



量子垒生长速率对InGaN基绿光LED性能的影响

廖芳, 莫春兰, 王小兰, 郑畅达, 全知觉, 张建立, 江风益

引用本文:

廖芳, 莫春兰, 王小兰, 等. 量子垒生长速率对InGaN基绿光LED性能的影响[J]. *发光学报*, 2020, 41(4): 429–434.

LIAO Fang, MO Chun-lan, WANG Xiao-lan, et al. Growth Rate of Quantum Barrier on Performance of InGaN-based Green LEDs[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(4): 429–434.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204104.0429>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

垒温对硅衬底GaN基蓝光LED发光效率的影响

Dependence of Electroluminescence on Barriers Temperature in GaN Base Blue LED on Silicon Substrate

发光学报. 2016, 37(2): 202–207 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163702.0202>

量子阱生长气压对InGaN/GaN黄光LED光电性能的影响

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

发光学报. 2018, 39(7): 961–967 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183907.0961>

量子阱结构对含V形坑InGaN/GaN蓝光LED效率衰减的影响

Effect of Quantum Well Structure on The Efficiency Droop of V-pits-containing InGaN/GaN Blue LED

发光学报. 2017, 38(7): 923–929 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173807.0923>

量子阱层和垒层具有不同Al组分的270/290/330 nm AlGaIn基深紫外LED光电性能

270/290/330 nm AlGaIn-based Deep Ultraviolet Light-emitting Diodes with Different Al Content in Quantum Wells and Barriers

发光学报. 2017, 38(1): 57–62 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173801.0057>

InGaN绿光LED中p-AlGaIn插入层对发光效率提升的影响

High Efficiency InGaN Green LEDs with Additional Optimized p-AlGaIn Interlayer

发光学报. 2019, 40(9): 1108–1114 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194009.1108>

文章编号: 1000-7032(2020)04-0429-06

量子垒生长速率对 InGaN 基绿光 LED 性能的影响

廖 芳, 莫春兰*, 王小兰, 郑畅达, 全知觉, 张建立, 江风益

(南昌大学 国家硅基 LED 工程技术研究中心, 江西 南昌 330096)

摘要: 利用 MOCVD 技术在图形化 Si(111) 衬底上生长了 InGaN/GaN 绿光 LED 外延材料。在 GaN 量子垒的生长过程中, 保持 NH_3 流量不变, 通过调节三乙基镓 (TEGa) 源的流量来改变垒生长速率, 研究了量子垒生长速率对 LED 性能的影响。使用二次离子质谱仪 (SIMS) 和荧光显微镜 (FLM) 分别对量子阱的阱垒界面及晶体质量进行了表征, 使用电致发光测试系统对 LED 光电性能进行了表征。实验结果表明, 垒慢速生长, 在整个测试电流密度范围内, 外量子效率 (EQE) 明显提升。我们认为, 小电流密度下, EQE 的提升归结为量子阱晶体质量的改善; 而大电流密度下, EQE 的提升则归结为阱垒界面陡峭程度的提升。

关键词: 绿光 LED; 量子垒; 生长速率; 外量子效率

中图分类号: O484.4; TN383+.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20204104.0429

Growth Rate of Quantum Barrier on Performance of InGaN-based Green LEDs

LIAO Fang, MO Chun-lan*, WANG Xiao-lan, ZHENG Chang-da,

QUAN Zhi-jue, ZHANG Jian-li, JIANG Feng-yi

(National Institute of LED on Silicon Substrate, Nanchang University, Nanchang 330096, China)

* Corresponding Author, E-mail: mclan@ncu.edu.cn

Abstract: InGaN/GaN green light-emitting diodes (LEDs) were grown on patterned silicon (111) substrate by metal-organic vapor deposition (MOCVD) method. During the growth process of GaN quantum barrier (QB), the ammonia flow rate was kept constant and the barrier growth rate was reduced by adjusting the three ethyl gallium (TEGa) flow rate. The effect of quantum barrier growth rate on the LED performance has been investigated. It is found that the external quantum efficiency (EQE) increases obviously in the whole range of test current density when the barrier growth rate is reduced. It suggests that the improvement of EQE at low current density can be attributed to the better crystal quality of quantum well and the increase of EQE at high current density is due to the steeper interface between quantum barrier and quantum well.

