

光电器件

# 生长温度对 InGaN/GaN 多量子阱 LED 光学特性的影响

朱丽虹, 刘宝林, 张保平  
(厦门大学 物理系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 利用低压 MOCVD 系统,在蓝宝石衬底上外延生长了 InGaN/GaN 多量子阱蓝紫光 LED 结构材料。研究了生长温度对有源层 InGaN/GaN 多量子阱的合金组分、结晶品质及其发光特性的影响。结果表明当生长温度从 730 升到 800 时,LED 的光致发光波长从 490 nm 移到 380 nm,室温下 PL 谱发光峰的半高全宽从 133 meV 降到 73 meV,表明了量子阱结晶性的提高。高温生长时,PL 谱中还观察到了 GaN 的蓝带发光峰,说明量子阱对载流子的限制作用有所减弱。研究表明,通过改变生长温度可以对 LED 发光波长及有源层 InGaN 的晶体质量实现良好的控制。

**关键词:** MOCVD; InGaN/GaN 多量子阱; 蓝紫光 LED; 蓝带

**中图分类号:** TN312.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 5868(2008)02 - 0165 - 05

## Study of Optical Characteristics of InGaN/GaN MQW LED Depended on Growth Temperature

ZHU Li-hong, LIU Bao-lin, ZHANG Bao-ping  
(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, CHN)

**Abstract:** A series of blue-violet LEDs with InGaN/GaN multi-quantum-wells (MQWs) structure were grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition (LP-MOCVD). The growth temperature of the active layer is very important for the indium concentration, crystal quality and optical properties of the sample. The emission wavelength over the range of 490 ~ 380 nm were achieved by varying the growth temperature between 730 and 800. And the full width at half of maximum of the photoluminescence and electricaluminescence spectrum were studied as a function (FWHM) of the growth temperature. Analysis of the relation between the emission spectrum and the growth temperature indicated that the high crystal quality and the expected emission wavelength can be achieved by controlling the growth temperature of the active layer.

**Key words:** MOCVD; InGaN/GaN MQW; blue-violet LEDs; blue band

### 1 引言

目前蓝绿光发光二极管(LED)的制作技术已较为成熟<sup>[1-3]</sup>,并且利用 InGaN 量子阱中载流子的局域化效应,高效率蓝光 LED 和 LD 已经成功实现商业化<sup>[4-6]</sup>。而紫光及紫外光 LED 由于生长技术方

面的限制,尚存在一些问题:紫光及紫外光 InGaN 基 LED 要求 In 的含量比较低,对位错密度更敏感而不易实现高功率输出。已有研究表明:用紫光及紫外光 LED 激发红绿蓝荧光粉,可以使白光 LED 的色度更均匀,转换效率更高,是实现固体照明的有效途径<sup>[7]</sup>。因此高质量低 In 组分的 InGaN 材料的获得仍是目前研究的重点。

InGaN/GaN 多量子阱 LED 的输出波长可通过改变量子阱中的阱宽和阱数或者垒层的厚度来进行调节<sup>[8]</sup>,但是通过调节有源层 InGaN 合金中 In 的

收稿日期:2007 - 07 - 05.

基金项目:国家自然科学基金项目(60276029);国家“863”计划项目(2004AA311020,2006AA032409);福建省科技项目(2006H0092, A0210006, 2005HZ1018)。



组分更容易实现不同的输出波长。In 组分的调节可通过控制载气的流速, TMIn 和 TMGa 的流量比以及生长温度等实验条件来实现。有研究报道:生长高 In 组分的 InGa<sub>N</sub> 薄膜有一最佳  $N_{\text{TMIn}}/N_{\text{TMGa}}$  摩尔流量比<sup>[9~11]</sup>;但也有研究表明 In 在 InGa<sub>N</sub> 中的含量几乎不受 / 比的控制,因为在一定温度下的生长过程中,能被生长表面吸附的 In 原子数可以认为是确定的。所以 InGa<sub>N</sub> 的生长温度对 In 含量的影响应该更显著,对生长温度的控制成为制备 InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> 量子阱 LED 的关键技术。

