

doi:10.3788/gzxb20174603.0325002

利用选择性外延法生长单芯片双波长 白光 InGaN/GaN 多量子阱结构

王福学¹, 叶烜超²

(1 无锡职业技术学院 汽车与交通学院, 江苏 无锡 214121)

(2 江南大学 理学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要:为了制备单芯片无荧光粉白光 InGaN/GaN 多量子阱发光结构,利用选择性外延生长法在 SiO₂ 条纹掩模板上生长出具有梯形形貌的 GaN 微面结构,并在该 GaN 微面结构上生长 InGaN/GaN 多量子阱结构,最终在单芯片上获得了双波长发光.结果表明:梯形 GaN 微面由(0001)和(11-22)面组成,两者的表面能和极性不同,并且在 InGaN/GaN 多量子阱生长过程中,In 原子和 Ga 原子迁移速率不同,从而使得(0001)和(11-22)面上的多量子阱具有不同的发光波长;该性质可以使(11-22)面的微面量子阱发出蓝光(峰值波长为 420 nm),而(0001)面的量子阱发出黄光(峰值波长为 525 nm),最终形成双波长的复合白光外延结构.

关键词:白光;发光二极管;选择性外延;GaN 微面;多量子阱

中图分类号:TN304.23

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2017)03-0325002-5

Growth of Single-chip Dual-wavelength White-light InGaN/GaN Multiple Quantum Wells by Using the Selective Epitaxial Growth Method

WANG Fu-xue¹, YE Xuan-chao²

(1 School of Automobile and Transportation, Wuxi Institute of Technology, Jiangsu, Wuxi 214122, China)

(2 School of Science, Jiangnan University, Jiangsu, Wuxi 214122, China)

Abstract: In order to fabricate the phosphor-free InGaN/GaN multiple quantum wells (MQWs) with white light emission, the GaN microfacets with trapezoidal structure were grown using SiO₂ stripe mask patterns, and then the InGaN/GaN multiple quantum wells (MQWs) were regrown on the GaN microfacets, forming dual-wavelength emissions in a single chip. The results indicate that, the trapezoidal GaN microfacet is composed of (0001) and (11-22) planes, which is attributed to the differences of surface polarity and surface energy. Also, the different color emissions on (0001) and (11-22) planes are due to the different diffusion rates of In and Ga adatoms; this property allows microfacet MQWs emit blue light (emission peak at 420 nm) from the (11-22) plane and yellow light (emission peak at 525 nm) from the top (0001) plane, the mixing of which leads to the perception of white light emission.

Key words: White light; Light-emitting diodes; Selective area epitaxy; GaN microfacet; Multiple quantum wells

OCIS Codes: 250.5590; 160.4670; 160.4760; 230.0250; 230.3670; 310.6860

0 引言

III 族氮化物具有材料禁带宽、介电常量小、击穿电压高、物理化学稳定性好等优良性能,近几年,其被广

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金(No. BK20150158)资助

第一作者:王福学(1976-),男,讲师,博士,主要研究方向为宽禁带半导体光电材料与器件. Email: wangfuxue2008@163.com

收稿日期:2016-10-21;录用日期:2016-12-30

<http://www.photon.ac.cn>

泛用于制备高效光电子器件,因此它的生长成为了研究热点之一.目前,采用蓝光或紫外发光二极管(Light-Emitting Diode, LED)激发荧光粉发光来产生白光的LED结构已广泛市场化^[1].在白光LED技术的发展中,主流技术是通过蓝光或紫光LED芯片二次激发荧光粉形成混色白光发光,而无荧光粉单芯片LED方案的出现,简化了制造工艺以及具有潜在高效能的优点,这种方案已经引起研究人员的广泛关注.单芯片白光LED的实现方案包含多种波段的半导体量子阱的堆叠,调控不同量子阱的波段可以实现双基色或者三基色的混合白光.理论上,由于InGaN的带隙随着不同的镉元素含量所包含的光谱范围为350~1750 nm,合适的镉元素含量的InGaN/GaN量子阱以及合适的InGaN阱层宽度可以被用来发射可见光区域内的所有光.然而,生长可以发射绿光到红光的InGaN/GaN量子阱时,需要降低生长温度来减少镉元素的结合,但这会降低材料的晶体质量.特别地,镉元素过高,会出现较高级别的In凝聚现象,造成富In组分附近的量子阱层会形成更多的堆叠层错^[2-4].另外,在传统的(0001)c面生长InGaN/GaN量子阱时,具有很强的压电极化效应,从而产生的量子限制斯塔克效应会降低量子阱的发光效率^[5-7].因此,很难制造高效率的InGaN基绿光和红光LEDs.

