pl. a „CIE D65” spektrum). A referenciasugárzók spektrumai a sugárzás relatív intenzitásával írhatók le táblázatos formában, 380–780 nm közt 1 nm felbontásban.

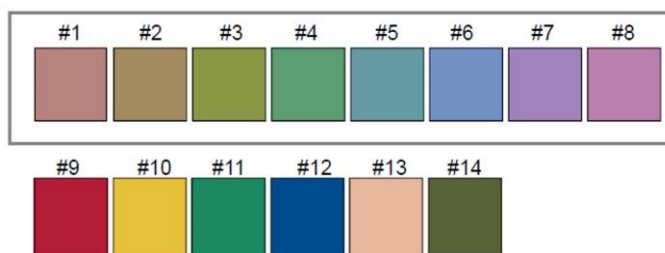
A világítástechnikában számos színvisszaadási rendszert alkottak, ezek közül három vált a gyakorlatban is használatossá: a CRI (Color Rendering Index), a CQS (Color Quality Space) és az IES TM-30-20 (IES-TM rövidítés: Illuminating Engineering Society – Technical Memorandum), röviden TM-30 szabvány. Mindháromnak különböző változatai (kiadásai) léteznek, a történeti kialakulástól és a különböző változatoktól eltekintve, részletes látásfiziológiai háttér nélkül, csupán a ma használatos mérőszámok jelentéstartalmát kívánom röviden bemutatni a következőkben.

A CRI a legrégebbi (1974-től használt), a legkorszerűtlenebb, de ennek ellenére még mindig a legelterjedtebb színvisszaadási rendszer. A vizsgált fényforrást referenciasugárzóhoz hasonlítjuk 8 színminta kiértékelésével. A színmintákat kerámia lapra felhordott és kemencében kiégetett színes mázak adják. A minták a Munsell-atlaszból származnak, színkoordinátái a CIE 1960 (u;v) színrendszerben adottak, tehát reprodukálhatók. A kerámia mázas módszer a bevezetés korszakában rendelkezésre álló technológia volt a mintakészlet környezeti hatásokkal szemben való ellenállóképességnek és időbeli stabilitásának biztosítására. Mivel e minták főleg tompa színek, pasztell árnyalatok, eleve nem illeszkednek a telt színekhez és mindazon korszerű pigmentekhez, melyekkel manapság élénk színeket lehet elérni. A referencia sugárzó CIE A típusú izzólámpa, de ha a vizsgált fényforrás korrelált színhőmérséklete 5000 K feletti, akkor CIE D65 sugárzó. A vizsgálati módszer, hogy egy színminta színkoordinátáját le kell mérni a referenciasugárzóval és a vizsgált lámpával megvilágítva is, majd a CIE 1960 (u;v) rendszerben színkülönbséget kell számolni, ez lesz az  $i$ -edik színmintához rendelt  $\Delta E_i$  (mértékegység nélküli) szám. Az  $i$ -edik színmintához tartozó színvisszaadás:

$$R_i = 100 - 4.6\Delta E_i \quad (8.1.)$$

A 8 színminta  $R_i$  indexéből keletkezik az  $R_a$  színvisszaadási index, a következő képlet szerint:

$$R_a = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 R_i \quad (8.2.)$$



8.52. ábra. CRI színminták. A bekeretezett 8 mintából számítható az általános  $R_a$  színvisszaadási index. A további 6 minta csak kiegészítő, az általános indexbe nem számítandó

A 8 színminta 1995-ben kiegészítésre került további 6, élénk színeket reprezentáló mintával, de ezek továbbra sem részei az  $R_a$  indexnek,  $R_9$ – $R_{14}$  indexek önálló entitások, ha esetleg valamely ritka esetben mérik ezeket.

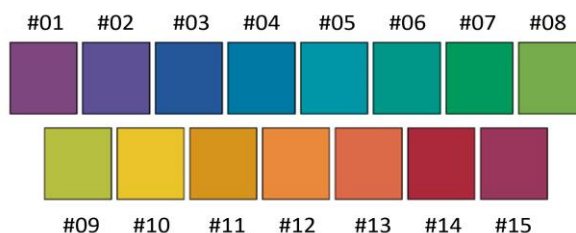
Bár az  $R_i$  indexek lehetnek negatívak, az  $R_a$  színvisszaadási index a fehér fényű fényforrások esetében mindig pozitív szám, maximális értéke 100. Elvart minimális értékét szabványok rögzítik, helyszíntől és látási feladattól függően 40-80, állandó tartózkodásra szánt beltéri helyiségben (lakás, iroda stb.) mindig minimum 80. Mivel referenciafényforráshoz mérünk, ezért mindig a referenciafényforrással azonos jellegű vizsgált fényforrásé érheti el a 100-at, minden más fényforrásé 100-nél kisebb szám lesz.

Az  $R_a$  index nem keverendő össze az  $R96_a$  indexszel. Utóbbi ugyan utódja az  $R_a$ -nak, de más színminta készlet alapján, más referenciasugárzóval, más színrendszerben és más metodikával képezi az  $R96_a$  indexet. Az  $R96_a$  a gyakorlatban nem terjedt el.

A CRI rendszert az utóbbi évtizedekben számos kritika érte a felhasználók részéről, hogy a színvisszaadás érzete és az  $R_a$  színvisszaadási index nincs összhangban, különösen LED-ek esetén, és ezt a tudományos kutatások is igazolták pl. [144] [145].

A CQS rendszer lényegesen korszerűbb (bevezetve 2010-ben), bár a mérés elvét tekintve azonos a CRI rendszerrel, de számos hibáját kiküszöböli. A minták szintén a Munsell-atlaszból származnak, de 15 telt szín adja a mintakészletet. Így kiküszöbölhető az a hiba, hogy a vizsgált fényforrás spektrumán belüli csúcsértékek szaturációs hibát okozzanak egyes mintáknál. A minták színkoordinátái és a színkoordináta különbségek számítása is a CIE  $L^*a^*b^*$  (1976) színrendszerben történik, mely egy eszközfüggetlen, korszerű színrendszer. A referencia fényforrás a CIE D65 sugárzó. Az egyes minták színeltéréseiből  $E_i$  eltérést kell számolni, melyben figyelembe kell venni a vizsgált fényforrás színhőmérsékletéhez tartozó esetleges korrekciós tényezőt és a CIE  $L^*a^*b^*$  színrendszer (CIE  $Lu^*v^*$  rendszer képezt számolt) nonlinearitását, utóbbi viszonylag összetett számítást igényel. A megkapott  $E_i$  indexből az alábbi képlettel számítandó a  $Q_f$  színvisszaadási (színminőségi) faktor [146], mely a CQS rendszerben a fényforrás színvisszaadását jellemzi:

$$Q_f = \sqrt{\frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} \Delta E_i^2} \quad (8.3.)$$



8.53. ábra. CQS színminták

A  $Q_f$  skála 0–100 tartományban jellemzi a színvisszaadást, negatív értékei nincsenek. CQS rendszer elsősorban az iparban, a fényforrásgyártás egyes részterületein és az ipari szín azonosítás (szín ellenőrzés) területén terjedt el, de a világítástechnikát alkalmazók széles szakmai körében kevésbé ismert, mint a CRI.

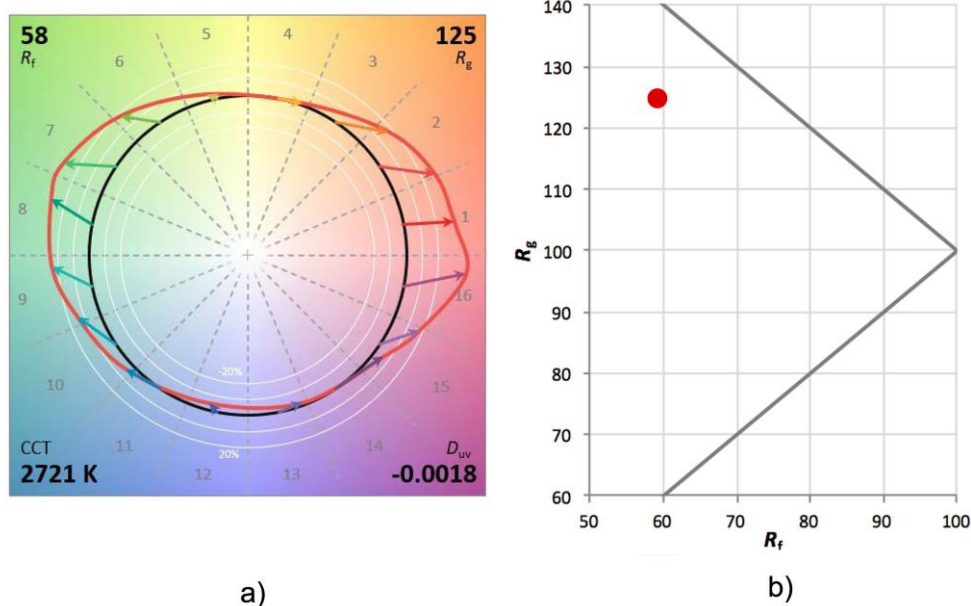
A TM-30 egy 2015-ben bevezetett szabvány, melynek hatályos változatát 2020-ban adták ki. Jelenleg szakmailag a legkorszerűbbnek tarott, széles körben elfogadott színvisszaadási rendszer, ugyanakkor még kevésbé ismert, mint a CRI. Bár a szabványt kiadó IES nem tudományos, hanem szakmai szervezet, a szabvány alapját a CIE mint akadémiai szervezet CIE 224:2017 'Colour Fidelity Index for accurate scientific use' publikációja képezi, a TM-30 ehhez kiegészítéseket fűz.



A TM-30 a korábbiakkal ellentétben nagyságrenddel nagyobb, 99 színmintán alapul, melyek 100 000 olyan felület színét reprezentálják, melyeket használati tárgy, eszköz, építőanyag stb. formájában napjainkban leggyakrabban használunk, valamint egyaránt jellemzi a mesterségesen előállított anyagokat (műanyag, üveg, festék, papír, textil stb.) és a természetes anyagokat (bőrtónusok, növények, élelmiszerek stb.) A TM-30 a CIE CAM02-UCS színrendszert használja, mely a CIE CAM02 rendszeren alapul, linearitása és egyenletessége jobb, mint a CIE Lu’v’ rendszernek, ez a színeket leíró legújabb színrendszer. A referencia fényforrás illeszkedik a vizsgált fényforrás korrelált színhőmérsékletéhez: 4000 K alatt CIE A izzólámpa, 5000K felett CIE D65 sugárzó, a kettő közt pedig e kettő fényének a keveréke. Ez utóbbi színhőmérsékleti intervallum áthidalja a vörös maximumú Planck sugárzó és a kékeszöld maximumú D65 spektruma közti érzékelési különbséget [147].

A TM-30 két számszerű értékkel jellemzi a fényforrást: az  $R_f$  (fidelity index) a fényforrás színvisszaadását, a színek valóságú megjelenítését fejezi ki, míg az  $R_g$  (gamut index) azt mutatja meg, hogy a vizsgált fényforrás mennyiben változtatja meg a színminták látszólagos telítettségét, élénkségét. Míg az  $R_f$  a „szokásos” 0–100 skálán mozog, ahol 100 a legjobb színvisszaadást jelenti, az  $R_g$  érték egy 100 körüli szám. Az  $R_g$  esetében elvileg 100 érték a legjobb (sem alul-, sem túlszaturált színek), a legújabb empirikus kísérletek eredményei szerint a végfelhasználók a 105-110 közti  $R_g$  értékű fényforrásokat részesítik előnyben, melyek a színeket kissé kiemelik. Az  $R_f$  és az  $R_g$  értékek képzése, levezetése messze meghaladja e fejezet kereteit, részletesen a TM-30 leírásában található [148].

A TM-30 újdonsága a korábbi rendszerekkel szemben, hogy grafikusan is megjeleníti a vizsgált fényforrás spektrumának eltéréseit a referenciához képest. Ehhez 16 „bin”-be rendezi a színmintákat, melyeket 16 egyedi szín reprezentál és ezekhez rendeli a pozitív/negatív különbségeket. A referencia fényforrás értékei kört alkotnak, a vizsgált fényforrás összekötött értékei pedig eltérnek valamelyest e körtől. A különbségekből jól látszik, hogy a spektrum mely tartományában és milyen mértékben tér el a vizsgált fényforrás a referenciától. A másik grafikus megjelenítési forma a  $R_f$  és az  $R_g$  értékek viszonya, ahol két félegyenes határolja le a fehér fényű fényforrások ( $R_f; R_g$ ) koordinátáit, a félegyenesek közös pontja (100;100) pontban van. E közös ponttól való eltérés iránya és nagysága vizuálisan is jól jellemzi a fényforrás ideálistól való eltérését.



8.54. ábra. Példa a TM-30 színvisszaadási értékek grafikus ábrázolására, ahol a fényforrás  $R_f = 58$  és  $R_g = 125$  értékű. a) A 16 bin-ben eltérés a referenciasugárzó spektrumához képest b)  $R_f$  és  $R_g$  értékek viszonyának ábrázolása [149]

A LED-ek esetében, ahol az alapsugárzás spektrális összetevője a fénypor spektrumával egészül ki, ezek aránya, csúcsaik távolsága, kitöltése nagyban eltérő lehet. Bár a fényporok választéka és minősége az elmúlt két évtizedben nőtt, a gyártón múlik, hogy ezen eltéréseket kihangsúlyozza vagy tompítja a spektrumban. Ez egyrészt jelentős eltéréseket okoz különböző LED gyártmányok esetén az  $R_f$  és az  $R_g$  értékekben, másrészt fel kellett ismerni, hogy nem lehet egyszerre magas mindkét érték. Kiemelkedően magas  $R_f$  értékhez nagyon egyenletes spektrum kell, elhanyagolható csúcsokkal. Kiemelkedően magas  $R_g$  értékhez jelentős csúcsok kellenek, melyek kiemelnek bizonyos színeket. Felhasználási területtől függ, mikor melyik előnyösebb. ATM-30 ajánlást fogalmaz meg, hogy a felhasználási területen előnyösnek vélt kiegyensúlyozottság ( $P_n$ ), az élénkség ( $V_n$ ) és a színhűség ( $F_n$ ) közül melyiket és mekkora prioritással vegye figyelembe a tervező, és ennek megfelelően ajánl  $R_f$  és  $R_g$  érték tartományokat az alkalmazandó LED-ekkel kapcsolatban.

