

doi:10.3788/gzxb20134210.1135

基于 InGaN/GaN 多量子阱双波长发光二极管 生长及发光性能

赵玲慧, 张连, 王晓东, 路红喜, 王军喜, 曾一平

(中国科学院半导体研究所 照明研发中心, 北京 100083)

摘要:对基于 InGaN/GaN 量子阱的蓝绿双波长发光二极管的材料生长和发光性质进行了研究. 通过设计生长多组具有不同参量的外延结构, 获得了优化的双波长量子阱结构参量, 指出量子阱位置的分布、蓝绿阱间垒的宽度以及材料构成对量子阱发光性能均有较大影响. 对双波长发光二极管器件光学性质进行了研究, 结果表明, InGaN/GaN 量子阱发光更依赖于 In 团簇形成的局域激子发光, 从而导致了小电流下的反常光学现象. 通过数值计算材料内部极化场的强度, 对波长漂移的原因进行了解释, 并通过双波长发光效率拟合分析了发光二极管“droop”效应可能的产生机理.

关键词:InGaN/GaN 量子阱; 双波长; 局域激子发光; 极化效应; “droop”效应

中图分类号: O472.8

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)10-1135-5

Growth and Optical Properties of InGaN/GaN Dual-wavelength Light-emitting Diodes

ZHAO Ling-hui, ZHANG Lian, WANG Xiao-dong, LU Hong-xi, WANG Jun-xi, ZENG Yi-ping
(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The growth conditions and optical properties of InGaN/GaN dual-wavelength light-emitting diodes structures were studied. The optimized dual-wavelength quantum well parameters were obtained by designing several groups of epitaxy structures with different parameters. The optical properties of the dual-wavelength light-emitting diodes devices were also studied. The results show that light emitting of quantum well depends on localized exciton emitting caused by In clusters, which also leads to abnormal optical phenomenon under small current. Mechanism of the dual-wavelength peaks drift was explained through numerical calculation of internal polarization field in InGaN/GaN quantum-well. Luminous efficiency under different drive current of dual-wavelength light-emitting diodes was investigated and the possible reason of “droop” effect was given.

Key words: InGaN/GaN quantum well; Dual-wavelength; Localized exciton emitting; Polarization effect; “droop” effect

0 引言

近年来, 基于第三代半导体材料 GaN 的发光二极管 (Light-Emitting Diodes, LEDs) 技术得到了快速发展. LED 器件具有高效发光、长寿命、环境友好等诸多优点, 从而在显示、照明、信息领域得到了广泛的应用, 很多基于氮化物 LEDs 的器件和系统已经进入实用化阶段, 尤其在白光照明领域已经开始

替代传统照明光源.

目前实现白光 LED 的主流技术是蓝光 LED 和黄色荧光粉结合发出白光, 这种方法相对简单易行, 但光色品质 (显色性) 不高且发光效率较低, 未能充分发挥氮化物材料的性能潜质. 另一种常用的方法是利用红、绿、蓝 LED 组合的三基色 LED 发出白光, 这种方法显色性好, 但电子电路控制复杂、成本高, 不利于推广应用. 因此, 在单个 LED 芯片上实现

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (No. 2011AA03A105) 资助

第一作者: 赵玲慧 (1975-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为 GaN 基 LED 出光效率. Email: lhzhao@semi.ac.cn

收稿日期: 2013-03-26; 录用日期: 2013-05-17

双波长发射作为一种新的低成本、高效率的白光技术路线受到了广泛的关注. 目前, 单芯片的白光LED已有不少研究报道^[1-5], 而在同一衬底上生长双波长量子阱结构是研究的一个热点方向^[6-10], 即可以通过改变 InGaN/GaN 多量子阱中不同量子阱的 In 组分来获得不同的发射波长.

本文采用金属有机物化学气相沉积 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 技术在蓝宝石衬底上生长了多个基于 InGaN/GaN 多量子阱的双波长结构, 获得了优化的双波长量子阱结构参量. 对在不同条件下的双波长发光特性做了测试和分析, 并对材料的局域化效应、波长漂移及大电流下的效率衰减 (“droop”效应) 进行了研究和机理探索.

