

In 组分渐变提高 InGaN/GaN 多量子阱 发光二极管发光性能*

朱丽虹 蔡加法 李晓莹 邓彪 刘宝林[†]

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

(2009 年 10 月 29 日收到; 2009 年 11 月 19 日收到修改稿)

利用金属有机物化学气相沉积系统在蓝宝石衬底上通过有源层的变温生长, 得到 In 组分渐变的量子阱结构, 从而获得具有三角形能带结构的 InGaN/GaN 多量子阱发光二极管(LED) (简称三角形量子阱结构 LED). 变温光致发光谱结果表明, 相对于传统具有方形能带结构的量子阱 LED (简称方形量子阱结构 LED), 三角形量子阱结构有效提高了量子阱中电子和空穴波函数的空间交叠, 从而增加了 LED 的内量子效率; 电致发光谱结果表明, 三角形量子阱结构 LED 器件与传统结构 LED 器件相比, 明显改善发光峰值波长随着电流的蓝移现象. 通过以上的结果比较, 三角形量子阱结构 LED 比传统结构 LED 具有更高的发光效率.

关键词: 金属有机物化学气相沉积, InGaN/GaN 多量子阱, 发光二极管, 内量子效率

PACC: 7280E, 7360L, 7860F, 7865K

1. 引言

Ⅲ族氮化物半导体材料由于其宽禁带等优点在紫外探测器、发光二极管(LED)、激光二极管(LD)等光电器件中近年来已经取得技术上的突破并迅速产业化^[1,2]. 尤其是其三元合金 InGaN, 通过调节合金中 In 的组分, 禁带宽度理论上可从 0.70 eV (InN) 连续变化到 3.4 eV (GaN), 发光波长覆盖了整个可见光波段和部分紫外光波段, 以 InGaN/GaN 量子阱结构作为发光器件 LED, LD 的有源层有着非常重要的作用, 其发光效率远比传统的Ⅲ-V 半导体材料高, 尽管其位错密度很高. 目前一般认为其较高的发光效率来源于量子阱中的 In 组分不均匀或者富 In 量子点而强局域化的激子发光, 即所谓的激子局域化效应 (exciton localization effect)^[3-5]. 另外, 由于 GaN 基半导体材料存在较强的自发极化和压电极化现象, 在 InGaN/GaN 量子阱区域形成大的内建电场, 这一极化电场导致 InGaN/GaN 量子阱能带由平带变为倾斜, 使得电子和空穴产生空间分离, 降低电子-空穴波函数的交叠, 从而延长载流子辐射寿命, 降低内量子效率, 即所谓的量子束缚

斯塔克效应 (quantum confined Stark effect, QCSE)^[6,7]. 为了消除极化场的影响, 人们做了很多努力, 如在蓝宝石的 r 面或是 SiC 的 a 面衬底上生长非极性 a 面 GaN^[8,9]; 在 $[100]$ 面的 LiAlO₂ 上生长 m 面 GaN^[10]; 或者直接在 a 面和 m 面 GaN 衬底上生长非极性的 GaN 材料^[11]. 由于非极性 GaN 衬底难以得到, 人们就通过调节 GaN 垒层的材料结构如采用 InAlGaN 四元系, 在垒层掺 In 降低阱与垒之间晶格失配的应力以及在生长量子阱之前引入 InGaN/GaN 超晶格结构缓解量子阱有源区中的应力从而降低压电极化对发光效率的影响^[12,13]. 与此同时, Choi 等^[14] 则通过调制量子阱的能带结构来提高电子空穴波函数的空间交叠积分, 从而提高量子阱 LED 的发光效率. 但是这方面的报道还相对较少.

既然极化电场难以消除, 我们可以通过改变量子阱中的能带结构来降低极化电场对发光器件的影响. 在传统的 InGaN/GaN 方形量子阱中, 阱层 In 组分是保持恒定的, 由于极化场的存在, 发生导带和价带倾斜, 从而减少电子和空穴的复合, 降低器件的发光效率. 本研究充分利用金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 系统生长材料的优点和 InGaN 材料

* 国家自然科学基金 (批准号: 60276029) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2004AA311020, 2006AA03Z409) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: blliu@xmu.edu.cn

特有的性质,即 InN 的饱和蒸气压高,在生长过程中随着生长温度的升高,其掺入效率逐渐降低这一特性,在量子阱层 InGaN 的生长过程中,逐渐提高其生长温度,使得 In 组分沿着生长方向(0001)降低,这样 In 组分降低引起的能带倾斜能够补偿由于极化场引起的能带倾斜,从而获得三角形能带结构的 InGaN 阱层.并用变温光致发光谱(PL)和电致发光谱(EL)研究了 LED 的内量子效率及器件的发光特性.

