

第一章 III-V 族氮化物材料与器件概述

1.1 引言

1.1.1 半导体材料发展简介

时至今日,半导体的发展主要经历了三个阶段,其中 20 世纪 50 年代着重发展的是第一代半导体,以 Si 基材料为主,它的出现直接促进了电子工业的爆发式发展。其特征是频率低、非直接带隙,无发光器件。20 世纪 70 年代出现了以 GaAs 为代表的第二代半导体,出现了 GaAs 基和 InP 基的黄红光发光管及激光器,促进了光电子及军用微电子(1-300GHz)的发展;在光纤通讯、无线通讯等领域获得了发展和应用。20 世纪 90 年代以来,以 SiC 和 GaN 为代表的第三代宽禁带半导体材料受到人们的广泛关注和大力研究。尤其是 III 族氮化物半导体材料(包括 AlN、GaN 和 InN)以及它们相关的合金和异质结,其带隙宽度在 0.7eV 到 6.2eV 的范围内连续可调(带隙能量依赖于合金的组分),覆盖整个可见光谱带,在高温、高频大功率电子器件和短波长光电子器件方面具有极大的优势。

与前两代半导体相比,GaN 基材料具有宽的直接带隙,大饱和电子迁移速度,以及高的热导率和适中的介电常数等一系列优点。紫外、蓝光 LED 的出现,使 LED 白光照明成为可能,同时在大容量存储方面也得到了发展应用。图 1.1 给出了一些重要半导体的晶格常数和禁带宽度,其中,由于 Si 为间接带隙半导体,不适于制作发光器件。图 1.2 给出了三代半导体典型材料中电子漂移速度和电场强度的关系,从中可以看出:比较宽的带隙意味着高的击穿场强、大的电子饱和速度和过冲速度。另外,很强的化学稳定性以及高的硬度使 GaN 基材料能够在高温和宇宙射线等其他恶劣的环境下工作。

人类对 GaN 基材料的研究有着较长的历史:1938 年 Juza 等用氨气通过热源首次合成针尖状 GaN[1],1969 年 Maruska 采用 HVPE 首先在蓝宝石上成功制备 GaN 单晶薄膜[2]。由于 GaN 和蓝宝石之间存在很大的晶格失配和热失配,要获得表面平整,无裂纹的 GaN 外延薄膜非常困难。另外,外延材料具有很高的本底电子浓度,难以实现 p 型掺杂。直到八十年代后期,GaN 材料的研究才取得了突破性进展:1986 年, Amano 引入低温缓冲层提高 GaN 晶体质量[3];1989 年 Akasaki 用低能电子辐照(LEEBI)获得掺 Mg 的 p 型 GaN 并得到第一支 GaN p-n 结 LED[4];1992 年 Nakamura 采用退火方法激活 Mg 受主[5]。在这些突破的基

基础上, 日本日亚(Nichia)公司于 1993 年宣布 GaN 基 LED 实现商品化。

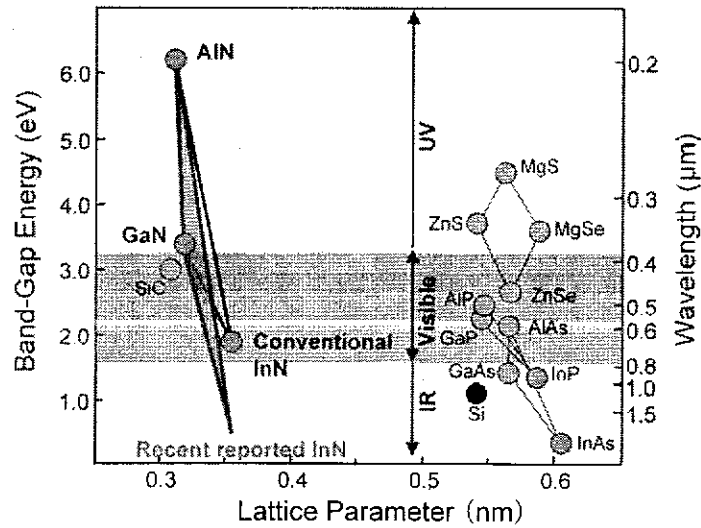


图 1.1 一些重要半导体的晶格常数和禁带宽度

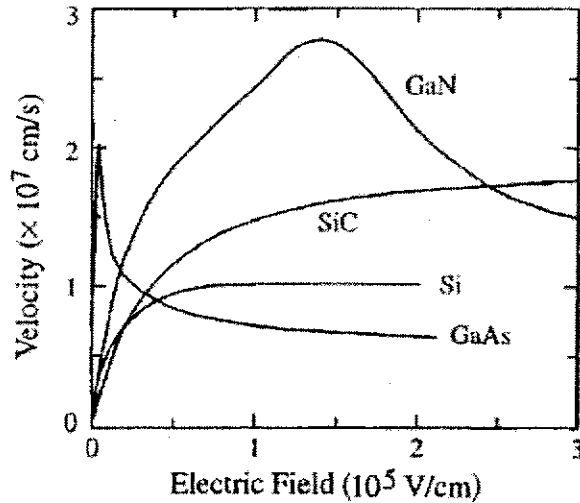


图 1.2 三代半导体典型材料中电子漂移速度和电场强度的关系

目前, 尽管由于缺乏晶格匹配的衬底, 外延 GaN 薄膜中的缺陷密度仍然居高不下, 严重制约了 GaN 器件性能的发挥, 但是商用 LED 的性能正在逐步提高中。LED 性能的发展使得其作为照明光源成为可能, 高亮度发光二极管现在已经成为研究的热门。利用现有的 GaN 基以及 GaAs 和 InP 基外延技术, 人们正在努力发展白光照明新技术, 目的是为了减少能耗, 实现照明革命。LED 作为一种新的光源, 其优点使得人们立即认识到这种技术是能够作为现有光源的替代者的。另外, 尽管从紫外到绿光波段高效率的发光二极管以及紫外激光器已经成功实现了商品化, 但与 III 族氮化物材料与器件有关的基本问题譬如发光机制, 缺

陷对材料性能的影响等，还没有完全被人们所认识。因此，III 族氮化物为研究者提供了广阔的空间。

1.2 III-V 族氮化物材料的基本性质

1.2.1 晶体结构和极性

III-V 族氮化物 AlN、GaN 和 InN 晶体主要有两种结构：纤锌矿 (α 相)、闪锌矿 (β 相)。纤锌矿型结构是热力学稳定相，属于六角结构，Ga 和 N 双原子面沿 $[0001]$ 方向平移 $5/8$ 晶格常数套构而成，如图 1.3 所示。纤锌矿型的沿 $[0001]$ 方向原子堆积顺序为...Ga(a)N(a)Ga(b)N(b)Ga(a)N(a)...，如图 1.4 所示[6]。闪锌矿型类似于金刚石结构，属于立方结构，在这种结构里(以 GaN 为例)，Ga 原子和 N 原子各自构成的面心立方结构沿对角线平移四分之一长度套构而成，如图 1.5 所示。它的密排面是(111)，每个密排面由 Ga 和 N 双原子面构成的。沿 $[111]$ 方向的原子堆积顺序为...Ga(a)N(a)Ga(b)N(b)Ga(c)N(c)Ga(a)N(a)...，如图 1.6 所示[6]。

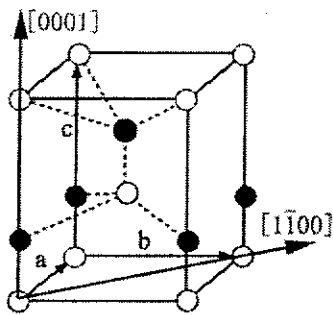


图 1.3 GaN 纤锌矿型原子结构

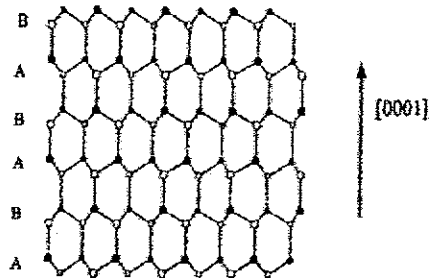


图 1.4 GaN 纤锌矿型原子密排情况

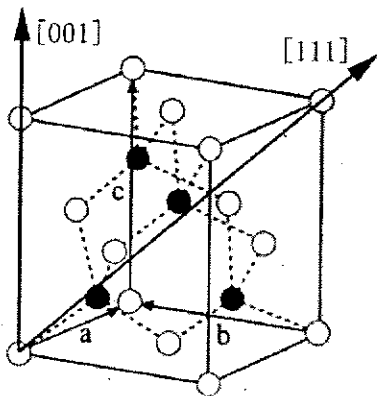


图 1.5 GaN 闪锌矿型原子结构图

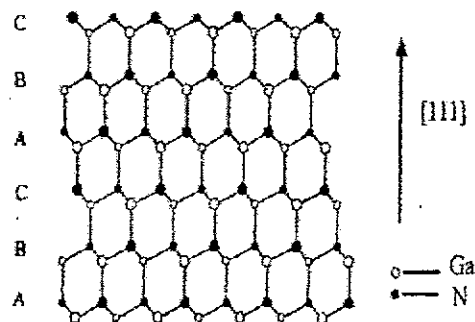


图 1.6 GaN 闪锌矿型原子密排情况[6]

由以上的空间结构可知,它们都不具有空间中心反演对称性,并且 GaN 原子具有极高的电负性,从而使 GaN 材料具有很强的极性[7,8]。沿某密排堆积方向,如果 Ga 原子面或 N 原子面有平行于此方向的单键,则称此材料为 Ga 极性面或 N 极性面。极性面只是体效应结果,和最外层是什么原子并无关系。Ga 极性原子面通常是光洁如镜,相反 N 极性原子面却是很粗糙的。这是由于不同极性面具有不同的化学特性[9]。这种不同的化学特性还使它们具有不同的表面重构,甚至影响了它们的掺杂,发光等行为[10-13]。

极化效应与晶体的极性密切相关,在 III-V 族氮化物半导体材料中,极化效应分为压电极化效应[14]和自发极化效应[15,16]。对于异质结构,其压电极化效应由晶格常数和热膨胀系数的不同所决定;自发极化效应则由不同的自发极化效果所决定,它们对材料特性和器件性能有重要影响。一般情况下,在 AlGaIn/GaN 结构中,自发极化效应大于压电极化效应;在 InGaIn/GaN 结构中,压电极化效应大于自发极化效应。

1.2.2 能带结构

以 GaN 为例,纤锌矿结构属于 $C_{6v}^4: P6_3mc$ 空间群,闪锌矿结构属于 $T_d^2: F\bar{4}3m$ 空间群。图 1.7 给出了纤锌矿和闪锌矿结构的晶体的第一布里渊区[15]。

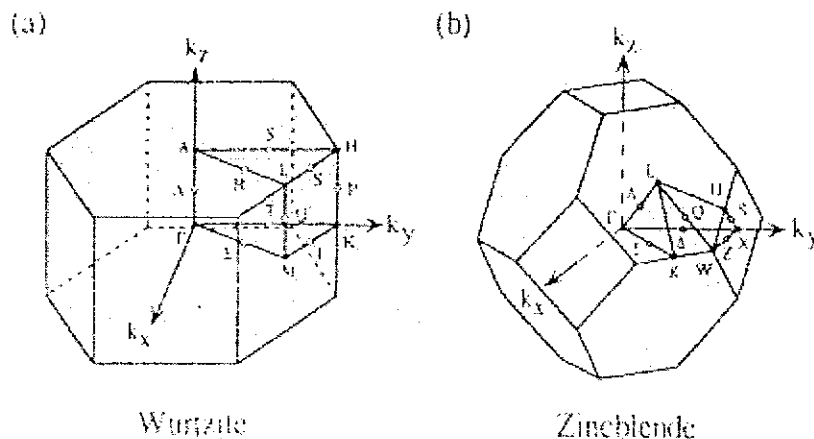


图 1.7 (a)纤锌矿(b)闪锌矿 GaN 的第一布里渊区[15]

能带结构在很大程度上决定了材料的光学和电学性质,所以随着 III 族氮化物的兴起,人们对其能带结构的研究也越来越深入。人们使用了各种能带计算的方法来计算这些能带结构,由理论计算出的能带结构如图 1.8[15],相关文献可

以参考 Lambrecht 和 Segall 的综述文章[16]。

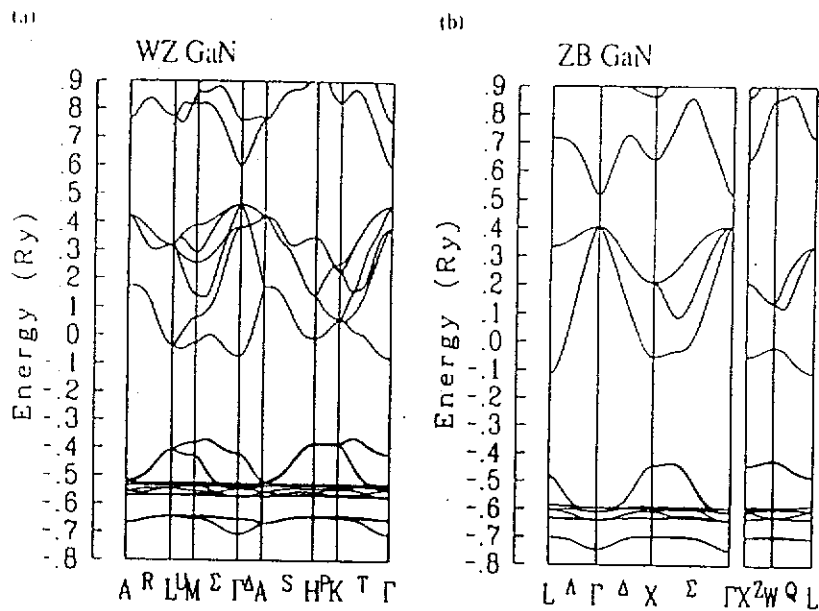


图 1.8 由理论计算出的(a)纤锌矿型(b)闪锌矿型 GaN 的能带结构[15]

从图中可以发现，GaN 具有宽的直接带隙，能量色散关系在第一布里渊区内高度对称。无论是纤锌矿，还是闪锌矿，其价带顶都与 GaAs 不同。

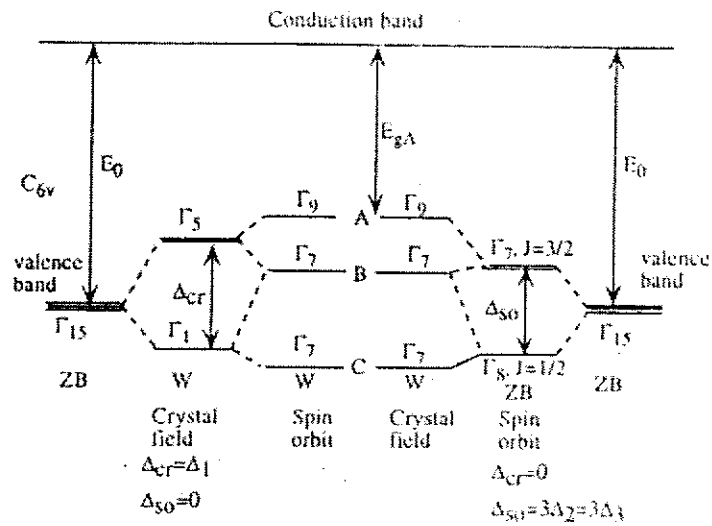


图 1.9 六方结构 GaN 价带顶在晶体场和自旋轨道耦合作用下的劈裂

在晶体场和自旋轨道耦合的共同作用下，闪锌矿结构价带顶 Γ_{15v} 带劈裂成一个 Γ_{9v} 态和两个 Γ_{7v} 态，如图 1.9 所出。Dingle[17]把 GaN 中的三种自由激子(A,B 和 C)归结为导带 Γ_{7c} 态到价带顶 Γ_{9v} 态和两个 Γ_{7v} 态之间的跃迁。通过极化反射光

谱得到在低温下 (2K) 激子能量分别为： $E_{ex}(A)=3.474\pm 0.002$ eV， $E_{ex}(B)=3.480\pm 0.002$ eV 和 $E_{ex}(C)=3.501\pm 0.01$ eV。