本文采用 LP-MOCVD 系统生长 InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MQW 蓝紫光 LED 器件结构材料,通过改变生长温度获得 380~490 nm 输出波段的蓝紫光 LED 外延片,采用 X 射线双晶衍射(XRD),电致发光谱(EL)及光致发光谱(PL)对样品进行表征,研究了生长温度对 InGa<sub>N</sub> 有源层材料的质量及其光学特性的影响。

## 2 实验

利用低压金属有机化学汽相沉积(LP-MOCVD)系统,在蓝宝石(0001)衬底上生长六方结构 Ga<sub>N</sub> 基 LED 结构材料。分别以 TMGa、TMIn 和 NH<sub>3</sub> 为 Ga、In 和 N 源, SiH<sub>4</sub> 和 Cp<sub>2</sub>Mg 为 n 型和 p 型杂质源,以 H<sub>2</sub> 为载气。生长过程如下:将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底在 1060 °C 下热处理 10 min;降温至 530 °C 进行氮化处理并生长低温 Ga<sub>N</sub> 缓冲层,然后在 1030 °C 下生长非掺杂的 Ga<sub>N</sub> 层和掺 Si 的 n-Ga<sub>N</sub> 层。接着在 n-Ga<sub>N</sub> 上生长 5 个周期 InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> 多量子阱,其中阱的生长温度控制在 730~800 °C。最后生长 p-AlGa<sub>N</sub> 限制层和 p-Ga<sub>N</sub> 接触层。生长后在 800 °C 氮气中退火 10 min 以激活 p 型杂质。生长多量子阱过程中,  $N_{\text{TMIn}}/(N_{\text{TMIn}}+N_{\text{TMGa}}) = 0.767$ , 因为 InN 的平衡蒸汽压极高,为了增加 In 的掺入和阻止合金的分解,一般情况下, InGa<sub>N</sub> 的外延生长温度比常规的 III-V 化合物的生长温度低,必须采用高的 In/Ga 摩尔流量比,小的 Ga 源流量。

采用英国 Bede 公司生产的 QCbeta200 双晶衍射仪对样品的(0002)面进行  $\omega$ -2 $\theta$  扫描,测量样品的结构参数;在室温下进行 PL 谱和 EL 谱测试,研究样品的光学特性。以 He-Cd 激光器为 PL 谱的激发光源,其输出波长为 325 nm,输出功率为 15 mW。稳恒电流经探针直接从外延片的表面和侧面注入,

样品的发光光谱经单色仪分光之后用光电倍增管进行测量,观察其电致发光谱。

## 3 结果与讨论

InGa<sub>N</sub> 材料的质量直接影响器件的性能。我们通过改变有源层的生长温度,调节 In 原子的掺入效率,得到不同 In 组分的有源层,达到调整器件发光波长的目的。本研究中 InGa<sub>N</sub> 的生长温度控制在 730~800 °C,共制备了 7 个样品。考虑到高温生长过程中, InGa<sub>N</sub> 极易挥发,量子阱层的 InGa<sub>N</sub> 和垒层的 Ga<sub>N</sub> 都是在较低温度下生长的,所获得的晶体质量良好。其(0002)面上双晶 X 射线  $\omega$ -2 $\theta$  衍射摇摆曲线都可以看到 5 级甚至 6 级清晰的卫星峰,说明多量子阱结构良好。图 1 为生长温度分别为 750 °C 和 780 °C 的样品在(0002)面上双晶 X 射线  $\omega$ -2 $\theta$  衍射摇摆曲线。

