文章编号:1000-7032(2018)07-0961-07

量子阱生长气压对 InGaN/GaN 黄光 LED 光电性能的影响

邱 岳,丁 杰,张建立,莫春兰,王小兰,徐龙权, 吴小明,王光绪,刘军林*,江风益 (南昌大学国家硅基 LED 工程技术研究中心,江西南昌 330047)

摘要:采用 MOCVD 技术在图形化硅衬底上生长了 InGaN/GaN 多量子阱黄光 LED 外延材料,研究了不同的 量子阱生长气压对黄光 LED 光电性能的影响。使用高分辨率 X 射线衍射仪(HRXRD)和荧光显微镜(FL)对 晶体质量进行了表征,使用电致发光系统积分球测试对光电性能进行了表征。结果表明:随着气压升高,In 的并入量略有降低且均匀性更好,量子阱中的点缺陷数目降低,但是阱垒间界面质量有所下降。在实验选取 的4 个气压 4,6.65,10,13.3 kPa 下,外量子效率最大值随着量子阱生长气压的上升而显著升高,分别为 16.60%、23.07%、26.40%、27.66%,但是 13.3 kPa 下生长的样品在大电流下 EQE 随电流 droop 效应有所加 剧,在 20 A · cm⁻²的工作电流下,样品 A、B、C、D 的 EQE 分别为 16.60%、19.77%、20.03%、19.45%,10 kPa 下生长的量子阱的整体光电性能最好。

关 键 词: MOCVD; InGaN/GaN 量子阱; 黄光 LED; 生长气压; 光电性能
 中图分类号: 0484.4; TH691.9 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20183907.0961

Effect of Growth Pressure of Quantum Wells on Photoelectric Properties of InGaN/GaN Yellow LED

QIU Yue, DING Jie, ZHANG Jian-li, MO Chun-lan, WANG Xiao-lan, XU Long-quan,

WU Xiao-ming, WANG Guang-xu, LIU Jun-lin*, JIANG Feng-yi

(National Institute of LED on Silicon Substrate, Nanchang University, Nanchang 330047, China) * Corresponding Author, E-mail: liujunlin@ncu.edu.cn

Abstract: InGaN/GaN multiple quantum wells (MQWs) yellow light-emitting diodes (LEDs) were grown on patterned silicon substrate by metal org anic vapor deposition. The effect of diff erent quantum well growth pressure on the photoelectric properties of yellow light LED has been investigated. The crystal quality was characterized by high resolution X-ray diffraction (HRXRD) and fluorescence microscope (FL), and the photoelectric properties were characterized by using an integrated integrating sphere. the results review that increased pressure decreases In incorporation, but also enhances the uniformity, contributing to the lower point defects but roughness interface. The maximum of external quantum efficiency improves significantly under the pressure 4, 6.65, 10, 13.3 kPa, respectively 16.60%, 23.07%, 26.40%, 27.66%. However, it is noted that more efficiency droop appears with the growth pressure at 13.3 kPa. Under the working current of 20 A \cdot cm⁻², the EQE of A, B, C and D were 16.60%, 19.77%, 20.03% and 19.45%, respectively. The best photoelectric performance of the device can be obtained when the growth pressure is set to 10 kPa.

基金项目:国家重点研发计划(2016YFB0400600,2016YFB0400601);江西省自然科学基金(2015BAB207053);江西省重大研发专项(20165ABC28007)资助项目

Supported by National Key R&D Program of China (2016YFB0400600, 2016YFB0400601); Natural Science Foundation of JianGxi Province(2015BAB207053); Major R&D Special Project of Jiangxi Province(20165ABC28007)

收稿日期: 2017-10-18;修订日期: 2018-02-24

Key words: MOCVD; InGaN/GaN quantum wells; yellow LED; growth pressure; photoelectric properties