8.8. táblázat. A TM-30 szerint ajánlott specifikációs kritériumok a kiegyensúlyozottság, élénkség és színhűség tervezési prioritásokhoz [148]

Prioritási szint (n)	Kiegyensúlyozottság ( $P_n$ )	Élénkség ( $V_n$ )	Színhűség ( $F_n$ )
1	$R_f \geq 78; R_g \geq 95$	$R_g \geq 118$	$R_f \geq 95$
2	$R_f \geq 75; R_g \geq 92$	$R_g \geq 110$	$R_f \geq 90$
3	$R_f \geq 70; R_g \geq 89$	$R_g \geq 100$	$R_f \geq 85$

### 8.6.3. Fehér fényporos LED sávszélesítése vörös LED-el

A lumineszkáló réteg beépítése kék (pl. InGaN) LED-ekbe elméletileg lehetséges, de a jelenleg előállított termékekben nem alkalmazzák, elsősorban azért, mert önmagában nem teszi lehetővé a fehér fényű spektrumot. Ugyanakkor a fénypor részleges kiváltására alkalmas lenne, de ilyen célra még nem használatos. A gyakorlatban széles körben alkalmazott fehér LED-ek fényporral működnek, és a fényporok ritkaföldfémeket (főként Ce, Eu, Tb) tartalmaznak [150]. **A fénypor kiváltása nem csak hatásfok javítás miatt szükséges: a fénypor előállítása jelentős környezetterheléssel jár, különösen az aktivátorként használt ritkaföldfémek felhasználása. Utóbbiak elérhetősége egyre inkább korlátozott bányászati és piaci értelemben is.** Az egyik legelterjedtebb, YAG:Ce fénypor esetében az extra melegfehér színekhez képest a melegfehér 15%-al, a melegfehérhez képest a semleges fehér 27%-al kevesebb fényport igényel [151]

A kék színű fényt adó szerkezetek esetében a lumineszkáló réteg előállítására nem volt lehetőségem, ezért egy olyan módszerrel keresztül modelleztem a részleges sávszélesítést, mely önmagában közismert, de ebben az összefüggésében korábban nem vizsgálták. Ez a sávszélesítési módszer a fehér fényporos LED kiegészítése vörös színű LED-del. A két LED nincs összeépítve, önálló chipként, önálló (általában SMD) tokozással vannak beforrasztva a nyomtatott áramkörtől. Ilyen megoldással az olcsó, háztartási célú retrofit LED-eknél lehet találkozni. A módszer előnye (a könnyű kivitelezhetőség és olcsóság mellett), hogy a viszonylag gyenge,  $70 < R_a < 80$  közötti színvisszaadású fehér LED-ekkel lehet  $R_a > 80$  fényforrást gyártani (állandó tartózkodásra szánt helyiségekben  $R_a > 80$  előírás az MSZ EN 12464-1 szerint). A másik előny a helyiségekben gyakran alkalmazott meleg színek és az emberi bőr színének kiemelése a vörös összetevőnek köszönhetően.

Az ilyen retrofit fényforrások adatlapjuk szerint  $R_a = 80$  vagy  $R_a > 80$ . Egyéb adat, pl. az a tény, hogy vörös LED-et is tartalmaz vagy színvisszaadása javított, mennyi az R9 érték, bármely más színvisszaadási rendszerben mért CRI érték stb. sosem áll rendelkezésre. A vizsgált fényforrásokban a vörös LED-ek mennyisége 2–4 db, hullámhosszuk 600–660 nm. A mérések szerint a  $CRI 75 > R_a > 90$  közt széles tartományban mozog, feltételezhető, hogy a sávszélesítés nem mérnöki módszerekkel tervezett vagy nem kellően megalapozott.

A fenti megoldás adta az ötletet ennek a sávszélesítési módszernek a tudományos igényességgel való vizsgálatához, valamint a GaInAsP LED-ek lumineszkáló rétegének hatásával való összevetéshez.

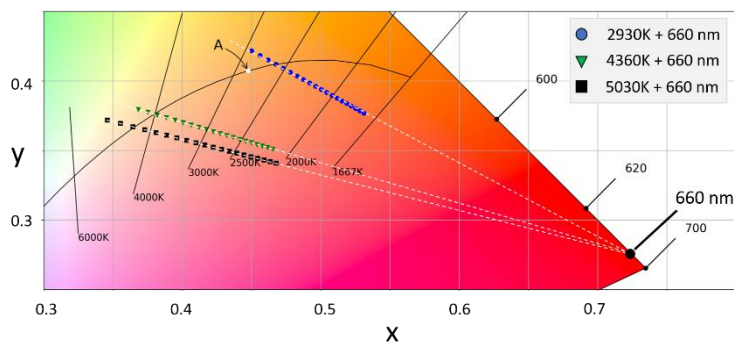
A kísérlethez használt LED jellemzői a 8.9. táblázatban találhatóak.

8.9. táblázat. A vizsgálatban felhasznált LED-ek rövidített elnevezései és főbb paraméterei

Fehér LED	$T_k$ [K]	x	y	$R_a$ (CRI)	$R_f$ (TM-30)	$R_g$ (TM-30)
W1	2930	0.450	0.422	71.8	73.8	91.4
W2	4360	0.368	0.380	72.0	72.2	90.5
W3	5030	0.346	0.372	71.8	71.8	89.5
Vörös LED	$\lambda_p$ [nm]					
R1	640					
R2	660					

A LED-ek  $\lambda_p = 450$  nm kék InGaN anyagrendszerűek, fényporuk a „klasszikus”  $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$  (YAG:Ce), mely  $\lambda_p = 546$  nm zöldessárga, vörösben kifejezetten szegény. A vörös LED-ek anyagrendszere InGaP. Mindegyik LED névleges árama  $I_F = 350$  mA volt. A fehér és a vörös LED-eket párokban, hatféle kombinációban vizsgáltam oly módon, hogy egy-egy párban egy fehér LED 100–0%-on üzemelt és ehhez a vörös LED fénye 0–100% közt dimmelve társult, a dimmelést áramerősségekben és lineáris skálán értve. **A céloom annak vizsgálata volt, hogy  $R_a \approx 70$  színvisszaadású, semlegesfehér  $T_k > 4000$ K színhőmérsékletű, tehát kifejezetten kevés fényport tartalmazó LED-ek esetén mekkora színvisszaadás javulás érhető el vörös LED hozzáadásával és ez mekkora sugárzási hatásfok- és fényhasznosítás csökkenés árán valósítható meg.**

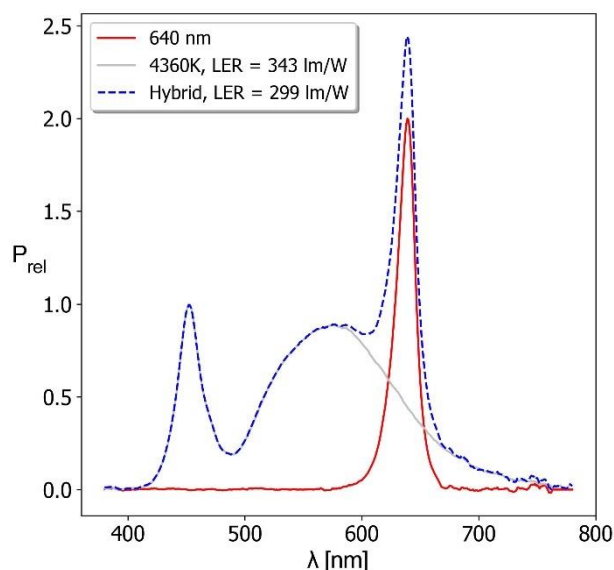
A fehér és színes LED-ekkel készült, de még a fehér tartományban sugárzó fényforrás az ún. hibrid LED, az ugyanilyen elven kialakított világítótest az ún. hibrid világítótest. A fénykeverés eredménye a CIE 1931 színrendszerben ábrázolva a 8.55. ábrán látható.



8.55. ábra. Hibrid LED színkoordináták a CIE 1931 x;y színrendszerben. A színes pontvonalak a jelmagyarázatnak megfelelő hibrid LED színkoordinátái a fehér és a vörös LED fényének különböző arányú keverésekor [S10]

Az egyes párosítások színkoordinátái a különböző alakú jelekkel jelölt szakaszokon találhatóak. A bal oldali végpont tisztán a fehér LED-ek színkoordinátái, a jobb oldali végpont (a spektrális vonalon) a 660 nm-es vörös LED-é. A szakaszokon a baloldali végponttól haladva 0%-tól Az A-val jelölt vonal az abszolút fekete test színkoordinátái (Planck-vonal), a harántirányú vonalak a korrelált színhőmérsékletek. Utóbbiak által közrefogott terület a fehér (gyakorlati szempontból fehérnek tekinthető) fény tartománya. A színes pontvonalak csak e tartományban vannak ábrázolva, ezen kívül színesnek tekintjük a fényt, tehát általános világításra alkalmatlan.

A páronkénti összeállítás spektrális eredményére egy példa a 8.56. ábrán látható:



8.56. ábra. Példa a kísérletben szereplő LED-ek fényének összeadódására: a W2 LED ( $T_k = 4360\text{ K}$ ) és az R1 ( $\lambda_p = 640\text{ nm}$ ) fényének optimális arányú keverésével ( $R_f > 80$ ) [S10]

Ahogy a vörös tartalom nő a fényben, úgy fog csökkenni hatásfok, mert míg a kék InGaP LED teljesítményátalakítási hatásfoka 60% körüli, addig a InGaP csak 45%-os [152]. Annak érdekében, hogy kiküszöbölhető legyen a villamos teljesítmény, mely a szokásosan alkalmazott  $\eta$  [lm/W] fényhasznosításban szerepel, a hatásfokot a sugárzási fényhasznosítás (LER) mennyiségével számoltam, mely a kisugárzott elektromágneses teljesítményből a látható részt veszi figyelembe a szemérzékenységi hatásfüggvénnyel súlyozva. Ugyanakkor e mennyiségben nincs benne  $K = 683$  [lm/W] tényező sem, tehát nem fényáram alapú.

$$LER = \frac{\int P_\lambda v_\lambda d\lambda}{\int P_\lambda d\lambda} \quad (8.4.)$$

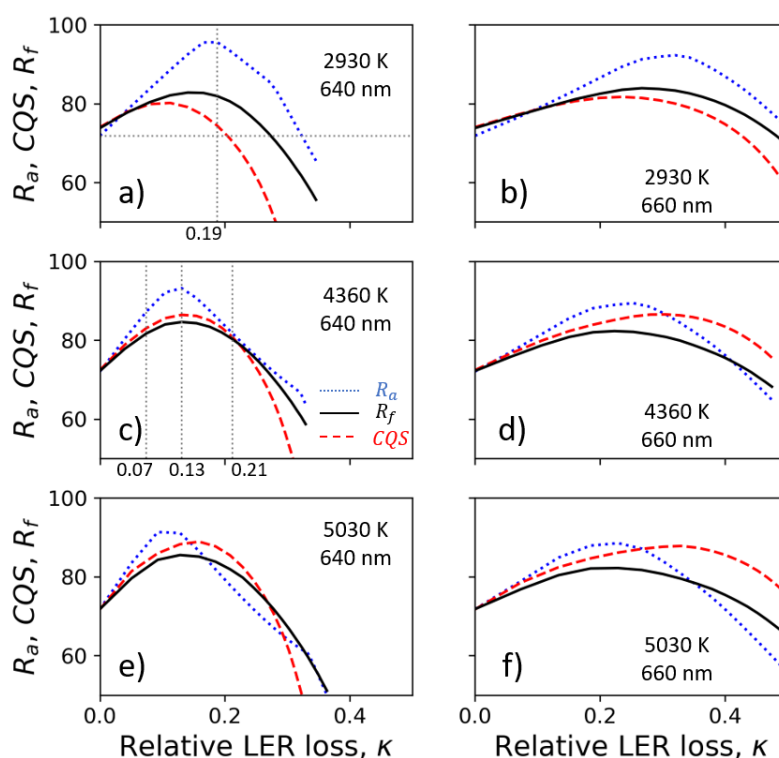
A sugárzási hatásfok megváltozásának mérésére bevezetem a  $\kappa$  tényezőt, mely megmutatja, hogy mennyivel romlott a hibrid LED a sugárzási fényhasznosítása a fehér LED-hez képest a vörös LED fényének valamely arányú hozzáadásával:

$$\kappa = \frac{LER_w - LER_h}{LER_w} \quad (8.5.)$$

ahol  $LER_w$  a fehér LED,  $LER_h$  a hibrid LED sugárzási fényhasznosítása. A  $\kappa$  értéke 0, ha a vörös LED komponens a hibrid LED-ben 0 és értéke a vörös LED arányával nő, az 1-et csak elméletileg érhetné el.

A vörös tartalom növekedésével nő a színvisszaadás. Azt a pontot keresem, ahol a növekmény maximális, ugyanakkor kérdés, hogy ezt melyik színvisszaadási rendszerben értelmezzük. A múlt század közepéről származó, 8 mintán mérő  $R_a$  érték, bár ma is szinte kizárólagos adat a retrofit LED-ek adatlapján, elavult, a színvisszaadási érzetet kevésbé tükrözi. Az 1974-es bevezetésű, CIE  $L_{ab}$  színrendszeren alapuló és 15 mintán mérő Color Quality Scale (CQS) sokkal korszerűbb, de értéke kisülő fényforrások és LED-ek esetén még mindig nem teljesen arányos a színvisszaadási érzettel. A 2015-ben bevezetett 99 mintát használó TM-30 színvisszaadási rendszer pillanatnyilag a legkorszerűbb,  $R_f$  értéke leginkább megközelíti az emberi színvisszaadási érzetet. Utóbbiak  $R_g$  értéke (gamut index) a fényforrás fényének hatására bekövetkező színtelítettség változást is méri. Az empirikus vizsgálatok alapján ezek közül a TM-30 mutatja legvalóságosabban az emberi színvisszaadási észlelést [153] [154] [155], ezért a továbbiakban ezt tekintem mértékadónak.

