

掺杂与 Al 组分对 AlGaInP 四元系 LED 发光效率的影响*

陈贵楚 范广涵 陈练辉 刘 鲁

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

摘要 通过分析载流子在发光二极管(LED)双异质结中的运输情况,得到了在不同的P型掺杂程度下,限制层Al组分与LED发光效率的关系,从而可以探索P型掺杂与Al组分对发光效率影响的规律,得到的结论对于LED的器件结构设计以及MOCVD材料生长有一定的指导意义.

关键词 AlGaInP; Al组分; 掺杂; 发光效率

中图分类号 TN383 **文献标识码** A

0 引言

目前发光二极管的发展方向主要是高亮度及全彩色, GaAlAs、GaAlInP 与 GaInN 是较成熟的半导体发光材料,其中 GaAlAs 是红光二极管的优选材料, GaAlInP 材料根据 Al 组分的变化能得到红光(680 nm)到绿光(560 nm)的光波,最早的 GaAlInP 高亮度发光二极管 90 年代初由美国 HP^[1] 和日本的 Toshiba^[2] 首先研制成功, GaInN 是制备蓝绿高亮度 LED 的理想材料,在 1993 年由日本 Nichia^[3] 首先制作成功. 以双异质结结构为基础的高亮度 LED 已经达到了较成熟的阶段,但还有一些基础研究工作要做,如进一步提高亮度、降低热损耗等. 本文通过分析载流子在发光二极管(LED)双异质结中的运输情况,得到了在不同的 P 型掺杂程度下,限制层 Al 组分与 LED 发光效率的关系,此结论对 LED 的器件结构设计以及 MOCVD 材料生长的指导是有益的.

1 AlGaInP 能带结构及双异质结构载流子运输简析

由于 AlGaInP 双异质结 LED 的载流子运输情况与其能带结构密切相关,要了解一些有关的结构参量. 在晶体生长上, $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ 材料与 GaAs 衬底晶格匹配,两者的能带结构也类似,文献[4,5]中有 $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ 材料能带结构的主要参量,随着 Al 组分 x 的变化,材料发生由直接带隙向间接带隙的转变, $x=0.7$ 为转折点.

典型的发光二极管器件结构如图 1,其核心部分为 p-i-n 双异质结,图 2 是载流子在异质结中的运输情况示意图.

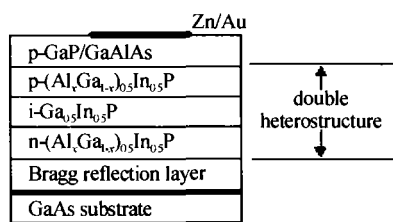


图 1 典型 LED 双异质结结构
Fig. 1 DH structure of LED

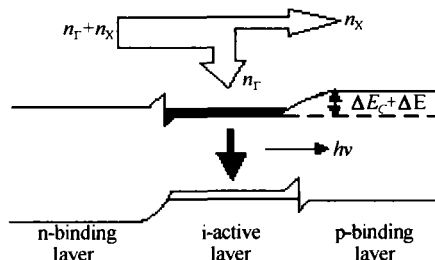


图 2 载流子在双异质结的运输
Fig. 2 Carrier transportation in DH

电子从 n 型限制层注入有源层,由于 P 型限制层与有源层的带隙差别 ΔE_c 以及 P 型掺杂所导致的导带势垒的升高 ΔE ,在 p-i 异质结处会形成限制电子的能带台阶 $\Delta E_c + \Delta E$ (如图 2),以便有效地约束电子,使其在有源层积累,缩短其扩散长度,发光区的长度变窄,进而提高发光效率. 对空穴运输分析类同. 发光是由电子向空穴跃迁释放光子所致,讨论双异质结对载流子的约束主要是对电子形成有效的约束,下面的理论分析主要侧重这一点,当然结论对空穴也类似适用.