2. 实 验

利用低压金属有机化学气相沉积(LP-MOCVD)系统,在蓝宝石(0001)衬底上生长六方结构 GaN 基 LED 结构材料.分别以 TMGa,TMIn 和 NH₃ 为 Ga,In 和 N 源,SiH₄ 和 Cp₂Mg 为 n 型和 p 型杂质源,以 H₂ 为载气.在生长过程中,两种量子阱结构的 LED 样品都具有 5 个周期,阱层厚度约为 3 nm,垒层厚度约为 16 nm.对于传统的方形量子阱结构的样品,阱层 InGaN 在固定的温度下生长,通过改变阱层 InGaN 的生长温度可以获得不同的发光波长;对于三角形量子阱结构的样品,通过改变阱层 InGaN 起始生长温度可以获得不同发光波长的样品.实验中对于两种量子阱结构,我们都制备了两组具有不同发光波长的样品.传统方形量子阱结构的样品,阱层 InGaN 在固定的温度 730 ℃ 和 760 ℃ 下生长,对应的 In 组分分别约为 0.18 和 0.12;对于三角形量子阱结构的样品,InGaN 的初始生长温度分别为 680 ℃ 和 730 ℃,对应的初始 In 组分约为 0.30 和 0.18.其余的生长详细参数可参考文献[15].实验中以半导体激光器为 PL 谱的激发光源,其输出波长为 405 nm.在稳恒电流注入的条件下测试 EL 谱,研究不同工作电流下,两系列 LED 的发光特性.

3. 结果与讨论

图 1 所示为两种不同量子阱结构的 InGaN/GaN MQW LED 外延片的(0002) 双晶 X 射线 ω -2 θ 衍射谱.图中较强的峰来自作为多量子阱衬底的 GaN 层,其他较弱的峰是多量子阱的卫星峰.从图 1 可见,三角形量子阱结构的样品与传统的方形量子阱结构一样可以观察到 6 级清晰的卫星峰,说明两种多量子阱结构都具有较好的界面,有利于 LED 的高效发光.

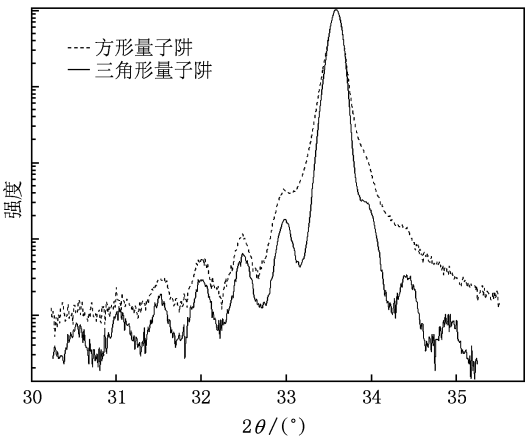


图 1 两种量子阱结构 LED 外延片(0002) 双晶 ω -2 θ 衍射谱

图 2 为两种量子阱结构 LED 样品的变温 PL 谱归一化积分强度随温度的变化曲线.其中纵坐标为 $\lg(I(T))$,横坐标为 T ,这里 I 为归一化积分强度, T 为温度.测量温度范围为 17—300 K.通过样品的变温 PL 谱测试,我们可以粗略研究 LED 的内量子效率.在 PL 测试中,假设入射激发光强为 I_0 ,样品辐射积分强度为 I_r . $\tau_r(T)$ 为载流子的辐射复合寿命, $\tau_{nr}(T)$ 为载流子的非辐射复合寿命,则在温度为 T 时,样品的内量子效率可以表示为^[16]

$$\begin{aligned}\eta_{in} &= \frac{I_r(T)}{I_0} \\ &= \frac{1/\tau_r(T)}{1/\tau_r(T) + 1/\tau_{nr}(T)} \\ &= \frac{1}{1 + \tau_r(T)/\tau_{nr}(T)}.\end{aligned}\tag{1}$$