1 双波长结构材料的设计与生长

在双波长 InGaN/GaN 量子阱结构的设计中, 需要考虑到量子阱结构的结晶质量、势垒材料类型以及势垒高度对载流子运动的影响、电子阻挡层 (Electron Block Layer, EBL) 的作用等. 为研究双波长结构的光学性质, 本文设计并分次生长了多组双波长量子阱及器件结构, 图 1 为双波长 LED 生长结构. 为表述更加清晰, 表 1 给出了设计生长的材料

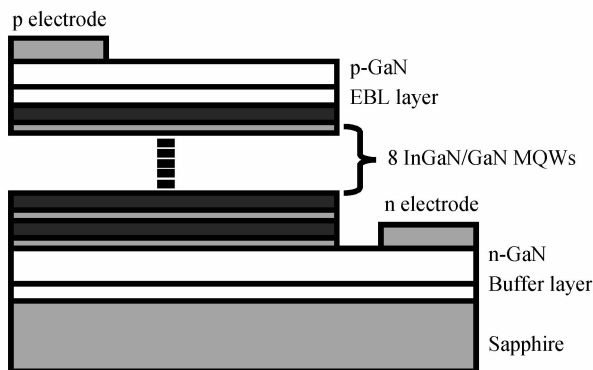


图 1 双波长 InGaN/GaN 多量子阱 LED 结构
Fig. 1 Structure schematic of dual-wavelength

表 1 双波长量子阱结构设计参量

Table 1 design characters of dual-wavelength quantum wells structure

Sample	MQW structure (from n-to p)	Barrier material between last two wells near p-GaN	Width of barrier/nm
1	7green+1blue	GaN	10
2	6blue+1green+1blue	GaN	10
3	6blue+1green+1blue	InGaN	10
4	6blue+1green+1blue	InGaN	6
5	6blue+1green+1blue+1EBL	GaN	10

(蓝光 In 组分 = $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$, 绿光 In 组分 = $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$, EBL = $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$)

结构整体参量.

材料生长过程在商业化的 MOCVD 设备上进行, 采用带有 2° 偏角的 c 面 2 英寸蓝宝石衬底. 首先, 对蓝宝石衬底在 1080°C 下进行高温表面处理, 以去除表面杂质和损伤; 随后降温到 525°C , 生长厚度约 30 nm 的低温成核层, 以缓解材料之间的应力; 然后升高温度到 1050°C 生长约 $2\ \mu\text{m}$ 的 n 型 GaN 层, 生长时间为 1 h. 其次, 降温连续生长 8 个量子阱结构, 绿光量子阱和蓝光量子阱的生长温度分别为 680°C 和 730°C , 设计的所有量子阱宽度均为 3 nm, 绿光 In 组分为 0.22, 蓝光 In 组分为 0.12. 量子垒采用 GaN 材料, 在更高的温度 830°C 下生长, 势垒宽度为 12 nm. 在靠近 p 型最后两阱间势垒对载流子运输有重要的影响, 因此针对不同的样品进行了不同的设计, 详见表 1. 对 5 号样品还生长了 AlGaIn 电子阻挡层, Al 组分为 0.3, 厚度为 10 nm. 最后, 生长的 p 型 GaN 生长温度在 920°C , 生长厚度大约为 140 nm.

2 结果与讨论

5 个样品是分次制备的, 对所有样品都进行了驱动电流 20 mA 下的电致发光 (Electroluminescent, EL) 测试 (见图 2), 以观测所关注的双波长强度对比. 最先生长的是 1 号和 2 号样品, 两个样品的差别是基础量子阱材料不同, 1 号样品前几个阱均是绿光阱. 由图 2 可见两个样品均实现了双波长发射, 但 1 号样品的绿光峰很弱, 蓝绿光发光强度相差大, 这