2 P 型掺杂与限制层 Al 组分对发光效率的影响

2.1 电子在能谷中的分配

固体的导带一般是多能谷的能带结构,如 Γ 谷、L 谷、X 谷. 在 AlGaInP 材料中仅需考虑 Γ 谷与 X 谷,一般情况下,X 谷能量高于 Γ 谷,大部分电子集中在能量较低的 Γ 谷,但是当 X 谷与 Γ 谷相互靠

*国家科技攻关计划(编号 00-068)基金项目
Tel: 020-38747792 Email: gchenbox@163.com
收稿日期: 2003-04-08

近时,电子在两谷的分配比例会发生改变,此时一部分电子从 Γ 谷向X谷转移.由于发光主要是直接 Γ 谷的电子向价带跃迁所致,相应地间接X谷的电子跃迁发光需要声子协助,是二级过程,发生几率很小,对发光贡献极小,可以忽略不计,因此电子在能谷中分配比例的变化对AlGaInP材料的发光效率有很大的影响.

在图2中电子从n型限制层向有源层输运的过程中,由于K守恒(动量守恒)的原则, Γ 谷与X谷的作用保持一定的独立性,也即意味着,电子从限制层转移到有源层时在 Γ 谷与X谷中的分配比例应保持不变.由文献[2]知限制层的Al组分 x 增大时,X谷与 Γ 谷的差距也随之缩小,当 $x=0.7$ 时,直接带隙与间接带隙发生交叉,此时X谷内的电子浓度 n_x 将变得可以与 Γ 谷内的电子浓度 n_Γ 相比拟,这对发光效率有很大的削弱作用,下面从理论上定量地分析它们相互的关系.

可以写出两能谷中电子浓度的表示式.在 Γ 能谷内的电子浓度为^[5]

$$n_\Gamma = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^\Gamma}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{(E - E_C)^{1/2} dE}{1 + \exp[(E - E_C)/k_0 T]} \quad (1)$$

式中, $m_e^\Gamma = 0.11 m_0$, E_C 为该能谷抛物线导带底的能量, E 为 Γ 谷内各电子态能量, F_C 为导带电子的准费米能级. h 是普朗克常数, K_0 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度.

对于间接X谷,其导带底 E'_C 向上移 $\Delta E = E_g^X - E_g^\Gamma$, $E'_C = E_C + \Delta E$.在X谷内电子浓度为

$$n_x = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^X}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{[E' - (E_C + \Delta E)]^{1/2} dE'}{1 + \exp[(E' - F_C)/k_0 T]} \quad (2)$$

式中, E' 为X谷内各电子态能量, $m_e^X = 0.35 m_0$, $\Delta E = 0.35 - 0.5 * x$,为了与式(1)保持积分形式一致,令 $E' = E + \Delta E$,则式(2)变为

$$n_x = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^X}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{(E - E_C)^{1/2} dE}{1 + \exp\{[E - (F_C - \Delta E)]/k_0 T\}} \quad (3)$$

总的电子浓度为 $n(E) = n_\Gamma + n_x$.

令直接带隙 Γ 谷内的电子浓度与总的电子浓度之比为

$$r_1 = \frac{n_\Gamma}{n(E)} = \frac{n_\Gamma}{n_x + n_\Gamma}$$

2.2 P型掺杂与Al组分对限制层限制效率的影响

电子由n型限制层注入有源层,受p型限制层带阶势垒的限制,在有源区积累复合发光.如图2,有效约束电子的势垒是P型限制层与有源层导带边的能量之差 $\Delta E_C + \Delta E$.对于一定组分的AlGaInP四元系材料来说,带隙差别 ΔE_C 是恒定不变的,由P型掺杂引起导带边升高形成的势垒 ΔE 则是随掺杂

浓度加重而增大的,可以通过提高限制层的P型掺杂浓度来抬高导带势垒,对注入有源区的电子实现更好的约束,这对于发光效率与Al组分的确定有较大的影响. Γ 谷与X谷内能量高于 $\Delta E_C + \Delta E$ 的电子将越过势垒成为漏电流,限制势垒减小,漏电流会增大,对发光效率影响也很大.