Key words: green LED; quantum barrier; growth rate; external quantum efficiency (EQE)

收稿日期: 2019-10-12; 修订日期: 2019-11-01

基金项目: 江西省重大科技研发专项 (20165ABC28007, 20171BBE50052, 20182ABC28003); 国家自然科学基金 (61704069, 51602141, 11674147); 中央引导地方科技发展专项资金 (20192ZDD02004) 资助项目

Supported by Key Technology R&D Program of Jiangxi Province (20165ABC28007, 20171BBE50052, 20182ABC28003); National Natural Science Foundation of China (61704069, 51602141, 11674147); Special Fund Projects LED by The Central Government for Local Science and Technology Development (20192ZDD02004)

1 引 言

近年来,InGaN 基发光二极管(LED)因其在背光源、汽车前照灯和普通照明等领域得到广泛应用而备受关注^[1-3]。传统白光 LED 是采用蓝光 LED 芯片激发荧光粉的形式,也被称为“荧光型 LED”,能量转化效率相对较低,光谱缺失导致照明质量不足^[4]。因此,有必要发展无荧光粉多基色 LED 照明技术,实现高品质的全光谱 LED 照明。然而,高质量高 In 组分的 InGaN 材料难以生长,严重制约了长波长 LED 发光效率的提升。由于 InN 在 GaN 中可混溶性低,高 In 组分的 InGaN 量子阱易发生相分离,导致富 In 团簇甚至金属 In 析出等缺陷产生^[5-6];其次,高 In 组分量子阱的生长温度往往较低,低温下 NH₃ 难以裂解,原子迁移率降低,从而会促使 N 空位等缺陷的产生^[7-8];同时,随着 In 组分增加,InGaN/GaN 多量子阱(MQWs)阱垒间晶格失配和热失配更大,量子阱有源区存在的极化电场急剧增强^[9]。因此,寻找有效改善量子阱有源区晶体质量的工艺方法,提升高 In 组分 InGaN 基 LED 发光效率,是当前科研工作者的研究热点之一。

GaN 量子垒作为保护并改善量子阱晶体质量的重要结构^[10],阱层与垒层的晶格失配度、垒层质量的好坏直接制约着 InGaN 量子阱的生长质量。不少研究者已在这方面做了相关工作,Xu 等^[11]提出用低 In 组分的 InGaN 代替 GaN 作为 MQW 的垒层,有效缓解了量子阱垒间的晶格失配。Cho 等^[12]通过在 InGaN/GaN 多量子阱的 GaN 垒层中掺杂 Si,极大地改善了 InGaN/GaN 多量子阱区域的光学特性。高江东等^[10]通过对有源层多量子阱中垒的生长温度进行优化,促使阱垒界面陡峭程度提高,进而大幅度提升 LED 的发光效率。然而,关于量子垒生长速率如何影响绿光 LED 器件性能的相关文献却鲜见报道。本文通过改变 InGaN/GaN MQWs 中量子垒的生长速率,研究垒生长速率对 InGaN 基绿光 LED 性能的影响。