1引言

近年来,随着光效的不断提升,GaN 基 LED 被广泛地应用于显示现象、交通信号灯、照明等领 域。目前主流白光 LED 是基于蓝光 LED 激发荧 光粉转化而成的,虽然其光电转换效率已远超白 炽灯和日光灯,但光品质还不够高,主要表现在显 色指数、色温和光效之间难以协调发展,目因白光 中短波长蓝光占比过多,容易引起视觉疲劳。因 此有必要发展一种光效和光品质均好的新技术, 即显色指数、色温和光效之间能同步协调发展,且 蓝光占比合理,人眼视觉舒适。配色 LED 是解决 上述问题的有效途径,将不同颜色的高效 LED 混 合形成白光可以获得显色指数、色温和光效协调 发展的高品质光源。这种配色 LED 的技术关键 在于提高长波长 LED 的光效, 尤其是黄光的光 效。相对于蓝光和绿光,黄光的禁带宽度小,需要 引入大量的 InN 调节带隙^[1],过高的 In 组分会导 致 InGaN/GaN 阱垒间晶格失配更大,由此产生的 巨大的应力和相分离使得量子阱的晶体质量恶 化^[2]。有报道指出, InGaN/GaN 量子阱的晶体质 量是影响发光效率的重要因素,因为缺陷在一定 程度上会影响 GaN 基 LED 的发光效率与可靠 性^[34]。因此,研究人员通过改变生长参数对晶 体质量的改善进行了研究^[5-12]。研究表明,生长 气压对 InGaN 材料的晶体质量具有明显影响^[10], 同时导致材料的光学性能有所差异^[11]。对于黄 光 LED, 生长气压对于器件性能影响的研究尚未 有报道。本文通过改变黄光 LED 量子阱的生长 气压,研究了器件的结构特性与光电性能的变化。 使用高分辨率 X 射线衍射仪(XRD)、荧光显微镜 (FL)表征了不同生长气压下的量子阱厚度、界面 质量和 In 的分布情况,结合电致发光特性(EL) 对器件的光电性能进行了研究。

2 实 验

本实验通过自制 MOCVD 外延生长系统在图 形化硅衬底(111)面上生长外延薄膜材料,三乙 基镓(TEGa)、三甲基铟(TMIn)、氨气(NH₃)分别 作为 Ga 源、In 源和 N 源。图 1 是外延层的结构 图。由下至上依次为 Si(111)衬底、AIN 缓冲层、n 型 GaN、27 个周期的 InGaN/GaN 超晶格、低温 GaN 层、8 个周期 InGaN/GaN 量子阱、p 型 AlGaN 电子阻挡层、p 型 GaN 层。



图 1 InGaN/GaN 量子阱黄光 LED 结构示意图 Fig. 1 Schematic diagram of InGaN/GaN yellow LED

实验中4个样品A、B、C、D的量子阱的生长 气压分别为4,6.65,10,13.3 kPa。由于GaN薄 膜的生长速率是随反应室中压力变化的,所以我 们通过调整 MO源的流量使每个量子阱周期厚度 保持在16 nm 左右。其他条件均保持一致。标准 LED 器件的制备过程已有报道^[13]。

3 结果与讨论

采用 Instrument Systems 公司生产的型号为 CAS140CT的光谱仪和型号为 ISP250-211 的积 分球,对 InGaN/GaN 量子阱黄光 LED 电致发光 性能测试分析。图 2 是 4 个样品在 300 K 下的 外量子效率(EQE)随电流密度变化曲线。可以 看出样品 A, B, C, D 的 EQE 最大值依次升高, 分 别为16.60%、23.07%、26.40%、27.66%。在 小于效率最大值对应的电流密度(J_{max})时,样品 A、B、C的 EQE 依次升高,这是由量子阱中的缺 陷数目决定的。在小于 J_{max} 的电流密度下,载流 子优先填充量子阱中的深能级缺陷,发生非辐 射复合,样品中缺陷数目越多,非辐射符合速率 越大,同电流密度下 EQE 越低。所以,随着量子 阱生长气压升高,阱中缺陷数目逐渐减少,样品 A、B、C的 EQE 逐渐升高。当电流密度继续增 加时,非辐射复合逐渐达到饱和,缺陷少的样品 非辐射复合饱和对应的电流密度越小,所以样 品A、B、C的J_{max}逐渐向小电流密度方向移动。 本实验中,气压的变化很可能对量子阱中的点 缺陷数目产生影响。量子阱生长气压偏低时, NH₃的分压较低,量子阱中会以N空位的形式 形成大量点缺陷,而气压较高时,单位体积内有 效N原子的浓度较高,富N的生长环境会有效 降低N空位的形成。而样品D的EQE与样品C 相近,电流密度大于0.07A·cm⁻²小于J_{max}时, 样品D的EQE高于样品A、B、C。而在电流密 度小于0.07A·cm⁻²时,样品D的EQE小于样 品C,可能原因为:在晶体质量较好的情况下,局 域态可以提升辐射复合效率阻止非辐射复合的 发生,样品C中局域程度较样品D更大(后文数 据会详细说明),小电流下载流子更容易被限制 在局域态中发光,从而EQE更高。