假设在变化温度测试时,入射激光的光强 I_0 不变,在极低温度附近(~ 0 K),载流子非辐射复合的寿命远大于辐射复合寿命,即 $\tau_{nr} \gg \tau_r$,由此可得下面两式:在 0 K 附近时内量子效率接近 100%,

$$\eta_{in}(\sim 0\text{ K}) = \frac{I_r(\sim 0\text{ K})}{I_0} \cong 1;\tag{2}$$

在室温(RT)下时内量子效率为

$$\begin{aligned}\eta_{in}(\text{RT}) &= \frac{I_r(\text{RT})}{I_0} \\ &= \frac{1/\tau_r(\text{RT})}{1/\tau_r(\text{RT}) + 1/\tau_{nr}(\text{RT})} \\ &= \frac{\tau_{nr}(\text{RT})}{\tau_{nr}(\text{RT}) + \tau_r(\text{RT})}.\end{aligned}\tag{3}$$

从(2),(3)式可得

$$\eta_{in}(\text{RT}) \cong \frac{I_r(\text{RT})}{I_r(\sim 0\text{ K})}.\tag{4}$$

在变温 PL 测试中,保持测试条件不变,同时根据实际实验条件,假设最低温度下(17 K 左右),LED 的内量子效率接近 100%,则室温下的内量子效率可以近似表示为

$$\eta_{\text{in}}(\text{RT}) \propto \frac{I_r(\text{RT})}{I_r(17 \text{ K})}, \quad (5)$$

所以 LED 的内量子效率可以通过计算室温下和最低温度下 PL 谱的积分强度的比值 $I(300 \text{ K})/I(17 \text{ K})$ 得到. 实验中,把不同温度下的 PL 谱强度相对于 17 K 下的峰值强度进行归一化,再对归一化的谱线进行积分强度计算,得到如图 2 所示的两种样品的变温 PL 谱归一化积分强度随温度的变化曲线. 从图 2 中可以明显看出,随着温度从 17 K 升高到 300 K 时,三角形量子阱结构的样品积分强度大约下降一个数量级,而传统方形量子阱结构的样品则下降两个数量级左右,说明三角形量子阱的 LED 内量子效率比传统方形量子阱 LED 的内量子效率高. 在传统的 InGa_N/Ga_N 量子阱中,由于存在极化电场,能带发生倾斜,电子和空穴会分别向阱层的两侧偏离,所以它们的中心不再重合,波函数的交叠急剧下降,它们的复合效率就大大地减小. 而通过调节阱层 In 组分渐变获得的能带倾斜部分抵消了内部的极化场,从而提高了电子空穴波函数的交叠程度,进而提高 LED 的内量子效率.

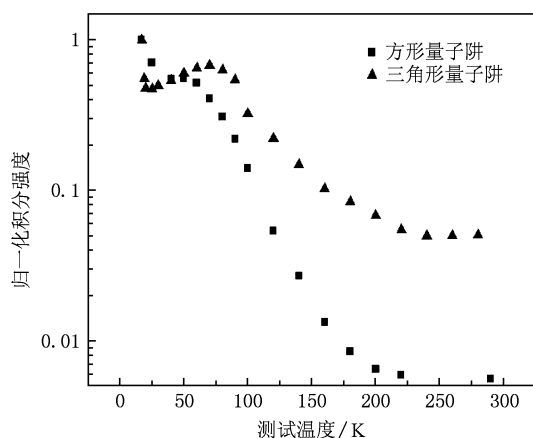


图 2 两种量子阱结构 LED 样品变温 PL 谱归一化积分强度随测试温度变化曲线

同时,从图 2 可以看出,两者积分强度的变化趋势也不一样,传统量子阱结构的 LED,其积分强度随着温度的升高接近单调下降,而三角形量子阱结构的 LED,其积分强度随着温度的升高先下降,然后有所上升,最后再单调下降,这种现象可能要归