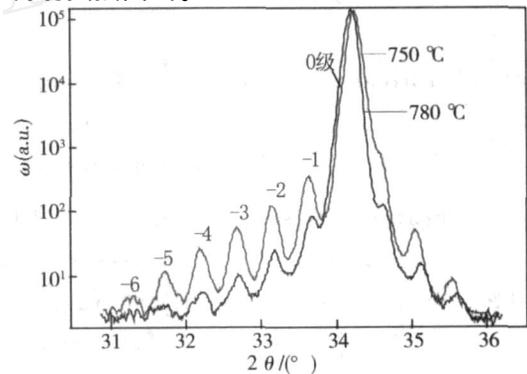


图 1 LED 外延片(0002)双晶  $\omega$ -2 $\theta$  衍射曲线

从 X 射线衍射的结果,我们可以得到量子阱的结构参数。根据量子阱的周期公式:

$$d = \frac{a}{2 \cos 2\theta_B}$$

式中,  $d$  为两级卫星峰间距,  $\lambda$  为 X 射线的波长,  $\theta_B$  为衬底的布拉格衍射角。计算得到量子阱的周期均为 22 nm 左右。理论拟合出量子阱中 In 的组分介于 0.07~0.20 之间。由表 1 可见,生长温度对有源层中 In 的组分影响很显著,随着生长温度升高, In 的掺入效率降低,有源层 In 组分明显减小,由此可见改变温度可获得不同 In 组分的 InGa<sub>N</sub> 合金。同时,温度对阱层 InGa<sub>N</sub> 的厚度有明显的影响,温度升高,阱的厚度逐渐减小。另一方面,生长温度升高到 780 °C 时,卫星峰的衍射强度有所减弱,这也说明了高温下生长 InGa<sub>N</sub> 时,晶体的质量有所变差。

由于 InN 的饱和蒸汽压极高,高温下容易分解,在典型的 GaN 外延生长温度下,In 不能有效地掺入生长,所以早期都是采用低温(500 )生长获得 InGa<sub>x</sub>N 薄膜,但是材料质量很差,直到 1992 年, Nakamura 等采用较高的生长温度(780 )和高的 In 源流量获得了高质量的 InGa<sub>x</sub>N 薄膜<sup>[9]</sup>。1993 年, Na Kamura 研究小组成功制备了第一只 InGa<sub>x</sub>N/GaN 双异质结 LED,接着利用 InGa<sub>x</sub>N 多量子阱结构中能级量子化效应,在室温下获得高发光效率 LED。同时证明了,只要在 GaN 中掺入少量的 In,室温下其发光效率就会大大提高<sup>[12,13]</sup>。因为 InGa<sub>x</sub>N 在生长过程中,In 的空间分布存在涨落,因而在量子阱中形成类似量子点结构的纳米尺寸的富 In 区,对载流子起到三维限制作用,使载流子在发生辐射复合之前更难迁移到由于缺陷等引起的非辐射复合中心,从而大大提高辐射复合发光效率。研究证明:量子点结构更能有效地提高量子效率,这已经在 InAs/GaAs 材料中得到很好的应用<sup>[14]</sup>。但是在 InGa<sub>x</sub>N/GaN 量子阱中这种自形成 (self-formation)的量子点结构被认为是 InGa<sub>x</sub>N 三元合金材料的内在特性,不同于传统 GaAs/AlAs 或 CdSe/ZnSe 量子阱中由于异质界面波动引起的量子点结构。因为在 InGa<sub>x</sub>N 的生长系统中,极易发生相分离而引起阱中 In 组分空间涨落,形成很多局域能量态,当电子和空穴注入到 InGa<sub>x</sub>N 有源层时,被这些局域能量态捕获,具有较高束缚能的激子就在这些局域态处实现辐射复合。如果有源层中没有 In 组分涨落及其引起的局域能量态的存在,由于应变或极化等引起的压电场,量子限制斯塔克效应 (quantum-confined Stark effect, QCSE) 将会使导带底和价带顶的电子和空穴对在空间上发生分离,从而大大降低其辐射复合的几率。局域态的存在不仅有效地避免了 QCSE 的影响,而且也大幅度地降低了晶体中可能存在的缺陷的影响,因而可以大幅度地提高发光效率。

图 2 为实验过程中不同生长温度下 LED 样品的室温 PL 谱。

从图 2 中可以看出,每个样品均能观察到三个明显的发光峰。364.5 nm 的发光峰来源于 GaN 的带边发光,主峰为量子阱有源区中载流子的辐射复合发光,其发光强度远比 GaN 的带边发光峰的大,说明量子阱结构的量子效应使其发光效率高与体材料的发光效率。同时,550 nm 左右的宽峰来