图 2 不同量子阱生长气压下, InGaN/GaN 量子阱黄光 LED 的 EQE 随电流密度变化曲线。

Fig. 2 EQE of InGaN/GaN MQWs yellow LED with different growth pressure

在大于 J_{max}时,随着电流密度增加 4 个样品 都出现了不同程度的 droop,样品 D 的 droop 效应 相比样品 C 更加明显。在 20 A · cm⁻²的工作电 流下,样品 A、B、C、D 的 EQE 分别为 16.60%、 19.77%、20.03%、19.45%。这是由于样品的晶 体质量越好时,量子阱中的载流子浓度较高且更 早达到饱和,饱和后载流子容易溢出有源区,俄歇 复合的几率也会增加,导致随电流密度增加 droop 效应加剧^[14]。而样品 D 的 droop 更加严重,可以 归结为界面质量降低造成效率下降。模糊的阱垒 界面对载流子的限制能力不足,进一步降低了辐 射复合的几率[15]。在生长压力较高时,反应腔内 的气体流速较慢, In 的记忆效应更加明显, 生长 阱垒界面时仍有少量 In 残留在气相中造成组分 波动,导致生长的外延层表面形貌比较粗糙,阱垒 界面模糊。

如前所述,本文中器件的 EQE 主要受到缺

陷数目与阱垒界面质量两方面的影响,随着生 长气压的升高,量子阱中缺陷数目降低,J_{max}所 对应的最大 EQE 增大,但同时阱垒界面随着气 压的升高而变差,对载流子限制作用减弱,从而 会降低 EQE。在较小电流密度下(J_{max}以下),缺 陷引起的非辐射复合是影响 EQE 的主要因素, 缺陷数目少则 EQE 高;在较大电流密度下(20 A・ cm⁻²左右),阱垒界面成为影响 EQE 的主因。在 两种影响因素的竞争下,10 kPa 下所生长的样品, 在 20 A・cm⁻²左右的工作电流下获得了最优性 能。为了证实以上论断,我们进行了进一步的 验证。

图 3 为使用 Keithley 公司生产的 Keithley 2635A 恒流电源测试得到的4个样品在正向偏压 下的 I-V 曲线。如图所示,当电压小于 2.2 V 时, 在相同电压下,样品 A、B、C 的电流依次降低,样 品 D 与样品 C 基本相同。在 GaN 基 LED 中,器 件中存在的缺陷被认为是其主要的漏电通道,此 时缺陷相当于与二极管并联的电阻,电压小于2 V 时的电流大小主要与器件中的缺陷有关,而且缺 陷越多,并联电阻越多,相同电压下的电流就越 大。所以,当电压小于2V时,样品A、B、C电流 的依次降低表明了样品中的缺陷依次减少,样品 的晶体质量逐渐提高。除前文提到的点缺陷外, In 偏析形成的富 In 团簇相关缺陷也可能是导致 漏电增加的原因。因此,样品A、B、C、D正向漏 电流依次降低的现象进一步证实了量子阱中的缺 陷数目随生长气压的升高而减少。



图 3 样品 A、B、C、D 在正向偏压下的 I-V 曲线。

Fig. 3 Forward-bias *I-V* curves of samples A, B, C and D, respectively.