A 8.57. ábrán látható a hatféle kombinációban összeállított hibrid LED-ek mért eredményei, a vízszintes tengelyen  $\kappa$  relatív sugárzási hatásfokváltozás, a függőlegesen a CRI rendszer  $R_a$  értéke, a CQS rendszer  $Q_f$  értéke és a TM-30 rendszer  $R_f$  értéke. A fehér LED-ek színvisszaadása nem különbözik jelentős mértékben az eltérő színvisszaadási rendszerekben, a különbség kisebb, mint 3%, ezért szinte ugyanaból a pontból indulnak a grafikonok. A vörös LED hozzáadásával és arányának növelésével egy maximális érték érhető el minden esetben és minden színvisszaadási rendszerben mérve, utána a színvisszaadás romlik. A maximumok közül mindig az  $R_a$  értékek a legmagasabbak, melyek legkevésbé reprezentálják a valódi színvisszaadást, ugyanakkor W2 és W3 LED-ekkel készült hibridek esetén a TM-30 maximumok a legalacsonyabbak a három közül. Minden hibrid LED színvisszaadása bármely rendszer szerint mérve 80 fölé nő.



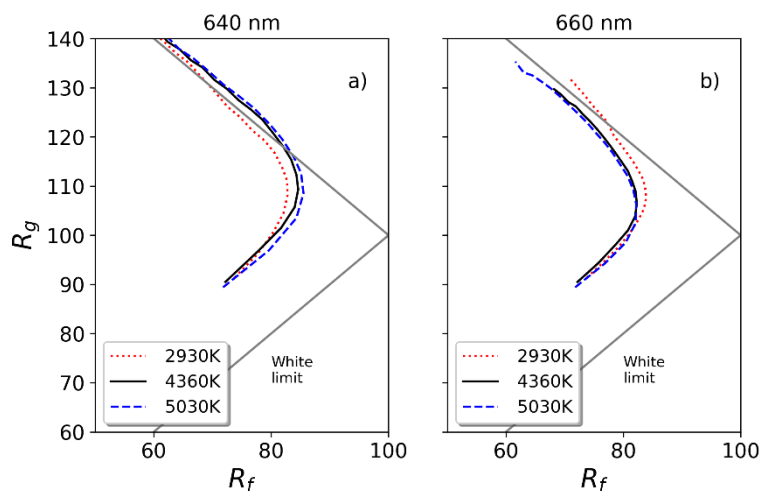
8.57. ábra. A színvisszaadás  $R_a$ , CQS és  $R_f$  (TM-30) függése  $\kappa$  értékétől a fehér és vörös LED-ek fényének különböző arányú keverésekor [S10]

A 8.10. táblázat a 8.57. ábra számszerű értelmezése. A vörös LED fényének arányát növelve nem csak a színvisszaadás nő, hanem egyúttal a hatásfok és a színhőmérséklet is csökken. A hatásfok csökkenését a  $\kappa$  sugárzási hatásfokváltozási tényező mutatja meg, mely a párosításokban 9–32% közt változott. A R2 LED-del ( $\lambda_p = 660$  nm) készített hibrid párosítások estében a relatív sugárzási veszteség lényegesen nagyobb, két-háromszorosa a R1-el készült ( $\lambda_p = 640$  nm) hibridekhez képest, pedig csupán 20 nm hullámhossz különbség van köztük. Az R1 LED-del mért párok esetén a W1-R1 párosítás extra meleg színhőmérsékletet eredményezett, mely az általános világításban ritkán tolerálható. A W2-R1 és W3-R1 párosítások eredménye kifejezetten jó,  $\kappa$  értéke a mértékadó TM-30 rendszer szerint 12.8-13.1% hatásfokcsökkenést mutatott, miközben W2 színvisszaadása 72.2-ről 84.6-ra, W3-é 71.8-ról 85.5-re javult. **Különösen a W3-R1 párosítása eredménye fontos, mert a legkevesebb és legegyszerűbb fényforrás felhasználásával sikerült 13% sugárzási hatásfokváltozás árán 19% színvisszaadás javulást elérni úgy, hogy egy halogénlámpa hatású melegfehér hibrid LED-et kaptunk.** [S10]

8.10. táblázat. A maximális színvisszaadási indexek a különböző színvisszaadási rendszerekben, az azokhoz tartozó  $\kappa$  és módosult  $T_k'$  értékek, a LED-ek különböző kombinációiban

fehér	vörös	CRI			CQS			TM-30		
$T_k$ [K]	$\lambda_p$ [nm]	$\kappa$	$R_a$	$T_k'$ [K]	$\kappa$	$Q_f$	$T_k'$ [K]	$\kappa$	$R_f$	$T_k'$ [K]
2930	640	0.188	95.6	1720	0.112	80.2	2200	0.141	82.8	2024
4360	640	0.131	93.2	3016	0.131	86.4	3016	0.131	84.6	3016
5030	640	0.092	91.3	3902	0.158	88.9	3101	0.128	85.5	3471
5030	660	0.229	88.5	3910	0.329	87.8	3279	0.229	82.2	3910
2930	660	0.320	92.3	2008	0.235	81.7	2287	0.266	83.9	2189
4360	660	0.253	89.4	3292	0.305	86.5	3012	0.222	82.3	3445

A W3-R1 hibrid esetén a maximális  $R_f$  értéknél a gamut index  $R_g = 110$ , mely kifejezetten jó érték, de ez bármely párosítás esetén 110 körüli. A TM-30-20 meghatározza – a tervezési szándék szerint – a kiegyensúlyozottság (Pn), az élénkség (Vn) és a színhűség (Fn) elvárt értékeit, ezek prioritásai szerint. Röviden: választani kell, hogy adott esetben Pn, Vn és Fn közül melyik mennyire fontos 1–3 skálán, ugyanis rendkívül nehéz egymásnak ellentmondó feltételeknek egyszerre megfelelni. Élénkség esetén színcsoportokat kell kiemelni a vizsgálati minták közül, színhűség esetén a legjobb átlagos illesztés szükséges, utóbbi viszonylag homogén spektrális eloszlást feltételez. Csúcsok és homogenitás egyszerre nem lehet egy spektrumban. Vn 1–3 prioritások esetén  $R_g > 118$ ,  $R_g > 110$ ,  $R_g > 100$ , de kiegyensúlyozottság esetén is (Pn1)  $R_g > 95$ . Az  $R_g > 100$  általánosságban igény az emberek részéről, kellemesebbnek tartják a LED-ek fényét, ha azok kissé kiemelik a színeket [155].

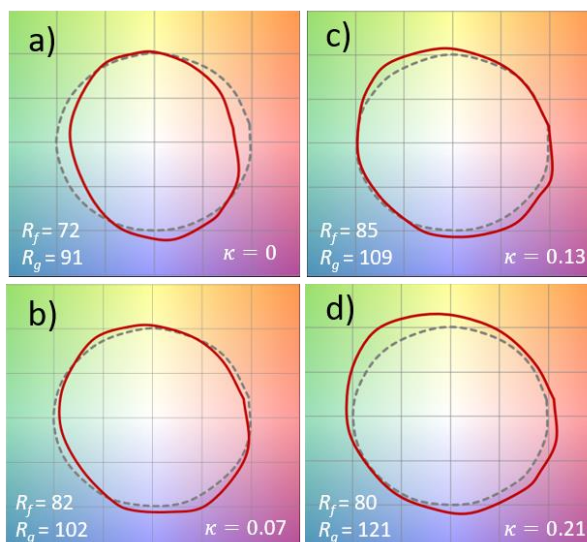


8.58. ábra. A telítettség ( $R_g$ ) függése a színvisszaadás ( $R_f$ ) függvényében a fehér és vörös LED-ek fényének különböző arányú keverésekor [S10]

A W2-R1 hibrid is megfelel ennek az elvárásnak. A 8.59. ábrán négyféle  $\kappa$  érték esetén látható a TM-30 szerint ábrázolt Planck-kör és a vizsgált hibrid LED szín szaturációja a 16 színcsoportban. Látható, hogy az ideális  $R_g = 110$  értéket, mely eleget tesz Pn 1–3, Vn 2–3 és Fn 3 kategóriáknak is, épp a maximális színvisszaadás esetén nyújtja. Az ideálistól való eltérés a 6. (sárgászöld) és 15. (vörös) színcsoportban van, előbbi az oda súlyozott fényporos sugárzási hányad, utóbbi a vörös LED sugárzása miatt.

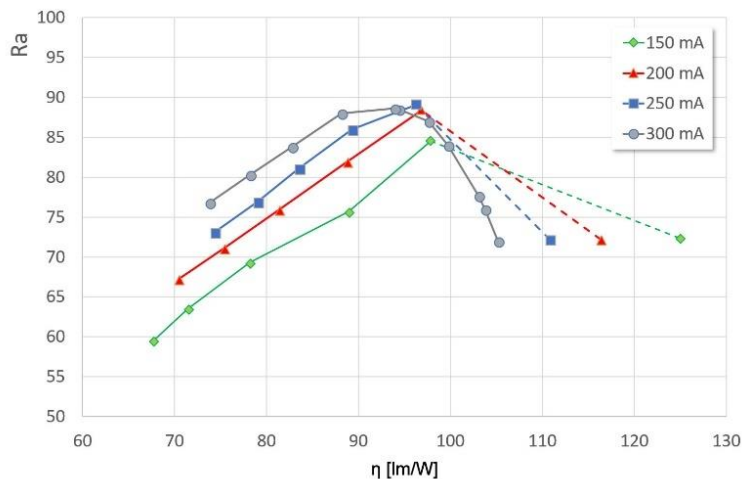
Összességében a kísérletek és mérések azt támasztották alá, hogy kevés fényport tartalmazó, gyenge ( $R_f < 75$ ) színvisszaadású semlegesfehér ( $T_k > 5000$  K) LED és vörös ( $\lambda_p = 640$  nm) LED felhasználásával ideális melegfehér hibrid LED valósítható meg ( $R_f > 85$ ,  $R_g = 110$ ). [S10]





8.59. ábra. A sávszélesítés  $R_f$  és  $R_g$  eredményei TM-30 színkörön szemléltetve. W2 ( $T_k = 4360\text{ K}$ ) és R1 ( $\lambda_p = 640\text{ nm}$ ) különböző arányú keverésével nevezetes  $\kappa$  értékeknél [S10]

A következő kísérletben a W2-R2 párosítású hibrid LED-ekből LED panel, azaz egy világítóttest készült. Ennél a hibridnél bármely színvisszaadási rendszerben mérve a maximális színvisszaadáshoz tartozó  $\kappa$  érték 0.131 volt. A kísérlet célja a rendszer fényhasznosításának mérése. Mivel  $\kappa$  azonos volt, bármely maximális színvisszaadáshoz tartozó  $\eta$  is azonos lesz, így lehet a könnyen mérhető  $R_a$  értékre is támaszkodni. A W2 és R2 LED-ek két külön csatornán kaptak áramgenerátoros meghajtást. Egy mérési sorozatban a W2 LED konstans DC áramot kapott (pl.  $I_F = 150\text{ mA}$ , . ábra zöld vonal), ezalatt a R2 áramát lépésekben 0, 100, 150, 200, 250 és 300 mA-es munkapontokra változtattam (jelölőpontok balról jobbra). A maximális  $R_a$  érték W2 bármely áramerősségénél az R2  $I_F = 250\text{ mA}$  áramerősségénél volt. Ehhez – a W2 áramerősségétől függően – 95–98 lm/W közti  $\eta$  tartozik, tehát ugyanekkora lesz a fényhasznosítás a TM-30 szerinti maximális színvisszaadás esetén is.



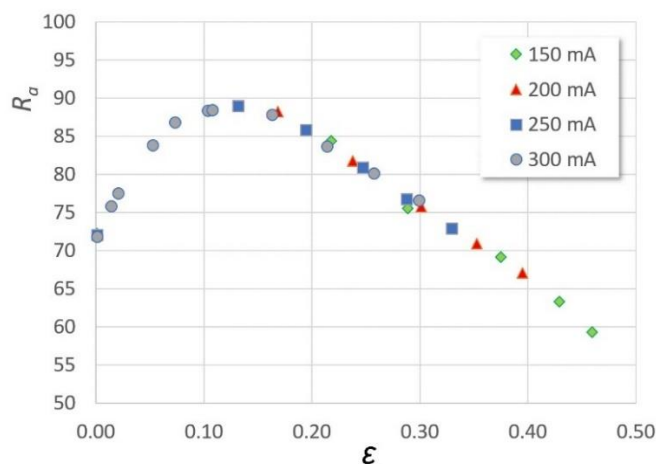
8.60. ábra. A W2 LED-ek áramerősségét a színek jelzik, az egyes jelölőpontok (balról jobbra) a hozzáadott R2 LED 0, 100, 150, 200, 250 és 300 mA-es munkapontjait jelenti. Az egyes munkapont kombinációkban leolvasható a hibrid LED fényhasznosítása és  $R_a$  színvisszaadása

A mérések Ulbricht-gömbben történtek, gömbön kívüli hőmérsékleti egyensúly beálltát követően, viszont elkerülhetetlen, hogy egy gömbi mérési sorozat időtartamában a LED panel és ezzel együtt a chip  $T_j$  hőmérséklete ne nőjön tovább. A hőmérséklet növekedés okozta fényáramváltozás kiküszöbölése érdekében nem önmagában  $\eta$  fényhasznosítást használtam, hanem a fényhasznosítás relatív megváltozását:

$$\varepsilon = \frac{\eta_w - \eta_h}{\eta_w} \quad (8.6.)$$

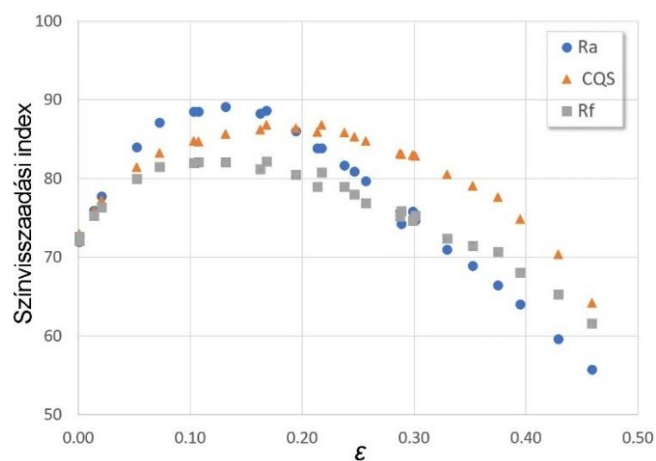
ahol  $\eta_w$  a fehér LED,  $\eta_h$  a hibrid LED fotometriai fényhasznosítása.