可以写出 Γ 谷内的电子受 $\Delta E_C + \Delta E$ 势垒限制而不溢出有源层的电子浓度

$$n_\Gamma = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^\Gamma}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\Delta E_C + \Delta E} \frac{(E - E_C)^{1/2} dE}{1 + \exp[(E - F_C)/k_0 T]} \quad (4)$$

式中, $\Delta E_C + \Delta E_V = \Delta E_g^\Gamma$, ΔE_V 是限制层与有源层的价带边能量之差, ΔE_g^Γ 是两者直接带隙之差, $\Delta E_g^\Gamma = 0.6 * x$,对于AlGaInP材料, ΔE_C 与 ΔE_V 在 ΔE_g^Γ 中所占比例目前还不能很精确测定,一般按6:4或7:3的经验去估算,本文取6:4的比例计算,则 $\Delta E_C = 0.6 * \Delta E_g^\Gamma = 0.36 * x$. ΔE 的计算要复杂一些,它涉及到具体的掺杂浓度.先写出 $(Al_x Ga_{1-x})_{0.5} In_{0.5} P$ 材料中的价带态密度

$$N_V = 2 \frac{(2\pi m_p k T)^{3/2}}{h^3} = 2.509 \times 10^{19} \left(\frac{m_p}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} \quad (5)$$

式中, $m_p = (0.62 + 0.05x) m_0$ 为重空穴的有效质量.

对于无掺杂的本征半导体材料,费米能级 $F_C = E_i = (E_C + E_V)/2$,而在不同的P型掺杂浓度下,材料的费米能级位置是 $F'_C = E_V - kT \times \ln(p/N_V)$,式中 p 为掺杂浓度.则可知由P型掺杂引起导带边升高形成的势垒 ΔE 的大小为掺杂前后费米能级的变化量 $F_C - F'_C$,如下式所示

$$\Delta E = \frac{E_C - E_V}{2} + kT \times \ln \frac{p}{N_V} = \frac{E_g}{2} + kT \times \ln \frac{p}{N_V} \quad (6)$$

式中, E_g 是材料的禁带宽度.

令 $r_2 = n'_\Gamma/n_\Gamma$,表征 $\Delta E_C + \Delta E$ 势垒对电子的限制效率, Γ 谷内总的电子浓度 n_Γ 如式(1)所示.

2.3 结果与分析

只有被有效限制在有源层的 Γ 谷内的电子才对发光有贡献,这一部分电子的数量多少与分配比例 r_1 及限制效率 r_2 有关,令 $r = r_1 \times r_2$ 来表征双导质结LED的发光效率,下面计算当P型掺杂浓度分别是: $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时Al组分与发光效率的关系如图3所示,图中每一条曲线都有一峰对应发光最强的位置,经过计算确定最高的发光效率分别为:1) $r = 0.68$ 、2) $r = 0.81$ 、3) $r = 0.90$ 、4) $r = 0.92$,相应的最佳Al组分为:1) $x = 0.69$ 、2) $x = 0.60$ 、3) $x = 0.44$ 、4) $x = 0.41$.把对应于各自的掺杂情况所得到的最高发光

效率与最佳 Al 组分绘于图 4 中,并用线条连接起来,就可以看出 P 型掺杂与 Al 组分对发光效率影响的大致规律.

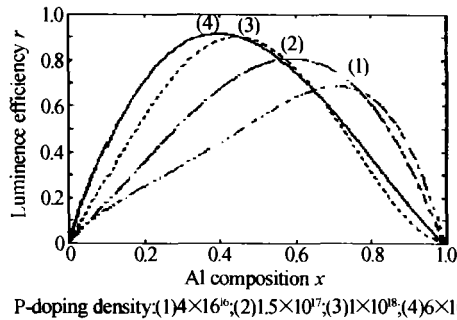


图 3 在不同程度 P 型掺杂下发光效率 r 与 Al 组分的关系
Fig. 3 Luminescence efficiency vs Al composition

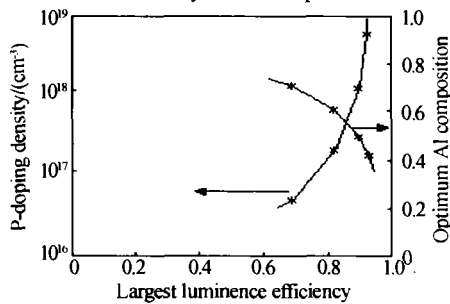


图 4 P 型掺杂浓度及 Al 组分与最高发光效率的关系
Fig. 4 P-doping density and Al composition vs luminescence efficiency