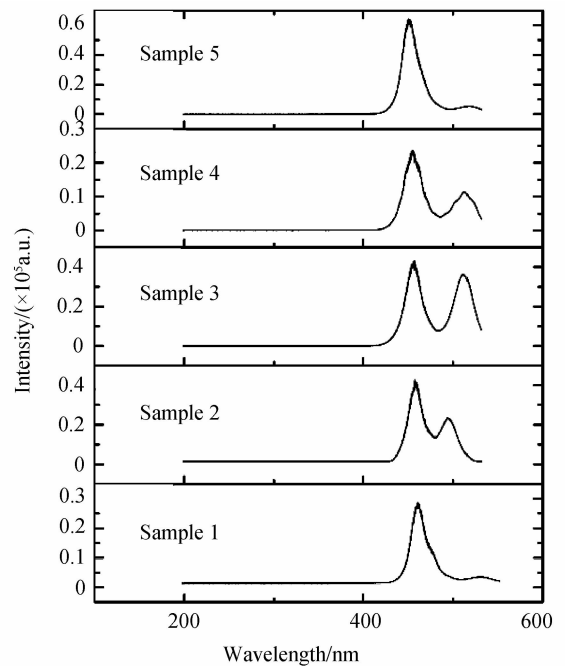


图 2 20 mA 电流下 5 组样品的电致发光结果

Fig. 2 Electroluminescence results of five samples under drive current of 20 mA

说明采用绿光前置阱由于 In 组分较高,从而导致了发量子阱材料位错密度高,晶体质量差,降低了发光性能;而且蓝光阱位于靠近 p 型层的第一个阱有利于降低势垒使空穴更易到达绿光阱产生绿光出射,蓝光进行二次激发也可能增强绿光的出射,因此后几个样品都采用了蓝光量子阱位于靠近 p 型层第一个量子阱的设计。

随后生长了 3 号和 4 号样品用于和 2 号样品对比,区别在于靠近 p 型的最后两阱间势垒所采用的材料和宽度不同. 3 号样品的 InGaN 垒能够进一步降低势垒高度,使得绿光阱的空穴浓度更容易增加,绿光发射强度也就更强. 4 号样品减小了 InGaN 势垒的宽度,试图继续增加进入绿光阱中的载流子,发光强度没有增强而是减弱,其原因应该是势垒太薄,材料质量也随之降低,反而减少了进入绿光阱的空穴,这也说明 10 nm 宽度的 InGaN 势垒是一个合适的生长参量. 5 号样品增加了 LED 结构常用的 AlGaIn 电子阻挡层,以观测光学变化,结果表明虽然有双峰出现,但蓝光强绿光弱,应该是电子阻挡层在阻碍电子过冲的同时也阻碍了空穴进入绿光阱. 因此从光学测试结果来看,3 号样品是最合适的双波长发射量子阱结构。

对 3 号样品进行了变温光致发光 (Photoluminescence, PL) 试验. 激发光源为 325 nm 的氩镉激光器,激发功率为 20 mW,低温装置是 ARS 公司的 DE202s 制冷系统,最低温度可以达到 4.2 K. 激光经由透镜汇聚到样品表面,样品激发产生的荧光由透镜会聚至光谱仪进行数据采集处理并最终输出. 图 3 为对 3 号样品进行变温 PL 测试的结果. 由图可见,温度从 10 K 增加到 295 K 的过程中,蓝光峰强度比绿光峰下降更为明显。

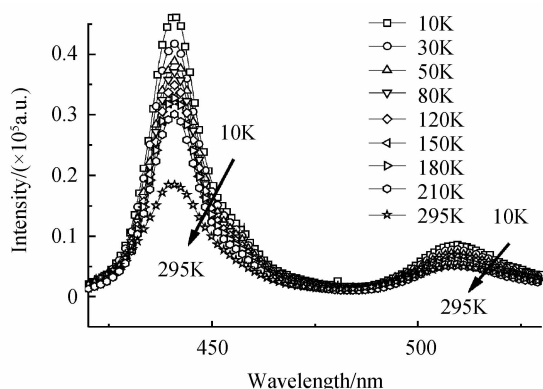


图 3 3 号样品变温光致发光谱

Fig. 3 Temperature-dependent photoluminescence result of sample 3

分别对蓝光和绿光的强度做了归一化处理,由图 4 可见,在整个变温测试中,蓝光的强度下降了

53%,而绿光的强度下降了 38%,这说明高 In 组分的量子阱发光对温度更不敏感,缘于 InGaIn 量子阱的发光更依赖于富 In 团簇形成的局域激子发光^[11]。