Az  $\varepsilon$  relatív fényhasznosítás függvényében ábrázolva  $R_a$  értékeket, a 8.60. ábra a 8.61. ábrává módosul (a jelölésrendszer ugyanaz). Ebben beigazolódik, hogy  $W_2$  bármely vizsgált áramerőssége esetén a maximális  $R_a$  értékhez tartozó  $\varepsilon$  relatív fényhasznosítás változás 13%, mely megegyezik  $\kappa$  értékével. Ha ennél a hibrid LED-nél  $R_a$  egyenes arányban változik  $R_f$ -el, és  $\varepsilon$  azonos  $\kappa$ -val, akkor  $R_f$  arányosan változik  $\kappa$ -val és így  $\eta$ -val is. Kijelenthető tehát, hogy ennél a hibrid LED-nél a színvisszaadás maximumánál 13% a fényhasznosítási veszteség, a fehér LED bármely áramerőssége esetén.



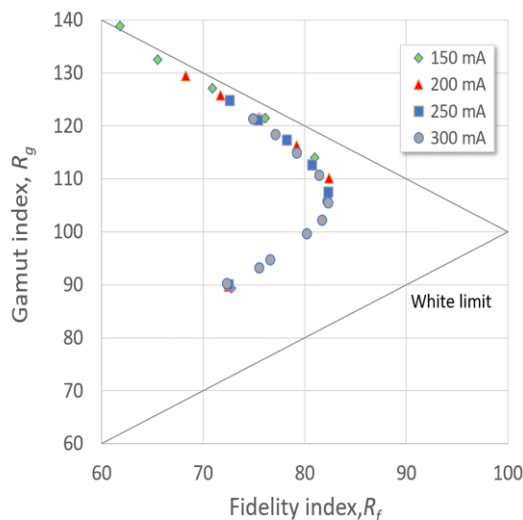
8.61. ábra. A  $W_2$  ( $T_k = 4360$  K) és  $R_2$  ( $\lambda_p = 660$  nm) különböző arányú keverésével az  $R_a$  színvisszaadás változása  $\varepsilon$  függvényében, 4 különböző áramerősség esetén [S11]

A fenti gondolatmenet igazolására CRI, CQS és TM-30 színvisszaadási rendszerben is lemértem a színvisszaadásokat,  $\varepsilon$  függvényében ábrázolva azokat. Mindegyik színvisszaadási rendszer esetén az  $\varepsilon = 13\%$  tartozott a maximális  $R_a$ ,  $Q_f$ ,  $R_f$  értékekhez.



8.62. ábra. A  $W_2$  ( $T_k = 4360$  K) és  $R_2$  ( $\lambda_p = 660$  nm) különböző arányú keverésével a színvisszaadás változása  $\varepsilon$  függvényében, névleges áramerősség esetén [S11]

Az  $R_g$  gamut index hasonlóan alakult, mint a  $W_3$ - $R_1$  hibrid LED esetén, bár a maximális színvisszaadáshoz tartozó RG érték kisebb,  $R_g = 108$ . Ez még mindig 100 felett van, tehát a legtöbb hétköznapi alkalmazási igényeket kielégítené, különösen a retrofit szektorban.



8.63. ábra. A W2 ( $T_k = 4360\text{ K}$ ) és R2 ( $\lambda_p = 660\text{ nm}$ ) különböző arányú keverésével az  $R_g$  telítettség változása  $R_f$  színvisszaadás függvényében, 4 különböző áramerősség esetén [S11]

Összességében a kísérletek és mérések azt támasztották alá, hogy kevés fényport tartalmazó, gyenge ( $R_f < 75$ ) színvisszaadású semlegesfehér ( $T_k > 5000\text{ K}$ ) LED-ből és vörös ( $\lambda_p = 640\text{ nm}$ ) LED-ből készített hibrid LED-ekkel megvalósított világítótest relatív fényhasznosítása dimmelési állapottól függetlenül legfeljebb 13%-al csökken a fehér LED-éhez képest, ugyanakkor egy bármely általános célra alkalmas világítótest valósítható meg ( $R_f = 83$ ,  $R_g = 108$ ) a szokásosnál jóval kevesebb fénypor felhasználásával. [S11]

## 8.7. Mérőműszerek

A 8. fejezetben közölt mérésekhez a 8.11. táblázatban felsorolt műszereket használtam fel:

8.11. táblázat. Mérésekhez felhasznált eszközök

Mérés célja	Műszer megnevezése
NIR spektrális emisszió, transzmisszió	Avantes AvaSpec-NIR256-1.7-HSC-EVO [900-1700nm]
NIR spektrum ellenőrzés	Cary Instruments Corp. CARY17 [185-2600nm]
Tűs mérések	MOM sztereo mikroszkóp és MFA-ban készült egyedi tűs mérőhely
Környezeti hőmérséklet és páratartalom	Voltcraft PL-100TRH [0;+60°C], [10%;90%rF]
Kontakt hőmérő	FLUKE 54 II B PC adatgyűjtős hőmérő
Hőmérő szenzor	FLUKE 80PK-1 (K Special Grade) [-40;+260°C]
Hőmérséklet stabilizálás	MFA-ban készült Peltier elemes egyedi hőmérséklet stabilizáló
Elektromos mérések (feszültség összehasonlítás, jelalak)	Hitachi oszcilloszkóp V-212 20MHz
PWM tápegység	Kikusui PCR3000WEA2 Power Supply [0-5kHz]
DC tápegység	TTi QPX 1200 60V 50A PSU labortápegység
Univerzális labor tápegység	California Instruments 1501IX-LKM S II AC+DC programozható hullámformájú tápegység
Sugárzási teljesítmény DC tápellátásnál	Nagyfelületű, kalibrált Ge detektor
Sugárzási (és elektromos) teljesítmény mérés PWM és QCW tápellátásnál	Kis felületű, MFA-ban kalibrált GaInAsP LED detektorként használva (tokozott)
DC áram- és feszültségmérés	UNITEST Hexagon 340 kalibrált kéziműszer
VIS spektrális mérések	Avantes AvaSpec-2048-2 [200nm; 1200nm]
Spektrális mérések kalibrációja	Avantes AvaLight-DHc kalibráló lámpa
Fényáram mérés	LMT KEB 73-300 (1m) Ulbricht-gömb
Fényáram etalon	LabSphere CSFS-1400 etalon lámpa

## 9. Tézisek

1. **Bebizonyítottam, hogy a GaInAsP/InP anyagrendszerben olyan rétegszerkezettel rendelkező LED hozható létre, amelyben az aktív rétegen kívül egy másodlagos, hangolt összetételű kvaterner réteg (lumineszkáló réteg) a primer sugárzás egy részét elnyeli és hosszabb hullámhosszú sugározza ki, így egyetlen LED képes egyszerre két közeli infravörös hullámhosszon sugározni. Az eredmény jelentőségét az adja, hogy ebben az anyagrendszerben ezt korábban még nem valósították meg.** A hullámhosszak a kvaterner rétegek összetételének tervezésével, a csúcsok intenzitásainak arányai a rétegvastagságok tervezésével állíthatók be. A hullámhosszúak tervezettnek való megfelelését transzmissziós és emissziós vizsgálatokkal igazoltam, az átlagos eltérés  $\Delta\lambda_{av} = 4$  nm volt. [S1] [S2] [S3] [S4] [S6] [S9] [S12]
2. **Kísérletekkel bizonyítottam, hogy a lumineszkáló réteggel létrehozott két hullámhosszon sugárzó GaInAsP/InP anyagrendszerű LED a közeli infravörös tartományban alkalmas hőmérsékletfüggetlen sugárforrásként.** Közeli (110 nm-nél közelebbi) csúcshullámhosszúak esetén a csúcsok közt alakul ki csekély hőmérsékletfüggésű (legfeljebb 2% relatív intenzitásváltozású, a gyakorlatban előforduló hőmérsékleti határok közt közel hőmérsékletfüggetlen) szakasz, melynek szélessége megegyezik a két csúcs távolságával. Távolabbi (110 nm-nél messzebb levő) csúcsok esetén a félérték szélességek magasabb hullámhossz határainak környezetében alakul ki egy-egy viszonylag széles, de minimum a félérték szélesség negyedének megfelelő szélességű, csekély hőmérsékletfüggésű (legfeljebb 2% relatív intenzitásváltozású, a gyakorlatban előforduló hőmérsékleti határok közt közel hőmérsékletfüggetlen) szakasz. [S2] [S3] [S4] [S5] [S6] [S7] [S9]
3. **Megállapítottam, hogy a két hullámhosszon sugárzó GaInAsP/InP anyagrendszerű LED lumineszkáló rétege az optikai tengelyhez képest  $\pm 20^\circ$  szögtartományon belül a LED térbeli spektrális intenzitás függését alig változtatja meg, így a LED alkalmas NIR spektroszkópiás felhasználás céljára.** Az optikai tengelyhez képest  $\Delta\beta \leq \pm 20^\circ$  tartományban a lumineszkáló réteg irányfüggése elhanyagolható (mérési bizonytalanságon belüli), az aktív réteg spektrumának irányfüggése pedig csak csekély mértékben romlik más hasonló hullámhosszúakra tervezett, de lumineszkáló réteg nélküli LED-hez képest. Az aktív réteg spektrális intenzitás függése a lumineszkáló réteg beépítésének hatására legfeljebb 9% relatív intenzitásváltozást mutatott az optikai tengelytől mért legtávolabbi ( $20^\circ$ -os) szögben. [S5]
4. **Bebizonyítottam, hogy GaInAsP/InP anyagrendszerű lumineszkáló LED szobahőmérsékleten, 1300 nm-nél kisebb csúcshullámhosszúak esetén (kézi spektroszkópiás célterület körülményei közt), a névlegestől az azt legfeljebb kétszeresen meghaladó áramerősségig meghajtva, a spektrális összetétele és relatív intenzitása gyakorlatilag áramfüggetlen.** A GaInAsP/InP anyagrendszerű két csúcshullámhosszú lumineszkáló LED-et a névleges áramerősség és annak duplája közt DC üzemben meghajtva, a két csúcshullámhossz közt legfeljebb 1.5% relatív intenzitásváltozás mérhető, a csúcshullámhosszúak közt bármely hullámhossznál. [S5]
5. **Bebizonyítottam, hogy a GaInAsP/InP anyagrendszerű LED aktív rétege és lumineszkáló rétege közt, a visszaoldódásgátló réteg vastagságának növelésével és összetételének kívánt hullámhosszra hangolásával olyan abszorbeáló réteg hozható létre, mely a lumineszkáló réteg számára elektronokat hoz létre az aktív réteg elsődleges sugárzásából. Az eredmény jelentőségét az adja, hogy ebben az anyagrendszerben ezt korábban még nem valósították meg.** Az ilyen réteggel készített LED-eknél a hullámhosszúak tervezettnek való megfelelését transzmissziós és emissziós vizsgálatokkal igazoltam, az átlagos eltérés a tervezetthez képest  $\Delta\lambda_{av} = 1.25$  nm volt. [S2] [S3] [S4] [S8]

6. **Megállapítottam mérésekkel igazoltan, hogy a két hullámhosszon sugárzó. lumineszkáló és azt kiegészítő abszorbeáló réteggel növesztett GaInAsP/InP LED-ek spektrumain és csúcshullámhosszain kívül a rétegek struktúrái, összetételei és vastagságai is a tervezetteknek megfelelnek, tehát ebben az anyagrendszerben az ilyen összetett rétegrendszerrel rendelkező LED konstrukcióra kidolgozott tervezési metodika megfelelő.** A mért rétegvastagságok eltérése a tervezettekhez képest a legpontosabban készült LED-ek esetében 1%-on belüli, a legkevésbé pontos minta esetén 5–10% közti volt. [S5] [S8]
7. **Kísérletekkel bebizonyítottam, hogy a látható tartományban kevés fényport tartalmazó, gyenge ( $R_f < 75$ ) színvisszaadású semlegesfehér ( $T_k > 5000$  K) LED és vörös ( $\lambda_p = 640$  nm) LED felhasználásával ideális melegfehér hibrid LED fényforrás és világítótest valósítható meg ( $R_f \geq 85$ ,  $R_g \geq 108$ ).** Ez a sávszélesítési módszer 13%-os sugárzási és fotometriai hatásfok csökkenés árán egyharmadával csökkenti a fényporfelhasználást. [S10] [S11]

## 10. Összefoglalás

A közeli infravörös (NIR) **spektroszkópiás mobil mérésekre** egyre nagyobb igény, főleg a mezőgazdasági és élelmiszeripari termékek területén. A kéziműszerekben a korszerűtlen izzólámpás sugárforrás helyett **ma már kizárólag LED-eket alkalmaznak**. A GaInAsP/InP anyagrendszer kifejezetten alkalmas NIR sugárforrásként, mert lefedi ezt a tartományt. A LED egyik óriási **előnye a keskeny spektruma, mely ilyen mérésekhez túl keskeny**, így egyben hátrányt is jelent. A mérésekhez egy szélesebb vagy legalább kettő elkülönült keskeny hullámhossz tartomány szükséges. **Több LED egyidejű alkalmazása nem optimális** megoldás, mert elvész a pontszerűség, azok egyszerre több elektromos munkapontban és több hőmérsékleten üzemelnek, ami gyakorlati nehézségeket jelent. A **megoldás egyetlen LED alkalmazása és annak sávszélesítése**. Az ismert sávszélesítési megoldások kompromisszumot jelentenek. A legismertebb, **fényporos megoldás hatásfoka gyenge**, rontja a pontszerűséget, környezeti hatása vitatott. A **cél egy olyan LED kialakítása, melyben a sávszélesítés a belső rétegrendszerrel megoldott**.