为了解决这些难题,很多方法已经被用来实现单芯片InGaN基多色LEDs.单芯片LED可以实现多色光谱分布的白光或近白光.因此,关键的问题是制备出可以有效发射绿光、黄光或红光的InGaN/GaN量子阱结构.因为InGaN生长过程中出现的相分凝现象容易发生In组分波动并且形成富In区域^[8],富In区域会出现载流子局部态从而形成低势能点,这些局域态的低势能点可以发射可见区的长波光^[9].另外,具有红光发光的类量子点结构可以通过控制镉含量和量子点直径来获得.长波长光发射产生在局部态,短波长光发射产生在低In区域的载流子自由态,这样长波长和短波长的发光会混色产生白光^[10].为了实现高光效的短波发射,另一种生长相分凝的蓝光量子阱InGaN层方法已经被提出^[11].相分凝产生的绿光或琥珀色与蓝光混色以后可以产生白光.二次外延生长也是一种有效率的方法来实现不同波长的复合外延层结构.例如,一个蓝色/绿色双波长LED可以通过第一次在蓝光量子阱横向部分刻蚀,然后重新生长绿光量子阱来填补刻蚀区域来制造.载流子平行注入到双波长量子阱的LED里将导致在高注入电流下形成稳定的白光发射^[12].

然而,抑制量子阱中的强压电极化场通常可以有效改善氮化物器件的效率.许多小组已经广泛研究了生长在非极性面和半极性面的GaN和GaInN基器件,因为半极性面和非极性面的GaN可以有效减小压电极化场^[13].最近几年,选择性外延生长技术已经广泛应用于锥体和条纹状InGaN结构的生长中.选择性横向外延生长技术(Selective Area Epitaxy, SAE)不仅减少垂直的穿透位错^[14],而且侧壁将在选择性横向外延生长期间形成不同的晶面,这些晶面将是非极性面或半极性面.在圆孔模板上选择性生长GaN通常会形成6个相同的半极性面(1-101)侧壁^[15].对于条纹图案选择性横向外延生长,不同晶向的条纹模板可以形成具有不同倾斜角度的半极性面^[16].半极性和非极性外延层内部的压电极化比那些生长在(0001)面的外延层低的多^[17].此外,生长在非极性面和半极性面上的InGaN/GaN多量子阱在选择性外延生长过程中,源材料从掩模区域向生长区域迁移速度不一样^[18],因此在侧壁和中心区域形成波长可控的多基色LED结构.因此,本文工作利用选择性外延生长具有梯形结构的GaN微面模板,并在其上生长InGaN/GaN多量子阱.通过控制量子阱的生长参量获得白光发光的条纹InGaN/GaN多量子阱结构.

1 实验

样品通过Aixtron G3HT 2400金属有机物化学气相沉积(Metal Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD)系统生长,用三甲基镓、三乙基镓、三甲基镉和氨气作为前驱生长源.首先,在2英寸的c面蓝宝石衬底上生长2 μm厚的GaN外延层,随后在GaN上制备晶向为[1-100]方向的SiO₂条纹模板图案:首先在GaN表面利用等离子体增强化学气相沉积法沉淀200 nm SiO₂,随后通过传统的光刻和湿法腐蚀获得SiO₂条纹模板.模板窗口和周期尺寸分别是4 μm和12 μm.然后在窗口区域进行GaN二次外延,生长温度为990 °C,反应腔体压强和生长时间分别为400 mbar和60 min.紧接着生长5个周期的InGaN/GaN多量子阱层.量子阱势垒层和阱层生长温度分别为770 °C和690 °C,反应压强为400 mbar.势垒层生长时间为390 s,氨气流量为17 SLM,生长时间为390 s,三甲基镓(TMGa)流量为280 sccm.阱层的生长时间为110 s,氨气流量为17 SLM,三甲基镓(TMGa)流量为280 sccm,三甲基镉的流量为1 000 sccm.最后在量子阱表面覆盖一层20 nm的p型GaN盖帽层.实验采用JEOL JSM-7000F场发射扫描电镜(Scanning Electron Microscopy,

SEM)对样品进行形貌分析. 样品的光致发光(Photoluminescence, PL)谱测试采用 Renishaw inVia 系统, 激发光源为 325 nm He-Cd 激光器. 阴极荧光(Cathode Luminescence, CL)谱是在扫描显微镜上装配 mono-CL3 荧光探头测试获得.