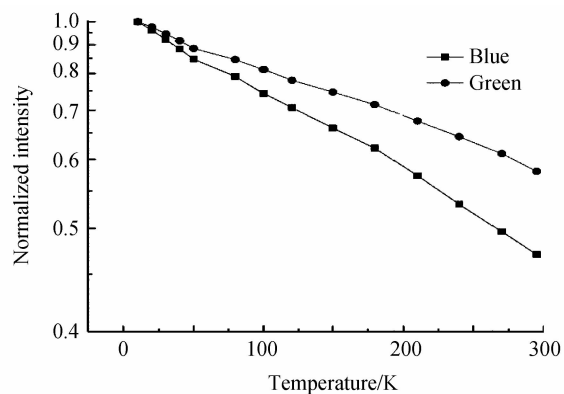
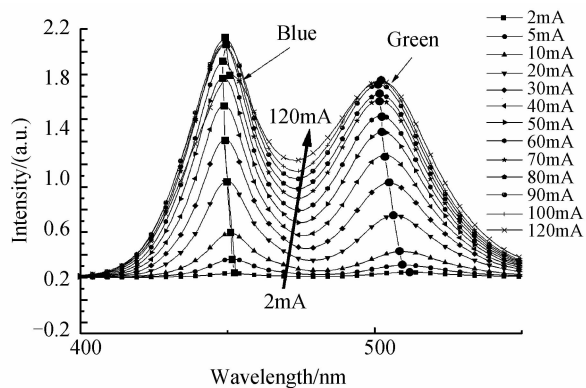
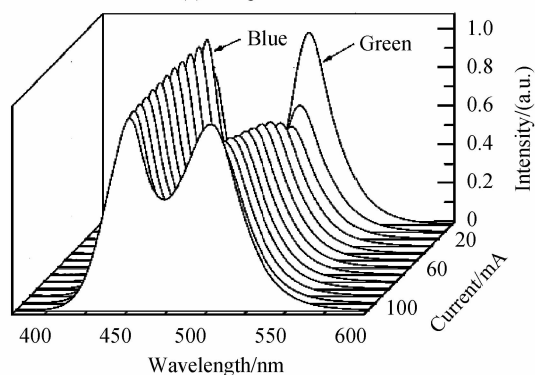


图 4 3 号样品双波长变温光致发光强度归一化曲线
Fig. 4 Normalized intensity of temperature-dependent PL curve of blue and green peaks of sample 3

随后对 3 号样品进行器件工艺流程,并封装制作成了 LED 器件,芯片尺寸为 $254 \times 584 \mu\text{m}^2$. 利用积分球对器件进行了不同电流下的强度测试,测试结果见图 5. 图 5(a) 是 LED 随注入电流的发光强度分布,图 5(b) 是归一化之后的相对强度分布,以便更清楚地呈现出双波长强度随电流变化的趋势分布. 由图可见,从 2 mA 开始,出现双波长发射,波长



(a) EL spectrum



(b) Relative intensity

图 5 双波长相对发光强度

Fig. 5 EL spectrum and relative intensity of dual-wavelength LED under different drive currents

分别为 448 nm 和 510 nm, 此时绿光强度远大于蓝光, 随着电流增大, 蓝光强度迅速增大, 绿光/蓝光强度比下降, 在 10 mA 时, 强度比到达最小值; 继续增大电流, 双波长强度同时增大, 但绿光增大的幅度更大一些.

一般认为多量子阱 LED 发光主要集中在靠近 P 型层的第一个量子阱中, 因此在 3 号样品的结构中, 蓝光应该比绿光强度更大; 但在实验结果中, 2 mA 的小电流下, 绿光输出要比蓝光强. 这个反常的光学现象应该源于小电流下 In 团簇的激子局域化效应使得高 In 组分的绿光阱具有更强的载流子俘获能力. 因此初始绿光强度远大于蓝光, 随着电流的增大, 退局域化效应开始作用, 绿光强度减弱; 同时蓝光阱载流子的非辐射复合也趋于饱和, 因此蓝光强度迅速增大, 在 10 mA (电流密度大约 10 A/cm²) 时, 绿光/蓝光到达极小值; 继续增大电流, 在蓝光阱的强发光对绿光阱造成的二次激发以及蓝光阱载流子饱和溢出到达绿光阱的双重作用下, 绿光/蓝光的强度比呈现缓慢增大趋势.

从图 5(a) 中可以看到, 蓝绿光同时出现先蓝移后红移的现象, 但具体表现有所不同. 对于蓝移情况, 绿光蓝移近 10 nm, 蓝光蓝移 3.2 nm (见图 6), 这是由于绿光阱的极化效应比蓝光阱强所引起的; 红移则考虑为大电流密度下热效应突出表现所致, 蓝绿光的红移量表现一致.