在能带工程中,经常利用应力改变价带结构,图 1.10 给出了纤锌矿和闪锌矿结构的 GaN 价带受不同应力时的能带结构的变化情况。

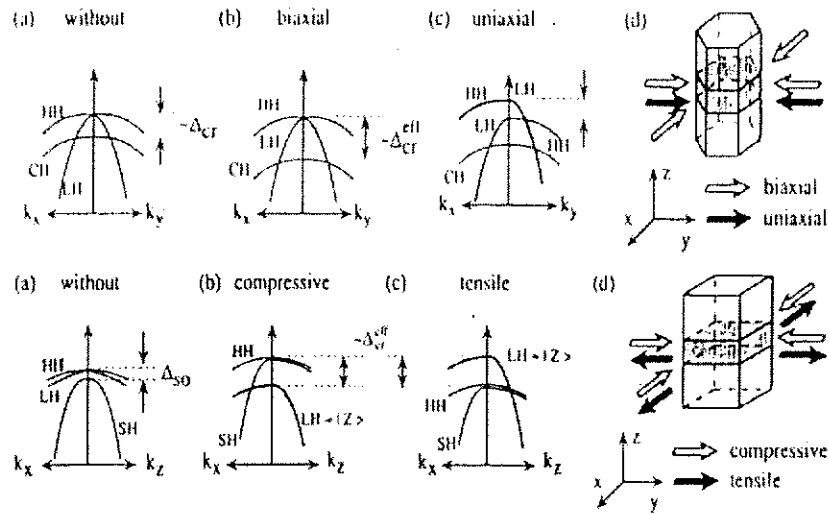


图 1.10 纤锌矿(上)和闪锌矿(下)结构 GaN 晶体价带顶受不同应力时的变化[15]

声子能量对材料的应力状态很敏感。所以人们经常利用拉曼光谱的方法来测量材料的应力。根据群论理论分析,纤锌矿和闪锌矿结构的 GaN 具有的拉曼活性的光学声子如表 1.1 所示。表中的声子频率和能量并不十分精确,因为测量值和材料质量有很大的关系,不同的文献中报道的值并不一致[18]。

表 1.1 纤锌矿和闪锌矿结构的 GaN 的拉曼活性的光学声子

Hexagonal					
TO	TO	LO	LO		
A_1	E_1	A_1	E_1	E_2	E_2
533 cm^{-1}	559 cm^{-1}	736 cm^{-1}	743 cm^{-1}	569 cm^{-1}	145 cm^{-1}
66.1 meV	69.3 meV	91.3 meV	92.1 meV	70.6 meV	18.0 meV
Cubic					
TO	LO				
553 cm^{-1}	741 cm^{-1}				
68.6 meV	91.9 meV				

1.2.3 其他物理特性及一些基本的参数

表 1.2 列出纤锌矿结构 III-V 族氮化物的物理参数,并与 Si 和 GaAs 参数作比较。其中有些物理参数(如 InN 的禁带宽度)有待进一步研究。

表 1.2 III-V 族氮化物的基本物理参数 (Si 和 GaAs 参数作为比较)

	AlN	GaN	InN	Si	GaAs
禁带宽度 (eV)	6.2 (300K)	3.39 (300K)	0.7 (300K)	1.119	1.424
晶体结构	纤锌矿	纤锌矿	纤锌矿	金刚石	闪锌矿
晶格常数 (nm)	a=0.3112 c=0.4982	a=0.3189 c=0.5185	a=0.3548 c=0.5800	0.5431	0.5642
热膨胀系数 ($10^{-6}K^{-1}$)	a: 4.2 c: 5.3	a: 5.59 c: 3.17		2.44	6.0
热导率 W/cm•K	2	1.3		1.40	0.54
折射率	2.15 (0.41 μ m)	2.33 (1.24 μ m)	2.80~3.05	3.4223 (5 μ m)	4.03 (0.55 μ m)
介电常数	$\epsilon_0=8.5$ $\epsilon_\infty=4.68$	$\epsilon_0=10$ $\epsilon_\infty=5.5$	$\epsilon_0=15.3$ $\epsilon_\infty=8.4$	$\epsilon=11.9$	$\epsilon_0=13.18$ $\epsilon_\infty=10.88$
熔点(K)	3487	2791	2146	1693	1511
电子有效质量 (m_0)	0.27	0.18	0.17	0.97	0.067
密度(g/cm)	3.23	6.15	6.81	2.328	5.307
饱和电子漂 移速度 (cm/s)	1.4×10^7	2.5×10^7	2.5×10^7	1.0×10^7	2.0×10^7

1.3 III-V 族氮化物材料的外延生长技术

1.3.1 半导体外延技术简介

高质量的半导体外延薄膜材料是目前半导体材料及器件研究的热点，而材料晶体质量的提高在很大程度上依赖于外延技术的进步。最常用的外延技术包括：液相外延 (LPE)，氮化物气相外延 (HVPE)，金属有机物化学气相沉积

(MOCVD) 和分子束外延 (MBE) 等。半导体薄膜材料的外延是一个化学反应的过程, 化学反应热力学在反应过程中起到十分重要的作用, 决定反应能否发生。图 1.11 给出了几种常用半导体外延技术的化学反应 Gibbs 自由能驱动力对比 [19], 由图中可以看出, MOCVD 和 MBE 的化学反应驱动力很大, 在液相外延 (LPE) 的反应驱动力比较小, 而 HVPE 介于它们之间。因为液相外延反应的热力学驱动力(液相与固相之间化学能之差)比较小, 生长过程在整个系统中是一个近平衡的过程。人们很早就认识到反应热力学和生长结果之间的联系, 对于气相外延技术, 如 MOCVD, 尽管输入反应室气体的化学能要比反应固体产物的化学能大很多, 但在气相与固相的界面处, 依然满足近平衡的条件, 热力学驱动力仍然控制大部分的反应过程。正是由于 MOCVD 和 MBE 的化学反应驱动力远远大于液相外延, 所以它们被广泛用来生长液相外延难以生长的材料体系。

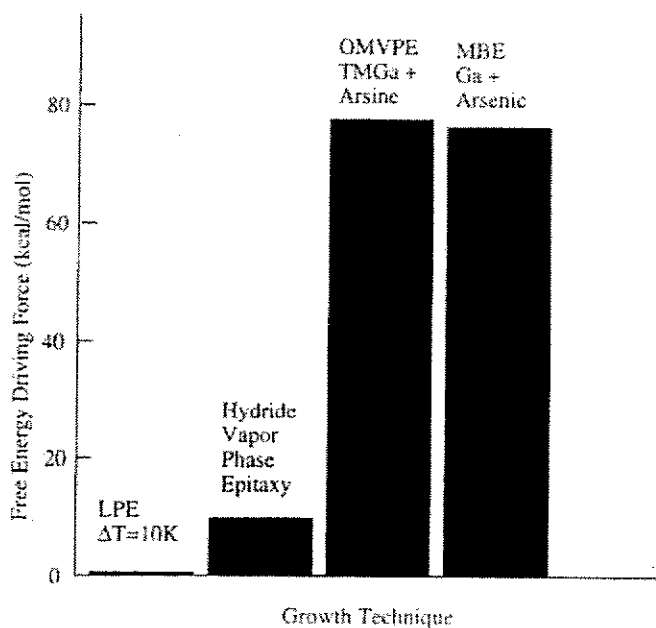


图 1.11 几种常用外延技术化学反应 Gibbs 自由能驱动力

1.3.2 金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)

MOCVD 使用金属有机物作为 III 族元素的源材料, 氢化物作为 V 族元素的源材料。通过载气把有机源携带到反应室, 在那里和氢化物发生反应, 如图 1.12[20]。

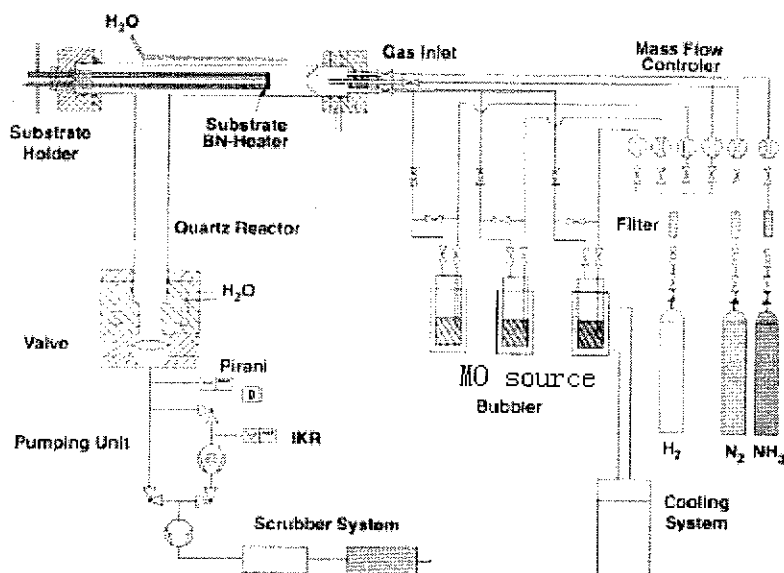
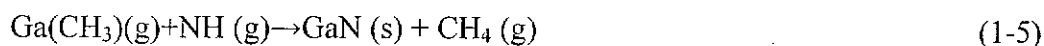


图 1.12 MOCVD 系统示意图

虽然 MOCVD 技术已经出现了三十多年,但是基本的生长机制和动力学过程还不是很明确。对 GaN 生长来说,如果采用三甲基镓($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$)和氨气(NH_3)作为源,一般认为可能涉及的过程有[21,22]:



因此一种可能发生的反应是:



尽管 MOCVD 中生长机制很复杂,其过程可以简单分为以下几个阶段[23,24]:

- (1) 反应物气体混合物输运到外延生长区。
- (2) 反应物分子通过扩散到达生长界面。在生长界面处发生化学反应,生成晶体分子和气体副产物。
- (3) 生成的晶体分子沿界面扩散,结合进晶体点阵。副产物从表面脱附,扩散到界面以外被排出系统。

Nakamura 在 1991 年改造了 MOCVD,采用双束流,即让 MO 源平行于衬底通过而让载气和氢化物垂直入射[25]。这种方法成功地生产出 GaN 基发光二极管和

激光器,大大地推动了 GaN 事业的发展。

但 MOCVD 技术也存在一些缺点,如源材料昂贵且都是易燃、易爆和毒性大的物质,生长需要控制的参数较多等。有关用 MOCVD 外延生长 GaN 基材料的知识,我们在下一章详细介绍。

1.3.3 分子束外延 (MBE)

图 1.13 MBE 系统示意图

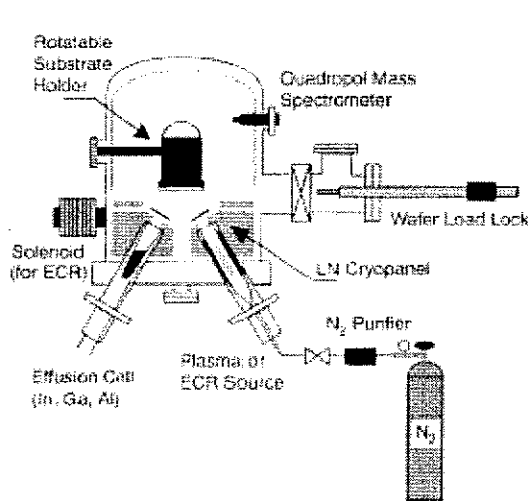
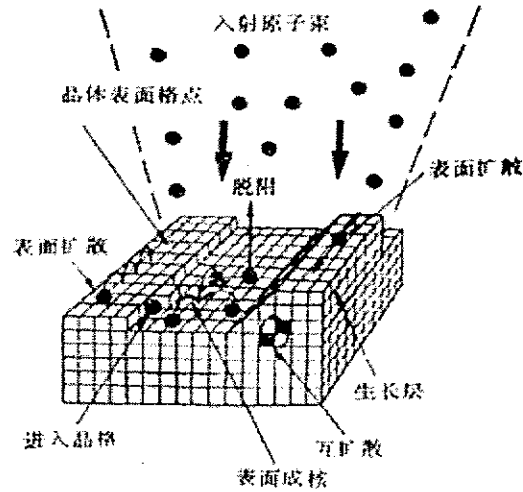


图 1.14 典型的 MBE 生长过程



分子束外延技术是在超高真空系统中,将 Ga, N 或其它原子从束源中喷射到加热的衬底表面,这些原子在表面上进行了复杂的反应后生成 GaN 材料,如图 1.13[20]。以生长 GaN 为例子,在超高真空系统里,束源里喷出的 Ga, N 原子达到衬底之前几乎没经过碰撞,它们在系统中并没有形成各自的平衡分压,所以这个反应过程是个非平衡过程。图 1.14 是典型的 MBE 生长过程[26]。来自气相的分子被物理吸附后在衬底上迁移分解。当这些原子在表面上迁移到合适的位置后结合入晶格中。而未进入合适位置的原子就脱附而离开表面。

到目前为止,绝大多数 GaN 基器件都是 MOCVD 外延生长的材料。在 20 世纪 90 年代中期外延生长 GaN 材料的 MOCVD 技术就已经成熟了,但是相关的 MBE 技术却发展得很慢。这是由于 MBE 受到两方面的限制:较低的生长温度和缺乏有效的氮源。

1.3.4 氢化物气相外延 (HVPE)

HVPE 可以看作 MOCVD 的前身。把金属装入石英舟中加热熔化, 让 HCl 气体通过石英舟形成金属氯化物气体, 该气体被载气携带与 V 族元素的源材料同时通过被加热的衬底, 在衬底上反应沉积薄膜。生长 GaN 使用的原料是 Ga, HCl 和氨气。涉及的反应有:

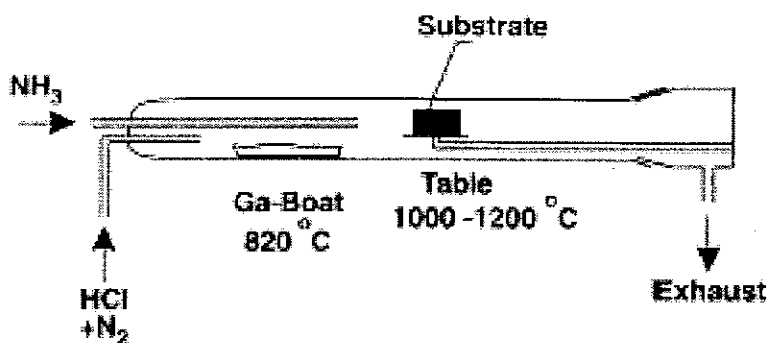
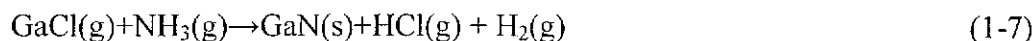
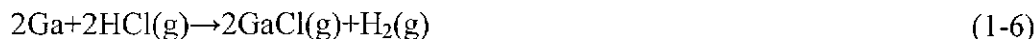


图 1.15 HVPE 外延生长 GaN 的示意图

图 1.15 HVPE 是外延生长 GaN 的示意图[20]。这种技术的生长速率很高, 可达 $100\mu\text{m}/\text{h}$ 。但是 HVPE 生长出的 GaN 具有很强的 N 型本底, 不利于 P 型掺杂。现在人们主要利用 HVPE 生长很厚的无应力的 GaN 薄膜作为其他外延方法的衬底或在图形衬底上侧向外延 (LEO) 低位错密度的材料。

1.4 III-V 族氮化物材料的外延生长方法

在 GaN 基材料的发展进程中, 克服的主要困难是衬底选择, 减少缺陷密度和提高 P 型掺杂等几方面的问题。

衬底选择是 GaN 基材料外延生长中的首要问题, 如前面介绍, 由于没有合适的单晶衬底, 也没有其他晶格匹配和热匹配的衬底, GaN 材料只能外延生长在失配衬底上。对 GaN 材料外延衬底的选择, 要考虑以下几点:

1. 对 MOCVD 生长的气氛和高温的稳定性。
2. 衬底的晶格常数、热胀系数和晶体结构应有利于 GaN 外延材料晶体质量的提高。

3.大尺寸, 高质量, 价格适当。

表 1.3 GaN 与常用衬底的晶格常数, 热胀系数以及它们之间的失配

材料	a (Å)	c (Å)	热导 (W/cm K)	热胀系数 (10^{-6} K^{-1})	晶格失配 (%)	热失配 (%)
GaN	3.189	5.185	1.3	5.59	—	—
AlN	3.11	4.98	2.85	4.2	2.4	25
Si (111)	5.430	—	1—1.5	2.59	-16.9	54
6H-SiC	3.08	15.12	3.0—3.8	4.2	3.5	25
sapphire	4.758	12.991	0.5	7.5	16	-34

研究者对多种衬底材料进行了研究, 包括蓝宝石 (Al_2O_3)、SiC、Si、GaAs、ZnO[27]、GaP[28]、尖晶石 (Spinel) [29]、MgO[30]等。经过多年的研究, 目前得到广泛应用的衬底是蓝宝石和 SiC。其中蓝宝石由于其大尺寸, 高质量, 透明和在高温下稳定的单晶很容易得到, 而且价格很有竞争力等诸多优点, 在商品化的 LED 中得到了最为广泛的应用。