2 结果与讨论

图 1 是沿[1-100]方向形成的生长在条纹 GaN 微面上的 InGaN/GaN 多量子阱剖面 SEM 图. 梯形条纹由倾斜的侧壁和顶面(0001)平面构成. 侧壁与底面的倾斜角度是 58° , 表明这一侧壁是沿着[1-100]方向的 GaN(11-22)半极性面. 这个特定的结构可以通过选择性横向外延技术获得, 因为 GaN 在[1-100]方向的选择性外延生长, 它的微面结构对反应腔体的压强和生长温度十分敏感; (0001)和(11-22)面是[1-100]方向上最稳定的晶面, 因为它们的表面能较低. 在低温下, (0001)面消失, 由(11-22)面组成的侧壁出现. 这表明微面结构的改变与表面极性和表面能有紧密的关系, 因为表面的稳定性依赖于这些参量^[19].

利用光致发光(PL)测试该微面结构的 InGaN/GaN 多量子阱(如图 2)可以观察到双波长发光峰: 一个发光峰值大约为 420 nm, 另一个大约在 525 nm. 为了研究两种双波长发光的电致发光性质, 在外延片的表面和侧壁焊接 In 球分别作为简易的 p 型和 n 型电极, 并注入 100 mA 的正向电流, 可以观察到两个发光峰的混合而获得白光, 从图 2 的插图中可以清晰看到白光发光. 这与传统的技术有显著的不同, 传统技术通过设计不同输出光的发射器或用荧光粉作为二次发光源混色来发射白光. 图 2 也测试了随着激发功率的增大, PL 谱的变化. 在图 2 中对于 A 和 B 两个峰, 随着 PL 激发能的增大, 能观察两个峰的中心波长都会发生蓝移, 这是由能带填充效应和量子阱内压电极化场的屏蔽效应引起的^[20]. 从图中还可以看到峰值 A 的 PL 发光峰的蓝移值比峰值 B 要小. 这归因于生长在 c 面(0001)GaN 量子阱内极化电场高于半极性面的量子阱结构^[21].



图 1 沿[1-100]方向生长的 InGaN/GaN 条纹多量子阱 SEM 剖面图

Fig. 1 Cross-sectional SEM image of stripes along the [1-100] direction with InGaN/GaN MQWs on GaN microfacets

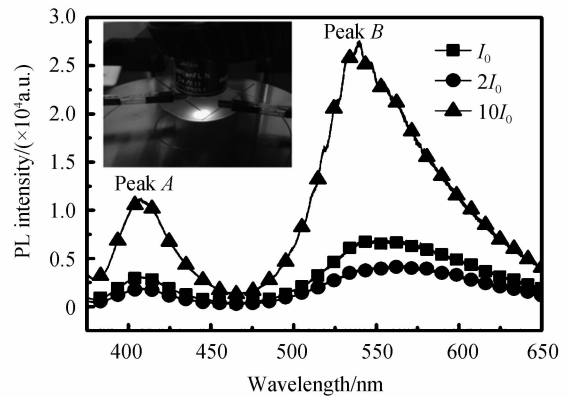


图 2 梯形条纹微面 InGaN/GaN 多量子阱的室温 PL 谱, 插图为该量子阱在 100mA 电流注入下的电致发光照片

Fig. 2 Room-temperature PL spectrum of InGaN/GaN MQWs grown on trapezoidal GaN microstrips. The inset shows a photograph of light emitted from the MQW stripes upon injection at 100 mA

为了证实条纹量子阱中的两个发光峰的起源, 本文测试了不同微面结构上的局域量子阱的 CL 谱, 图 3 是(0001)顶面和(11-22)侧面两个微面上的多量子阱光谱, 图中 365 nm 的发光峰是微条纹量子阱下的 GaN 衬底的发光. 另一个 525 nm 长波长发光峰在平顶面(0001)被观察到, 而(11-22)斜面的量子阱发光峰中心波长大约为 420 nm. 图 4 中的单色 CL 图进一步显示每个面的条纹量子阱发光峰的来源. 在波长 420 nm 的 CL 扫描下, 我们注意到顶面(0001)呈现暗色, 然而, (11-22)斜面上具有均匀的发光强度. 相反, 在波长 525 nm 扫描下, 没有 CL 发光从斜面(11-22)被观察到, 而在侧面(11-22)可以显著观测到亮色发光. 这些结果与 PL 和 CL 光谱上看到的发光峰相一致.