2 实 验

实验样品均采用 Thomas Swan CCS MOCVD 系统进行外延生长。以三甲基镓(TMGa)/三乙基镓(TEGa)、三甲基铝(TMAI)、三甲基铟

(TMIn)、氨气(NH₃)分别作为 Ga 源、Al 源、In 源和 N 源,氢气和氮气为载气,以图形化 Si(111)作为衬底。如图 1 所示,外延首先生长 120 nm 的高温 AlN 缓冲层,接着生长 2.8 μm 的 Si 掺 n-GaN 层,后续各层依次为 32 周期 InGaN/GaN (5 nm/2 nm)超晶格、低温 GaN、5 个周期 InGaN/GaN (2.8 nm/13 nm)绿光多量子阱、4 个周期 InGaN/GaN (2.8 nm/10 nm)绿光多量子阱、p-AlGaN 电子阻挡层和 p-GaN 层。详细的外延生长条件文献^[13]已有报道。实验制备了两种不同量子垒(QB)生长速率的样品。在 QB 生长过程中,通过调节 TEGa 源流量得到不同的生长速率。为了避免垒厚发生变化,NH₃ 流量保持恒定,并相应调整生长时间。为了简化,将生长速率较高的 0.04 nm/s 的样品命名为样品 A,生长速率较低的 0.02 nm/s 的样品命名为样品 B。将生长好的外延片制作成垂直结构的薄膜 LED 芯片,尺寸为 1 mm × 1 mm。具体的芯片制造工艺也有相关报道^[14]。采用高分辨 X 射线衍射仪(HR-XRD)、二次离子质谱仪(SIMS)、荧光显微镜(FLM)、电致发光测试系统等仪器对材料及器件的性能进行了表征。本文所选 LED 样品在室温、电流密度为 35 A/cm²的条件下,主波长均为 535 nm。

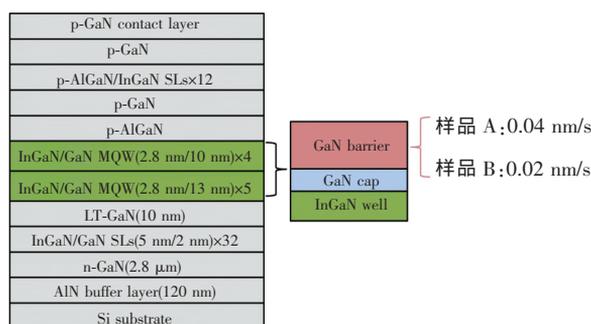


图 1 硅衬底 InGaN 基绿光 LED 外延结构示意图

Fig. 1 Schematic epitaxial structure of InGaN-based green LED on silicon substrate

3 结果与讨论

使用 Panalytical 公司生产的型号为 X' Pret PRO 的高分辨 X 射线衍射仪(HR-XRD)对两样品的外延结构进行测试,图 2 为两样品 GaN(002)对称面的 ω -2 θ 衍射峰曲线,其中两曲线的主峰均为 GaN 衍射峰。在 GaN 衍射峰的左侧,则为两样品的超晶格衍射峰和量子阱各级衍射卫星峰,各

峰位均已在图中标明。一般而言, InGaN 零级衍射峰的位置可以反映量子阱层的平均 In 组分, 平均 In 组分越少, 其峰位越靠近 GaN 主峰^[15-16]。从图 2 中可以看出, 两样品的零级衍射峰峰位基本重合, 所以二者的平均 In 组分基本一样。除此之外, 两组样品曲线都出现了量子阱的 5 级卫星峰, 说明两者的阱垒界面均较为陡峭。而两样品中量子阱各级衍射卫星峰的峰位及其间距也没有明显差异, 说明两样品的阱垒周期厚度基本一致。为了证实以上论断, 我们进行了进一步的验证。

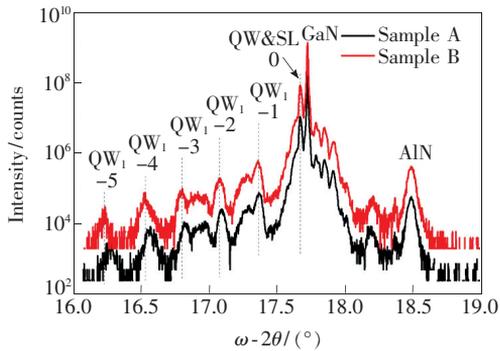


图 2 不同垒生长速率下的硅衬底 InGaN 基绿光 LED 外延片的 XRD ω - 2θ 衍射峰曲线

Fig. 2 XRD ω - 2θ curves of InGaN-based green LED epitaxy wafers on silicon substrate with different barriers growth rate