1.4.1 蓝宝石衬底上外延 GaN 基材料

通常使用的蓝宝石衬底有 c 面 (0001), a 面 (11-20) 和 r 面 (10-12), 有关详细介绍可以参见文献[31]。其中绝大多数的 GaN 薄膜都是外延在蓝宝石的 c 面 (0001) 上, 对 c 面衬底上外延 GaN 的研究也最多。 c 面蓝宝石上外延 c 面 GaN 的晶格失配按理论计算大于 30%, 但在实际外延时, GaN 解理面(1-100)与蓝宝石的(1-100)解理面并不在同一平面内, 而是沿 c 轴旋转 30° 。它们的位向关系为: $(0001)_{\text{GaN}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[01-10]_{\text{GaN}} // [-12-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[-12-10]_{\text{GaN}} // [-1100]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。 30° 旋转后 GaN 与蓝宝石之间的实际晶格失配为 14%, 这样大的晶格失配对外延生长低位错密度的高质量 GaN 基材料实在是难以克服的障碍。

在普通的异质外延中, 由于 GaN 材料和衬底有着晶格失配而使薄膜中存在应力能, 并且 GaN 薄膜的初始生长会改变衬底的表面能。在生长中, 这两项能

量之和受吉布斯能最小原理的限制。由于岛状薄膜相对二维薄膜表面积小,从而表面能降低。并且岛状更易于释放应力,而使应力能降低。所以成核层会以岛状模式生长。但这样的生长模式所得到的 GaN 薄膜质量很差。Akasaki 首先以 AlN 作为缓冲层生长得到了高质量的 GaN 晶体,提高了材料的电学和光学性能 [32]。

在 a 面 (11-20) 蓝宝石上外延生长得到的是 c 面 (0001) GaN, 它们理论上存在两种位向关系。第一种称之为“小失配模式”: $[2-1-10]_{\text{GaN}} // [0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[10-10]_{\text{GaN}} // [10-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[10-12]_{\text{GaN}} // [11-20]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。由理论计算可知,沿 GaN[11-20] 方向的晶格失配为 1.9%, 而沿 GaN[1-100] 方向的晶格失配为 0.44%; 第二种相对于前一种为 GaN 绕 [0001] 方向旋转 90° , 称之为“大失配模式”: $[10-10]_{\text{GaN}} // [0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[2-1-10]_{\text{GaN}} // [10-10]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[10-12]_{\text{GaN}} // [11-20]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。理论计算得知, GaN[11-20] 方向的晶格失配为 15.8%, 而沿 GaN[1-100] 方向的晶格失配为 27.2%。可见在 a 面蓝宝石上外延 GaN, “小失配模式”的晶格失配远小于在 c 面蓝宝石上外延 GaN; 而“大失配模式”则要更差。根据已有的文献报道: “小失配模式”的外延只在 MBE 方法生长 GaN 时候能够获得, 而 MOVCD 外延生长 GaN 都是“大失配模式”。

在 r 面 (10-12) 蓝宝石上外延得到的是非极性的 a 面 GaN, 两者晶格失配在 [0001]GaN 方向为 1%, 在 [1-100]GaN 方向为 16%。与其他两个晶向的蓝宝石衬底相比, 在 r 面上外延 GaN 最为困难, 得到的晶体质量最差。但由于 a 面的 GaN 从根本上消除了材料的和器件的自发极化和压电极化效应, 对于人们研究 GaN 基材料的基本物理性质和进一步提高 GaN 基发光器件的性能, 具有十分重要的意义。2007 年 Shuji Nakamura 等人宣布在非极性面上成功的制备了发光功率为 25mW 的 GaN 基紫外发光二极管, 外量子效率做到了 41% 这个水平。这标志着非极性面上生长 GaN 基发光器件的研究工作已经进入到了一个新的阶段。

1.4.2 Si 衬底上外延 GaN 基材料

由于 Si 材料在半导体微电子工业的大规模应用, 人们希望能将光电器件和现有成熟的 Si 工艺集成在一起。在上世纪 80 年代和 90 年代初, 研究者对光发射器件和高速电子器件与 Si 微电子技术的集成进行了大量研究和探索。对

GaAs/Si, InP/Si 系统进行的研究表明, 由于大的晶格失配在外延层中引入大量缺陷, 并且低的“黑线”激活能, 使激光器的寿命远远达不到实用要求[33]。与此相对照的是, GaN 材料由于没有大块单晶只能异质外延在其他衬底上, 并成功地研制出光电子和高速微电子器件。

Si 与 GaN 晶格失配约为 17%, 但两者热胀系数相差 2.5 倍, 降温过程中会引起外延层开裂。Si 上氮化物的研究源于上世纪 70 年代, 但一直进展很慢。直到 90 年代末, S.Guha [34] 采用 MBE 的方法生长了 LED 结构并成功实现 P 型掺杂, 才引起人们的关注。经过多年的努力, 目前 Si 上与蓝宝石衬底上氮化物的晶体质量可以相比拟[33]。Si 上氮化物生长有其特殊性, 主要存在以下几个方面的问题: Ga 与 Si 反应反向刻蚀, Si 与 N 反应生成非晶态化合物, 外延层开裂的临界厚度小和衬底 Si 原子向外延层扩散, 等等。要想得到器件质量的外延材料, 必须解决好这些问题。

GaN 与 Si 是不浸润的, 通常情况下, 首先应生长 25nm 左右的低温 AlN 成核层, 成核层不能太薄, 以防止衬底 Si 原子扩散上来。为避免 Si 衬底发生氮化反应, 在成核前先喷一定的 Al[35]。Chen[36]发现在生长高温 AlN 前喷适量 Al 也可以提高晶体质量。研究者对高温和低温 AlN 成核层进行了较多的研究, 现在倾向于利用低温 AlN 成核层, 原因是反应室残存的 GaN 可能在高温时与 Si 反应, 对 Si 衬底表面产生影响[37]。另外, AlN 与 Si 能带差很大, 低温 AlN 层晶体质量差, 可以减弱两者的能带差, 也就减小了电阻[38], 对制造 Si 上垂直接触 LED 有利。

为了克服外延层开裂的问题, 研究者利用了很多方法。裂纹是由于外延层中的张应力产生的, 故消除裂纹应着眼于不牺牲外延层晶体质量前提下, 消除或者平衡掉张应力。许多研究者经过实验, 找到几种解决方法, 主要包括以下几种:

1. 过渡生长法(AlGa_nN buffer): AlGa_nN buffer 通常生长在 AlN 成核层与 GaN 层之间, 可以提高 GaN 层晶体质量, 并引入压应力。而且 AlGa_nN buffer 还可以提高外延层电阻, 对制作高频电子器件有利。Ishikawa[39,40] 在 AlGa_nN buffer 上得到 1 μ m 厚度无裂纹的 GaN, X 射线 ω 扫描半峰宽为 600 角秒, 4.2K 时 PL 的半峰宽为 8.8meV。

2. Al(Ga)_nN/GaN 多层生长法: 在 AlAs/GaAs 中, 应用超晶格可以减少位错

密度, 因为位错可能在超晶格界面处与其他位错复合。对于 Si 衬底上外延 GaN 来说, Al(Ga)N/GaN 结构的利用不但可以减少位错, 还可以在上面的 GaN 层中引入压应力。A.Dadgar[41] 在 720°C, 30nm 的 AlN 成核层上先生长 200 nm GaN:Si, 然后引入 15 个周期掺 Si 的 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}/\text{GaN}$ 多层结构, 总厚度 1.5 μm , 再生长 400 nm GaN:Si。

3. 夹层法: 夹层法可以分为低温(600-700°C)AlN 夹层和高温超晶格夹层(即上面所提到的多组超晶格)。低温 AlN 夹层首先被 Iwaya[42] 用来在蓝宝石上生长厚的无裂纹 AlGaIn 层, 现在实验证明这种方法对 Si 上外延生长 GaN 也是有效的。AlN 夹层厚度 10-20 nm 左右, 可以消除掉 0.7-1 μm 厚的 Si 上 GaN 中的张应力。消除应力的原理可以简单地解释为低温 AlN 夹层可以使其上下的 GaN 层脱偶。

4. 引入原位 SiN 层: 此方法首先被应用在蓝宝石上生长 GaN, 目的是利用 SiN 层部分地“盖住”GaN 表面, 来阻挡位错或使位错弯曲。上面的 GaN 从没有被 SiN 层“盖住”处形核, 经岛状生长, 侧向生长然后又二维生长。露出来的位错在侧向生长时向水平方向弯曲, 侧向生长接合时可以复合, 降低位错密度。P.R.Hageman[43]与 A.Dadgar[44]分别对 1 μm 厚的 GaN 上和低温 AlN 成核层上生长 SiN 层进行了研究, 发现都可以降低应力, 并使 PL 强度增强。另外, 有文献表明 Si 上生长 GaN 也利用了图形衬底, 屈服衬底等方法[45], 这里不详述。

1.4.3 SiC 衬底上外延 GaN 基材料

SiC 作为衬底有许多优点: 它与 GaN 的晶格失配只有 3.5%, 与 AlN 的失配更小, 热胀系数也很接近; SiC 的热导率高, 对 LED 和大功率电子器件的散热有利; 而且 SiC 可以掺杂, 有利于简化制造 LED 器件的工艺。但 SiC 衬底相对于蓝宝石价格比较昂贵, 而且衬底的预处理比较复杂, 所以 SiC 衬底的应用远没有蓝宝石那样广泛。

在早期 GaN 生长工作中, 所得到的材料晶体质量很差。直到后来在生长方法上有所突破后, 晶体质量才得到迅速的提高。除前面介绍的两步生长法外, 常用的方法还包括:

选区外延生长或侧向外延生长技术: 采用这种技术可以进一步减少位错密

度,改善 GaN 外延层的晶体质量。首先在合适的衬底上(蓝宝石或碳化硅)生长一层 GaN,再在其上沉积一层多晶态的 SiO_2 (或者 SiN) 掩膜层,然后利用光刻或者反应离子刻蚀技术,形成 GaN 窗口和掩膜层条。在随后的生长过程中,外延 GaN 首先在 GaN 窗口上生长,然后再横向生长于 SiO_2 条上。试验结果表明:生长于 SiO_2 条上的 GaN 其位错密度比 GaN 窗口上小几个数量级[46]。目前 ELO 技术已经应用于蓝光 LD,并获得了满意的结果。这种方法的问题是在横向生长区域的 GaN 外延层发生了 c 轴的倾斜现象,而且在接合区域形成位错。

悬空外延技术(Pendeo-epitaxy):采用这种方法可以大大减少由于衬底和外延层之间晶格失配和热失配引发的外延层中大量的晶格缺陷,从而进一步提高 GaN 外延层的晶体质量。首先在合适的衬底上(6H-SiC 或 Si)采用两步工艺生长 GaN 外延层。然后对外延膜进行选区刻蚀,一直深入到衬底。这样就形成了 GaN/缓冲层/衬底的柱状结构和沟槽交替的形状。然后再进行 GaN 外延层的生长,此时生长的 GaN 外延层悬空于沟槽上方,是在原 GaN 外延层侧壁的横向外延生长。采用这种方法,不需要掩膜,因此避免了 GaN 和掩膜材料之间的接触。于是生长在沟槽上空的 GaN 外延层应该是无应力的。测试结果还表明:存在于原 GaN 外延层中的位错并没有传播到悬空于沟槽上方的 GaN 外延层中去。

1.5 III-V 族氮化物材料光发射器件

1.5.1 发光二极管(LED)

由前面的介绍,III-V 族氮化物半导体 AlGaInN 具有直接带隙,并且禁带宽度从 0.7eV (InN) 到 6.2eV (AlN) 连续变化。因此,利用 III-V 族氮化物可以制造从紫外到红光波段的光发射器件。在采用两步生长法提高了材料的晶体质量和 Mg 掺杂高温退火获得 P 型 GaN 的技术突破的基础上,日亚公司的 Nakamura 首先研制成功了坎德拉级的 GaN 基蓝色 LED[47]。LED 外延材料采用双气流 MOCVD 技术,在常压下生长在 c 面 (0001) 蓝宝石衬底上。采用 InGaN 作为有源层,夹在 n 型和 p 型的 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 限制层中间形成双异质结(DH)结构,生长结构示意图如图 1.16 所示[48]。

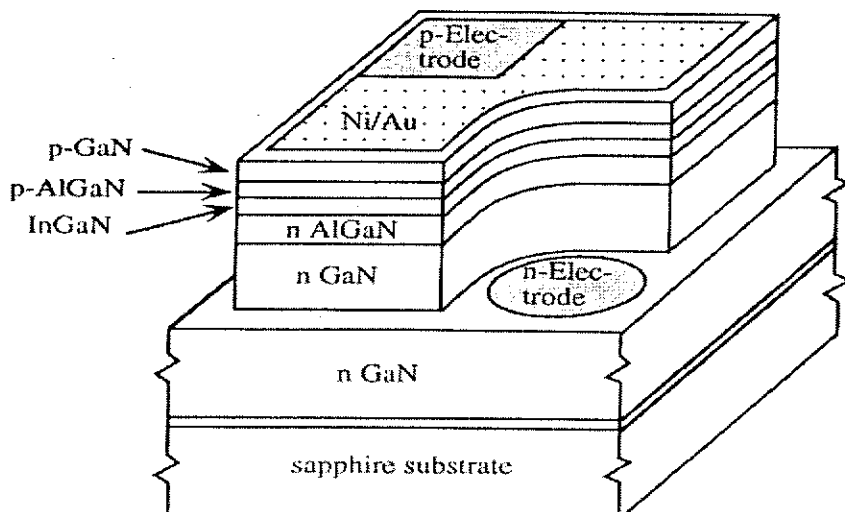


图 1.16 用 InGaIn 作为有源区的蓝光发光二极管

在 Nakamura 的结构中, 有源层是 Zn 和 Si 共掺的[49], LED 发光为 D-A 发光, 在波长峰值为 450nm 时, 半峰宽为 70nm; 器件在 20mA 的工作电流下, 功率为 1.5mW。为了获得更长 LED 的发射波长, 必须提高 InGaIn 合金中 In 含量, 使有源层与势垒层之间的晶格失配增大。Nakamura 采用了应变的 InGaIn 单量子阱作为有源层, 避免了因 In 组分加大而使双异质结应力释放而产生高密度位错。应变的 InGaIn 量子阱 LED 属于带边发光, 波长峰值为 450nm 时, 半峰宽为 20nm; 器件在 20mA 的工作电流下, 功率达到 5mW。近年来基于 InGaIn 量子阱的 LED 的发展很快, 已经有报道外量子效率接近 50%。

1.5.2 蓝光激光器 (LD)

GaN 蓝色 LED 的研究成功有力地推动了蓝光 LD 的研究。1995 年日本名古屋大学报道了以 SiC 和蓝宝石为衬底的 InGaIn/AlGaIn 双异质结结构二极管在低温下实现了蓝光受激辐射, 这是探求氮化物蓝光半导体激光器中的重要进展。1996 年, Nakamura 获得氮化物蓝光电注入激光器件[50]。器件结构如图 1.17 所示。

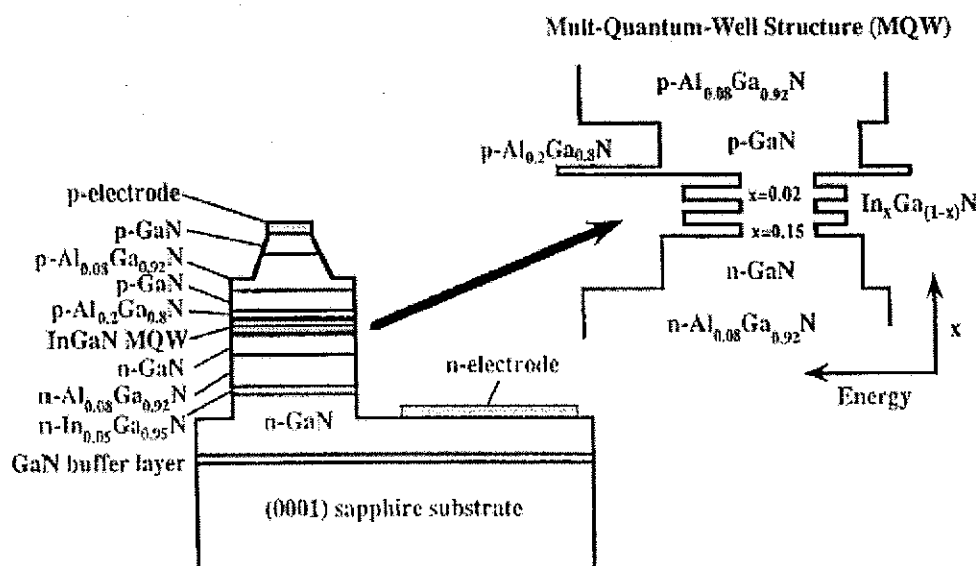


图 1.17 Nakamura 的 GaN 基多量子阱激光器的结构和能带示意图

激光器的商业化相对于 LED 晚一点。这是由于激光器的寿命经历了两次重要的突破。首先是用 AlGaIn/GaN 应变超晶格取代 AlGaIn 限制层,从而大大减少了 AlGaIn 限制层中经常出现的微裂纹缺陷。其次是 Nakamura 巧妙地利用 SiO₂ 作掩膜,采用 GaN 的侧向外延生长技术,大大降低了 GaN 中的位错密度。这些突破使 LD 的寿命超过了 10,000 小时,阈值电压也降到了 5.5V。