这种单芯片上 InGaN/GaN 量子阱双波长的发光特性是由于 MOCVD 选择性横向外延生长过程中原子迁移引起的. 通常在选择性横向外延生长中, 原子的运动存在 3 种途径, 一种主要方式是垂直气相扩散, 另外还包含两种辅助迁移扩散方式: 水平气相扩散过程和源材料从掩膜区向图形生长窗口区迁移过程. 根据实验

统计结果,一般当开槽图形生长窗口尺寸大于 $5\ \mu\text{m}$ 后,源材料从掩膜区向图形生长窗口区的迁移过程可以忽略不计,生长中占据主要作用的是垂直和水平气相扩散,因为在 MOCVD 外延过程中源材料原子的迁移距离大多数只有几个微米.但是当开槽图形生长窗口尺寸小于 $5\ \mu\text{m}$ 时,源材料从掩膜区向图形生长窗口区的迁移过程就不能忽略,而且占据主导作用^[22-24].本文实验中设计的图形生长窗口尺寸小于 $5\ \mu\text{m}$,在选择性横向外延生长过程中源材料从掩膜区向生长窗口区的原子迁移起着决定性作用.由于在气相生长过程中,III 族原子迁移长度顺序依次是 $\text{In} > \text{Ga} > \text{Al}$,因此在选择性外延生长中 In 组分的原子迁移长度要高于 Ga 原子,从而形成梯形顶面量子阱中的 In 组分高于侧壁量子阱中 In 组分,最终观察到梯形顶面量子阱的发光峰波长远大于侧面量子阱的发光峰.

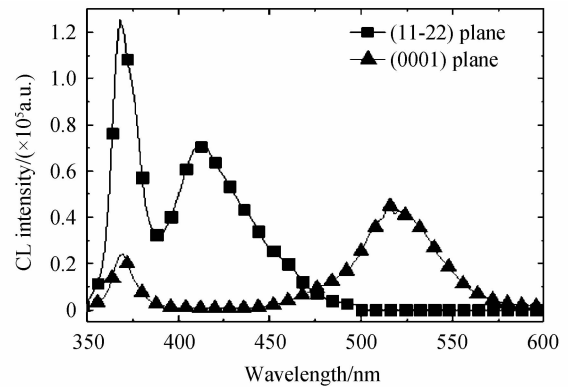


图3 (0001)顶面和(11-22)侧面上量子阱发光的 CL 谱
Fig. 3 CL spectrum of MQWs obtained at the local spots of the top flat (0001) plane and inclined (11-22) side plane

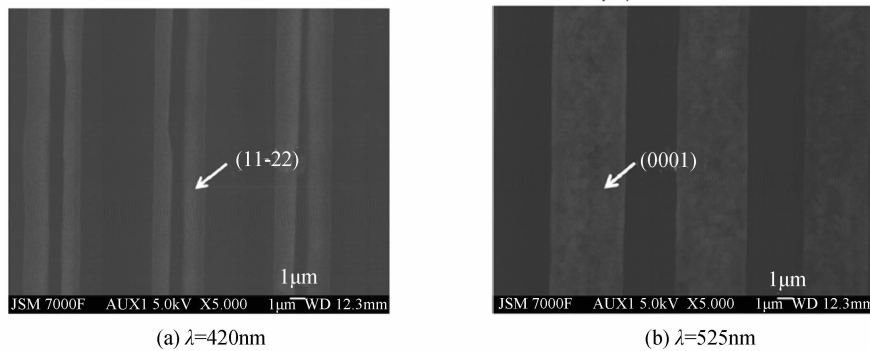


图4 条纹量子阱在波长为 420 nm 和 525 nm 激发下的单色 CL 图
Fig. 4 Monochromatic CL images of MQW stripe for $\lambda = 420\ \text{nm}$ and $\lambda = 525\ \text{nm}$

3 结论

本文利用选择性外延技术生长由(0001)面和(11-22)半极性面组成的剖面呈梯形结构的 GaN 微面模板,并利用此微面模板生长出具有双波长发光特性的 InGaN/GaN 多量子阱.通过 PL 和局域 CL 测试验证了双波长发光来源于(11-22)半极性面和(0001)c 面量子阱的发光.c 面量子阱发光峰相比于侧壁(11-22)面的量子阱发光峰发生显著红移,原因是由于在选择性横向外延生长过程中,In 原子相比 Ga 原子较易从掩膜区域向窗口中心区域迁移.这种双波长发光结构对于单芯片白光 LED 的制备具有一定的价值.