使用 Panalytical 公司生产的型号为 X'Pret PRO 的高分辨率 X 射线衍射仪对样品 A、B、C、D 分别进行 ω-2θ 扫描,图 4 是 4 个样品的 ω-2θ 衍

射峰曲线,图中标出了 GaN 衬底峰(S)、量子阱的 0级峰(OW 0)和卫星峰(OW ±1、OW ±2、OW ±3)、 超晶格的0级峰和卫星峰(SSRL 0、SSRL ±1),其中 QW 0 代表外延层中多量子阱 InGaN/GaN 的平均晶 格常数,样品A、B、C、D的QWO逐渐向GaN衬底峰 靠近,说明4个样品的量子阱中 In 组分略有降低。 并且,样品A、B、C、D的卫星峰OW-1、OW-2、OW-3、 QW-4峰间距近乎一致,说明4个样品的阱垒周 期厚度基本相同。将 XRD 测试结果结合商业化 模拟软件 Jordan valley 计算,样品 A、B、C、D 的阱垒 周期厚度依次为 17.150,16.151,15.716,16.009 nm, 本实验中每个量子阱周期厚度基本保持在 16 nm 左右。计算结果与衍射图像一致。随着量子阱 生长气压的增大, InGaN/GaN 量子阱的周期厚 度基本一致,并入的 In 稍有减小。通过卫星峰 的半峰宽可以判断阱垒间的界面粗糙度,阱垒 界面粗糙度越大,会使卫星峰展宽增大^[16]。样 品A、B、C、D中,-1级卫星峰的半峰宽分别为 121.9,136.4,144.2,148.5 arcsec。可见,随着 气压增大,阱垒界面质量逐渐降低,样品 A 的界 面最陡峭,而样品 D 的界面最粗糙。



- 图 4 不同量子阱生长气压下的硅衬底 InGaN/GaN 量子 阱黄光 LED 外延片的 XRD ω-2θ 衍射峰曲线
- Fig. 4 X-ray ω -2 θ diffraction measurement of InGaN/GaN MQWs with different growth pressure

图 5(a)为4 个样品的峰值波长随电流密度 的变化关系曲线。首先,样品 A 的波长漂移最严 重,样品 B、C 次之,样品 D 的波长漂移最小。影 响波长漂移的可能机制有量子限制斯塔克效应 (QCSE)和局域态效应。黄光量子阱中存在巨大 的压电场,会导致能带倾斜,载流子注入量子阱 后,倾斜的能带使电子-空穴对发生空间分离,分 别聚集在阱的两侧,形成的电场与压电场方向相 反。随着载流子的注入,对压电场的屏蔽作用加 强使能带倾斜减轻,有效禁带宽度变大,所以波长 会发生蓝移,波长蓝移程度与量子阱受到的应力 大小有关。同时,局域态效应也会导致波长蓝移, 该理论认为富 In 区域势能更低会形成局域态。 小电流密度下,载流子被限制在局域态中,因此能 级较低的深局域态先发光,In 组分较高的样品中 存在的局域态更深,发光波长更长,因此样品 A 在小电流下的峰值波长更长,B、C 次之,D 最短。 当电流密度增大时,局域态中的载流子逐渐达到 饱和,并开始填充更高能级,所以导致了峰值波长 的蓝移,而载流子的局域效应越明显,波长的蓝移 程度越大。



- 图 5 不同气压下生长的 InGaN/GaN 量子阱黄光 LED 的 峰值波长随电流密度变化曲线(a)和半峰宽随电流 密度变化曲线(b)
- Fig. 5 Peak wavelength(a) and FWHM(b) of InGaN/GaN MQWs yellow LED vs. growth pressure

图 5(b)为半峰宽随电流密度变化曲线,在电流密度小于 10 A · cm⁻²时,样品 A、B、C、D 的半峰宽依次降低,这种变化规律也可能是 QCSE 和局域态效应导致的。由于载流子优先填充倾斜能带的底部,能带倾斜程度越大,在电流密度较小时半峰宽变化也越明显。考虑到局域态效应,小注入情况下,不同能级深度的局域态共同参与发光,载流子填充的局域态程度越深,相应的半峰宽也会越大。