1.5.3 白光发光二极管 (white LED)

目前,商业化的可见光发光二极管已经覆盖了红光到紫外的波段范围,红光二极管以 AlGaAs 材料为主,橙光至黄绿光主要以 AlGaInP 材料为主,绿光至紫外以 AlGaInN 材料为主。与传统光源相比,发光二极管具有长寿命,节约能源的优点,其潜在的大规模应用前景是取代传统的白炽灯,成为新一代的通用照明光源。要获得白光发射,主要有三种解决方案:一是由 Schlotter 等人[51]和 Nakamura 等人[52]在 1997 年实现的利用 GaN 基蓝色 LED 管芯上加少量钇铝石榴石为主的荧光粉,使 LED 发射的蓝光一部分激发荧光粉发黄光与透射的蓝光混合的方法形成的白光。二是采用红、绿、蓝三元色发光 LED,混合后形成白光。但由于三种 LED 的材料体系不同,实际应用中较难控制。三是 2001 年由 Kafmann 等人采用紫外 LED 激发三基色荧光粉或其它荧光粉,产生多色光混合成白光发射。这种方法被多数研究者所看好,目前,紫外 LED 的研制是 GaN 基 LED 的研究的热点之一。

采用第一种技术的白光 LED 已经实现产业化, 由此制造出来的半导体灯小巧, 可靠, 寿命长, 低电压, 节能, 无污染, 堪称绿色光源, 是照明方式的一次革命。白光 LED 与白炽灯相比可节省 80%~90% 的电能, 且寿命超过数万小时。目前主要问题是芯片成本高, 但从电子产品的发展规律看, 半导体灯进入普通家庭已为期不远。目前, 高性能白光 LED 广泛应用于一些特殊场所, 如军用装置, 矿山, 潜水, 探险等行业。可以说, 高性能的白光 LED 正在成为一种极有竞争力的新型光源, 它的产业化必将带来照明技术的一场革命。

参考文献

- [1] R. Juza and H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **234**, 282 (1938).
- [2] H. P. Maruska and J. J. Tietjan, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 367 (1969).
- [3] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [4] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2212 (1989).
- [5] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139-142 (1992).
- [6] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns. *J. Appl. Phys.*, **76**(3): 1363, (1994).
- [7] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **47**(3): 1651, (1990).
- [8] F. Bernardini and V. Fiorentini. *Phys. Rev. B*, **57**(16): R9427, (1998).
- [9] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmann. *J. Appl. Phys.*, **87**(7): 3375, (2000).
- [10] P. Kozodoy, Y. P. Smorchkova, M. Hansen, H Xing, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, A. W. Saxler, R. Perrin, and W. C. Mitchel. *Appl. Phys. Lett.*, **75**(16): 2444, (1999).
- [11] M. Asif Khan, J. W. Yang, G. Simin, R. Gaska, M. S. Shur, and A. D. Bykhowski. *Appl. Phys. Lett.*, **75**(18): 2806, (1999).
- [12] H. S. Kim, J. Y. Lin, H. X. Jiang, W. W. Chow, A. Botchkarew, and H. Morkoc. *Appl. Phys. Lett.*, **73**(23): 3426, (1998).
- [13] P. Riblet, H. Hirayama, A. Kinoshita, A. Hirata, T. Sugano, and Y. Aoyagi. *Appl. Phys. Lett.* **75**(15): 2241, (1999).
- [14] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **56**(16): R10024-, (1997).
- [15] M. Suzuki and T. Uenoyama. *Oxford*, **307**, (1998).
- [16] W. Lambrecht and B. Segall. *INSPEC, IEEE*, Chap 4, 1994.
- [17] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems. *Phys. Rev. B*, **4**(4): 1211, (1971).
- [18] J. W. Orton and C. T. Foxon. *Rep. Prog. Phys.*, **61**(1): 1, (1998).
- [19] G. B. Stringfellow, Fundamental aspects of vapor growth and epitaxy, *J. Cryst.*

- Growth*. **115** 1, (1991).
- [20] O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 2653 (1998)
- [21] G. E. Coates, *Organometallic Compounds* (London: Methuen) **88**. (1960)
- [22] S. P. DenBaars, B. Y. Maa, P. D. Dapkus, A. D. Danner and H. C. Lee, *J. Cryst. Growth* **77** 188. (1986)
- [23] 杨树人, 丁墨元, 外延生长技术, 国防工业出版社, 第三章 (1982).
- [24] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and practice*, Academic Press, San Diego, U.S.A.
- [25] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** L1705. (1991)
- [26] 周均铭, 晶体生长科学与技术(下), 张克从等编, (科学出版社, 1997).
- [27] F. Hamdani, M. Yeadon, W. Kim, A. Botchkarev, J. M. Gibson, H. Morkoc, S. C. Y. Tsen and D. J. Smith, *J. Appl. Phys.* **83** 983 (1998).
- [28] C. T. Foxon, T. S. cheng, S. V. Novikov, D. E. Lacklison and V. V. Tretiakov, *J. Cryst. Growth*. **150** 892 (1995).
- [29] T. George, E. Jacobsohn, W. T. Pike, P. Chang-Chien, M. A. khan, K. W. Yang and S. Mahajan, *Appl. Phys. Lett*, **68** 337 (1996).
- [30] R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim and J. E. Green, *J. Appl. Phys.* **73** 189 (1998).
- [31] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48** 353 (1986).
- [32] T. Lei and K. F. Ludwig, Jr. and T. D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **74** 4430 (1993).
- [33] A. Krost and A. Dadgar, GaN-based device on Si, *phys. stat. sol. (a)* **194**, No. 2, 361 (2002).
- [34] S. Guha and N. A. Bojarczuk, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 415 (1998).
- [35] A. Dadgar, J. Christen, S. Richter, F. Bertram, A. Diez, J. Bla" sing, A. Krost, A. Strittmatter, D. Bimberg, A. Alam, and M. Heuken, *IPAP Conference Series 1*, 845 (2000).
- [36] P. Chen, R. Zhang, Z. M. Zhao, D. J. Xi, B. Shen, Z. Z. Chen, Y. G. Zhou, S. Y. Xie, W. F. Lu, and Y. D. Zheng, *J. Cryst. Growth*. **225** 150 (2001).
- [37] I.-H. Lee, S. J. Lim, and Yongjo Park, *J. Cryst. Growth*. **235** 73 (2002).
- [38] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bla" sing, K. Fehse, A. Diez, and A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3670 (2002).
- [39] H. Ishigawa, G. Y. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, *phys. stat. sol. (a)* **176**, 599 (1999).
- [40] H. Ishigawa, G.-Y. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Jimbo, and M. Umeno, *Jpn. J.*

- Appl. Phys.* **38** L492 (1999).
- [41] A. Dadgar, J. Christen, T. Riemann, S. Richter, J. Blasing, A. Diez, A. Krost, A. Alam, and M. Heuken, *Appl. Phys. Lett.* **78** 2211 (2001).
- [42] M. Iwaya, S. Terao, N. Hayashi, T. Kashima, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Surf. Sci.* **159–160** 405 (2000).
- [43] P. R. Hageman, S. Haffouz, V. Kirilyuk, A. Grzegorzczuk, and P. K. Larsen, High Quality GaN Layers on Si(111) Substrates: *phys. stat. sol. (a)* **188**, 523 (2001).
- [44] A. Dadgar, M. Poschenrieder, A. Reiher, J. Blasing, J. Christen, A. Krtuschil, T. Finger, T. Hempel, A. Diez, and A. Krost, *Appl. Phys. Lett.* **82** 28 (2002).
- [45] D. Zubia, S. H. Zaidi, S. R. J. Brueck, and S. D. Hersee, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 858 (2000).
- [46] A. Usui, H. Sunakawa, A. Aikai, and A. A. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **36**, L899 (1997).
- [47] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh. *Appl. Phys. Lett.* **64**(13): 1687 (1994)
- [48] S. Nakamura. *J. Cryst. Growth*, **145**(1-4) 911 (1994).
- [49] C. R. Abertanhy. GaN and Related Materials, ed. S. J. Pearton, Gordon and Breach: New York, **11**, (1997).
- [50] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).
- [51] P. Schlotter, R. Schmidt, and J. Schneider. *Appl. Phys. A*, **64**(4): 417 (1997).
- [52] S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol. The blue Laser Diode: The Complete Story. Springer: Berlin, 230-234, 2000.

第二章 MOCVD简介

2.1 引言

对于III-V族化合物半导体外延材料和器件,应用最广泛和最灵活的生长技术是金属有机化学气相沉积(MOCVD)。MOCVD是一种非平衡生长技术,是Manasevit于1968年提出的制备半导体薄膜单晶的方法。MOCVD技术从上世纪80年代以来得到了迅速的发展,日益显示出在制备薄层异质材料,特别是生长量子阱和超晶格方面的优越性。尤其是对于大规模工业化生产,更加具有其他外延方法不可比拟的优势。MOCVD技术存在如下一些优点[1,2]:

1. 生长速度相对较快,外延生长质量高,可以获得超薄层结构,易于掺杂,均匀性好。特别适合于大规模工业化生产;
2. 可以通过改变III族源的流量,在较大范围内控制化合物的生长速度(0.1-10 $\mu\text{m/hr}$)。这样既可以生长比较厚的外延薄膜,又易于生长量子阱和超晶格等精细结构。
3. 不需要超高真空,维护简单,反应室规模容易扩展;
4. 反应室的温度可以在较大范围内调节,适于生长不同体系的化合物半导体材料。
5. 金属有机化合物一般为液体,可以通过精确控制流过金属有机化合物液体的载气流量来控制有机化合物的量,从而控制生成的化合物的组分,易于制备多组元化合物;
6. 气体在系统中流速快,易于通过切换气流制备界面陡峭的异质结或多层不同组分的化合物。

由于MOCVD的反应过程十分复杂,所以与相对简单的分子束外延(MBE)技术相比,它的技术发展比较慢。但也正是因为技术复杂性,使它在外延生长中具有高度的灵活性,可以用来外延包括磷化物和氮化物在内的几乎所有III-V族化合物半导体及其合金。MOCVD及MBE这些新生长技术的发展,开拓了高速电子器件,各种量子阱、超晶格器件,集成光电子器件及“能带工程”的研究与发展[3]。

2.2 MOCVD 反应及设备概述

MOCVD 设备可分为五个主体部分：载气和源供应系统，反应室，控制系统，尾气处理系统和安全保障系统，系统示意图如图 2.1 所示。MOCVD 所用的源有气体源和需要用载气携带的固、液体源；控制系统又分为开关、压强、流量和温度四个控制分系统，分别控制阀门的开和关，输运管道和反应室的压强，载气及气体源的流量和反应室以及源的温度等；尾气处理系统由裂解炉和喷淋塔或化学催化吸附室组成，用于分解和吸收尾气中的有毒物质，减少污染；安全系统包括高温、高压、水冷、有毒气体和可燃气体报警装置以及应急反应装置，用于保证系统和操作人员的安全。

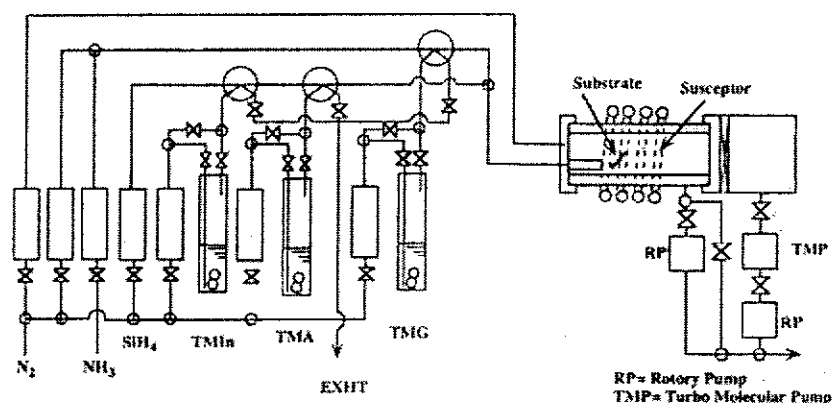


图 2.1 MOCVD 系统示意图。

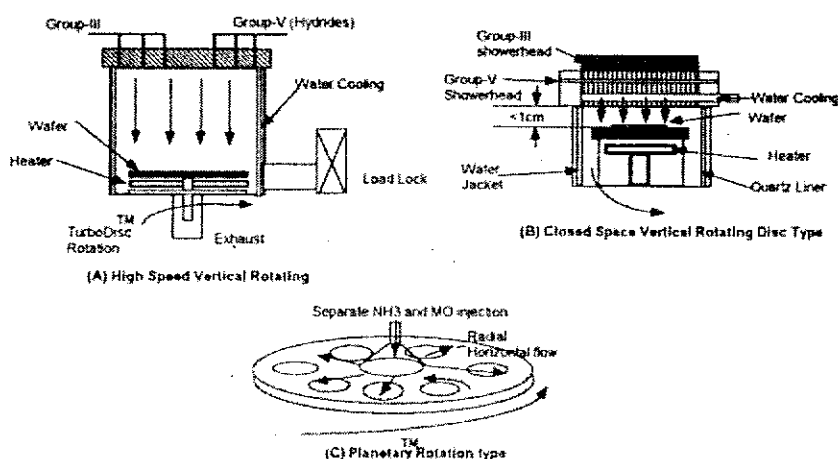


图 2.2 三种生产型 MOCVD 的反应室结构

(a)垂直式高速旋转型，(b)垂直式紧凑型，(c)行星式水平气流型。

由于设计和维护都相对简单，早期研究者最常使用的 MOCVD 反应室是水平的管式结构。但这种结构只适用于单片生长。近年来，MOCVD 技术的一个重大进步就是适用于大规模产业化生产的反应室的成功开发，许多研究组和公司在这方面下了很多功夫。目前，生产中常用的反应室结构有以下几种，如图 2.2 所示。

采用这三种反应室的 MOCVD 都可以获得高质量的 GaN 外延材料，三种反应室的设计各有自己的特点，气体在反应室的分布和流动有所不同。垂直式高速旋转型反应室的特点是：气体垂直进入反应室，适用于低压生长，反应室容积大。高速旋转的衬底托盘把通入的气体吸到衬底表面，形成均匀的边界薄层，缺点是对原料的消耗比较大。垂直式紧凑型反应室的特点是，衬底托盘表面与反应室顶部距离很近，气体垂直进入反应室直接到达衬底表面，可以有效地减小气体的对流，适用于常压生长，原材料的消耗较少。行星式水平气流反应室与前面两者不同，气流沿水平方向从中心进入反应室，衬底大托盘和行星式小托盘同时旋转，有利于提高外延材料的均匀性，这就是著名的气体轴承式结构。外延生长气压可以在较大范围内调节，反应室容积大。缺点是反应室设计复杂，日常维护和保养成本高。该设备基本上是常压水平式生长结构，以德国 Aixtron 公司的设备为代表。

MOCVD 的工作原理大致为：当有机源处于某一恒定温度时，其饱和蒸汽压是一定的。通过流量计控制载气的流量，就可知载气流经有机源时携带的有机源的量。多路载气携带不同的源输运到反应室入口混合，然后输送到衬底处，在高温作用下发生化学反应，在衬底上外延生长。反应副产物经尾气管路排出。

MOCVD 与 MBE 在反应机理上不同。MBE 是基于超高真空的精确的蒸发系统(真空度优于 10^{-11} Pa, 分子平均自由程可达 1m)，束源里喷出的原子或分子达到衬底之前几乎没经过碰撞，到达衬底表面后，沿表面移动与表面发生反应，生长成单晶薄膜。而 MOCVD 采用 III 族、II 族元素的有机化合物和 V 族，VI 元素的氢化物作为源材料，以热分解反应方式在衬底上进行气相外延。源材料在到达衬底之前，已经相互混合，在气相中发生热解反应和预反应。纵观 MOCVD 的整个反应过程，薄膜晶体生长一般可以用反应热力学和动力学来表征^[1]。热力学决定整个生长过程的驱动力，动力学则决定了各步反应的反应速度。

在 MOCVD 生长过程中, 整个化学反应从总体上可以分为完全在气相中发生的反应: 均相反应(homogeneous reactions)和在气相与固相界面处发生的反应: 异相反应(heterogeneous reactions)^[2]。均相反应主要包括金属有机物和氢化物的部分热解, 以及热解后的产物发生化学反应生成中间产物。异相反应则是气相与固相在固体表面发生的反应, 反应产物直接进入固相(外延薄膜)。因此很多情况下, 气/固界面处的异相反应主导着整个化学反应进程。MOCVD 的反应过程是一个既包括物理过程又包括化学反应的十分复杂的多步过程, 许多重要的化学反应还没有完全研究清楚。