采用 Instrument Systems 公司生产的型号为 CAS140 CT 的光谱仪和型号为 ISP250-211 的积分球对 InGaN 基绿光 LED 的电致发光性能进行测试分析。图 3 为室温下测得两样品在 35 A/cm² 的电流密度下的电致发光(EL)光谱图。从图中可以看出, 两样品的峰值波长(WLP)几乎一致, 且两样品的 WLP 分别为 529.1 nm 和 529.2 nm。一般来说, InGaN/GaN 量子阱的发光波长取决于量子阱的 In 组分和阱宽^[17]。因此, 在实验条件只改变垒生长速率、阱垒周期基本一致的情况下, 可以推测两样品量子阱有源区的 In 组分和阱宽基本一致。值得注意的是, 从图 3 中还可以发现样品 B 相对于样品 A 其 EL 光谱强度更大, 而半峰宽(FWHM)有所减小, 可以初步推断两样品的晶体质量及 In 组分均匀性存在差异。

采用 Cameca 公司生产的型号为 IMS-7f 的二次离子质谱仪(SIMS)对两样品进行元素深度剖析, 图 4 给出了两组样品的 In 元素深度分布曲线。从图中能够清晰地观察到 9 个周期多量子阱

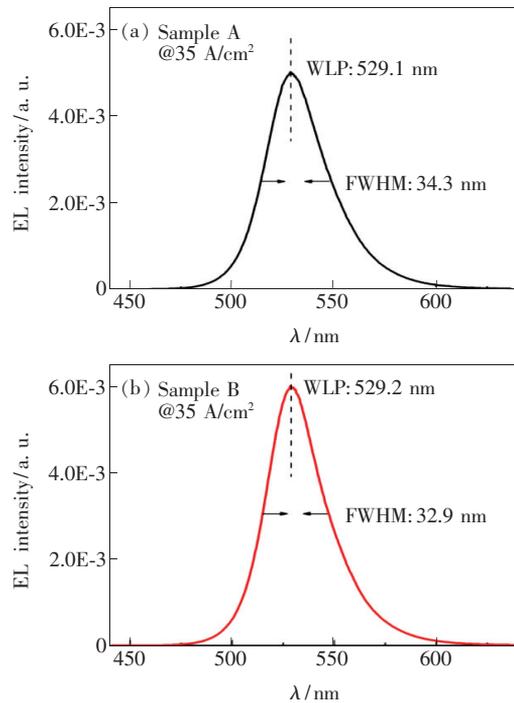


图 3 两样品在 35 A/cm² 的电流密度下的 EL 光谱图。(a) 样品 A; (b) 样品 B。

Fig. 3 EL spectra at 35 A/cm² for sample A(a) and sample B(b)

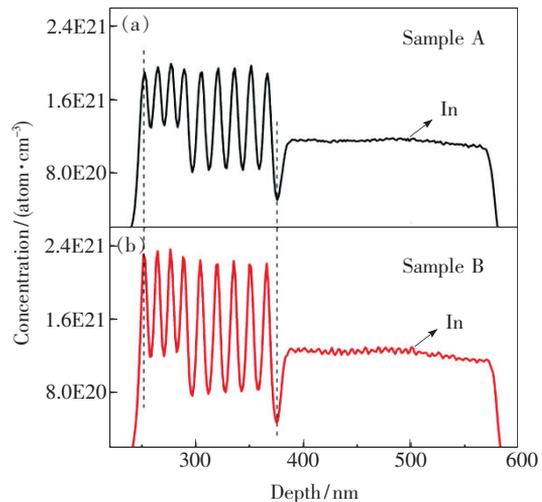


图 4 两样品的 In 元素深度分布曲线。(a) 样品 A; (b) 样品 B。

Fig. 4 Depth distribution curves of In elements of sample A (a) and sample B(b)