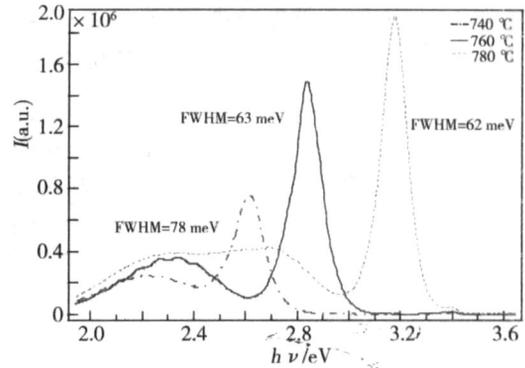


图 2 室温下不同生长温度 LED 样品的 PL 谱

表 1 生长温度对 In 组分的影响

生长温度/	样品	厚度/ nm	In 组分 x
730	GaN	16.3	0.18
	In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N	3.25	
740	GaN	16.3	0.155
	In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N	3.15	
750	GaN	16.3	0.135
	In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N	3.05	
760	GaN	16.3	0.123
	In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N	2.94	
770	GaN	16.3	0.090
	In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N	2.65	
780	GaN	16.3	0.078
	In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N	2.56	
800	GaN	16.3	0.045
	In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N	2.45	

源于 GaN 材料的深能级中心发光,即所谓的黄带发光峰。随着生长温度的升高,LED 样品有源区发光峰的峰值位置发生明显的蓝移,从 730 的 490 nm 移到 800 的 380 nm;结合 XRD 的结果可以知道造成波长移动的主要原因来自于量子阱中 In 组分的变化,也就是说,温度升高,In 更难掺入到 GaN 中,掺入的效率降低,使量子阱中的 In 组分降低,禁带宽度变宽,其对应的发光波长向高能方向移动。同时,随着温度升高,其对应的发光峰的半高全宽 (FWHM) 从 133 meV 降到 73 meV,因为较低温度下,In 组分较高且富 In 区内 In 分布不均匀,导致禁带宽度发生涨落,同时不同的富 In 区内局域态激子的能量分布存在涨落从而使 PL 谱的 FWHM 变大<sup>[15,16]</sup>。图 3 为样品的 PL 和 EL 谱的发光波长及其对应的 FWHM 随生长温度的变化关系。从图中可以看出,其发光波长随温度的变化呈线性关系。所以可以根据需要改变生长温度获得不同的输出波长。在 730~800 之间,FWHM 随生长温度的升

高而单调下降,说明了温度升高,有源层的材料质量有所改善,必须在较高温度下生长才能获得较高质量的 InGa<sub>0.15</sub>N 材料。比较同一样品 PL 和 EL 谱发光峰的峰值位置,EL 谱都相对于 PL 谱有所红移,这是因为在外电场的作用下,量子阱的能带弯曲加剧,禁带宽度比未加外电场时相对减小,所以其发光谱的峰值位置出现红移。