A GaInAsP/InP félvezető sugárzása széles hullámhossz tartományban hangolható, miközben a hordozóhoz rácsillesztett marad. Pontosított összetevő tervezéssel és folyadékfázisú epitaxiás (LPE) növesztéssel **sikerült olyan LED-et készíteni, mely egyszerre két hullámhosszon sugároz**, mert az aktív réteg sugárzásának egy részét egy lumineszkáló réteg egy másik hullámhosszúságú fényvé alakítja. **Az eredmény jelentőségét az adja, hogy ilyen konstrukciót ebben az anyagrendszerben korábban nem hoztak létre**. A sugárzási csúcsok az összetételekkel, a relatív amplitúdók a rétegvastagságokkal pontosan tervezhetők, mindezt ellenőrző transzmissziós és emissziós mérésekkel igazoltam. Az így kialakított LED alkalmas egyetlen sugárforrásként spektroszkópiás mérésre.

A két hullámhosszon sugárzó GaInAsP/InP LED-ek a spektroszkópiás felhasználásban fontos hőmérsékletfüggetlen tulajdonságokkal rendelkeznek: **a két csúcs közti hullámhossz tartományban a relatív spektrális emissziójuk**, észszerű felhasználási körülmények közt, **gyakorlatilag hőmérséklet-, irány- és áramfüggetlen**. E jellemzőiket mérésekkel igazoltam.

Az LPE eljárással készült rétegszerkezet készítése közben kialakulhat a visszaoldódás jelensége, ennek következtében a réteg összetétel eltérhet a tervezettől, változhat a rácsállandó, rácestorzulás, hibahelyek alakulhatnak ki. Ennek megakadályozása érdekében ún. **visszaoldódásgátló réteg** növesztésére van szükség. Igazoltam, hogy e réteg **tervezett összetételű és rétegvastagságú növesztésével egy abszorpciós réteg keletkezik**, mely a lumineszkáló réteg számára elektronokat hoz létre az aktív réteg elsődleges sugárzásából. **Ilyen rétegrendet ebben az anyagrendszerben korábban nem hoztak létre**. A sugárzási csúcsok az összetételekkel, a relatív amplitúdók a rétegvastagságokkal pontosan tervezhetők, mindezt ebben az esetben is ellenőrző transzmissziós és emissziós mérésekkel igazoltam. A **lumineszkáló réteg hullámhosszkonverziójának belső hatásfoka közel 100%**, mely jóval meghaladja a fényporos megoldásokét.

A rétegek felépítése, vastagságai, összetételei és működése megfelelt a tervezettnek, ezeket a rétegeket analízáló X-EDS SEM és EBIC vizsgálatokkal igazoltam, ezen keresztül **bizonyítottam az abszorbeáló + lumineszkáló rétegrendszer tervezésére vonatkozó módszer helyességét**.

Az így készült **két sávon sugárzó GaInAsP LED konstrukció alkalmas** mérés-technikai célú továbbfejlesztésre, **NIR spektroszkópiás kéziműszeres alkalmazásra**, de a sávszélesítési módszer elvben a **világítási célú LED-ek fejlesztésére, a fénypor részbeni kiváltására is alkalmas lehet**.

A fénypor részleges kiváltására, **sávszélesítésre, a látható tartományban is végeztem vizsgálatokat**. A világítástechnika **melegfehér LED-jeivel szemben támasztott követelmények semlegesfehér LED és piros LED felhasználásával készült hibrid LED-del is megvalósíthatók**. Ez a sávszélesítési módszer 13%-os sugárzási és fotometriai hatásfok csökkenés árán **egyharmadával csökkenti a fényporfelhasználást**, miközben a **színvisszaadás és a telítettség** értékek mind a fényforrás, mid az abból készített világítótest esetén messze **meghaladják az elvárt értékeket**.



## 11. Summary

There is a growing demand for mobile near-infrared (NIR) spectroscopy measurements, especially in the agricultural and food industry. In hand-held instruments, the outdated incandescent light sources are now being replaced by LEDs. The GaInAsP/InP material system is particularly suitable as a NIR source because it covers this range. One of the great advantages of LEDs is their narrow spectrum, which is too narrow for such measurements and therefore also a disadvantage. For measurements, a wider or at least two separate narrow wavelength ranges are needed.

The simultaneous use of multiple LEDs is not optimal, because they lose their point-like characteristics, operate at multiple electrical working points and temperatures, which creates practical difficulties. The solution is to use a single LED and to broaden its bandwidth. The most common band widening solutions are a compromise. The best-known phosphor solution has poor efficiency, reduces point-like performance and has a controversial environmental impact. The aim is to design an LED in which the band broadening is solved by the internal layer system.

The radiation from the GaInAsP/InP semiconductor can be tuned over a wide wavelength range while remaining lattice matched to the substrate. Through precise component design and liquid-phase epitaxial (LPE) growth, it has been possible to create an LED that emits at two wavelengths simultaneously, because part of the active layer's radiation is converted by a luminescent layer into a light at a different wavelength. The significance of the result is that such a construction has not been achieved before in this material system. The radiation peaks can be accurately designed with the compositions and the relative amplitudes with the layer thicknesses, and this has been verified by transmission and emission measurements. The developed LED is suitable as a single radiation source for spectroscopic measurements.

Dual-wavelength GaInAsP/InP LEDs have important temperature-independent properties for spectroscopic applications: their relative spectral emission in the wavelength range between the two peaks is, under reasonable application conditions, virtually temperature, direction and current independent. These properties have been verified by measurements.

During the fabrication of the LPE layer structure, the phenomenon of meltback may occur, resulting in a different layer composition, changes in the lattice constant, lattice distortion and defect spots. In order to prevent this, it is necessary to grow an anti-meltback layer. I have demonstrated that growing this layer with the intended composition and layer thickness results in an absorption layer, which creates charge carriers for the luminescent layer from the primary radiation of the active layer. Such a layering scheme has not been previously established in this material system. The radiation peaks can be accurately planned by the compositions and the relative amplitudes by the layer thicknesses, all of which have been verified in this case by transmission and emission measurements. The internal efficiency of the wavelength conversion of the luminescent layer is almost 100%, well above that of the phosphor solutions.

The structure, thicknesses, composition and operation of the layers were as planned, and these were verified by X EDS SEM and EBIC analyses of the layers, demonstrating the validity of the design method for the absorber + luminescent layer system.

The developed dual-band GaInAsP LED construction is suitable for further improvement for metrology, NIR spectroscopy and handheld instrumentation, but the band broadening method can also be used for the development of LEDs for lighting purposes, partially replacing the phosphor.

I have also investigated the partial substitution of phosphor and band broadening, in the visible range. The requirements for warm white LEDs in lighting technology can also be met with hybrid LEDs using neutral white LEDs and red LEDs. This band broadening method reduces the consumption of phosphor by one third at the cost of a 13% reduction in radiance and photometric efficiency, while the colour rendering and saturation values of both the light source and the luminaire far exceed the expected values.

## 12. Irodalomjegyzék

- [1] Foyt A.G.: The electro-optic applications of InP, in: *Journal of Crystal Growth*, vol.54:1, 1981., pp1-8...
- [2] Umbach A., Trommer D., Steingrüber R., Seeger A., Ebert W., Unterbörsch G.: High-speed, high-power 1.55  $\mu\text{m}$  photodetectors, in: *Optical and Quantum Electronics* vol.33/2001. pp.1101-1112.
- [3] Moon R.L., Antypas G.A., James L.W.: Bandgap and lattice constant of GaInAsP as a function of alloy composition, in: *Journal of Electronic Materials*, vol.3., 1974., pp. 635-644..
- [4] Hsieh J.J., Shen C.C.: GaInAsP/InP double-heterostructure lasers for fiber optic communications, in: *Fiber and Integrated Optics* vol.1:4. 1978., pp.357-368.
- [5] Iga K., Uchiyama S.: GaInAsP/InP surface-emitting laser diode, in: *Optical and Quantum Electronics* vol.18., 1986. pp.403-422.
- [6] Ferrini R., Leuenberger D., Mulot M., et al.: Optical study of 2D photonic crystals in an InP/GaInAsP slab waveguide structure. *Materials Research Society Proceedings 2001*; vol.694:K6.3.
- [7] Tappura K., Laurila J.: Unstable regions in the growth of GaInAsP by gas-source molecular beam epitaxy, in: *Journal of Crystal Growth* vol.131:3-4. 1993. pp.309-315.
- [8] Sabella R., Lugli P., Meglio D., Sahlen O.: Modeling of nonlinear effects in GaInAsP electroabsorption modulators, *proc. SPIE 2150, Design, Simulation, and Fabrication of Optoelectronic Devices and Circuits*, (2 May 1994)..
- [9] Weisbuch, Claude, Nakamura, Shuji, Wu, Yuh-Renn and Speck, James S.: Disorder effects in nitride semiconductors: impact on fundamental and device properties, in: *Nanophotonics*, vol. 10, no. 1, 2021, pp. 3-21..
- [10] Butson J.D., Narangari P.R., Lysevych M., Wong-Leung J., Wan Y., Karuturi S.K., Tan H.H., Jagadish C. InGaAsP as a Promising Narrow Band Gap Semiconductor for Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019 Jul 17;11(28):25236-25242..
- [11] Sriram S., Chandiramouli R.: A study on the electronic properties of GaInPAs nanostructures: A density functional theory approach. in: *The European Physical Journal Plus*, Volume 128, article number 116, (2013).
- [12] Dologinov L. M. et al.: High-efficiency GaInPAs/InP light-emitting diodes in: *Kvantovaya Elektron. (Moscow)* 5, 2488-2489 (November1978).
- [13] Ishikawa M., Ito R.: Substrate-Induced Stabilization of GaInPAs Epitaxial Layers on GaAs and InP, in: *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 23, Number 1A, 1984.
- [14] Ciurczak, E.W.: Principles of Near-infrared Spectroscopy. *Handbook of Near-Infrared Analysis*. Ed.: D. A. Burns and E.W. Ciurczak. 2nd ed. New York NY: Marcel Dekker, Inc., 2001.
- [15] Hindle, P. H.: Historical Development. in: *Handbook of Near-Infrared Analysis*. Ed. D. A. Burns and E. W. Ciurczak. 2nd ed. New York NY: Marcel Dekker, Inc., 2001..

- [16] McClure, W.F.: 204 Years of near Infrared Technology: 1800–2003 in: *Journal of Near Infrared Spectroscopy* vol. 11. no. 6. 2003.
- [17] Bessel M.S.: Standard Photometric System in: *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* no.43. 2005.
- [18] Binney, J.: Merrifield M. *Galactic Astronomy*, Princeton University Press, 1998, ch. 2.3.2..
- [19] Bázár György: Közeli infravörös spektroszkópia alkalmazási lehetőségei sertéshús és húskészítmények, valamint sertézsír minősítésében, PhD dolgozat, v2., Kaposvári Egyetem MTMT 2011.
- [20] Ozaki Y.: Near-Infrared Spectroscopy—Its Versatility in Analytical Chemistry, in: *ANALYTICAL SCIENCES JUNE 2012, VOL. 28.* pp.545-563..
- [21] Mouahid A.: Infrared thermography used for composite materials, in: *MATEC Web of Conferences* 191, 00011 (2018).
- [22] Kerr A., Rafuse H., Sparkes G., Hinchey J., Sandeman H: Visible/infrared spectroscopy (virs) as a research tool in economic geology: background and pilot studies from newfoundland and labrador, in: *Current Research, Report 11-1*, pages 145-166 (2011).
- [23] Magyarfalvi G, Nagy Z.: Összefoglaló az infravörös spektroszkópai laboratóriumi gyakorlathoz, ELTE, Budapest, 2014.
- [24] Chaplin M.: *Water structure and science*. London South Bank University 2008.
- [25] El-Said W.A., Cho H-Y., Choi J-W.: Nanoplasmonics - Fundamentals and Applications, chapt. 16.: SERS Application for Analysis of Live Single Cell DOI: 10.5772/67593 2017., p.363.
- [26] Rakovics V.: IR abszorpciós spektroszkópia vízben oldott szénhidrogének detektálására. *Elaőadásanyag, MTA MFA 2006.*
- [27] Alander, Jarmo. t. et al.: A Review of Optical Nondestructive Visual and Near-Infrared Methods for Food Quality and Safety, *International Journal of Spectroscopy*, Volume 2013, Article ID 341402, 2013.
- [28] Blanco M., Villarroya I.: NIR spectroscopy a rapid-response analytical tool in: *Trends in analytical chemistry*, vol. 21, no. 4, Elsevier 2002.
- [29] Griffiths P. R.: Practical Consequences of Math Pre-Treatment of near Infrared Reflectance Data: Log (1/R) vs F(R). *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 1995;3(1):pp.60-62..
- [30] Dhanoa M. S., Lister S. J., Barnes R. J.: On the Scales Associated with Near-Infrared Reflectance Difference Spectra. in: *Applied Spectroscopy*. 1995;49(6): pp.765-772..
- [31] Geladi P, MacDougall D, Martens H.: Linearization and Scatter-Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat. in: *Applied Spectroscopy*. 1985;39(3): pp.491-500..
- [32] McClure, W. F.: Near-Infrared Spectroscopy The Giant is Running Strong, in: *Analytical Chemistry* vol.66., no.1., 1994, pp. 42-53..
- [33] Wold S., Esbensen K., Geladi P.: Principal component analysis, in: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 2, Issues 1–3, 1987, pp.37-52..
- [34] Wold S.: Pattern recognition by means of disjoint principal components models, in: *Pattern Recognition*, Volume 8, Issue 3, 1976, pp.127-139..