Stringfellow 提出了 MOCVD 反应机理的简单模型, 模型的关键是引入了滞留边界层(boundary layer)的概念。当粘滞流体以速度 v_0 从平板(基座和衬底)上方流过时, 由于流体与平板间存在摩擦力, 致使紧贴基座表面的流体流速降为零。其上方的流体也因流体间的粘滞作用而逐步降低速度。离基座越近, 流速越小。远离基座的地方流速仍为 v_0 。这样在接近基座表面的流体中就出现一个速度受到干扰的薄层, 称为滞留边界层。

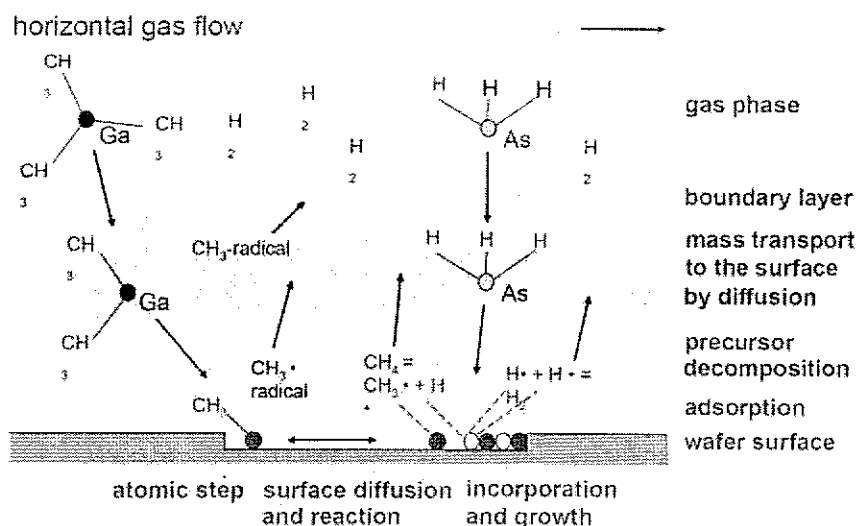


图 2.3 MOCVD 生长基本原理示意图。

这一层紧贴气相与固相界面, 在滞留边界层内只是靠扩散机构产生浓度变化。图 2.3 是 MOCVD 生长基本原理的示意图, 下面简要说明生长过程的大体步骤:

1) 参加反应的气体混合物部分热解, 发生均相反应。生成的中间产物、热解产物和未反应气相的混合物向淀积区输运。

- 2) 混合物穿过滞留层, 扩散到衬底表面。
- 3) 热表面对氢化物分解起催化作用, 分解产生的 III 族和 V 族元素被固相表面吸附。
- 4) III 族和 V 族元素在固相表面移动, 找到合适的晶格位置并在那里生长。
- 5) 副产物分子通过解吸、扩散被排出系统。

这些过程是瞬间依次发生的, 其中最慢的一步决定着总的生长速率。如果反应物运输的扩散、对流等过程最慢, 则称此反应为“质量运输控制”。若是受固体表面热解、吸附、脱附的化学反应过程所控制, 则称为“化学动力学控制”。若以上两者的速率差不多, 则在衬底附近的反应物有充分的停留时间, 足以与生长表面达到平衡, 这时体系呈现按热力学规律变化的特征, 可以认为整个反应过程是受“热力学控制”的。外延生长速率与外部参数, 如衬底温度, 输入源材料的流率之间的关系, 可以反映 MOCVD 的化学反应机制, Shaw 的研究表明, MOCVD 的生长速率与温度的关系可以判断出反应是由哪一种机制控制的[5]。

在较低的温度下, MOCVD 的生长速率随温度的升高, 呈指数规律增长。在这种情况下, 生长速率受 III 族源的表面热分解速率控制, 处于“化学动力学控制”区^[4]。因为生长速率与生长温度有很强的依赖关系, 衬底表面的很小的温度梯度就会造成外延薄膜的厚度和成分的不均匀, 所以外延生长时一般不用这个温度区间。MBE 生长温度处于这个温度区间, 但外延的生长速率与温度没有依赖关系。

随着温度的升高, MOCVD 的外延生长进入质量传输控制区。在这个温度区间内, 生长速率几乎与温度没有依赖关系。此时, III 族源材料在气相或界面反应中完全热分解, 生长速率受 III 族元素的原子扩散到固相表面的量来控制, 即质量传输控制。实际外延生长中一般选择此温度区间作为 MOCVD 的生长温度, 即通过精确控制流过金属有机化合物液体的载气流量来控制有机化合物的量, 从而控制生长速度和生成的化合物的组分。由此可以看出, MOCVD 的生长温度较 MBE 要高, 这对于提高外延材料的晶体质量有利。

在更高的温度区间, 外延生长速率随着温度的升高而下降, 这时 MOCVD 外延生长处于热力学控制区[6]。一方面, 由于温度高, 反应物原子从固相表面脱附严重, 降低了合成外延薄膜的速度。另一方面, 随着温度升高, 均相寄生反

应和反应产物在反应室内壁沉积加剧，使外延生长速度降低。

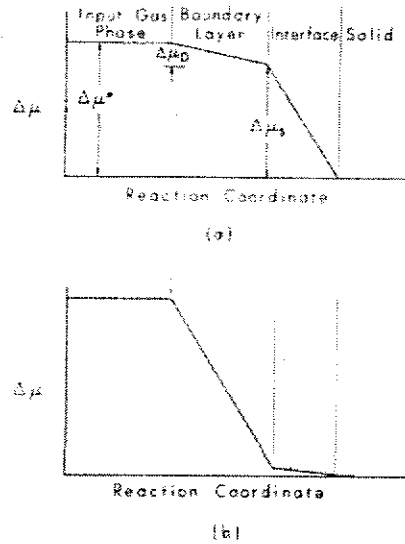
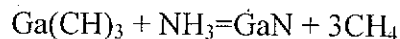


图 2.4 MOCVD 化学反应驱动力的对应关系。(a)一般情况，(b)质量输运控制过程。

MOCVD 是一个非平衡的反应过程，其反应的化学驱动力比液相外延和氢化物气相外延大许多。对于 MOCVD 系统，其实际生长速率总是要比利用热力学方法计算的值低，这表明表面反应速率和气相中质量传输过程的动力学都无法在整个系统中建立热力学平衡的条件。图 2.4 表示了 MOCVD 的化学反应驱动力与每一步反应的对对应关系[7]。在反应室中，输入的气体处于很大过饱和状态(系统总的化学驱动力 $\Delta\mu^* \gg 0$)，化学驱动力主要驱动在两个过程，一是反应物穿过边界层的扩散过程($\Delta\mu_D$)，二是在固相表面的反应过程($\Delta\mu_S$)。如果界面反应动力学比扩散动力学快很多，也就是说假设两个反应的反应速率相同，则 $\Delta\mu_D \gg \Delta\mu_S$ 。这个过程属于扩散控制，或称为质量输运控制，见图 2-3(b)。在这种情况下，固相生长表面满足近平衡的条件。不考虑这些复杂的反应步骤，MOCVD 外延 GaN 的反应过程如下(以三甲基镓和氨气为例):



2.3 MOCVD 设备的结构

MOCVD 根据用途的不同，外延设备也有相异的构造和型态，但一般 MOCVD 设备可分为如下五个主体部分：

1. 载气和源供应系统

MOCVD 所用的源有气体源和需要用载气携带的固、液体源；载气和源供应系统可控制反应物浓度。气体反应物可用高压气体钢瓶经质量流量计(MFC)精密控制流量，而固态或液态原料则需使用蒸发器使进料蒸发或升华，再以 H_2 、 N_2 作为载气将反应物带入反应室中。

2. 反应室

反应室控制化学反应的温度与压力。在此反应物吸收系统供给的能量，突破反应活化能的障碍开始进行反应。根据生长压力的不同，MOCVD 设备可分为：

- 1) 常压 MOCVD APCVD；
- 2) 低压 MOCVD LPCVD；
- 3) 超低压 MOCVD SLCVD。

根据能量来源，可分为热墙式和冷墙式，具体如下：

- 1) 热墙式 由反应室外围直接加热，以高温为能量来源；
- 2) 等离子辅助 MOCVD；
- 3) 电子回旋共振是电浆辅助；
- 4) 高频波 MOCVD；
- 5) Photo-MOCVD；
- 6) Others

其中 2)至 4)皆为冷墙式

3. 控制系统

控制系统又分为开关、压强、流量和温度四个控制分系统，分别控制阀门的开和关，输运管道和反应室的压强，载气及气体源的流量和反应室以及有机源的温度等。

4. 尾气处理系统

通常以淋洗塔、酸性、碱性、毒性气体收集装置、集尘装置和排气淡化装置组合成为废气处理系统，用于分解和吸收尾气中的有毒物质，减少污染。一般来说，一组理想的 MOCVD 反应系统应符合下列条件

- 1) 提供洁净环境；
- 2) 反应物于抵达基板 衬底 之前以充分混合，确保膜成分均匀；
- 3) 反应物气流需在基板 衬底 上方保持稳定流动，以确保膜厚均匀；

4) 反应物提供系统切换迅速能长出上下层接口分明之多层结构。

5. 安全保障系统

安全系统包括高温、高压、水冷、有毒气体和可燃气体报警装置以及应急响应装置，用于保证系统和操作人员的安全。

2.4 GaN的MOCVD生长

2.4.1 源材料

MOCVD的很多特征和外延材料的质量在很大程度上决定于源材料，源材料的进步有力地促进了MOCVD技术的发展。以III-V族化合物半导体为例，V族元素多以它们的氢化物 AsH_3 ， PH_3 ， NH_3 作为源材料，其优点是在氢化物热分解时可以在外延薄膜的表面生成H原子，有利于与含C的化学基结合后排出反应室，减小外延材料的C杂质。缺点是V族元素氢化物的化学性质很稳定，只有在较高的温度下才能有效分解。另外 AsH_3 和 PH_3 有很强的毒性，并且都贮存在高压气罐中，对管道系统的密封性有很高的要求[4]。为克服氢化物的上述不足，近年来研究者开发出新的V族有机源，如TBAs、TBP等，但由于价格较高，在生产中还没有得到广泛的应用。

III族元素金属有机源可供选择的比较多，选择时要考虑以下几点：

- 1) 有机源在室温下最好是液态，并且具有合适的蒸汽压。
- 2) 常温贮藏时化学性质稳定，不易分解变质。
- 3) 生长过程中在合适的温度区间发生热解反应，预反应少。
- 4) 纯度高，化学基中的C容易排出，毒性低。

生长III-V族化合物时，常用的III族有机分子包括三甲基(TM)化合物(TMGa ， TMAI ， TMIIn)和三乙基(TE)化合物(TEGa ， TEAl ， TEIn)系列，两者各自有不同的优点和不足。三甲基化合物由于其蒸汽压高，化学性质稳定，是最常用的金属有机源。但化合物中的甲基(CH_3)容易热解成高活性的 CH_2 ，在外延材料中引入C的杂质。三乙基化合物化学稳定性差，在较高温度生长时，容易与氢化物发生预反应，所以这种化合物适用于生长温度较低，或反应气压较低的情况，这样可以有效抑制预反应的发生。因为三乙基化合物热解时不会产生 CH_2 ，所以一般来说三乙基金属有机源与三甲基有机源相比，生长的外延材料

的C杂质含量低[8]。

在实际的外延生长中,要根据具体的反应条件来选用恰当的源材料。与其他外延生长方法一样, MOCVD外延含Al的半导体是比较困难的问题,因为Al的化学性质非常活泼,极易与杂质O和C结合,进入外延材料中。近年来,研究者又开发了新的MOCVD金属有机源[9,10],但目前的应用还不是很广泛。

2.4.2 生长中的影响因素

对于在蓝宝石衬底上低压MOCVD 生长GaN,停滞层为 N_2 和 H_2 的混合气流。反应物是 H_2 携带的TMGa和 NH_3 。它们的扩散速度是停滞层上、下反应物浓度差以及停滞层的厚度和温度梯度的函数。停滞层的厚度由 N_2 和 H_2 的混合气流在蓝宝石衬底上的粘滞系数、流速和反应室的压强决定。停滞层的温度梯度则决定于停滞层的厚度、衬底的温度和气体热导率,故受到衬底的温度、反应气体的流速和组成比例的影响。

所以GaN 的生长受下面几个主要因素影响:

- ①反应物的浓度尤其是TMGa的浓度。反应物的浓度越高,生长速度越高;反之,生长速度越低。为保证停滞层外浓度的均衡性,避免反应源的供给不足,应采用较大的反应物流量。
- ②反应室压强。压强影响流速进而影响停滞层厚度。
- ③ N_2 和 H_2 等载气的流速。流速越大停滞层厚度越小,越有利于GaN生长,但过大的流速易形成湍流。
- ④生长温度。温度的高低会影响蓝宝石衬底上气流的粘滞系数的大小,从而影响停滞层厚度。另外,温度过高容易造成湍流并造成停滞层厚度的不均匀性。

因此,厚度均匀、高质量的GaN 的生长要求停滞层上的反应源浓度、停滞层厚度和温度分布都应尽量均匀,即应通过优化反应室结构和生长工艺条件来实现反应室中温度、浓度和流速的均匀场。

2.5 Aixtron 2400HT 设备简介

本论文所用的实验样品均采用Aixtron2400HT型MOCVD在低压条件下生长。Aixtron2400HT高温型MOCVD是为生长III-V族氮化物而特别设计的,Aixtron

公司生产的MOCVD采用行星式结构水平设计，可以同时生长6片2英寸的样品，其反应室结构如图2.5所示。设计中考虑尽量提高原料的利用效率。

生长材料时，通过马达带动衬底大托盘旋转，同时，一股气流从反应室的底部中心通入，吹动行星衬底小托盘旋转。衬底大托盘和小托盘同时旋转，可以提高外延材料的均匀性。衬底大托盘和小托盘都是由石墨材料制造，为防止石墨吸潮，表面涂附一层SiC。

Aixtron2400HT型MOCVD的反应室为不锈钢材料，采用水冷降温，射频加热方式，最高温度可以达到1250℃。金属有机源的配置为：2×TMGa用于生长GaN缓冲层（Buffer）和AlGaIn；TEGa用于生长InGaIn；In源和Al源为2×TMIn和TMAl；Cp₂Mg用于p型掺杂。MO源的载气为高纯的H₂和N₂，n型掺杂采用SiH₄。N源为两路高压气瓶装液态NH₃，纯度99.99994%。

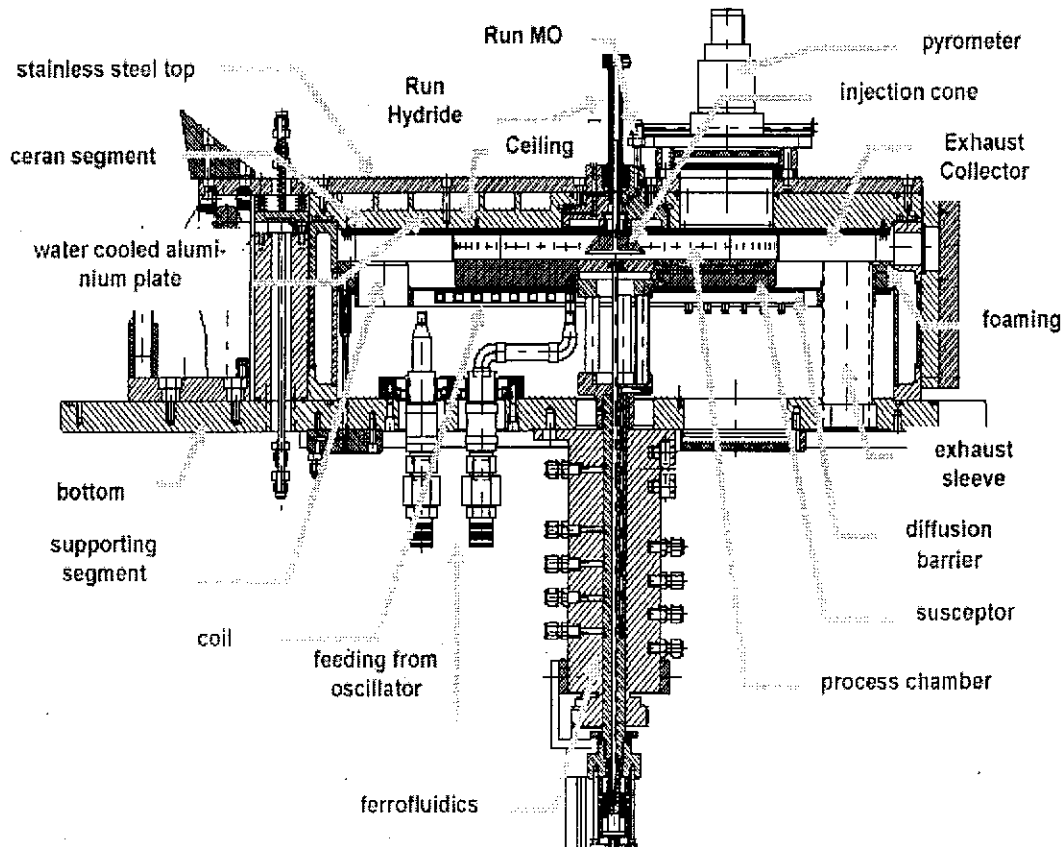


图2.5 Aixtron2400HT型MOCVD的反应室结构

材料生长时，金属有机源和氢化物在进入反应室前不经混合，分上下两层从中心通入加热的反应室，以降低预反应的发生。通过调节两路气体的流量，使气体在反应室中以层流方式流过衬底托盘表面，以保证外延薄膜的厚度和掺杂的均匀性。反应腔的顶部与水冷铝盖板之间以石英ceiling隔离，ceiling背面与水冷铝盖板之间流过 H_2 和 N_2 的混合气体，由于 H_2 和 N_2 的比热不同，可以通过以改变 H_2 和 N_2 的比例来控制反应腔内的温度场分布。