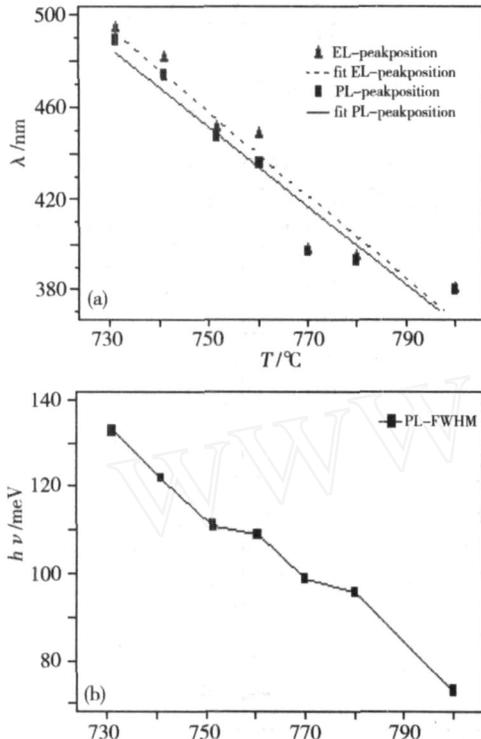


图3 LED 波长及半高宽与生长温度的关系

从实验结果看,780 K 下生长的样品的 PL 谱中,除了黄带外,在 450 nm 左右的地方还出现了一明显的蓝带。有研究报道 MOCVD 生长的 GaN 薄膜中的蓝带对应导带电子跃迁至受主能级(e-A 对)的发光<sup>[17,18]</sup>。在多量子阱结构中,其 EL 谱中也曾观察到蓝带发光峰,而 PL 谱中至今还没有观察到蓝带发光。在我们的样品中,其 EL 谱中也观察到了蓝带发光峰,如图 4 所示。其原因是量子阱中的辐射复合中心总数可以认为是确定的,当导带底的电子,通过 n-GaN 层注入到量子阱层中,被辐射复合中心俘获从而复合发光,当注入载流子多到一定程度时,这些辐射复合中心逐渐趋于饱和,就会有一部分载流子不能被俘获发光,于是继续扩散到 p-GaN 中跃迁发光,形成观察到的蓝带。随着注入电流的强度的增加,蓝带的发光强度有所提高。

PL 谱中,蓝带的出现可能是由于高温(780 K)下生长的样品 In 的掺入效率较低,势阱与势垒层的

禁带宽度的差变小,对阱内载流子的限制效应减弱,光生载流子被激发到 GaN 层的几率增大,从而 PL 谱中出现明显的从 GaN 层发出的蓝带发光峰。为了说明问题,我们通过测量不同温度下的 PL 谱(如图 5)观察蓝带发光的变化,发现随着温度的升高,蓝带的强度先加强后减弱,100 K 时达到最强。可能是温度很低时,载流子没有足够的热运动能量到达激发态,随着温度上升,载流子有足够的热运动能量而处于激发态,扩散到 p-GaN 层,当温度继续上升时,由于非辐射复合的几率上升,发光强度降低。蓝带的出现,说明量子阱对载流子的限制作用有所减弱。所以要获得高质量低 In 组分的 InGa<sub>0.15</sub>N/GaN 量子阱结构,其生长温度不宜超过 780 K,虽然在这个生长温度下其发光强度相对较强,但是其发光谱中出现了蓝带。

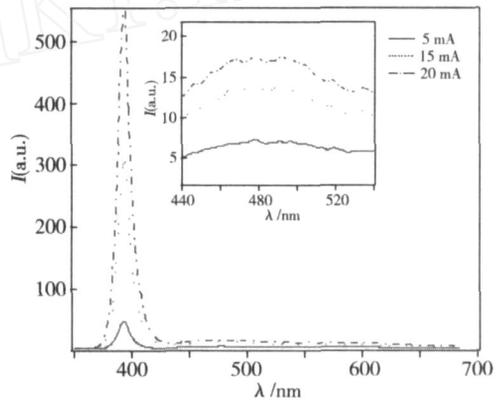


图4 780 °C 生长的 LED 样品在不同电流下的发光谱

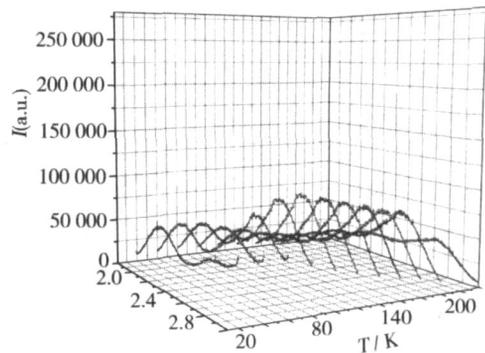


图5 LED PL 谱中蓝带发光与温度的关系

### 4 结论

我们利用 LP-MOCVD 生长方法,在不同温度下生长 InGa<sub>0.15</sub>N/GaN 多量子阱 LED 器件结构材料,通过改变有源层的生长温度获得了一系列不同输出波长的高质量 LED 器件样品。结果表明,生长温