结构和 32 个周期超晶格结构, 说明两个样品的量子阱及超晶格界面都较为平整。并且, 两个样品相邻波峰(波谷)的间距基本一致, 进一步证实了两样品的阱垒周期厚度并未随着垒生长速率的改变而出现差异。根据文献[10]报道, MQW 中 In

元素 SIMS 分布曲线的振幅强度可以用来判断 InGaN/GaN 量子阱区的阱垒界面质量。当阱垒周期基本一致、量子阱 In 组分基本一致时, In 振幅越大, 阱垒界面越陡峭。从图中可以看出, 样品 B 的 In 振幅明显大于样品 A, 并且前文已有论证两样品量子阱的 In 组分基本一致, 表明样品 B 的阱垒界面更陡峭。因此, 量子垒生长速率的降低可以提升阱垒界面质量。

图 5(a) 为两个样品在 300 K 下的外量子效率 (EQE) 随电流密度变化曲线。从图中可以看出, 样品 B 相对于样品 A 在整个测试电流密度范围内 EQE 都有所提升。当注入电流密度约为 0.75 A/cm^2 时, LED 的 EQE 达到最大, 且样品 B 的 EQE_{max} 相比于样品 A 提高约 13%。并且, 在 35 A/cm^2 的工作电流密度下, 样品 B 的 EQE 比样品 A 的 EQE 提高约 15%。在小于 J_{max} 的电流密度下, EQE 主要与有源区中缺陷数目相关。由于两个样品量子垒生长时 NH_3 的含量是固定不变的, 生长速率降低时 TEGa 的流量减小, 此时反应室中 V/III 比增大。V/III 比较小时, 反应过程中更容易形成 N 空位等点缺陷; 而 V/III 较大时, 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。因此, 垒生长速率较慢的 B 样品在小电流下具有更高的 EQE。在大于 J_{max} 的电流密度下, 随着电流密度的增加, 两个样品都出现了不同程度的效率 droop。在大电流密度下, 缺陷相关的非辐射复合中心已经达到饱和, EQE 主要受到载流子匹配程度的影响。因而我们将样品 A 在大电流密度下 EQE 更低归因为界面质量的降低。模糊的阱垒界面会导致载流子的限制能力不足, 从而降低发光效率^[18]。量子垒是保护和改善量子阱晶体质量的重要结构。其生长速率较快时, 会使得自身晶体质量变差, 不足以为后续阱的生长提供良好的界面, 进而恶化阱的晶体质量。因此, 我们认为, 垒慢速生长时 LED 发光效率提升的原因是量子阱晶体质量的改善以及阱垒界面质量的提升。

图 5(b) 是使用 Keithley 公司生产的 Keithley 2635A 恒流电源测试得到的两样品在 300 K 下电流随反向电压变化曲线。从图中可以发现, 样品 A 表现出更为严重的反向漏电行为。例如, 在反向 5 V 偏压下, 样品 A 和样品 B 的反向漏电流分别为 $2.04 \times 10^{-3} \mu\text{A}$ 和 $3.88 \times 10^{-4} \mu\text{A}$ 。在 III-V 族氮化物异质结构 LED 中, 通常认为由缺陷引起