材料生长中，用光学办法进行原位监控。其采用一束半导体激光 (601.1nm) 照射到蓝宝石衬底表面，然后探测反射光强度随生长的变化。反射光强度受衬底表面及晶体质量影响。因此，可以利用反射光强度直接比较评价不同的多种生长条件对所得外延片质量的影响。由于外延层上下面对光反射产生光程差，形成一系列干涉峰。其振幅的大小及变化也反映了晶体质量的变化，有重要参考价值。通过干涉峰的振荡周期还可计算生长层的厚度。另外由于Buffer对外延层的质量有重要影响，对Buffer生长周期（厚度），生长条件（包括压力、V/III比、温度等），及热退火处理的控制有重要意义。而实时原位监测则提供了一种直观地比较各种条件对Buffer影响的手段。

实际生长前，要精确调节大盘旋转轴与气体喷口轴重合，以确保反应气体在各小盘上均匀分布。同时，使大盘旋转平稳，在旋转过程中各小盘到加热圈的距离相等，样品受热均匀，稳定。通过调节气体流量，使InGaN量子阱厚度均匀，荧光强度与波长一致。

参考文献

- [1] A.G. Thompson. MOCVD technology for semiconductors. *Mater. Lett.*, **30**, 255 (1997).
- [2] J.J. Coleman. Metalorganic chemical vapor deposition for optoelectronic devices. *Proc. IEEE*, **85**, 1715 (1997).
- [3] 江剑平, 半导体激光器, 电子工业出版社, 2000, 2。
- [4] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy Theory and Practice*, (Academic Press, USA, 1999).
- [5] D. W. Shaw, *J. Cryst. Growth*, **31**, 130 (1975).
- [6] F. Turco and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1989 (1987).
- [7] G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth.*, **68**, 111 (1984).
- [8] T. F. Kuech, E. Veuhoff, T. S. Kuan, V. Deline and R. Potemski, *J. Cryst. Growth.*, **77**, 257 (1986).
- [9] C. A. Wang, *J. Cryst. Growth.*, **170**, 725 (1997).
- [10] C. Plass, H. Heinecke, O. Kayser, H. Lüth and P. Balk, *J. Cryst. Growth*, **88**, 455 (1988).

第三章 基于 InGaN UL 结构的单芯片白光发光二极管

3.1 白光发光二极管技术简介

3.1.1 白光发光二极管的技术背景

近年来,随着 GaN 基材料体系的外延技术不断进步,高亮度的绿光,蓝光以及更短波长的发光二极管的性能取得了长足的进步。作为固态照明的一个选择,发光二极管具有长寿命,低功耗,无污染等诸多优点。截止目前为止,商品化的可见光波段发光二极管已经覆盖了从红光到紫外波段范围。随着 LED 的发光效率的不断提高,商品化的白光 LED 发光效率已经达到甚至超过了荧光灯的水平,并且随着技术的革新,其光效仍然有进一步提高的空间。从技术上看,实现白光发光二极管的解决方案主要有以下几种。一是由 Schlotter 等人[1]和 Nakamura 等人[2]在 1997 年实现的利用 GaN 基蓝色 LED 管芯上加少量钇铝石榴石为主的荧光粉,使 LED 发射的蓝光一部分激发荧光粉发黄光与透射的蓝光混合的方法形成的白光。二是采用红、绿、蓝三元色发光 LED,混合后形成白光。但由于三种 LED 的材料体系不同,实际应用中还需要独立控制其每个子单元的发光二极管,增加了制作成本,并且对色彩的控制难度也较高,需要有灵敏的控制电路来配合。三是 2001 年由 Kafmann 等人采用紫外 LED 激发三基色荧光粉或其它荧光粉,产生多色光混合成白光发射[3]。这种方法被多数研究者所看好,因为其具有色温适合,色坐标接近标准值以及显色指数较高等优点。

纵观白光发光二极管的技术实现方案,可以得知,大体上可以分为两种类型,即需要长波长荧光粉转换类型和不需要长波长荧光粉转换类型,接下来我们就介绍这两大类白光发光二极管的一些基本知识和优缺点。

3.1.2 荧光粉转换型白光发光二极管

此类白光发光二极管有两种技术实现方案,即蓝光发光二极管激发黄色荧光粉和紫外发光二极管激发双基色荧光粉或三基色荧光粉。这种荧光粉转换型的白光 LED 的结构示意图如图 3.1 所示。

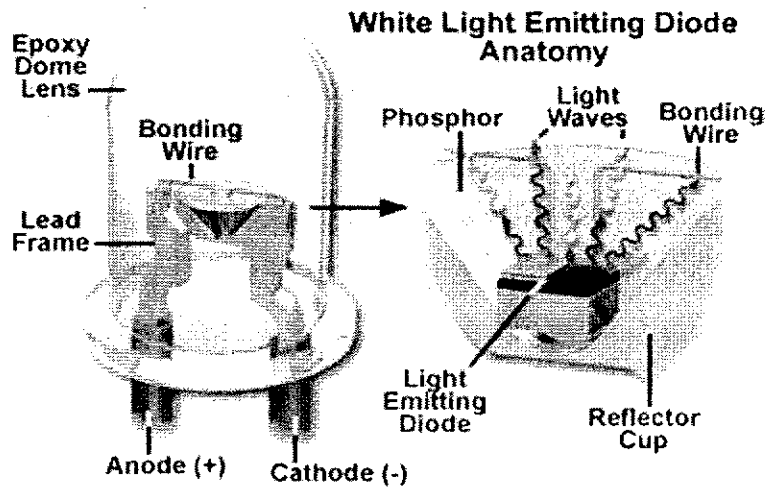


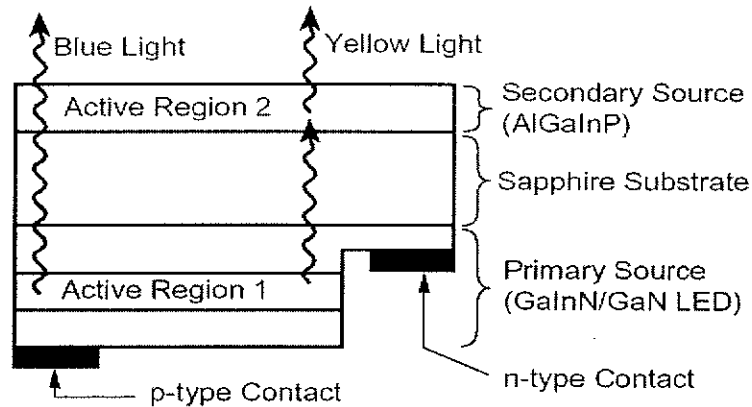
图 3.1 荧光粉转换类型的白光 LED 结构示意图

这种类型的白光 LED，基本特征就是单色光 LED 上面覆盖了长波长的荧光粉，荧光粉部分地吸收了从芯片中出射的光，从而发射出更长波长的光，这部分光同未被吸收的芯片中出射的光结合在一起，混合成白光。与普通 LED 相比，将荧光粉覆盖于管芯之上无疑增加了一道工序，不利于降低白光 LED 的制作成本。另外对于蓝光激发荧光粉的白光 LED 来说，由于涂抹荧光粉的有效厚度不同，因此从不同的视角观察，其光的颜色由于吸收的蓝光的量的不同而不同。由于过剩的蓝光导致了白光 LED 发光品质较差，具体表现在其色温偏高，色坐标偏向蓝光方向，显色指数 Ra 的值也偏低，在某些场合的应用受到限制。譬如博物馆或者艺术馆之类的地方，由于需要较暖色调的光来烘托艺术品的气氛，此时这种白光 LED 不适合应用。对于这样的场合，紫外 LED 激发荧光粉类型的白光 LED 从色温以及显色指数乃至色坐标方面可以很好的满足要求，但是这种方案中由于有大量未被吸收的紫外线从白光 LED 中泄露出来，这部分的紫外线对白光光谱不提供任何作用，但是极其有可能对人体和艺术品造成损伤，因此也不能应用。另外由于荧光粉直接涂覆于激发芯片的上面，在本身吸收管芯出射光的同时还要发射光子，由于光的斯托克斯频移，将会有大量的能量以热的形式散发，这部分热量将直接作用于管芯，使得管芯的 p-n 结的结温升高，会导致芯片中出光量下降。因此，研究人员一直致力于研究可以不经荧光粉转换类型的白光 LED，以期改善上述缺点。

3.1.3 不需要荧光粉转换类型的白光 LED

为了摆脱荧光粉对白光 LED 的技术桎梏，提高发光二极管的光子利用率，许多研究人员探索了各种技术方法来实现不需要荧光粉转换类型的白光 LED，综合文献报道，大体可以分为以下几个类别。

3.1.3.1 光子循环 (Photon Recycling) 白光 LED



Schematic structure of the photon-recycling semiconductor LED (PRS-LED)

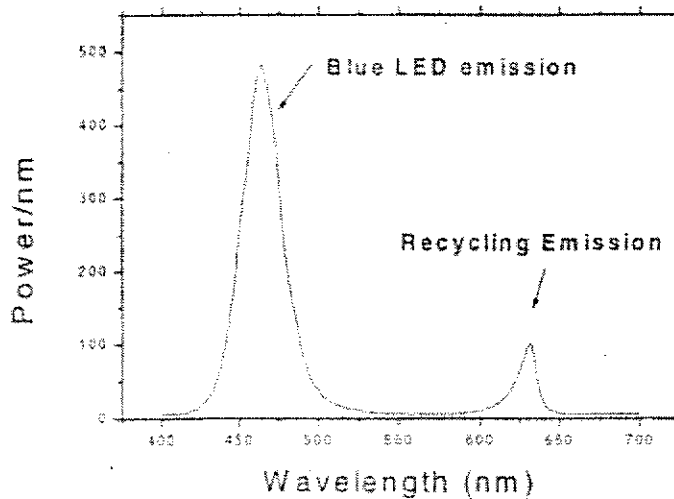


图 3.2 光子转换白光 LED 结构示意图及光谱图

这种白光 LED 方案由 Xiaoyun Guo 等人[4]提出，方法是利用蓝宝石衬底上外延生长蓝光 LED 结构，然后通过键合 (bonding) 技术将一个 AlGaInP 外延片与抛光的蓝宝石衬底结合在一起，然后采取倒装结构封装。从蓝光 LED 的有源区出射的蓝光，经过蓝宝石衬底之后通过 AlGaInP 外延片，其吸收了蓝光从而发射出长波长的光，与从中透过的蓝光结合到一起混合而成白光。图 3.2 所示为这

种白光 LED 结构示意图与电致荧光谱。

这种结构的白光 LED 比荧光粉转换型白光 LED 具有更好的色温以及坐标 ($x=0.31, y=0.32$), 并且光效很高, 达到 300lm/W 以上。但是显色指数 R_a 偏低 (57)。这种结构的白光 LED 需要采用 InP 衬底上生长的 AlGaInP 外延片, 由于 InP 衬底较为脆弱, 在键合过程中很容易破碎, 无形中降低了白光 LED 的成品率, 增加了制作成本。

3.1.3.2 Dual-wavelength 白光 LED

这种技术方案是由 I.Odzen 等人[5]提出的。制备过程为在一块蓝宝石衬底上外延两个 InGaN/GaN 有源区, 这两个有源区分别发射蓝光跟长波长的光, 混合成为白光。图 3.3 为这种 LED 的结构示意图和电致荧光谱。

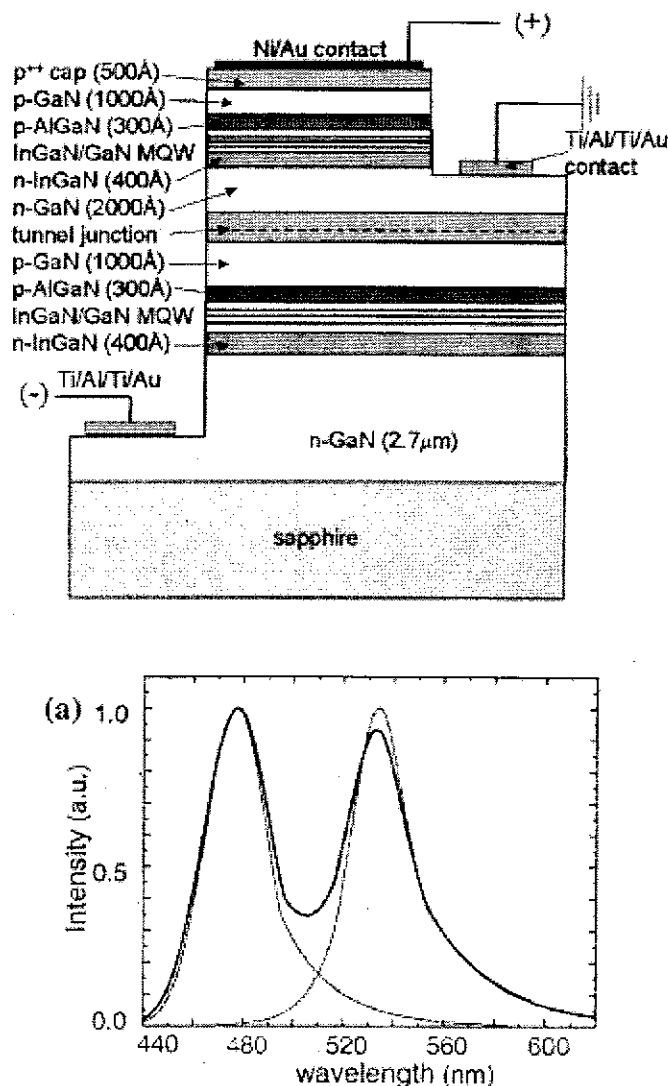


图 3.3 Dual-wavelength LED 示意图及其电致荧光谱图

从图中可以看出, 这种白光 LED 结构极其复杂, 外延生长时间比普通 LED 要长很多。在制作工艺上, 需要制作更多的电极, 并且对于两个 LED 需要分别用电路控制其发光, 其制作成本相当高。从其电致荧光谱图来看, 长波长的光峰值位置在 520nm 左右, 为绿光, 因此这种结构的 LED 显色指数以及色温不尽如人意。

3.1.3.3 施主-受主共掺 (DAP) 白光 LED

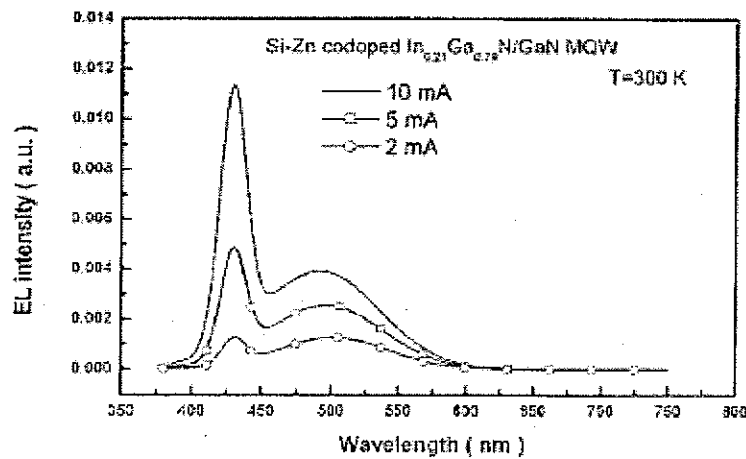
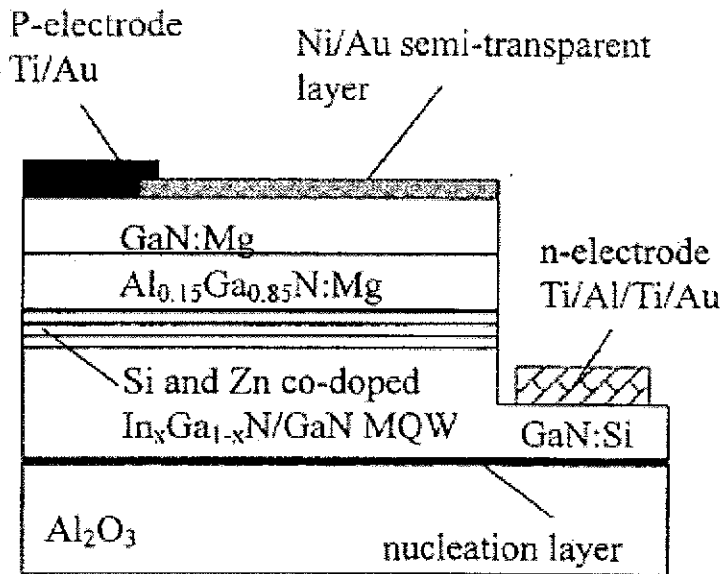