从图 4 可以看出,随着 P 型掺杂浓度的提高,最佳 Al 组分减小同时相应的最高发光效率增大,并且在重掺的情况下(浓度 $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$),组分的下降与发光效率的升高不是很明显,有饱和趋势,这表明重掺对组分影响的作用在减弱.这个趋势是不难理解的,P 型限制层轻掺时,从式(6)可看出此时由掺杂引起导带边升高形成的势垒 ΔE 较小,对电子起约束作用的势垒主要贡献是带隙台阶 ΔE_c ,在前面已经知道 $\Delta E_c = 0.36 \times x$,要使限制效率高就必须使 Al 组分的取值增大,很明显,这种约束作用的加强是以减少电子在 Γ 谷中的分配比例 r_1 为代价的,这对发光效率不利.相反,在重掺情况下,由于掺杂浓度较大,对电子起约束作用的势垒主要贡献是 ΔE ,带隙台阶 ΔE_c 的影响处于次要的地位,此时 Al 组分取为较低的值,且对掺杂浓度的变化已不再敏感,但较低的 Al 组分能使分配比例 r_1 升高,随之而来的是电子在 Γ 谷内的大量增加,发光效率得到提高,对 LED 的发光有利.并且在重掺下,发光效率的变化趋势与 Al 组分基本一致,对掺杂浓度的变化

不再灵敏,这说明一味地用重度掺杂提高发光效率是不可取的.

3 结论

P 型重掺可以使限制层最佳 Al 组分降下来,这一点在材料生长中也是有益的,因为过高的 Al 组分对 AlGaInP 材料生长不利,从而可以减少生长过程中 Al 所带来的碳与氧的污染^[6],使器件的晶体生长质量较好.另一方面尽管前面讨论所用的发光效率 r 是一个较粗略的概念(因为忽略了一些其它因素的影响如带价反射、界面复合等),但从计算结果可以看出 P 型限制层采用重掺的方法可以提高发光效率.再者,重掺能够增大限制层的电导率,从而降低加在 LED 上的驱动电压,延长其使用寿命.当然一味追求重掺不一定效果最好,在 P 型掺杂浓度大于 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时很难生长出高质量的材料,多方面考虑较合适的 P 型掺杂浓度应为 $1 \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,这与实际材料生长的 P 型限制层掺杂情况是较为一致的.

参考文献

- Huang K H, Yu J G, Kuo C P, et al. Twofold efficiency improvement in high performance AlGaInP light emitting diodes in the 555 ~ 620 nm spectral region using a thick GaP window layer. *Appl Phys Lett*, 1992, **61**(9): 1045 ~ 1047
- Sugawara H, Itaya K, et al. High-brightness InGaAlP green light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1992, **61**(9): 1775 ~ 1777
- Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Double-heterostructure blue light-emitting diode. *Appl Phys Lett*, 1994, **64**(13): 1687 ~ 1689
- Cao D S, Kimball K W, Stringfellow G B. Atmospheric pressure organometallic vapor-phase epitaxial growth of $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ using trimethyl alkyls. *Journal of Appl Phys*, 1990, **67**(2): 739 ~ 744
- Bour D P, Shealy J R, Wicks G W, et al. *Appl Phys Lett*, 1987, **50**: 655 ~ 657
- Casey H G. Laser of heterostructure (Book 1). Beijing: Press of National Defence Industry, 1983. 206
- Kish F A, Steranka F M, Defever D C, et al. Very high-efficiency semiconductor wafer-bonded transportation substrate $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaP}$ light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1994, **64**(21): 2839 ~ 2841

The Effect of P-doping Density and Al Composition Upon Luminescent Efficiency

Chen Guichu, Fan Guanghan, Chen Lianhui, Liu Lu

Institute of Photoelectronic Material and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631

Received date: 2003-04-08

Abstract The relation of Al composition and luminescence efficiency is gotten under various P-doping density by analyzing carrier transportation in double heterojunction of LED, and the law of doping density and Al composition vs luminescence efficiency can be derived. So this conclusion would have a guide to device design and MOCVD epitaxy.

Keywords AlGaInP; Al composition; P-doping; Luminescence efficiency



Chen Guichu was born in 1974, and has been a postgraduate of South China Normal University since 2001. He has issued two paper in Chinese journal. Now his interests include the research for optoelectronic material and device.