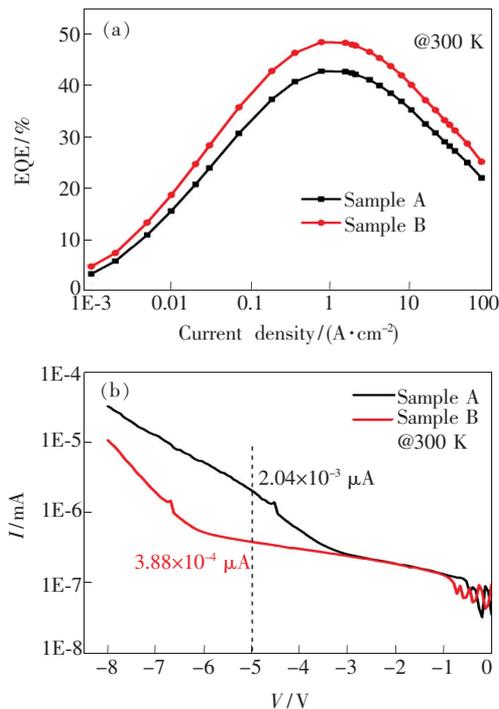


图 5 两样品 300 K 下 EQE 随电流密度变化曲线(a) 和电流随反向电压变化曲线(b)

Fig. 5 (a) EQE as a function of current density for the two samples at 300 K. (b) Reverse-bias current-voltage curves for the two samples at 300 K.

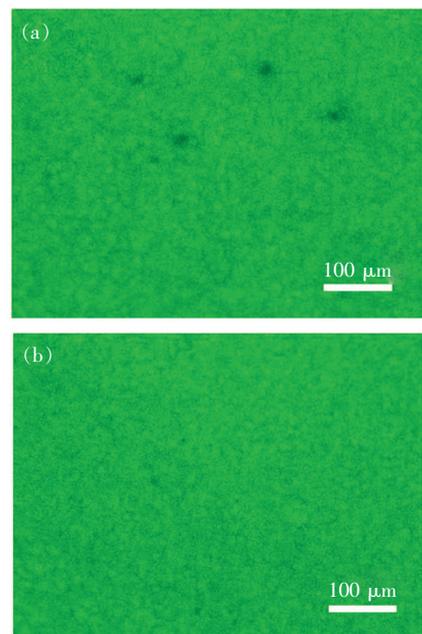


图 6 InGaN 基绿光 LED 外延片的荧光显微图像。(a) 样品 A; (b) 样品 B。

Fig. 6 FL images of InGaN-based green LED epitaxy wafers of sample A(a) and sample B(b)

的电子隧穿是反向漏电流产生的原因^[19]。根据前文所述,生长速率更高的样品A存在更多的点缺陷,从而导致漏电流增大。同时,微米尺寸的富In团簇也可作为载流子的优先通道,加剧器件的反向漏电流^[20]。为了明确两样品反向漏电流的差异是否还受到In团簇的影响,对两样品量子阱中的In分布情况做了进一步探究。

采用Nikon公司生产的型号为ECLIOPSE 80i的荧光显微镜(FLM)分别对两样品的MQW形貌进行观察,其中激发源的波长为380~420 nm。图6为两样品在室温下的FL形貌图。从图中可以观察到,A样品中出现一些大尺寸黑点(微米级别),而B样品中没有出现且量子阱形貌较为均匀。文献表明,这些黑点即为In偏析形成的富In团簇^[21]。由此可知,垒慢速生长一定程度上抑制了量子阱中In的偏析,有效减少了微米级的富In团簇。因此,样品A中存在大尺寸的富In团簇也是导致其反向漏电流更为严重的原因之一。此外,大尺寸富In团簇在形成过程中会连接更多的

位错^[20],使得载流子更容易被非辐射复合中心所捕获,从而降低发光效率。

4 结 论

通过MOCVD方法,在硅(111)衬底上生长了InGaN基绿光LED外延材料,研究了量子垒生长速率对LED器件的结构特性与光电性能的影响。结果表明,量子垒生长速率降低,量子阱中N空位以及大尺寸富In团簇等缺陷减少,晶体质量得到提升;同时量子垒速率减慢使得阱垒界面更为陡峭,对载流子的限制能力提高。二者使得LED器件的光学和电学性能均有改善。在35 A/cm²的工作电流密度下,样品B的EQE比样品A的EQE提高约15%;在反向5 V偏压下,样品B的反向漏电流比样品A降低约一个数量级。然而,低生长速率势必会增加LED外延生长成本,因此我们在综合考虑成本以及器件性能的情况下,适当地降低量子垒生长速率对于提高LED器件的光效具有一定的参考价值。