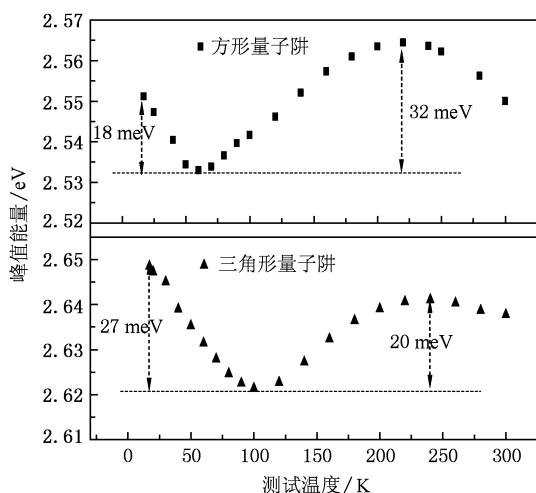


图 3 两种量子阱结构 LED 样品变温 PL 谱峰值能量随测试温度变化趋势

于 InGa_N 量子阱中的激子局域化效应. 一般认为 InGa_N 有源层发光效率高的机理是基于 In 组分空间分布不均匀,形成准量子点,这时有源层的发光可以看成是激子复合. 图 2 中三角形量子阱结构 LED PL 积分强度随测量温度的变化可以分为三个阶段来理解:首先,在极低温度下(17—50 K),电子和空穴的动能都很小,电子和空穴只能在原位发生复合,很大一部分在缺陷中发生非辐射复合,因此一开始温度增大,非辐射复合增大,PL 积分强度变小. 当温度继续增大时(50—100 K),电子和空穴获得的热动能越过某种势垒进入准量子点区域,复合效率比在量子阱中高,这一效果超过了温度升高对非辐射复合的影响,所以 PL 积分强度反而是变大的. 这时载流子的复合是量子点的激子局域效应机理占优势. 准量子点区域的带隙比阱层区域的带隙要小,所以图 3 所示发光峰值能量在这个测量温度区域有所下降. 当温度进一步上升时(100—300 K),非辐射复合却进一步增大,所以 PL 积分强度逐渐变小. 同时图 3 显示峰值能量在这个测量温度区域有所上升. 如图 3 所示,两种量子阱结构 LED 样品变温 PL 谱峰值能量随温度都呈 S 形变化趋势. 这是因为在低温下辐射复合占主导地位,载流子寿命较长,有时间到达局域态发生辐射复合,对应发光波长红移. 当温度上升时,非辐射复合概率上升,载流子寿命减短,发光波长开始蓝移. 最后当温度进一步上升时,由于温度引起的能带填充效应出现,导致发光波长又一次红移. 根据图中的数据可见,对于三角形(方形)量子阱结构的 LED,在温度

上升到 100 K(50 K)左右时,峰值能量下降 27 meV(18 meV),当温度从 100 K(50 K)上升到 240 K 左右时,峰值能量对应增加 20 meV(32 meV). 对比这些数据,可以推测三角形结构量子阱中载流子的局域化效应更强,这可能是因为在渐变 In 组分的生长过程中,更容易形成富 In 区量子点结构.