参考文献

- [1] OULIANOV D A, CROWELL R A, GOSZTOLA D J, *et al.* Ultrafast pulse radiolysis using a terawatt laser wakefield accelerator[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**(5): 053102.
- [2] NARUKAWA Y, SANO M, SAKANOTO T, *et al.* Successful fabrication of white light emitting diodes by using extremely high external quantum efficiency blue chip [J]. *Physica Status Solidi A*, 2008, **205**(5): 1081-1085.
- [3] LIN Yen-sheng, MA Kung-jeng, HSU Cheng, *et al.* Dependence of composition fluctuation on indium content in InGaN/GaN multiple quantum wells [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, **77**(6): 2988-2990.
- [4] LIN Yen-sheng, MA Kung-jen, HSU Cheng, *et al.* Quasi-regular quantum-dot-like structure formation with post-growth thermal annealing in InGaN/GaN quantum wells[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **80**(14): 2571-2573.
- [5] LIN Yen-sheng, YANG Chi-chong, HSU Cheng, *et al.* A microstructure study of post-growth thermally annealed InGaN/GaN quantum well structures of various well widths[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **252**(1-3): 107-122.
- [6] TAKEUCHI T, SOTA S, KATSURAGAWA M, *et al.* Quantum-confined Stark effect due to piezoelectric fields in GaInN strained quantum wells[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, **36**(part2, No. 4A): L382-L385.
- [7] CHICHIBU S F, ABARE A C, MINSKY M S, *et al.* Effective band gap inhomogeneity and piezoelectric field in InGaN/GaN multiquantum well structures[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(14): 2006-2008.

- [8] RIBLET P, HIRAYAMA H, KINOSHITA A, *et al.* Determination of photoluminescence mechanism in InGaN quantum wells[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**(15): 2241-2243.
- [9] HO I H, STRINGFELLOW G B. Solid phase immiscibility in GaInN[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, **69**(18): 2701-2703.
- [10] CHENG Yung-chen, LIN En-chiang, WU Cheng-ming, *et al.* Nanostructures and carrier localization behaviors of green-luminescence InGaN/GaN quantum-well structures of various silicon-doping conditions[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(14): 2506-2508.
- [11] WANG X H, JIA H Q, GUO L W, *et al.* White light-emitting diodes based on a single InGaN emission layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(16): 161912.
- [12] LEE S N, PAEK H S, KIM H, *et al.* Monolithic InGaN based white light-emitting diodes with blue, green, and amber emissions[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(8): 081107.
- [13] PARK I K, KIM J Y, KWON M K, *et al.* Phosphor-free white light-emitting diode with laterally distributed multiple quantum wells[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(9): 091110.
- [14] FENEBERG M, LIPSKI F, SAUER R, *et al.* Piezoelectric fields in GaInNGaN quantum wells on different crystal facets[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(24): 242112.
- [15] ZHELEVA T S, NAM O H, ASHMAWI W M, *et al.* Lateral epitaxy and dislocation density reduction in selectively grown GaN structures[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **222**(4): 706-718.
- [16] YU H B, LEE L K, JUNG T, *et al.* Photoluminescence study of semipolar {10-11} InGaN/GaN multiple quantum wells grown by selective area epitaxy[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(14): 141906.
- [17] YANG Guo-feng, CHEN Peng, WANG Ming-yue, *et al.* Selective epitaxy of InGaN/GaN multiple quantum wells on GaN side facets [J]. *Physica E*, 2012, **45**: 61-65.
- [18] FENEBERG M, THONKE K. Polarization fields of III-nitrides grown in different crystal orientations[J]. *Journal of Physics Condensed Matter an Institute of Physics Journal*, 2007, **19**(40): 403201.
- [19] SAKATA Y, INOMOTO Y, KOMATSU K, *et al.* Surface migration effect and lateral vapor-phase diffusion effect for InGaAsP/InP narrow-stripe selective metal-organic vapor-phase epitaxy[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **208**(1-4): 130-136.
- [20] HIRAMATSU K, NISHIYAMA K, ONISHI M, *et al.* Fabrication and characterization of low defect density GaN using facet-controlled epitaxial lateral overgrowth (FACELO)[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **221**(1-4): 316-326.
- [21] ZHANG B, EGAWA T, ISHIKAWA H, *et al.* Thermal stability of InGaN multiple-quantum-well light-emitting diodes on an AlN/sapphire template[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(6): 3170-3174.
- [22] BERNARDINI F, FIORENTINI V, VANDERBILT D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides[J]. *Physics Review B*, 1997, **56**(16): 10024-10027.
- [23] CAI Li-e, ZHANG Bao-ping, ZHANG Jiang-yong, *et al.* Fabrication and characteristics of GaN-based blue VCSEL [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(4): 452-456.
蔡丽娥, 张保平, 张江勇, 等. GaN 基莅临圆满解决 VCSEL 的制备及光学特性[J]. *发光学报*, 2016, **37**(4): 452-456.
- [24] SRINIVASAN S, STEVENS M, PONCE F A, *et al.* Polychromatic light emission from single InGaN quantum wells grown on pyramidal GaN facets[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(13): 131911.