图 3.4 DAP 白光 LED 结构示意图与不同注入电流下的电致荧光谱

这种白光 LED 方案由 J. K. Sheu 等人[6]完成, 制作方法为在蓝光 InGaN/GaN 多量子阱中同时掺杂作为 N 型掺杂剂的 Si 和作为 P 型掺杂剂的 Zn。当载流子注入到量子阱中时, 施主能级与受主能级之间的载流子复合之后会发出黄颜色的光。这部分施主-受主对发出的黄光与多量子阱中发出的蓝光复合之后混合而成白光。图 5.4 所示为该结构白光 LED 的结构示意图与不同注入电流下的电致荧光光谱。

这种白光 LED 不需要荧光粉, 也不需要额外的驱动电路或者加工工艺等能增加工艺成本的步骤, 制作方法与普通 LED 毫无二致。因此, 从经济性来讲, 该方法可以接受。但是, 此方案的最大问题在于, 掺杂于多量子阱中的施主-受主对的浓度是一定的, 在 10mA 时候出现了饱和现象, 电流即使再增加, 黄光的发光强度也不会增加很多了, 而量子阱中的蓝光却没有饱和, 光强继续增大, 导致了该白光 LED 的光学品质急剧下降。此方案虽然有较为优秀的色坐标 ($x=0.316$, $y=0.312$) 以及适合于照明的色温 (6300K), 但是这些指标都是在低于二极管的正常工作电流状态下测量所得, 所以如果性能不提高, 则不能应用于照明。另外, 该白光 LED 的光效与荧光粉转换型白光 LED 相比太低 (5lm/W), 也限制了其应用前景。

本章目的就在于通过采用 MOCVD 技术, 在普通 InGaN/GaN 多量子阱的结构中在有源区下面插入一层 InGaN UL 的方法, 获得了不需要荧光粉转换的单芯片白光 LED。并且通过截面透射电子显微镜 (TEM) 技术、电致荧光光谱 (EL)、变温光荧光光谱 (PL) 以及二极管特性仪等测试手段对生长的单芯片白光 LED 的光学以及电学性能进行了研究。

3.2 基于 InGaN UL 的白光发光二极管实验过程

实验中采用德国 AIXTRON 公司生产的 HT2400G3 (HT) 型金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 设备在商业化的不需要预处理的蓝宝石 (0001) C 面衬底上外延生长 InGaN/GaN 多量子阱 LED。实验采用常见的两步生长法[], 即先低温成核再高温生长。首先, C 面蓝宝石衬底在氢气气氛中加热到 1170°C, 并且保持 10 分钟以获得洁净的衬底表面。然后衬底温度降到 520°C, 生长 30nm 厚的 GaN 成核层。衬底温度接着升高到 1040°C, 生长 3 μ m 厚的掺 Si GaN 缓冲层, 掺杂浓度为 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 。随后温度下降到 845°C, 生长 220nm 厚的 InGaN UL 层。

随后生长的是 4 个周期的 InGaN (3nm) /GaN (17nm) 多量子阱, GaN 和 InGaN 的生长温度分别控制在 814°C 和 714°C。其后生长 10nm GaN 阻挡层。最后在 920°C 生长 200nm 厚的 p 型掺杂 GaN 层。实验所使用的原材料主要三甲基镓 (TMGa), 三乙基镓 (TEGa), 三甲基铟 (TMIn), 硅烷 (SiH₄) 以及二戊基镁 (Cp₂Mg) 和高纯度的氨气。外延片经过光刻, 粒子刻蚀等工艺过程制备成 0.3X0.3 mm² 的管芯。N 型电极采用 TiAl 合金, P 型电极采用 NiAu 合金。图 5.5 所示为单芯片白光 LED 的结构示意图。

GaN: Mg 层
4XInGaN/GaN 多量子阱层
InGaN UL 层
GaN: Si 缓冲层
GaN 成核层
C 面蓝宝石衬底

图 3.5 实验所用单芯片白光 LED 结构示意图

3.3 实验结果和分析

3.3.1 单芯片白光 LED 的电致荧光谱 (EL) 测量结果

单芯片白光 LED 的不同注入电流下的 EL 测量结果列在图 3.6 中。

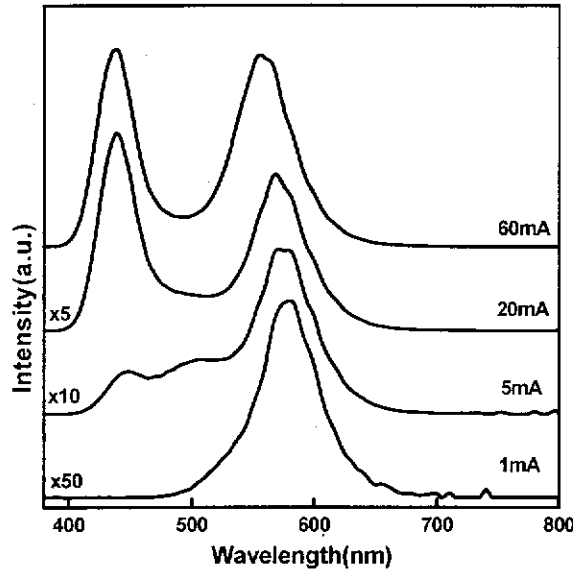


图 3.6 不同注入电流下单芯片白光 LED 的 EL 谱

从图中可以看出在 1mA 的注入电流下，EL 谱中只出现了一个峰值 575nm 左右的黄光，没有观察到蓝光的出现。在 5mA 注入电流下，一个峰值在 445nm 左右的蓝光峰出现，并且随着电流的增加可以观察到这个蓝光峰的强度增加很快。20mA 时的蓝光峰强度已经超过黄光峰，并且到了 60mA 的时候蓝光与黄光的强度比值与变化不大。这个特性对于白光 LED 来说是至关重要的，因为保持一定强度比的短波长与长波长的光对于白光 LED 的光品质，如色温以及显色指数等指标有着重要的作用。由此可以克服如前所述的荧光粉转换类型白光 LED 带来的注入电流增大时蓝光过剩的缺点。与此同时，我们从 EL 谱中还可以观察到，随着电流从 1mA 逐渐增加到 60mA，黄光波段的峰值从 1mA 时的 575nm 左右变化到 60mA 的 555nm 左右，也就说从这一波段的光从黄光变到黄绿光。这一现象主要是由于局域态的带填充效应以及有源区的载流子屏蔽效应引起的 [7-13]。图 3.7 所示的是不同注入电流下单芯片白光 LED 的照片，这个照片上可以清楚地观察到 LED 所发出的光的颜色变化。在 60mA 注入电流下测量单芯片白光 LED 的光强为 24.4 mcd。

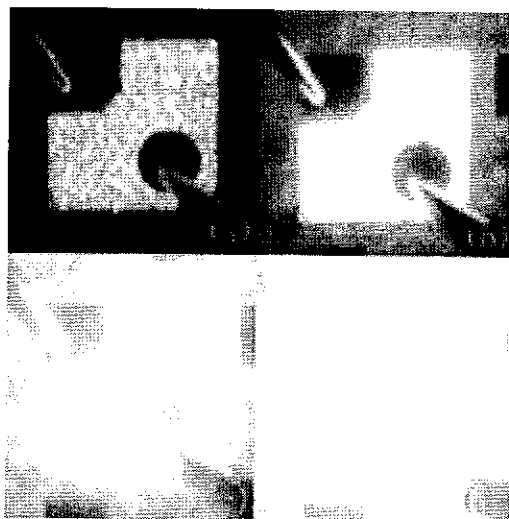


图 3.7 不同注入电流下单芯片白光 LED 的照片 a) 1mA, b) 5mA, c) 20mA, d) 60mA

3.3.2 单芯片白光 LED 的 I-V 特性测量结果

图 3.8 显示的是单芯片白光 LED 的 I-V 特性曲线。对于 LED 而言, I-V 特性是很重要的参数, 决定了 LED 是否具有较好的电学性能。从图中可以看出, 我们制备的单芯片白光 LED 的正向开启电压为 2.7V, 在 15 伏的反向电压下, 具有 0.18mA 的反向电流, 具有较好的结果。需要说明的是, 我们制备的单芯片白光 LED 具有比普通绿光 LED 低的开启电压, 大约低将近 0.2 伏。我们认为这个现象主要是 InGaN 量子阱中存在较低的 In 局域态能级有关[14]。

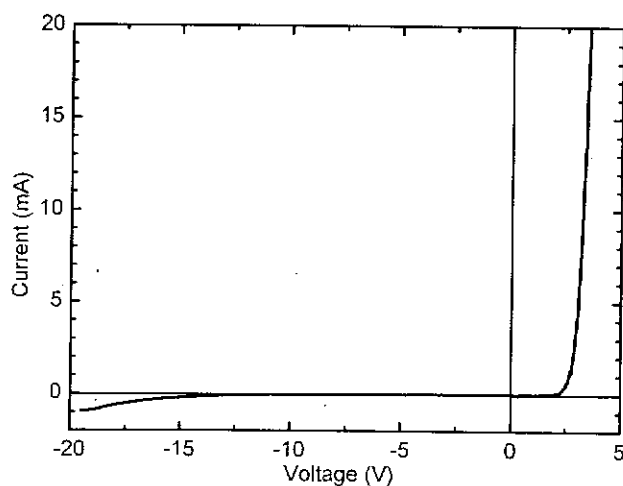


图 3.8 单芯片白光 LED 的 I-V 特性

3.3.3 单芯片白光 LED 的 TEM 测量结果

为了探究单芯片白光 LED 中白光出射的物理机制，我们对 LED 样品进行了 TEM 测量。测量的电压为 200KV。图 3.9 所示的是单芯片白光 LED 的多量子阱区的 TEM 测量结果。

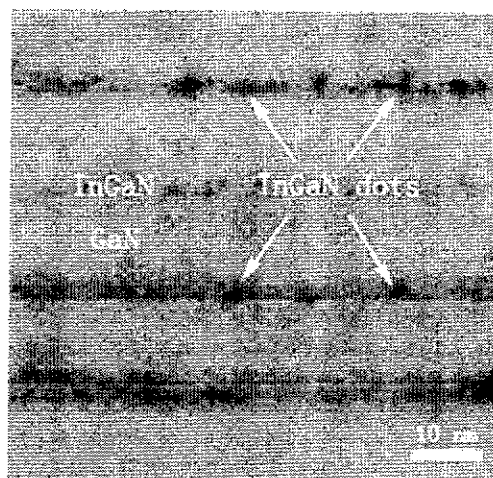


图 3.9 单芯片白光 LED InGaN 量子阱的 TEM 照片

从 TEM 照片中可以清晰地将 InGaN 与 GaN 的边界分辨清楚。在照片中可以观察到，在整个 InGaN 量子阱中，有大量的黑点出现，这些黑点的直径为 3-4nm，粗略计算的面密度为 10^{12}cm^{-2} 。有文献报道[15]说 InGaN 量子阱中的这些黑点有可能是样品制备过程中的损伤造成的，电子投影的时候这些损伤就会投射到 TEM 照片上。但是，我们在制备样品过程中并没有造成额外的损伤，并且同一批次的其他样品中有的样品在 InGaN 量子阱中并没有观察到这样的黑点，因此额外的损伤导致照片中出现黑点的说法被排除。另外，TEM 拍照的时间也尽可能的短，以避免电子束对样品的破坏性作用，所以这个可能性也被排除。有的研究组在实验中也观察到了此类现象[16,17]，他们将这些黑点归结为 InGaN 量子阱中局域化的富 In 量子点 (In-rich QDs)。我们在这里也认为这些黑点是 In 组分高度聚集的量子点。这些富 In 量子点起源于 InGaN 中 In 组分的相分离，关于相分离我们将会在下一章详细讨论，这里不作过多描述。

3.3.4 局域化富 In 量子点的 PL 测量结果

3.3.4.1 局域化效应

利用 MOCVD 方法在蓝宝石上外延生长 GaN 材料, 其穿通位错密度高达 $10^8 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$, 由于位错通常作为非辐射复合中心, 对于发光是非常不利的因素。这样高的位错密度对于 GaAs 基发光材料而言是致命的 (其位错密度一般低于 $10^6/\text{cm}^2$)。在如此高位错密度的 GaN 基层上外延生长 InGaN 量子阱结构, 仍然能够获得较高的发光效率。Nakamura 等人[18]发现, 有源层中含有少量 In 的紫外发光二极管 (UVLED) 的发光功率远远高于其不含 In 的 UVLED。Chichibu[19, 20], Narakawa[21, 22]等人研究发现, 这与 InGaN 层中 In 组分空间上的起伏引起的大量局域态有关: 由于局域态在空间上的距离(nm)远小于穿通位错之间的距离(μm), 大量载流子在被位错俘获之前能有效的被局域态俘获。因为更高的量子限制, 局域态中的激子有更大的束缚能, 从而更有效的辐射复合发光。这也就是所谓的“激子局域化效应”。有这种效应的存在, 即使位错密度较高, 其量子阱结构仍能获得较高的发光效率; 而对于 In 含量较少, 局域化效应不明显时, 位错带来的负面效果显著起来, 因而发光效率也迅速降低。有人通过透射电镜证实了 InGaN 层中富 In 类量子点的存在[16,17]。

可以看出, 局域化效应是 InGaN 材料所特有的, 并且对于提高 InGaN 量子阱发光效率有着至关重要的意义。

定量的看, 半导体带隙与温度的关系遵循 Vashini 经验公式[23],

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

以 GaN 为例, $E(0) = 3.427\text{eV}$, $\alpha = 0.939 \times 10^{-3} \text{eV/K}$, $\beta = 772\text{K}$. 其带隙跟温度的关系由下图 3.10 所示[24], 可以看出带隙能量随温度增加单调下降。一般量子阱结构也遵循此经验公式。

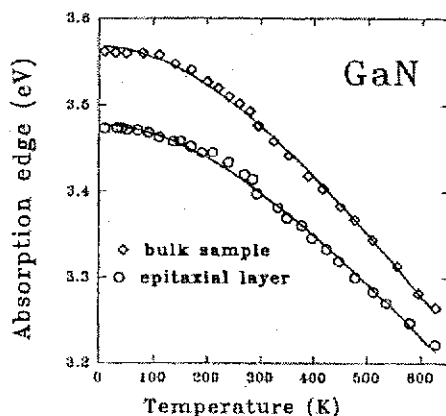


图 3.10 GaN 带隙与温度的关系

然而，此经验公式对于多数 InGaN 量子阱结构并不成立。其发光峰位随温度呈现“S”型变化，而这种变化正是由局域化效应导致的[25-27]。

3.3.4.2 单芯片白光 LED 的 PL 测量结果

PL 测量的原理是，当一束光子能量大于半导体带隙的光入射到材料表面时，一部分光被反射，另一部分光被材料吸收。位于价带的电子得到光子能量被激发至导带，在价带中形成空穴。当电子与空穴分别弛豫到导带底与价带顶的时候，跃迁复合发光。发光峰位对应材料的带隙大小。我们对样品 PL 测量的激发光源采用 325nm 的 He-Cd 激光器，出射光能量为 2mW。经过一组透镜聚焦在样品表面，光斑大小为 0.5mm。

图 3.11 给出了单芯片白光 LED 的 PL 峰值随温度变化的关系。从图中可以看出，PL 的峰值位置位于 2.18eV 左右，即波长 570nm 左右，对应于 EL 谱中黄光峰的位置。可以看到，随着温度变化，PL 峰值呈现典型的“S”型变化。需要指出的是，由于激光器的功率太小，未能从光谱中观察到蓝光峰。