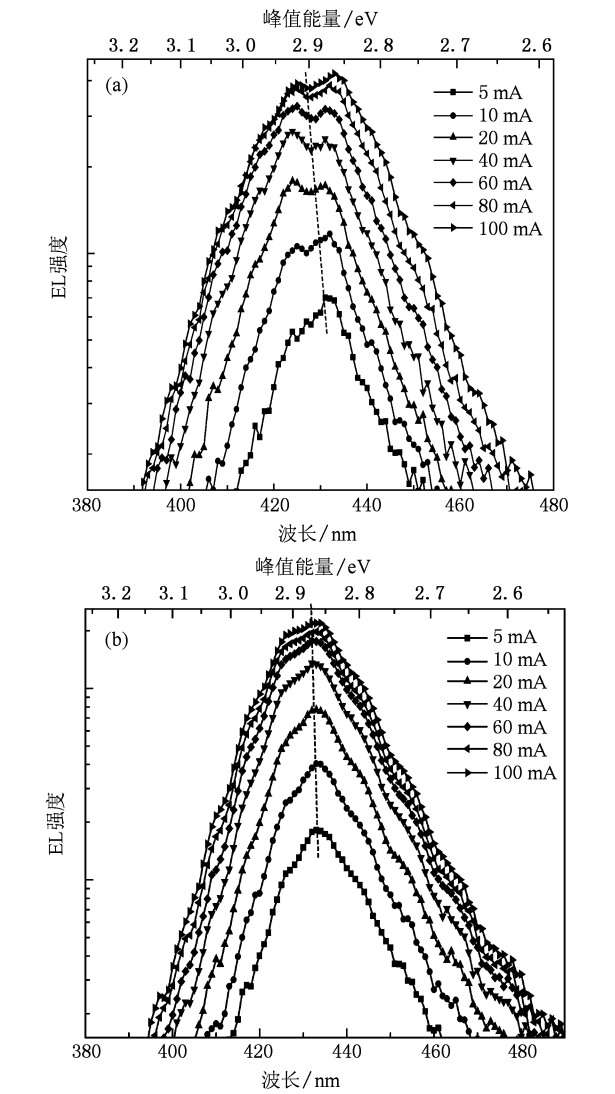


图 4 两种量子阱结构 LED 的 EL 谱与注入电流的关系 (a)传统量子阱结构 LED EL 谱,(b)三角形量子阱结构 LED EL 谱

图 4 为室温下另一发光波长范围的两种量子阱结构 LED 器件发光波长随注入电流的变化情况,器件的制作采用标准的器件制备工艺. 在 20 mA 的工作电流下,三角形量子阱结构和方形量子阱结构 LED 的发光波长分别为 433 和 427 nm. 随着注入电流的增加,图 4(a)中传统量子阱结构的 LED,发光峰从 5 mA 时的 430 nm,蓝移到 40 mA 时的 426 nm,然后就慢慢开始红移,而图 4(b)中三角形量子

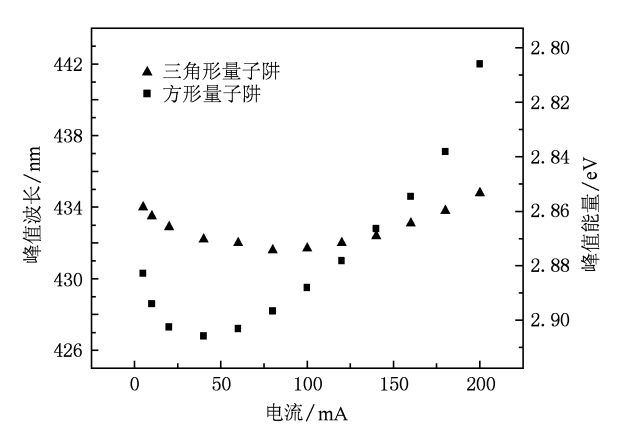


图 5 两种量子阱结构 LED EL 发光峰值随注入电流的变化关系

阱 LED 的发光峰在注入电流从 5 mA 增加到 100 mA 的过程中蓝移现象明显减弱. InGaN/GaN 多量子阱 LED 的 EL 谱发光峰随着注入电流的增加发生蓝移的主要原因是极化场引起的 QCSE. 发光峰蓝移的现象可以做如下解释:首先,在 InGaN/GaN 量子阱中,由于极化场的影响,导带和价带并非平带,而是朝相反方向倾斜的,所以导带中的电子波函数和价带中的空穴波函数在空间上是分离的. 当注入电流增加时,由于电荷屏蔽作用和能带填充效应的影响,使得量子阱中极化场减弱,同时 QCSE 也会减弱,进一步增加电流将进一步减弱 QCSE,所以导带和价带间的能量间距增加,从而发光波长蓝移. 比较两种量子阱结构的 LED 在相同注入电流范围内发光波长蓝移的情况,如图 5 所示,可以推断在三角形量子阱结构中, QCSE 的影响是很小的,因为 In 组分渐变引起的能带倾斜在很大程度上抵消了量子阱中的极化场. 图 5 中传统量子阱结构的 LED,当电流增加到 50 mA 后,发光波长就逐渐红移,这是温度引起的能带填充效应导致的. 原则上当载流子注入到量子阱中不是通过跃迁而发生辐射复合发光就是被材料中的缺陷、位错等所俘获而发生非辐射复合,从而产生焦耳热,使得电光转换效率降低. 图 5 中发光峰蓝移和红移的情况表明在相同的注入条件下,三角形量子阱中载流子的辐射复合利用效率高于传统量子阱,从而提高 LED 的内量子效率.