- [35] Næs, T., Isaksson, T., Fearn, T., Davies, T. (2002): *Multivariate Calibration and Classification*. NIR Publications, Chichester, UK, pp. 344..
- [36] Haaland, D. M., Thomas E. V.: *Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information*, in: *Analytical Chemistry* vol. 60. is. 11., 1988. pp.1193-1202..
- [37] Martens H., Naes T.: *Multivariate calibration*. John Wiley & Sons. New York 1991.
- [38] Osborne B.G., Fearn T., Hindle P.H.: *Practical NIR Spectroscopy with Applications in Food and Beverage Analysis*. Longman Scientific & Technical, Chorleywood, UK, 1993.
- [39] Burns D.A., Ciurczak E.W. (Eds.): *Handbook of Near-Infrared Analysis*. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [40] Aparicio R., Harwood J. (Eds.): *Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties*. Springer, New York, 2000.
- [41] Ellis D.I., Brewster, V.L., Dunn, W.B., Allwood, J.W., Golovanov A.P., Goodacre R.: *Fingerprinting food: current technologies for the detection of food adulteration and contamination*. in: *The Royal Society of Chemistry*, vol. 41(17) 2012. pp. 5706-5727..
- [42] McCarty G.W., Reeves J.B., Reeves V.B., Follett R.F., Kimble M.: *Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurement*. *Soil Science Society of America Journal* vol.66, 2002 pp.640-646..
- [43] Mahlein A.-K.: *Plant Disease Detection by Imaging Sensors – Parallels and Specific Demands for Precision Agriculture and Plant Phenotyping*. *Plant Disease*. Vol. 100, No. 2. 2016..
- [44] Saeys W., Mouazen A.M., Ramon H.: (2005). *Potential for onsite and online analysis of pig manure using visible and near infrared reflectance spectroscopy*. *Biosystems Engineering*. Vol.91(4), 2005, pp.393-402.
- [45] Roggo Y. et al.: *A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies* in: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* vol.44(3) 2007., pp.683-700..
- [46] Workman J., Weyer L.: *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. (book) CRC Press, Boca Raton, 2007..
- [47] Blanco M., Coello J., Iturriaga H., MasPOCH S., Pezuela C.: *Near-Infrared Spectroscopy in the Pharmaceutical Industry*, in: *The Analyst* vol 123. Aug. 1998. pp.135-150..
- [48] Ferrari M., Quaresima V.: *A brief review on the history of human functional near-infrared spectroscopy (fNIRS) development and fields of application* in: *Neuroimage*, 2012, vol.63(2) pp.921-35..
- [49] Chance B., Zhuang Z., UnAh C., Alter C., Lipton L.: *Cognition-activated low-frequency modulation of light absorption in human brain*, in: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. 1993, vol.90(8), pp.3770-3774..
- [50] Simonson S., Piantadosi C.: *Near-infrared spectroscopy for monitoring tissue oxygenation in the critical care setting*. in: *Current Opinion in Critical Care*, 1995.
- [51] Leung, T.S., et al.: *Estimation of cerebral oxy- and deoxy-haemoglobin concentration changes in a layered adult head model using near-infrared spectroscopy and multivariate statistical analysis*, in: *Physics In Medicine And Biology*, 2005, vol.50. pp. 5783–.

- [52] Viderman D., Abdildin Y. G.: Near-Infrared Spectroscopy in Neurocritical Care: A Review of Recent Updates, in: *World Neurosurgery*, 2021, Vol.151, pp.23-28..
- [53] Heise HM, Delbeck S, Marbach R.: Noninvasive Monitoring of Glucose Using Near-Infrared Reflection Spectroscopy of Skin-Constraints and Effective Novel Strategy in Multivariate Calibration. in: *Biosensors (Basel)*. 2021; vol.11(3).
- [54] Cleve E., Bach E., Schollmeyer E.: Using chemometric methods and NIR spectrophotometry in the textile industry, in: *Analytica Chimica Acta*, Vol.420(2), 2000, pp.163-167..
- [55] Liang L., Shi Y.Q., Cui H.-H., Deng Y.-J., Fang G.-G.: (2015). Application of near-infrared spectroscopy in pulp and paper industry. *China Technical Association of Paper Industry*, 2015..
- [56] Pasquini C.: Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 04/2003..
- [57] Dalm M., Buxton M.W.N., Ruitenbeek F.J.A., Voncken J.H.L.: Application of near-infrared spectroscopy to sensor based sorting of a porphyry copper ore, *Minerals Engineering*, Vol. 58, 2014, pp.7-16..
- [58] Gastaldi D., Canonico F., Irico S. et al.: Near-infrared spectroscopy investigation on the hydration degree of a cement paste. *Journal of Materials Science*, vol.45, 2010. pp.3169–3174..
- [59] Skvaril J., Kyprianidis K. G., Dahlquist E.: Applications of near-infrared spectroscopy (NIRS) in biomass energy conversion processes in: *Applied Spectroscopy Reviews* vol.52(8), 2017., pp.675-728..
- [60] Sze S. M., Lee M. K.: *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, 3rd Edition, Wiley & Sons Inc. USA, 2016.
- [61] Hevesi I., Gyémánt I.: *Félvezető optika - Félvezető foton-források és foton-detektorok (egyetemi jegyzet)* SZTE, Szeged, 2013.
- [62] Barati F.: *Optoelectronics Investigations of Electron Dynamics in 2D-TMD Semiconductor Heterostructure Photocells: From Electron-Hole Pair Multiplication to Phonon Assisted Anti-Stokes Absorption - PhD dissertation*, University of California Riverside 2018.
- [63] Jena D.: *Compound Semiconductors* Material Science, Cornell University, 2016.
- [64] Schubert E.F. et al.: *Light Emitting Diodes*, in: Chakraborty T. (ed.): *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 2nd ed., Elsevier 2023.
- [65] Schubert E. F.: *Light-Emitting Diodes*, 3rd Ed., Rensselaer Polytechnic Institute, NY, USA, 2018.
- [66] Alam S. N., Zubialevich V. Z., Ghafary B., Parbrook P.J.: Bandgap and refractive index estimates of  $\text{InAlN}$  and related nitrides across their full composition ranges, in: *Scientific Reports* (2020)10:16205, Springer Nature, 2020.
- [67] Straumanis M. E., Kim C. D.: Phase extent gallium arsenide determined by the lattice constant and density method, in: *Acta Crystallographica*. 19/1965. pp.256-259..

- [68] Zehnder U., Weimar A., Strauss U., Fehrer M., Hahn B., Lugauer H., Härle V.: Industrial production of GaN and InGaN-light emitting diodes on SiC-substrates, in: *Journal of Crystal Growth*, vol.230:2, 2001.
- [69] Goldberg Yu.A., Schmidt N.M.: *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, vol.2, Ternary And Quaternary III-V Compounds ed., World Scientific, London, (1999).
- [70] Denton, A. R., Ashcroft, N. W.: Vegard's law, in: *Physical Review A*. vol.43:6., 1991. pp.3161-3164.
- [71] Hellwege K.H., Landolt-Börnstein E.: *Numerical data and functional relationships in science and technology*, New Series, Groups III-V, vol. 22a, Springer, Berlin, 1983..
- [72] Gudent M., Piprek J.: Material parameters of quaternary III-V semiconductors for multilayer mirrors at 1.55  $\mu\text{m}$  wavelength, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 4, 1996. pp. 349-357.
- [73] Chuang S.L.: *Physics of optoelectronic devices*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1995. Chapter 2, pp.20-79.
- [74] Nakwaski W.: Thermal conductivity of binary, ternary and quaternary III-V compounds, in: *J. Applied Physics*, vol.64, 1988. pp. 159-166.
- [75] Adachi S.: Lattice thermal resistivity of III-V compound alloys, in: *J. Applied Physics*, vol. 54, No. 4, 1983. pp. 1844-1848.
- [76] Yamazoe Y., Nishino T., Hamakawa Y.: Electroreflectance study of InGaAsP quaternary alloys lattice matched to InP, in: *IEEE Journal of Quantum Electronics* vol.17:2., 1981. pp.139-144..
- [77] Thermo Fischer Scientific: *Thermo Scientific microPHAZIR AS. Datasheet*, Thermo Fisher Scientific Inc. Boston USA, 2019..
- [78] Zarr R.: LEDs Line Up To Replace Residential Incandescent Bulbs in: *Electronic Design*, Vol.02/2013, p. 14-15..
- [79] Rakovics V.-Nádas J.-Réti I.-Dücső Cs.-Battistig G.: Broad spectrum GaInAsP/InP near infrared emitting device, Poster in section TOP8 the 23rd HETECH 2014 Conference 12-15.10.2014 Justus Liebig University Giessen, Germany..
- [80] Rakovics V., Püspöki S., Serényi M., Réti I., Balázs J., Bársony I.: GaInAsP/InP infravörös diódák és lézerek, in: *Híradástechnika LXII*. 2007/10. pp.12-18.
- [81] Brune H.: Growth Modes, in: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier 2001, pp.3683-3693.
- [82] Fogarassy Zs.: *Fizikai és kémiai módszerekkel gőzfázisból leválasztott szerkezetek kialakítása és jellemzése*, doktori értekezés, Szegedi Egyetem 2015.
- [83] Suemitsu M., Filimonov S.N.: Understanding crystal growth mechanisms in silicon-germanium (SiGe) nanostructures, in: *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* (Ed.: Shiraki Y., Usami N.), Woodhead Publishing, 2011, pp. 45-71.
- [84] Francis L.F.: *Materials Processing - A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers*. Elsevier Science. 2016. pp.513-588.
- [85] Zsebők Ottó: *Anyagtudomány és technológia*, Szegedi Egyetem, 2009., pp.62-90.



- [86] Zhang Q., Sando D., Nagarajan V.: Chemical route derived bismuth ferrite thin films and nanomaterials, in: *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4, pp.4092--4124.
- [87] Vágó György: *Plazma Technológiák, tanulmány, ELFT Vákuumfizika Szakcsoport*, <http://www.kfki.hu/elftvakuum/pub/wplazma/tart1.htm#>, letöltve: 2024.08.01.
- [88] Tardif S.: *Nanocolonnes de GeMn : proprietes magnetiques et structurales a la lumiere du synchrotron*, Universite de Grenoble, 2011. French. p27.
- [89] Nemcsics Á., Réti I., Tényi V.G. et al.: Molekulasugár-epitaxiás nanostruktúrák előállításának műszaki feltételei, in: *GÉP, LXI./8.* 2010. pp.29-32.
- [90] Nemcsics Á.: *III-V-based Low-dimensional Structures*, DSc Theses of HAS, MTA-Óbudai Egyetem, 2011.
- [91] Mano T., Wantaba K., Tsukamoto S., Fujioka H.: New Self-Organized Growth Method for InGaAs Quantum Dots on GaAs(001) Using Droplet Epitaxy, in: *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.38(9A) 1999, Oshima M.: .
- [92] Lee J-M., Kim D-H., Hong H., Woo J-c., Park S-J.: Growth of InAs nanocrystals on GaAs (100) by droplet epitaxy, in: *Journal of Crystal Growth* vol.212(1-2) 2000., pp.67-73.
- [93] Heyn C., Stemann A., Köppen T., Strelow C., Kipp T., Grave M., Mendach S., Hansen W.: Highly uniform and strain-free GaAs quantum dots fabricated by filling of self-assembled nanoholes, in: *Applied Physics Letters* vol.94(18) 2009.183113.
- [94] Barker T.V.: Contributions to the theory of isomorphism based on experiments on the regular growths of crystals of one substance on those of another, in: *Journal of Chemical Society.*, 1906. vol.89, pp.1120-1158.
- [95] Royer, L., *Bull. Soc. Franc. Mineral* 51, 7 (1928)..
- [96] Finch G.I., Quarrell A.G., Roebuck A.G.: The Beilby Layer, in: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Vol. 145, No. 855.*, 1934. pp.676-681.
- [97] J. H. Van der Merwe: *Disc. Faraday Soc. No. 5* (1949) p.201.
- [98] Alexiev D., Prokopovich D., Thomson S., Mo L., Rosenfeld A.B., Reinhard M.: A Review of Liquid Phase Epitaxial Grown Gallium Arsenide, Cornell University 2004, <https://arxiv.org/abs/cond-mat/0408653> download:2024.08.01.
- [99] Minden H.T.: Constitutional Supercooling In GaAs Liquid Phase Epitaxy, in: *Journal of Crystal Growth* 6 (1970) pp.228-236.
- [100] Razeghi M.: *Technology of Quantum Devices. Ch.1.*, Springer Science+Business Media LLC 2010. pp.1-40.
- [101] SOF Optoelectronics, datasheet of ESY-8 LPE Equipment, <https://www.sof-e.com/lpe-furnaces/esy-8/> letöltés: 2024.08.01.
- [102] Shanks K., Sundaram S., Mallick T.K.: Optics for concentrating photovoltaics: Trends, limits and opportunities for materials and design, in: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60. (2016) pp.394-407.
- [103] Gorelenok A.T., Dzigasov A.G., Moskvina P.P., Sorokin V.S., Tarasov I.S.: Dependence of the Band-Gap on the Composition of InGaP Solid-Solutions in: *Sov. Physics Semiconductors* 15 (No.12, 1981), pp.1400-1402.