为了进一步判断导致波长漂移与半峰宽变 化的原因,研究量子阱的应变情况,扫描了4个 样品 GaN(105)对称的倒易空间 mapping,见图 6。图中红色虚线交叉中心为 GaN 对应的倒易 空间位置,下方靠近 GaN 处黑色实线交叉中心 为量子阱中 InGaN 的对应位置,根据 Q_x 方向的 偏移量,可以计算 InGaN 在 a 轴方向上的晶格 弛豫量^[2]。通过计算,在样品 A、B、C、D 中,GaN 与 InGaN 对应的倒易空间位置偏移量基本相 同,说明 4 个样品量子阱中所受应变基本一致。 QCSE 与图 6 中观察到的现象矛盾,局域态效应 可能是引起波长漂移的主要原因。



图 6 (105) 对称倒易空间 mapping 局部放大图 Fig. 6 Reciprocal space mapping on the (105) face



图 7 420~490 nm 密集光源激发的荧光显微图像。(a)样品 A;(b)样品 B;(c)样品 C;(d)样品 D。 Fig. 7 FL images exited by 420-490 nm intensive fluorescent light of sample A(a), B(b), C(c), D(d), respectively.

为了进一步观察量子阱中 In 的分布情况,使 用 Nikon C-HGFI 荧光显微镜系统对样品进行观 察。如图7所示,在420~490 nm 波长激发下,4 个样品的图像中均可以观察到黄光相和绿光相相 间的形貌,样品 A 中可以观察到大量的黑点,随 着气压的增大,样品A、B、C、D中的黑点数量显 著减少。这是由于气压较低时,样品 A 的量子阱 中 In 组分高且分布不均匀,这些 In 原子会在薄 膜样品的表面成核或形成小的富 In 团簇,在量子 阱中形成组分不均一的富 In 局域态^[17]。由此可 知,低压生长的外延薄膜中 In 团簇较多,高压生 长的外延薄膜中 In 团簇较少。随着气压增大,样 品中 In 含量减小,颗粒更加均匀,晶体质量有所 提升。综上所述,通过局域态模型可以很好地解 释波长漂移与半峰宽的变化,在4~13.3 kPa范 围内,量子阱的生长气压越小,波长漂移越明显, 半峰宽越大,这可能是黄光量子阱中的高 In 组分 存在偏析。样品A、B、C、D的波长漂移量与半峰 宽的变化代表了样品中局域态的多少,与荧光显 微镜(FL)观测的形貌结果一致。

4 结 论

本文研究了 MOCVD 不同量子阱生长气压 对 InGaN/GaN 黄光 LED 光电性能的影响。结 果表明,随着量子阱生长气压的升高, In 的并 入量稍有降低且均匀性更好,量子阱中的 In 团 簇和N空位等缺陷数目减少,晶体质量逐步提 升,光学性能和正向电学性能也有提高。但是 随着气压增大阱垒间的界面质量也会降低,使 得界面对载流子的限制作用减弱,加剧电流 droop 效应,使器件在大电流下的 EOE 有所降 低。在实验选取的4,6.65,10,13.3 kPa 气压下, EQE的最大值分别为16.60%、23.07%、26.40%、 27.66%,随着量子阱生长气压的上升而升高, 而 13.3 kPa 生长的样品在大电流下($>J_{max}$)的 EOE 随电流 droop 效应有所加剧。在 20 A・cm⁻² 的工作电流下,样品A、B、C、D的EQE分别为 16.60%、19.77%、20.03%、19.45%。综合 来看,10 kPa 生长的样品在工作电流密度下性 能最优。

参考文献:

- [1] ZHAO D G, JIANG D S, LE L C. Effect of In incorporation parameters on the electroluminescence of blue-violet InGaN/ GaN multiple quantum wells grown by metalorganic chemical vapor deposition [J]. J. Alloys Compd., 2012, 540(11): 46-48.
- [2] ZHANG J L, XIONG C B, LIU J L, et al. . High brightness InGaN-based yellow light-emitting diodes with strain modulation layers grown on Si substrate [J]. Appl. Phys. A, 2014, 114(4):1049-1053.
- [3] WU D S, WANG W K, WEN K S, et al. Defect reduction and efficiency improvement of near-ultraviolet emitters via laterally overgrown GaN on a GaN/patterned sapphire template [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 89(16):161105.
- [4] SCHUBERT M F, CHHAJED S, KIM K S, et al. Effect of dislocation density on efficiency droop in GaInN\GaN lightemitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 91(23):2160.
- [5] LIN Y S, MA K J, HSU C, et al. Dependence of composition fluctuation on indium content in InGaN/GaN multiple quantum wells [J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 77:2988-2990.
- [6] JEONG T S, KIM J H, HAN M S, et al. X-ray and cathodoluminescence study on the effect of intentional long time annealing of the InGaN/GaN multiple quantum wells grown by MOCVD [J]. J. Crystal Growth, 2005, 280(3):357-363.
- [7] NISHIO J, SUGIURA L, FUJIMOTO H, et al. Characterization of InGaN multiquantum well structures for blue semiconductor laser diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(25):3431-3433.
- [8] CHO Y H, SONG J J, KELLER S, et al. Influence of Si doping on characteristics of InGaN/GaN multiple quantum wells
 [J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 73(8):1128-1130.
- [9] DENG B, JIANG Y M, GAO J, et al. Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a super-duplex stainless steel [J]. J. Alloys Compd., 2010, 493(1-2):461-464.
- [10] SAIB S, BOUARISSA N. Structural phase transformations of GaN and InN under high pressure [J]. Phys. B Phys. Condens. Matter, 2007, 387(1):377-382.
- [11] LI S X, WU J, WALUKIEWICZ W, et al. Effects of hydrostatic pressure on optical properties of InN and In-rich group

III-nitride alloys [J]. Phys. Status Solid, 2004, 241(14):3107-3112.

- [12] YAM F K, HASSAN Z. InGaN: an overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms [J]. Superlatt. Microstruct., 2008, 43(1):1-23.
- [13] LIU J L, FENG F F, ZHOU Y H, et al. Stability of Al/Ti/Au contacts to N-polar n-GaN of GaN based vertical light emitting diode on silicon substrate [J]. Appl. Phys. Lett., 2011, 99(11):111112-1-3.
- [14] LIU J L, ZHANG J L, WANG G X, et al. Status of GaN-based green light-emitting diodes [J]. Chin. Phys. B, 2015, 24(6):39-46.
- [15] 高江东,刘军林,徐龙权,等. 垒温对硅衬底 GaN 基蓝光 LED 发光效率的影响 [J]. 发光学报, 2016, 37(2): 202-207.
 GAO J D, LIU J L, XU L Q, et al. Dependence of electroluminescence on barriers temperature in GaN base blue LED on silicon substrate [J]. Chin. J. Lumin., 2016, 37(2):202-207. (in Chinese)
- [16] PAN Z, WANG Y T, ZHUANG Y. Investigation of periodicity fluctuations in strained (GaNAs)1(GaAs)m superlattices by the kinematical simulation of X-ray diffraction [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(2):223-225.
- [17] HUANG Y, WANG H, SUN Q, et al. Study on the thermal stability of InN by in-situ laser reflectance system [J]. J. Crystal Growth, 2005, 281(2-4):310-317.



邱岳(1993 -),男,陕西宝鸡人,硕 士研究生,2015 年于陕西科技大学 获得学士学位,主要从事硅衬底 LED 材料和器件方面的研究。 E-mail: realize121@qq.com



刘军林(1978 -),男,甘肃渭源人,博 士,研究员,2006 年于西安交通大学 获得博士学位,主要从事硅衬底 LED 材料与器件的研究。 E-mail; liujunlin@ ncu. edu. cn

967