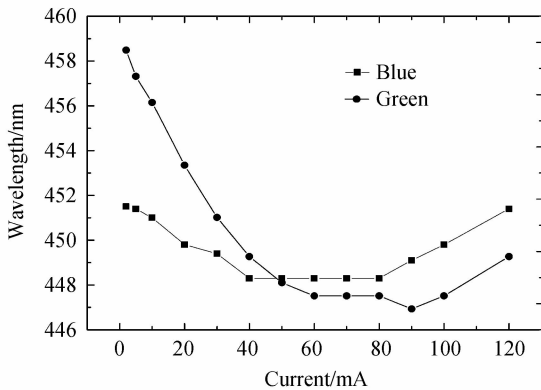


图 6 双波长 LED 波长漂移

Fig. 6 Drift of peak wavelengths of dual-wavelength LED

为了进一步分析不同 In 组分的 InGa_N 量子阱产生的极化效应对波长的影响, 对不同 In 组分的蓝绿量子阱的极化场进行了计算. 极化电场是由自发极化电场和压电极化电场两部分叠加而成的, 以 c 轴方向为正方向. 对于自发极化^[12], 则

$$P_{sp}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = -0.0413x - 0.0339(1-x) + 0.0378x(1-x) \quad (1)$$

对于压电极化, 则

$$P_{pz}(\text{GaN}) = -0.918\epsilon + 9.541\epsilon^2 \quad (2)$$

$$P_{pz}(\text{InN}) = -1.373\epsilon + 7.559\epsilon^2 \quad (3)$$

$$P_{pz}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = xP_{pz}(\text{InN}) + (1-x) \cdot P_{pz}(\text{GaN}) \quad (4)$$

式中 ϵ 是应变, $\epsilon = (a_{\text{sub}} - a)/a$. 总的极化电场

$$E = (P_{pz} + P_{sp}) / \epsilon\epsilon_0 \quad (5)$$

ϵ_0 为真空介电常量.

经过计算, In_{0.12}Ga_{0.88} 的极化场强大小为 1.642 MV/cm, In_{0.22}Ga_{0.78}N 的极化场强大小为 3.083 MV/cm. 图 7 为采用 Crosslight 模拟软件计算的极化电场作用下的能带图. 可以看到, 极化电场使得量子阱能带发生改变, 绿光阱更强的极化电场使得能带更加弯曲, 阱中量子态增加, 由此带来发光波长更大的漂移.

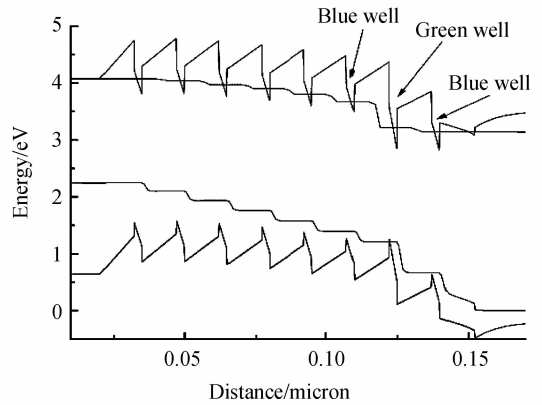


图 7 极化电场作用下的双波长 LED 能带图

Fig. 7 Energy band diagram of dual-wavelength LED under polarized electric field

分别就不同驱动电流下双波长 LED 的蓝光和绿光强度进行了归一化拟合, 结果如图 8. 蓝光发光效率小电流下迅速提升, 在 20 mA 附近到达极值, 之后呈现效率下降趋势, 出现“droop”效应^[13], 并且下降很快. 绿光发光效率则相对缓慢上升, 在 40 mA 附近到达极值, 之后同样呈现“droop”的效应. 值得指出的是, 在 120 mA 电流时, 蓝光的效率已经下降 60%, 绿光的发光效率下降了 40%. 显然, 绿光的