- [104] Nahory R. E., Pollack M. A., Johnston Jr W. D., Barns B. L.: Bandgap versus composition and demonstration of Vegard's law for InGaAsP lattice match to InP., in: Applied Physics Letters, vol. 33, no. 11, p.559, October 1978.
- [105] Honstra J., Bartelst W. J.: Determination of the lattice constant of epitaxial layers of III-V compounds in: Journal of Crystal Growth, 44., p.513. (1978)..
- [106] Jordan A.S., Ilegems M.: Solid-liquid equilibria for quaternary solid solutions involving compound semiconductors in the regular solution approximation, in: Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.36, Is.4, 1975, pp.329-342..
- [107] Perea E. H., Fonstad C. G.: Phase diagram calculations for InGaPAs lattice matched to (111-B) InP, in the temperature range 600–660° C. in: Journal of Applied Physics 51.1 (1980): 331-335..
- [108] Kuphal E.: Phase Diagrams of InGaAsP, InGaAs and InP Lattice-Matched to (100)InP - in: Journal of Crystal Growth, 67., pp. 441-457. (1984).
- [109] Onabe K.: Unstable Regions in Type A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>C<sub>1-y</sub>D<sub>y</sub> III-V Quaternary Solid Solutions Calculated with Strictly Regular Solution Approximation, in: Japanese Journal of Applied Physics, vol.22. 1983 p287.
- [110] Onabe K.: Immiscibility in Type A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>C<sub>1-y</sub>D<sub>y</sub> Strictly Regular Quaternary Solid Solutions. I. Unstable Regions, in: Japanese Journal of Applied Physics vo.22. 1983 p.663.
- [111] Liu C.M., Hsueh K.L., Gong J.: Influence of LPE growth conditions on the physical properties of GaInAsP / InP epilayer, in: J. of Crystal Growth vol.83. 1987. pp.35-43.
- [112] Thijs P.J.A., Nijman W., Metselaar R.: LPE of InP and InGaAsP on InP substrates; A verification of the diffusion limited growth model, in: Journal of Crystal Growth vol.74(3) 1986. pp.625-634.
- [113] Feng M., Cook L.W., Tashima M.M., Stillmann G.: Lattice constant, bandgap, thickness, and surface morphology of InGaAsP-InP layers grown by step-cooling, equilibrium-cooling, supercooling..., in: Journal of Electronic Materials vol.9. 1980. pp.241-280.
- [114] Rezek E.A., Vojak B.A., Chin R., Holonyak N.: Compositional inhomogeneity of liquid phase epitaxial InGaPAs layers observed directly in photoluminescence, in: Applied Physics Letters vol.36. 1980. pp.744-746.
- [115] Brunemeier P.E., Roth T.J., Holonyak N., Stillman G.E.: Inhomogeneity of liquid-phase-epitaxial InGaAsP lattice matched on InP: Effects of transient growth, in: Journal of Applied Physics vol.56(6). 1984. pp.1707-1716.
- [116] Pfanner K., Franke D., Sartorius B., Schlak M.: A comparative study on protection methods against InP substrate decomposition in liquid phase epitaxy, in: Journal of Crystal Growth, vol.88 (1). 1988. pp.67-70.
- [117] Keramidas V.G., Temkinand H., Bonner W.A.: Growth of InP and InGaAsP ( $E_g \geq 1.15$  eV) layers by liquid phase epitaxy under phosphorus overpressure, in: Applied Physics Letters vol.40 (8). 1982. pp-731-733.
- [118] Chin B.H., Schwartz G.P., Dautremont-Smith W.C., Dick J.R.: Preservation of Indium Phosphide Substrates: The In-Sn-P Melt Revisited, in: Journal of The Electrochemical Society vol.133 (10) 1986. pp.2161-2170.
- [119] Takahashi S.: Influence of supersaturated melt for InP growth on InP-InGaAsP interface of double-heterostructure laser wafers, J. of Applied Physics vol.52 (10) pp.6104-6108.

- [120] Toyoshima Y., Nagai H., Kawaguchi H., Takahei T., Iwane G.: Room temperature c.w. operation of InP/InGaAsP/InP double heterostructure diode lasers emitting at 1.55  $\mu\text{m}$ , in: *Electron. Lett.* vol.15. 1979. pp.669-700.
- [121] Kuphal E.: Liquid phase epitaxy, in: *Applied Physics A* vol.52. 1991. pp.380-409.
- [122] Astles M.G., Smith F.G.H., Williams E.W.: Indium Phosphide: II . Liquid Epitaxial Growth, in: *Journal of The Electrochemical Society*, vol.120 (12) 1973., p.1750.
- [123] Wada O., Majerfeld A., Robson P.N.? Control of Zn Doping for Growth of InP pn Junction by Liquid Phase Epitaxy, in: *J. of The Electrochemical Society* vol.127. (10) 1980. p.2278.
- [124] Tamari N.: Growth and characterization of Cd-Doped InGaAsP/InP double heterostructure lasers, in: *Journal of Electronic Materials* vol.11. 1982. pp.611-629.
- [125] Kuphal E., Fitzse D.: Lpe growth of high purity InP and N- and P-In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As, in: *Journal of Electronic Materials* vol.12. (4) 1983. pp.743-763.
- [126] Kuphal E.: Preparation and characterization of LPE InP, in: *Journal of Crystal Growth* vol.54 (1) 1981. pp.117-126.
- [127] Hawrylo F.Z.: Liquid phase epitaxially efficient visible emission from highly doped liquid phase epitaxially grown InP, in: *Applied Physics Letters* vol.37. (11) 1980. pp.1038-1039.
- [128] Abrams E.B., Sumski S., Bonner W.A., Coleman J.J.: Be doping of liquid-phase-epitaxial InP, in: *Journal of Applied Physics* vol.50. (6) 1979. pp.4469-4470.
- [129] Fiedler F., Wehman H-H., Schlachetzki A.: Growth and doping of InGaAsP/InP by liquid-phase epitaxy, in: *Journal of Crystal Growth* vol.74. (1) 1986. pp.27-38.
- [130] Kondo S., Amamo T., Nagai H.: High-Purity LPE Growth of InP by Co Addition to an In–P Melt, in: *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.26.(12R) 1987. p.1997.
- [131] Rezek E.A., Zinkiewicz L.M., Low D.H.: High-resistivity ( $>10^5 \Omega \text{ cm}$ ) InP layers by liquid phase epitaxy, in: *Applied Physics Letters* vol.43. (4) 1983. pp.378-380.
- [132] Chen R-C., Fornuto G., Lamberti C., Pellegrino S.: Growth of high purity InGaAs LPE layers and their characterization, in: *J. of Crystal Growth* vol.102.(3) 1990. pp.477-480.
- [133] Rakovics Vilmos személyes közlése alapján, helyszíni konzultáció, MTA TTK MFA 1121 Bp., Konkoly-Thege M. út 29-33, 2013.10.03.
- [134] Tsang W.T., Yang L., Wu M.C., Chen Y.K.: Selective area epitaxy and growth over patterned substrates by chemical beam epitaxy, in: *Electronics Letters* vol.27.(1) 1991. pp.3-5.
- [135] Adachi S., Noguchi Y., Kawaguchi H.: Chemical Etching of InGaAsP / InP DH Wafer, in: *Journal of The Electrochemical Society* vol.129.(5) 1982. pp.1053-1061.
- [136] Huo D.T.C., Wynn J.D., Napholtz S.G., Wilt D.P.: Preferential Etching of InP Through Photoresist Masks, in: *Journal of The Electrochemical Society* vol.135.(9) 1988. pp.2334-2337.
- [137] Chan R.W., Hoffman D.W.: A vector thermodynamics for anisotropic surfaces—II. Curved and faceted surfaces, in: *Acta Metallurgica*, vol.22.(10) 1974. pp.1205-1214.
- [138] Fieldman R.D., Austin R.F.: Liquid phase epitaxial growth of InGaAsP and InP on mesa-patterned InP substrates, in: *Journal of Crystal Growth* vol.71.(1) pp.1-8.

- [139] Chand N., Sybru A.V., Houston P.A.: LPE growth effects of InP, In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As, and In<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>As<sub>0.55</sub>P<sub>0.45</sub> on structured InP substrates, in: *Journal of Crystal Growth* vol.61.(1) 1983. pp.53-60.
- [140] Willardson R.K., Goering H.L. (ed.): *Compound Semiconductors* - Reinhold Publishing Corp (New York, 1962) vol.1. section V. pp.241-263.
- [141] Guo X., Graff J.W., Schubert E.F.: Photon-Recycling for High Brightness LEDs, in: *Compound Semiconductor* vol.6(4) 2000., pp.1-4.
- [142] Pant N., Li X., DeJong E., Feezell D., Armitage R., Kioupakis E.: Origin of the injection-dependent emission blueshift and linewidth broadening of III-nitride light-emitting diodes in: *AIP Advances* vol.12(12) 2022, pp.1-7.
- [143] Kawakami Y., Funato M.: Light-emitting diode design allows precise control of colors and intensity, in: *SPIE* 10.1117/2.1200804.1109., 2008., pp.1-4.
- [144] Rea S.M.: A practical and predictive two-metric system for characterizing the color rendering properties of light sources used for architectural applications, in: *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* · July 2010. pp.1-7.
- [145] Ohno Y.: Toward an improved color rendering metric, in: *Proceedings of 5th International Conference on Solid State Lighting*, SPIE 2005, pp.1-10.
- [146] Davis W., Ohno Y.: Development of a Color Quality Scale, in: *Optical Engineering* vol.49(3) March 2010.
- [147] Roger M.P.: Background and Guidance for Using the ANSI/IES TM-30 Method for Evaluating Light Source Color Rendition, Oregon State University, LEUKOS, 18:2, pp.191-231.
- [148] IES: Technical Memorandum: IES Method for Evaluating Light Source Color Rendition, IES TM-30-20 szabvány, 2020.
- [149] Sims P., Lai Y., Jory T.: Achieving Optimal Color Rendition with LEDs - White Paper for LUMINUS Devices, 2021.
- [150] McKittrick J., Shea-Rohwer L.E.: Down Conversion Materials for Solid-State Lighting, in: *Journal of the American Ceramic Society* vol.97(5) 2014. pp. 1327-1352.
- [151] Tan C.M., Shing P., Zhao W., Kuo H-C.: Physical Limitations of Phosphor layer thickness and concentration for White LEDs, in: *Scientific Reports* vol.8:2452, 2018, pp.1-14.
- [152] Suruga L.: Szilárdtest-világítás 2015, 3., in: *HOLUX Hírek* No.144. 2015., pp.4-18.
- [153] Teunissen C., Heiden F., Poort S., Beer E.: Characterising user preference for white LED light sources with CIE colour rendering index combined with a relative gamut area index, in: *Lighting Research & Technology* vol.49(4), 2017., pp.461-480.
- [154] Royer M.P., Wilkerson A., Davis R.: Human perceptions of colour rendition vary with average fidelity, average gamut, and gamut shape, in: *Lighting Research & Technology* vol.49(8), 2017., pp.966-991.
- [155] Huang Z., Chen W., Liu Q., Wang Y., Pointer M.R., Liu Y., Liang J.: Towards an optimum colour preference metric for white light sources: a comprehensive investigation based on empirical data, in: *Optics Express* Vol.29(5), 2021., pp. pp.6302-6319.

### 13. Tézispontokhoz kapcsolódó saját közlemények

- [S1] Réti István, Rakovics Vilmos, Ürmös Antal, **Nádas József**: Nanostruktúras LED-ek, in: Elektrotechnika HU ISSN 0367-0708, 107.évf. 11. szám (2014/11) pp.19-21; HUISSN 0367-0708
- [S2] **József Nádas**, Vimos Rakovics: High Intensity Broad Spectrum LEDs in the Near Infrared Range; in: Materials Science Forum vol. 885., Materials Science, Testing and Informatics VIII., 2017., pp.141-146, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.885.141
- [S3] **József Nádas**: GaInAsP/InP LEDs for Application in Near Infrared Spectroscopy in: Ákos Borbély: Proceedings of the International Conference On Design And Light Industry Technologies 19 – 20 November 2014, Budapest, Hungary, pp.49-54. RKK Óbuda University ISBN 978-615-5460-33-3
- [S4] **Nádas József**, Rakovics Vilmos: Félvezető fényforrások a közeli infravörös spektroszkópiában; in: Vonderviszt F. (szerk.): Műszaki Kémiai Napok konferenciakiadvány 2016 Veszprém ISBN 978-963-396-087-5 pp.70-76.
- [S5] **József Nádas**, Vilmos Rakovics, István Réti, Csaba Dücső, Gábor Battistig: Spatially and spectrally stable semiconductor light sources for near infrared spectroscopy in: Materials Today: Proceedings vol.4.(7/2) (2017) pp.7107-7113. DOI:10.1016/j.matpr.2017.08.004
- [S6] **Nádas József**, Rakovics Vilmos: »Fehér« LED a közeli infravörös tartományban, in: Fizikai Szemle (2017/1) LXVII. évf. 745. szám pp.2-6.; HUISSN: 0015-3257
- [S7] **József Nádas**, Vimos Rakovics: Bandwidth widening of semiconductors with luminescent layer in: Dariusz Sawicki, Piotr Pracki (szerk.) IEEE Xplore Digital Library 2016 IEEE Lighting Conference of the Visegrad Countries (Lumen V4) Karpacz, 2016. pp. 1-4.; ISSN 2214-7853; DOI: 10.1109/LUMENV.2016.7745519
- [S8] Vilmos Rakovics, **József Nádas**, István Réti, Csaba Dücső, Gábor Battistig: Growth and characterization of broad spectrum infrared emitting GaInAsP/InP heterostructures, in: Journal of Crystal Growth vol.462 (2017) pp.572-575. ISSN 0022-0248; Ref.: CRY23851; DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.11.123
- [S9] **József Nádas**, Vimos Rakovics, István Réti: Possibility of bandwidth-widening with luminescent layer in LED structures - Bandwidth widening in NIR LEDs and opportunities in visible range, in: Proceedings of the Lux Europa 2017 IEEE [editor Matej B. Kobav]. - Lighting Engineering Society of Slovenia, 2017. ISBN 978-961-93733-4-7 pp.669-674.
- [S10] László Balázs, **József Nádas**: Color quality of hybrid LED systems, in: Proceedings of the VII. IEEE Lighting Conference of the Visegrad Countries LUMEN V4, ISBN 978-1-5386-7923-4 (2018), pp.71-74.
- [S11] **József Nádas**, László Balázs: Characterization of hybrid LED panels, in: Proceedings of the VII. IEEE Lighting Conference of the Visegrad Countries LUMEN V4, ISBN 978-1-5386-7923-4 (2018), pp.81-83.
- [S12] Vimos Rakovics, **József Nádas**, István Réti, Csaba Dücső and Gábor Battistig: Broad spectrum InGaAsP/InP near infrared emitting device, in: HETECH 2014, 23rd European Workshop on Heterostructure Technology - HETECH 2014, 12-15 October, Justus Liebig University Giessen, Germany.
- [S13] **József Nádas**, Vimos Rakovics: Research and spectroscopic application of GaInAsP/InP LEDs in the near-infrared range – Light absorption and reemission in a single broadband LED chip structure in: György Molnár, Tibor Würhl: KVK PhD Workshop Óbudai Egyetem, KVK (2023)