参 考 文 献:

- [1] JIA H Q, GUO L W, WANG W X, *et al.*. Recent progress in GaN-based light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(45):4641-4646.
- [2] KRAMES M R, SHCHEKIN O B, MUELLER-MACH R, *et al.*. Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting [J]. *J. Disp. Technol.*, 2007, 3(2):160-175.
- [3] NAKAMURA S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes [J]. *Science*, 1998, 281(5379):956-961.
- [4] MCKITTRICK J, SHEA-ROHWER L E. Review: down conversion materials for solid-state lighting [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, 97(5):1327-1352.
- [5] EL-MASRY N A, PINER E L, LIU S X, *et al.*. Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(1):40-42.
- [6] MCCLUSKEY M D, ROMANO L T, KRUSOR B S, *et al.*. Phase separation in InGaN/GaN multiple quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(14):1730-1732.
- [7] ZHU X L, GUO L W, GE B H, *et al.*. Observation of metallic indium clusters in thick InGaN layer grown by metal organic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(17):172110-1-3.
- [8] TANSLEY T L, EGAN R J. Point-defect energies in the nitrides of aluminum, gallium, and indium [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 45(19):10942-10950.
- [9] TAKEUCHI T, WETZEL C, YAMAGUCHI S, *et al.*. Determination of piezoelectric fields in strained GaInN quantum wells using the quantum-confined Stark effect [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(12):1691-1693.
- [10] 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.
- [11] 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)
- [11] XU J R, SCHUBERT M F, NOEMAUN A N, *et al.*. Reduction in efficiency droop, forward voltage, ideality factor, and

- wavelength shift in polarization-matched GaInN/GaN multi-quantum-well light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(1):011113-1-3.
- [12] CHO Y, 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.
- [13] MO C L, FANG W Q, PU Y, *et al.*. Growth and characterization of InGaN blue LED structure on Si(111) by MOCVD [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 285(3):312-317.
- [14] 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.
- [15] CHEONG M G, YOON H S, CHOI R J, *et al.*. Effects of growth interruption on the optical and the structural properties of InGaN/GaN quantum wells grown by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(11):5642-5646.
- [16] CHO H K, LEE J Y, KIM C S, *et al.*. Influence of strain relaxation on structural and optical characteristics of InGaN/GaN multiple quantum wells with high indium composition [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91(3):1166-1170.
- [17] DAMILANO B, GIL B. Yellow-red emission from (Ga, In) N heterostructures [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, 48(40):403001.
- [18] CHENG Y C, WU C M, CHEN M K, *et al.*. Improvements of InGaN/GaN quantum-well interfaces and radiative efficiency with InN interfacial layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(26):5422-5424.
- [19] LE L C, ZHAO D G, JIANG D S, *et al.*. Carriers capturing of V-defect and its effect on leakage current and electroluminescence in InGaN-based light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(25):252110-1-4.
- [20] CHO Y H, LEE S K, KWACK H S, *et al.*. Carrier loss and luminescence degradation in green-light-emitting InGaN quantum wells with micron-scale indium clusters [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(13):2578-2580.
- [21] TAYLOR E, FANG F, OEHLER F, *et al.*. Composition and luminescence studies of InGaN epilayers grown at different hydrogen flow rates [J]. *Semic. Sci. Technol.*, 2013, 28(6):065011-1-7.



廖芳(1995 -),女,湖南娄底人,硕士研究生,2017年于北方民族大学获得学士学位,主要从事硅衬底LED材料与器件方面的研究。
E-mail: 1003651443@qq.com



莫春兰(1976 -),女,江西吉安人,博士,研究员,硕士研究生导师,2006年于南昌大学获得博士学位,主要从事硅衬底LED材料与器件方面的研究。
E-mail: mclan@ncu.edu.cn