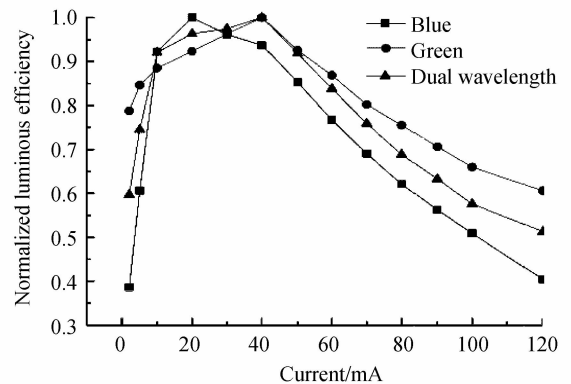


图 8 不同电流下的双波长 LED 发光效率归一化曲线

Fig. 8 Normalized luminous efficiency Curve under different drive current of dual-wavelength LED

“droop”效应要比蓝光表现更弱,并没有出现大电流下载流子退局域化而导致更强的“droop”效应,分析认为由于阱所处位置的不同,在较大电流下,蓝光阱更易发生载流子泄漏从而导致较强的出光效率降低现象。

3 结论

通过设计不同的结构参量生长了 5 组双波长 LED 结构,获得了优化的量子阱结构参量. 光学测试表明不同 In 组分的量子阱位置、垒间材料和厚度都会对发光强度有较大影响,以 InGaN 做双波长发射垒间材料,适当减小垒层厚度是合适的生长条件. 通过对双波长变温 PL 光谱分析显示,InGaN/GaN 量子阱发光更依赖于 In 团簇形成的局域激子发光. 计算了不同 In 组分的量子阱中极化场的强度及其对能带结构的改变,并对波长漂移的原因进行了解释. 分别对蓝绿双波长发光效率进行拟合分析,给出了“droop”效应可能的产生原因.

参考文献

- [1] WANG X H, GUO L W, JIA H Q, *et al.* Control performance of a single-chip white light emitting diode by adjusting strain in InGaN underlying layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(11): 1913-191.
- [2] OZDEN I, MAKARONA E, NU RMIKKO A V, *et al.* A dual wave length indium gallium nitride quantum well light emitting diode[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **79**(16): 2532-2534.
- [3] CHEN C H, CHANG S J, SU Y K. InGaN/GaN multiple quantum-well dual wave length near-white light emitting diodes[J]. *Physica Status Solidi C*, 2003, **0**(7): 2257-2260.
- [4] SHEU J K, PAN C J, CHI G C, *et al.* White-light emission from InGaN-GaN multiquantum-well Light-emission diodes with Si and Zn codoped active well layer[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2002, **14**(4): 450-452.
- [5] GUO Xiao-yun, GRATT J W, SCHUBERT E F. Photo recycling semiconductor light emitting diode[C]. *SPIE*, 2000, **3938**: 60-67.
- [6] DAMILANO B, GRANDJEAN N, PERNOT C, *et al.* Monolithic white light emitting diodes based on InGaN/GaN multiple-quantum wells [J], *Japanese Journal Applied Physics*, 2001, **40**(9AB): L918-L920.
- [7] QI Y D, LIANG H, TANG W, *et al.* Dual wavelength InGaN/GaN multi-quantum well LEDs grown by metal organic vapor phase epitaxy[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **272**(1-4): 333-340.
- [8] SHEN G D, ZHANG N G, *et al.* A dual-wavelength InGaN/GaN MQW growing by MOCVD [J]. *Semiconductor Optoelectronic*, 2007, **28**(6): 349-353.
- [9] CHEN Jun, FAN Guang-han, ZHANG Yun-yan. The investigation of performance improvement of GaN-based dual-wavelength light-emitting diodes with various thickness of quantum barriers[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61**(17): 564-570.
- [10] CHICHIBU S, AZUHATA T, SOTA T, *et al.* Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multi-quantum well structures[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, **69**(27): 4188-4190.
- [11] XU Wen-lan, LI Wei-jun, ZHANG Bo, *et al.* Experimental and theoretical study of blue InGaN/GaN multiple quantum well blue light-emitting diodes [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(5): 3421-3426.
- [12] BERNARDINI F. Spontaneous and piezoelectric polarization: basic theory vs practical recipe in nitride semiconductor devices: principles and simulation[R]. 2007: 49.
- [13] CAO X A, YANG Y, GUO H. On the origin of efficiency roll-off in InGaN-based light-emitting diodes [J]. *Journal Applied Physics*, 2008, **104**(9): 093108-4.