## 14. Témához kapcsolódó konferencia előadásaim

- [K1] Réti István, Rakovics Vilmos, Ürmös Antal, **Nádas József**, Nanostruktúras LED-ek, V. LED Konferencia, Budapest, 2014 február 4-5.
- [K2] Vimos Rakovics, **József Nádas**, István Réti, Csaba Dücső and Gábor Battistig, Broad spectrum InGaAsP/InP near infrared emitting device, 23rd European Workshop on Heterostructure Technology - HETECH 2014, 12-15 October, Justus Liebig University Giessen, Germany.
- [K3] **József Nádas** : GaInAsP/InP LEDs for Application in Near Infrared Spectroscopy; International Conference on Design and Light Industry Technologies ICDLIT 19 – 20 November 2014, Budapest, Hungary Óbuda University
- [K4] **Nádas József**: Elektro- és fotolumineszcencia együttes alkalmazásán alapuló LED-ek, VI. LED Konferencia, Óbudai Egyetem, Budapest, 2015. február 3-4.
- [K5] **Nádas József**, Rakovics Vilmos: Nagy fénysűrűségű széles spektrumú félvezető fényforrások a közeli infravörös tartományban; X. Országos Anyagtudományi Konferencia, Balatonalmádi, 2015. október 11-13.
- [K6] **Nádas József**, Rakovics Vilmos: Sávszélesített LED-ek; XXXI. Kandó Konferencia, Óbudai Egyetem, Budapest, 2015. november 19.
- [K7] **Nádas József**, Rakovics Vilmos: Félvezető fényforrások a közeli infravörös spektroszkópiában; Műszaki Kémiai Napok 2016 Veszprém, 2016. április 26-28.
- [K8] **J. Nádas**, V. Rakovics, I. Réti, C. Dücső, G. Battistig: Spatially and spectrally stable semiconductor light sources for near infrared spectroscopy, 2nd International Conference nanoFIS, 27-29 June 2016, Graz
- [K9] **Nádas József**, Rakovics Vilmos: „Fehér” LED a közeli infravörös tartományban; Magyar Fizikus Vándorgyűlés 2016. augusztus 24-27. Szeged
- [K10] **József Nádas**, Vimos Rakovics: Bandwidth widening of semiconductors with luminescent layer; VI. LumenV4 IEEE Lighting Conference of the Visegrad Countries 13.-16. September 2016, Karpacz, Poland
- [K11] V. Rakovics, **J. Nádas**, I. Réti, C. Dücső, G. Battistig: Growth and characterization of broad spectrum infrared emitting GaInAsP/InP heterostructures, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), August 7-12, 2016., Nagoya, Japan
- [K12] **Nádas József**, Rakovics Vilmos: Spektroszkópiai kéziműszerekben használható közeli infra LED-ek, ÓE-MTA Fiatal Diplomások Fóruma, Óbudai Egyetem, 2016.12.08."
- [K13] **József Nádas**, Vimos Rakovics, István Réti: Bandwidth widening in NIR LEDs and opportunities in visible range, LUX Europa 2017, Ljubljana, Slovenia, September 18-20, 2017
- [K14] László Balázs, **József Nádas**: Spatial distribution of photon flux density created by LED grow lights, IEEE CANDO-EPE-2020 Conference, 18-19 Nov. 2020, Budapest
- [K15] **József Nádas**, Vimos Rakovics: Research and spectroscopic application of GaInAsP/InP LEDs in the near-infrared range – Light absorption and reemission in a single broadband LED chip structure in: György Molnár, Tibor Würhl: KVK PhD Workshop Minikonferencia, Budapest: Óbudai Egyetem, Kandó Kálmán Villamosmérnöki Kar, pp 10-10 (2023)



## 15. Világítástechnikai egyéb szakmai publikációim

- [E1] **Nádas József:** Fény-Szín-Tér, in:Pintér Árpád (szerk.): Világítástechnikai évkönyv 2008-2009. Budapest: MEE Világítástechnikai Társaság, 2009. pp. 92-96. ISSN 1416-1079"
- [E2] **Nádas József:** Fényben fürdő élményfürdők, in: Kovácsné Jáni Katalin (szerk.): Világítástechnikai évkönyv 2010-2011. Budapest: MEE Világítástechnikai Társaság, 2010. pp. 81-87. ISSN 1416-1079
- [E3] **Nádas József:** Mi tudható a polarizált fényről és gyógyhatásáról? in: Barkóczi Gergely; Bolváry Gábor; Szabó Ferenc (szerk.): Világítástechnikai Évkönyv 2012-2013: A fény és élettani hatásai. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 2012. pp. 80-95. ISSN 1416-1079"
- [E4] **Nádas József:** Példák az innovatív világításra in: Molnár Károly Zsolt (szerk.): Innovatív világítás. 357 p. Budapest: Óbudai Egyetem, Kandó Kálmán Villamosmérnöki Kar, 2013. pp. 284-357.
- [E5] **Nádas József:** Retrofit LED-ek kiválasztási szempontjai, Villanyszerelők Lapja ISSN 1588-8770, 143. szám, (XV. évf./12.) 2016/12. pp22-25.
- [E6] Novothny Ferenc, **Nádas József:** LED és az áramütés elleni védelem, Elektrotechnika HU ISSN 0367-0708, 110. évf. 2017.03-04. pp. 37-39.
- [E7] Molnár Károly Zsolt, **Nádas József**, Jakab Sándor, Varga Zoltán: Nem mind lámpa, ami fénylik, Villanyszerelők Lapja ISSN 1588-8770, 146. szám, (XVI. évf./03.) 2017/03. pp...10-13
- [E8] Molnár Károly Zsolt, **Nádas József:** Egy lámpa fénye nem világít rá annak minden tulajdonságára, Elektrotechnika HU ISSN 0367-0708, 2017.03-04. pp. 34-36.
- [E9] Károly Zsolt Molnár, Renáta Rebeka Szabó, **József Nádas:** Lighting Culture, ProLighting for modern society [Elektronski vir]: proceedings of the Lux Europa 2017 / European Lighting Conference, September 18 - 20, 2017, Ljubljana, Slovenia; [editor Matej B. Kobav] - Lighting Engineering Society of Slovenia, 2017. ISBN 978-961-93733-4-7 pp.453-457
- [E10] Molnár Károly Zsolt ,Szabó Renáta Rebeka ,**Nádas József:** Világítási kultúránk, Világítástechnikai Évkönyv 2016-17, ISSN 1416-1079, Világítástechnikai Társaság, 2017, Budapest, pp.210-216.
- [E11] Erbeszkorn Lajos, **Nádas József:** A Világítástechnikai Állomás hagyatéka: az üvegdiá állomány és annak digitalizálása, Világítástechnikai Évkönyv 2016-17, ISSN 1416-1079, Világítástechnikai Társaság, 2017, Budapest, pp.237-246.
- [E12] Balázs László, **Nádas József**, Molnár Károly Zsolt: Fehér LED fényforrások színminősége; XXXIII. Kandó Konferencia, Óbudai Egyetem, Budapest, 2017. november 23.
- [E13] **Nádas József:** A fényerő sötét oldala, Villanyszerelők Lapja, ISSN 1588-8770, 154. szám, (XVII. évf./1.) 2018/jan-febr.. pp.2-4
- [E14] **Nádas József:** Filament LED-ek normálizzók helyett, Villanyszerelők Lapja, ISSN 1588-8770, 154. szám, (XVII. évf./9.) 2018/szept. pp.2-4.
- [E15] **Nádas József:** LED szálas lámpák, in: N. Vidovszky Á. - Poppe A. (szerk.): Világítástechnikai Évkönyv 2018-19, (MEE Világítástechnikai Társaság, 2019, Budapest, ISSN:1416-1079) pp. 112-117.

- [E16] Balázs László, **Nádas József**: Hibrid LED rendszerek színvisszaadása, in: N. Vidovszky Á. - Poppe A. (szerk.): Világítástechnikai Évkönyv 2018-19, (MEE Világítástechnikai Társaság, 2019, Budapest, ISSN:1416-1079) pp. 94-100.
- [E17] **Nádas József**, Gröller György: Életciklus szemlélet a világítás környezeti értékelésében in: Nádas József (szerk): XI. LED Konferencia: Fenntarthatóság és környezettudatosság a világítástechnikában. Konferenciakötet. XI. LED Konferencia, Óbudai Egyetem, Budapest, 2020.02.05-06. p47.
- [E18] László Balázs, **József Nádas**: Spatial distribution of photon flux density created by LED grow lights, IEEE CANDO-EPE-2020 Conference, 18-19 Nov. 2020, Budapest
- [E19] **Nádas József**: Világítástechnika; in: Novothny Ferenc (szerk.) Elektromosipari szakemberek kézikönyve pp 107-196. (Edinfo Rendszerintegrátor Kft., Budapest, 2020 ISBN: 9786150093031)
- [E20] László Balázs, **József Nádas**, Zsolt Molnár, Sztratosz Kál, Tamás Páva, Zoltán Sejpes: Optimizing photosynthetic photon flux density; In: Nádas László (szerk.): 2021 IEEE 4rd International Conference and Workshop in Óbuda on Electrical and Power Engineering (CANDO-EPE), November 17-18. 2021, Budapest"
- [E21] László Balázs, **József Nádas**, Tamás Páva, Zoltán Sejpes: What is the proper measure of uniformity in lighting installations? In: Temesvári Zsolt (szerk.): XXXVII. Kandó Konferencia Konferencia, Budapest, 2021.11.18-19. Óbudai Egyetem, Kandó Kálmán Villamosmérnöki Kar, (2021)"
- [E22] **Nádas József**, Gombár Kristóf: Közvilágítási lámpatestek avulása I-II.; in: Villanyszerelők lapja ISSN 1787-1999,; XX.évf. 12. sz. 2021/12 pp 24-29..
- [E23] **Nádas József**, Gombár Kristóf: Lámpatestek felújítása; in: Villanyszerelők lapja ISSN 1787-1999,; XXI.évf. 1-2. sz. 2022/01 pp 14-19.
- [E24] László Balázs, **József Nádas**, Márk Majoros, Erika Tunyogi, Róbert Csamangó, Tamás Sándor: Energy saving potential of adaptive street lighting, in: IEEE 5th International Conference and Workshop in Óbuda on Electrical and Power Engineering (CANDO-EPE 2022) pp.163-166.; IEEE Budapest 2022; ISBN: 9798350346190
- [E25] **Nádas József**, Molnár György: Zebravilágítás a gyakorlatban, in: Urbin Á., Hegedüs J. (szerk.): Világítástechnikai Évkönyv 2022-2023: Változások fényében, Budapest: Magyar Elektrotechnikai Egyesület Világítástechnikai Társaság, pp 35-46 (2023)
- [E26] László Balázs, **József Nádas**, Zsolt Molnár, Tamás Páva, Zoltán Sejpes: Optimization of Spatial Photon Irradiance Distribution for Indoor Vertical Farms, in: PROCEEDINGS 14th European Lighting Conference LUX EUROPA 2022 Česká společnost pro osvětlování, z.s., 2022. pp.265-270.

## 16. Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönettel és hálával tartozom témavezetőmnek, **Dr. Rakovics Vilmosnak**, aki nemcsak a különleges témát biztosította, hanem a több évtizedes tudását, tapasztalatát önzetlenül osztotta meg velem és nagy türelemmel viseltetett a hosszú időszakhoz, melyet doktoranduszként töltöttem. Köszönöm az Óbudai Egyetem Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola minden oktatójának a példamutató pedagógiai hozzáállást, mert nem csak magas tudományos színvonalon, de mindannyian maximális segítőkészséggel és emberséggel oktattak. Külön köszönöm **Dr. Borsa Judit** professzor asszonynak a rengeteg bátorítást és pozitív visszajelzést, **Dr. Réger Mihály** professzor úrnak az ATDI részéről a vezetői támogatást. Hálás vagyok **Dr. Horváth Zsolt József** professzor úrnak a sok szakirodalomért és a szakmai tanácsokért. Köszönöm **Dr. Réti Istvánnak** a LED-ek előkészítésében és mérésben nyújtott segítségét. Köszönettel tartozom **Dr. Cesare Frigeri** kollégának, a pármái Istituto CNR-IMEM tudományos munkatársának az X-EDS anyagvizsgálatokban nyújtott segítségért. Végül, de nem utolsó sorban külön köszönet az HUN-REN Energiatudományi Kutatóközpont Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetének a kutatási helyszín és berendezések biztosításáért, valamennyi ott dolgozó kollégáknak a kíséretek elvégzéséhez nyújtott háttértevékenységéért és szeretném kiemelten megköszönni témavezetőm közvetlen kollégáinak a magas színvonalú szakmai és emberi támogatást.

NJ