4. 结 论

本文利用 MOCVD 系统生长了 In 组分渐变的

InGa_N/Ga_N 多量子阱 LED, 利用 In 组分渐变调制量子阱的能带结构得到具有三角形量子阱能带结构的 LED, 从而在很大程度上抵消了量子阱中存在极化场. XRD 结果显示, 调制 In 组分的 LED 外延片和传统的 LED 外延片的晶体质量都很好; 从两种量子阱结构的 LED 变温 PL 谱中可见, 三角形量子阱结构的 LED 内量子效率高于传统量子阱结构的 LED;

EL 谱发光峰随着注入电流的变化结果表明, 三角形量子阱结构 LED 器件发光峰随着注入电流的增加蓝移很小, 而传统结构 LED 器件的发光峰随着电流的增加发生明显的蓝移. 通过以上的结果比较, 我们认为三角形量子阱结构 LED 比传统量子阱结构 LED 具有更高的发光效率和更好的器件性能.

[1] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, Iwasa N, Yamada T, Matsushita T, Kiyoku H, Sugimoto Y, Kozaki T, Umemoto H, Sano M, Chocho K 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L1568

[2] Crowell P A, Yong D K, Keller S, Hu E L, Awschalom D D 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 927

[3] Chichibu S, Azuhata T, Sota T, Nakamura S 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 4188

[4] Narukawa Y, Kawakami Y, Fujita S, Fujita S, Nakamura S 1997 *Phys. Rev. B* **55** R1938

[5] Li W J, Zhang B, Xu W L, Lu W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3421 (in Chinese) [李为军、张 波、徐文兰、陆 卫 2009 物理学报 **58** 3421]

[6] Hangleiter A 2000 *J. Lumin.* **87—89** 130

[7] Kim M H, Schubert M F, Dai Q, Kin J K, Schubert E F, Piperk J, Park Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 183507

[8] Craven M D, Lim S H, Wu F, Speck J S, DenBaars S P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 469

[9] Craven M D, Chakraborty A, Imer B, Wu F, Keller S, Mishra U K, Speck J S, DenBaars S P 2003 *Phys. Stat. Sol. (c)* **0** 2132

[10] Hellman E S, Liliental-Weber Z, Buchanan D N E 1997 *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2** 30

[11] Schmidt M C, Kim K C, Farrell R M, Feezell D F, Cohen D A, Saito M, Fujito K, Speck J S, Denbaars S P, Nakamura S 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 190

[12] Xing Y H, Deng J, Han J, Li J J, Shen G D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 590 (in Chinese) [邢艳辉、邓 军、韩 军、李建军、沈光地 2009 物理学报 **58** 590]

[13] Xing Y H, Han J, Liu J P, Deng J, Niu N H, Shen G D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7295 (in Chinese) [邢艳辉、韩 军、刘建平、邓 军、牛南辉、沈光地 2007 物理学报 **56** 7295]

[14] Choi R J, Hahn Y B, Shim H W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2764

[15] Zhu L H, Liu B L 2009 *Sol. St. Electr.* **53** 336

[16] Wang T C, Ko T S, Lu T C, Kuo H C, Gao R C, Tasy J D, Wang S C 2008 *Phys. Stat. Sol. (c)* **5** 2158

Luminous performance improvement of InGaN/GaN
light-emitting diodes by modulating
In content in well layers^{*}

Zhu Li-Hong Cai Jia-Fa Li Xiao-Ying Deng Biao Liu Bao-Lin[†]

(*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

(Received 29 October 2009; revised manuscript received 19 November 2009)

Abstract

InGaN/GaN triangular shaped multiple quantum wells (MQWs) grown on sapphire substrate were adopted as an active layer of light-emitting diodes (LEDs) by modulating In content in well layers. The temperature dependence of the normalized integrated photoluminescence (PL) intensity showed that the overlap of the electron and hole wave-functions of the LEDs with triangular shaped MQW is much higher than that of the LEDs with conventional rectangular MQW structures, which improves the internal quantum efficiency (IQE) to a certain degree. On the other hand, it was found that the blue shift of the peak energy as a function of injection current is improved for the device with triangular shaped MQW structure from the electroluminescence (EL) spectra of the two series devices. The comparison above indicates that the triangular MQW LEDs are more efficient and more stable.

Keywords: metal organic chemical vapor deposition, InGaN/GaN multiple quantum wells, light-emitting diode, internal quantum efficiency

PACC: 7280E, 7360L, 7860F, 7865K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60276029) and the National High Technology Research and Development of China (Grant Nos. 2004AA311020, 2006AA03Z409).

[†] Corresponding author. E-mail: blliu@xmu.edu.cn