度对 InGaN/ GaN 量子阱材料质量及发光特性的影响很显著,温度升高,生长过程中 In 的掺入效率减小,输出波长往紫光方向移动。发光峰 FWHM 的变化表明高温生长有利于获得高质量的 InGaN/ GaN 量子阱有源层,但是高温下生长时量子阱中 In 组分减少,量子阱对载流子的限制作用减弱,在发光谱中观察到 p-GaN 层中导带电子到受主能级的跃迁发光。本研究表明通过改变生长温度可以对 LED 发光波长及有源层 InGaN 的晶体质量实现良好的控制。

#### 参考文献:

- [1] Mukai T, Yamada M, Nakamura S. Characteristics of InGaAs-based UV/blue/green/amber/red light-emitting diode[J]. Jpn.J. Appl. Phys., 1999, 38: 3 976-3 981.
- [2] Chen C H, Chang S J, Su Y K. High-indium-content InGaN/ GaN multiple-quantum-well light-emitting diodes[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42: 2 281-2 283.
- [3] Chen H S, Yeh D, Lu C F, et al. White light generation with CdSe-ZnS nanocrystals coated on an InGaN-GaN quantum-well blue/green two-wavelength light-emitting diode [J]. IEEE Photon. Technol. Lett., 2006, 18(13): 1 430-1 432.
- [4] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, et al. Blue InGaN-based laser diodes with an emission wavelength of 450 nm[J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(1): 22-24.
- [5] Nagahama S, Yanamoto T, Sano M, et al. Characteristics of InGaN laser diodes in the pure blue region[J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 79(11): 1 948-1 950.
- [6] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, et al. Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well structure laser diodes with a lifetime of 27 hours[J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(11): 1 417-1 419.
- [7] 李忠辉,杨志坚,于彤军,等. MOCVD 生长 InGaN/ GaN MQW 紫光 LED[J]. 发光学报, 2003, 24(1): 107-109.
- [8] Kollmer H, Im J S, Heppel S, et al. Intra- and interwell transitions in GaInN/ GaN multiple quantum wells with built-in piezoelectric fields[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(1): 82-84.
- [9] Nakamura S, Mukai T. High-quality InGaN films grown on GaN films[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1992, 31(2): 1 457-1 459.
- [10] 江风益,李述体,王立,等. 金属有机化学气相沉积生长 InGaN 薄膜的研究[J]. 光学学报, 2001, 21(12): 1 463-1 466.
- [11] Lin H C, Shu C K, Ou J, et al. Growth temperature effects on In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N films studied by X-ray and photoluminescence [J]. J. Crystal Growth, 1998, 189/190: 57-60.
- [12] Nakamura S, Senoh M, Mukai T. P-GaN/N-InGaN/N-GaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1993, 32: L8-L11.
- [13] Nakamura S, Mukai T, Senoh M, et al. In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N superlattices grown on GaN films[J]. J. Appl. Phys., 1993, 74(60): 3 911-3 915.
- [14] Narukawa Y, Kawakami Y, Funato M, et al. Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm[J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(8): 981-983.
- [15] Kazlauskas K, Tamulaitis G, Tamulaitis P, et al. Exciton hopping in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N multiple quantum wells[J]. Physical Review B, 2005, 71: 085306.
- [16] Yang H C, Kuo P F, Lin T Y, et al. Mechanism of luminescence in InGaN/ GaN multiple quantum wells [J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 76: 3 712-3 714.
- [17] Schon O, Schineller B, Heuken M, et al. Comparison of hydrogen and nitrogen as carrier gas for MOVPE growth of GaN[J]. J. Crystal Growth, 1998, 189/190: 335-339.
- [18] VanDer Stricht W, Moerman I, Demeester P. Study of GaN films grown by metalorganic chemical vapour deposition [J]. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, 1996, 1: Article3.

#### 作者简介:

朱丽虹(1982 - ),女,福建人,硕士生,主要从事 GaN 材料生长及其发光器件的研究。

E-mail: lhzhu@xmu.edu.cn