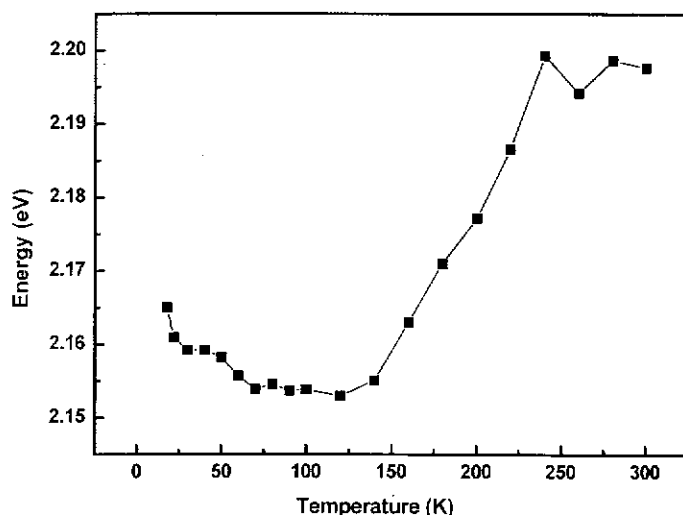


图 3.11 单芯片白光 LED PL 峰值能量与温度的关系

我们定性的描述了“S”型变化形成的原因：温度极低时，位错缺陷等非辐射复合中心冻结，载流子被限制在局域态里辐射复合发光；当温度升高时，一部分被限制在较浅的局域态中的载流子获得足够的能量越过势垒向更深的局域态驰豫，从而导致 PL 能量变小而红移；当温度继续升高，非辐射复合中心被激活，载流子在向局域态中心驰豫的过程中被非辐射复合中心截获，从而导致 PL 红移结束进而蓝移；当温度进一步升高时，带隙变窄的效果明显起来并占据主导地位，PL 能量开始红移。局域化能级越深，“S”型状将越明显。这种“S”型行为可以用 Eliseev 等人的带尾态模型[28]来解释。

3.3.5 单芯片白光 LED 发光机制分析

综合上述测量结果，我们给出单芯片白光 LED 的发光机制分析。EL 谱中黄光范围的光是从深局域化的富 In 量子点中出射的，而蓝光是在 InGaN 量子阱中其余的除富 In 量子点之外的局域态区域出射的。在低电流注入情况下，注入到多量子阱中的载流子首先会被富 In 量子点所俘获进而复合发光。由于富 In 量子点的带隙较窄，此时黄光占 EL 谱的主导地位。与此同时，由于加在管芯上的正向电压低于蓝光发射的阈值电压，因此在 EL 谱中我们观察不到蓝光。随着电流的增加，会有对富 In 量子点来说过剩的载流子进入到量子阱中其他区域，载流子在这些区域中被俘获发光，于是蓝光开始从量子阱中出射。当电流从 5mA 逐渐增加到 60mA 的时候，落到量子阱中除富 In 量子点之外的低 In 组分 InGaN 区

域的载流子迅速增加，因为这部分区域远较富 In 量子点的面积为大。因此，在 EL 谱中我们可以看到随着电流增加，蓝光的强度迅速增加。从富 In 量子点出射的黄光与从其它区域出射的蓝光混合在一起从管芯中出射，从而形成白光。

3.4 本章小结

本章首先从白光 LED 的技术背景出发，讨论了现行的实现白光 LED 的技术方案以及这些方案的优缺点。我们通过实验，制成了无需荧光粉的单芯片白光 LED，并且通过 EL 谱对单芯片白光 LED 的光谱特性进行了分析，测试了 LED 的 I-V 特性。结合 TEM 照片以及变温 PL 谱，讨论了 InGaN 量子阱中局域化的富 In 量子点的光学行为，证明 EL 谱中的黄光是从 InGaN 量子阱中的局域化富 In 量子点而来。在本章的最后，我们分析了单芯片白光 LED 的发光机制。

参考文献

- [1] P. Schlotter, R. Schmidt, and J. Schneider. Luminescence conversion of blue light emitting diodes. *Appl. Phys. A*, **64**(4): 417, (1997).
- [2] S. Nakamura. Present performance of InGaN-based blue/green/yellow LEDs. *Proc. SPIE*, **3002**: 26, (1997).
- [3] U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Kohler, H. Obloh, W. Pletschen, P. Schlotter, R. Schmitt, J. Wagner, A. Ellens, W. Rossner, and M. Kobusch, *Phys. Status Solidi* (a), **188**(1): 143, (2001).
- [4] Xiaoyun Guo, John W. Graff, E. Fred Schubert, *Proc. SPIE*, **3938**, 60, (2000).
- [5] I. Odzen, E. Makarona, A. V. Nurmikko, T. Takeuchi, and M. Krames, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2532, (2001).
- [6] J. K. Sheu, C. J. Pan, G. C. Chi, C. H. Kuo, L. W. Wu, C. H. Chen, S. J. Chang, and Y. K. Su, *IEEE Phot. Tech. Lett.*, **14**(4), 450 (2002).
- [7] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4188 (1996).
- [8] S. Chichibu, T. Sota, K. Wada, and S. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 2204 (1998).
- [9] T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 **37**, L1358 (1999).
- [10] S. F. Chichibu, A. C. Abare, M. P. Mack, M. S. Minsky, T. Deguchi, D. Cohen, P. Cozodoy, S. B. Fleischer, S. Keller, J. S. Speck, J. E. Bowers, E. Hu, U. K. Mishra, L. A. Coldren, S. P. Denbaars, K. Wada, T. Sota, and S. Nakamura, *Mater. Sci. Eng.*, B **59**, 298 (1999).
- [11] L.-H. Peng, C.-W. Chuang, and L.-H. Lou, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 795 (1999).
- [12] J. K. Sheu, G. C. Chi, Y. K. Su, C. C. Liu, C. M. Chang, W. C. Hung, and M. J. Jou, *Solid-State Electron.*, **44**, 1055 (2000).
- [13] Y. D. Qi, H. Liang, D. Wang, Z. D. Lu, W. Tang, and K. M. Lau, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 101903 (2005).
- [14] A. Chitnis, A. Kumar, M. Shatalov, V. Adivarahan, A. Lunev, J. W. Yang, G. Simin, M. Asif Khan, R. Gaska, and M. Shur, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3800 (2000).

- [15] Y.-L. Lai, C.-P. Liu, and Z.-Q. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **86** 121915 (2005).
- [16] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 981 (1997).
- [17] L. Nistor, H. Bender, A. Vantomme and M. F. Wu, J. Van Landuyt, K. P. O'Donnell and R. Martin, K. Jacobs, and I. Moerman, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 507 (2000).
- [18] Takashi Mukai, Motokazu Yamada and Shuji Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1358 (1998).
- [19] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4188 (1996).
- [20] Shigefusa Chichibu, Kazumi Wada, Shuji Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2346 (1997).
- [21] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Shin-ichi Nagahama, Naruhito Iwasa, Takao Yamada, Toshio Matsushita, Hiroyuki Kiyoku and Yasunobu Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** L74-L76 (1996).
- [22] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Shin-ichi Nagahama, Naruhito Iwasa, Takao Yamada, Toshio Matsushita, Yasunobu Sugimoto, and Hiroyuki Kiyoku, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1417 (1997).
- [23] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [24] H. Teisseyre, P. Perlin, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski, J. Jun, A. Pietraszko, T. D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **76**, 2429 (1994).
- [25] P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, and M. Osinski, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 569 (1997).
- [26] Y. H. Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, and J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1370 (1997).
- [27] T. Wang, Y. H. Liu, Y. B. Lee, J. P. Ao, J. Bai, and S. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2508 (2002).
- [28] P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, and M. Osinski, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 569 (1997).

第四章 应变调制单芯片白光LED发光品质的机理研究

4.1 单芯片白光LED的实现方案

白光LED作为下一代照明光源,有着不可替代的地位。在上一章中,我们曾经讨论过到目前为止,研究人员曾经研究过的几种不需要荧光粉转换的白光LED方案,并且探讨了这几种方案的优缺点。对于不需要荧光粉转换白光LED而言,能从同一个InGa_N量子阱中出射不同波长的光组合成白光,是最佳实现方案,因为这种方案不增加LED成本,并且可以增加光子利用效率。作为Ga_N基发光器件的核心,InGa_N三元氮化物合金对于Ga_N基发光二极管(LED)以及激光二极管(LD)而言是一种极其重要的材料,在Ga_N基器件中有着重要的应用。上个世纪90年代,中村修二(Nakamura)等人成功地研制了基于InGa_N量子阱有源层的蓝光、绿光发光二极管(LED)和激光二极管(LD)[1-4]。尽管Ga_N材料存在很高的穿通位错密度(10^6 - 10^{10} cm⁻²),并且由自发极化和压电极化导致的电子空穴空间上的分离十分严重,然而InGa_N/Ga_N量子阱结构仍然能够获得高出理论预期很多的发光效率。虽然至今为止InGa_N材料体系高效发光机制仍然不清楚,但是至少存在一个共识,即In组分起伏引起的“激子局域化效应”对于InGa_N发光效率的提高起到很关键的作用。一个最直观的表现就是InGa_N合金、InGa_N/Ga_N量子阱和AlInGa_N/Ga_N量子阱等光致荧光(PL)峰位随温度升高出现的“S型”变化[5-7]。这一点在第三章有过相关的论述。“激子局域化效应”模型认为电子空穴对(或激子)在被穿通位错俘获而非辐射复合之前被In组分起伏形成的势能低谷(局域态中心)俘获而发生辐射复合。这种机制增强了InGa_N/Ga_N量子阱的发光效率。而且,有人报道利用透射电镜直接观测到高In组分的类量子点团簇[8-10],人们相信这种类量子点团簇拥有更强的俘获载流子使之辐射复合发光的能力,从而减少了非辐射复合的几率。

因此,如果要在同一InGa_N量子阱中出射不同波长的光,首先要在量子阱中形成In组分不同的局域态,载流子被这些局域态俘获复合以后,发出不同波长的光,才有可能实现混合光——白光。但是,对于InGa_N/Ga_N基LED而言,由于应变生长方式,其量子阱所发射的光基本都为单一波长,基本不可能在同一个

InGaN量子阱中出射不同波长的光。因此,能否运用技术,对InGaN量子阱中出射光进行调制,使之出射短波长与长波长的光的混合光,是实现白光LED的关键因素。这就要求这种结构的白光LED中既要有In组分较高的局域态,也要有In组分较低的局域态。因此,我们首先要考虑InGaN三元氮化物合金中In的相分离(phase separation)。

4. 2 InGaN 三元合金中 In 组分的相分离

4. 2. 1 相分离的起因

III 族氮化物(AIN, GaN, InN) 半导体的一个重要特征在于它们之间的晶格常数相差悬殊。例如, GaN 和 AIN 之间的 a 轴与 c 轴的晶格失配分别为 2.5% 与 4.1%, GaN 与 InN 则分别为-10.7%和 15%; InN 与 AIN 则分别为 13.6%与 19.7%[11],这个值甚至比 GaN 与作为常用的 III 族氮化物衬底材料蓝宝石之间的晶格失配还要大。III 族氮化物之间如此巨大的晶格常数差异主要有两个影响。第一,由于截然不同的键长,三元氮化物中因晶格畸变会导致一个相当可观的内部应变,具体表现为三元化合物中明显的相分离的趋势;第二,三元氮化物中即使增加了很少量的 III 族元素,其晶格常数的改变量也是很大的,结果造成了生长于二元衬底上的三元化合物具有高度的应变。这不仅对生长的材料性能有巨大影响,而且也影响到了材料生长的过程。

InGaN 材料中的相分离已经被用各种技术证明,如分子束外延(MBE)[12],金属有机物化学气相沉积(MOCVD)[13],氢化物气相外延(HVPE)[14]。相分离效应的结果导致了组分的非均匀性,这可以从荧光光谱中(PL)观察到。一般认为,相分离是异质结激光器中 InGaN 量子阱有源区出现的深局域化能态的直接起因[15]。尽管受到单旋线分解的严格限制,但是高 In 组分的 InGaN 合金已经在混溶隙中生长出来,在 780-800°C 时生长的高达 30%In 组分的 InGaN 外延层中没有任何可以证明发生了相分离的证据[12,13]。这意味着要么是亚稳态的 InGaN 合金容易生长,要么另有机制抑制了相分离的发生。

4. 2. 2 应变对相分离的影响

为了详细研究应变对于 InGaN 三元合金中 In 组分相分离的影响, 我们采用了 S. Yu. Karpov 的理论模型[16]来进行分析。

假设具有晶格常数 a 跟 c 的三元化合物 $A_xB_{1-x}C$ 生长于晶格常数为 a_s 和 c_s 的衬底之上, 通常情况下, 衬底的厚度远大于外延层的厚度。这种情况下, 外延层是均匀应变的而衬底仍然保持无应变状态。根据文献[17], 由应变积累起来的外延层中的弹性能取决于衬底材料与外延层的界面取向。如果界面垂直于六方晶体的六度对称轴, 那么每摩尔的弹性能可以由下式来表达:

$$H_{str} = BN_A \Omega \cdot \left(\frac{\Delta a}{a} \right)^2, \quad B = C_{11} + C_{12} - 2 \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \quad (1)$$

公式 (1) 中 $\Delta a = a - a_s$, 即外延层的 a 方向与衬底材料 a 方向的晶格常数差, C_{ij}

($i, j = 1, 2, \dots, 6$) 为材料的弹性刚度系数, $\Omega = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 c$, 为三元化合物分子

子体积。三元化合物的晶格常数与弹性常数 B 遵循佛伽定律 (Vegard Law):

$$a = a_{AC}x + a_{BC}(1-x), \quad c = c_{AC}x + c_{BC}(1-x), \quad B = B_{AC}x + B_{BC}(1-x) \quad (2)$$

如果生长界面平行于六角晶轴, 那么每摩尔的弹性能应由下式计算:

$$H_{str} = N_A \Omega \left[B_{xx} \left(\frac{\Delta a}{a} \right)^2 + B_{xz} \frac{\Delta a \cdot \Delta c}{ac} + B_{zz} \left(\frac{\Delta c}{c} \right)^2 \right] \quad (3)$$

其中, $B_{xx} = \frac{1}{2} \left(C_{11} - \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right)$, $B_{xz} = C_{13} - \frac{C_{13}C_{12}}{C_{11}}$, $B_{zz} = \frac{1}{2} \left(C_{33} - \frac{C_{13}^2}{C_{11}} \right)$, $\Delta c = c - c_s$ 。

对三元化合物的吉布斯自由能应用正则溶体近似, 并且将吉布斯势能加入到应变外延层的弹性能中去, 我们可以获得类似的二元化合物 AC 和 BC 的化学能表达式。对于界面垂直于六角晶轴的晶体来说, 化学势可以表达如下:

$$\begin{aligned} \mu_{AC} = & \mu_{AC}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s \left[B \Delta_{AC}^2 + \Delta B (\Delta a)^2 (1-x) \right] \\ & + RT \ln x + \left[W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s B \Delta^2 \right] (1-x)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{BC} = & \mu_{BC}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s \left[B \Delta_{BC}^2 - \Delta B (\Delta a)^2 x \right] \\ & + RT \ln(1-x) + \left[W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s B \Delta^2 \right] x^2 \end{aligned} \quad (4)$$

上述公式中,

$$\begin{aligned} \Delta_{AC} &= a_{AC} - a_s, \quad \Delta_{BC} = a_{BC} - a_s, \\ \Delta &= a_{AC} - a_{BC}, \quad \Delta B = B_{AC} - B_{BC} \end{aligned}$$

其中 μ_{AC}^0 和 μ_{BC}^0 分别为二元组分的化学势, 它们的值可以通过二元化合物标准的热力学参数进行计算。 N_A 为阿佛伽德罗常数, W 为二元组分在三元固相中的反应能。根据化学反应热力学定理, 我们可以知道, 公式 (4) 实际上是与吉布斯-杜亥姆关系式是相一致的:

$$x \frac{\partial \mu_{AC}}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \mu_{BC}}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

如果界面平行于六角晶轴, 那么对应的化学势表达式则为如下形式:

$$\begin{aligned} \mu_{AC} = & \mu_{AC}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s \left\{ \left(B_{xx} \Delta_{AC}^2 + B_{xz} \zeta \Delta_{AC} \tilde{\Delta}_{AC} + B_{zz} \zeta^2 \tilde{\Delta}_{AC}^2 \right) \right. \\ & \left. + \left[\Delta B_{xx} (\Delta a)^2 + \Delta B_{xz} \zeta \Delta a \Delta c + \Delta B_{zz} \zeta^2 (\Delta c)^2 \right] (1-x) \right\} \\ & + RT \ln x + \left[W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s \left(B_{xx} \Delta^2 + B_{xz} \zeta \Delta \tilde{\Delta} + B_{zz} \zeta^2 \tilde{\Delta}^2 \right) \right] (1-x)^2 \\ \mu_{BC} = & \mu_{BC}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s \left\{ \left(B_{xx} \Delta_{BC}^2 + B_{xz} \zeta \Delta_{BC} \tilde{\Delta}_{BC} + B_{zz} \zeta^2 \tilde{\Delta}_{BC}^2 \right) \right. \\ & \left. - \left[\Delta B_{xx} (\Delta a)^2 + \Delta B_{xz} \zeta \Delta a \Delta c + \Delta B_{zz} \zeta^2 (\Delta c)^2 \right] x \right\} \\ & + RT \ln(1-x) + \left[W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s \left(B_{xx} \Delta^2 + B_{xz} \zeta \Delta \tilde{\Delta} + B_{zz} \zeta^2 \tilde{\Delta}^2 \right) \right] x^2 \end{aligned} \quad (6)$$

其中式 (6) 中,

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_{AC} &= c_{AC} - c_s, \quad \tilde{\Delta}_{BC} = c_{BC} - c_s, \\ \tilde{\Delta} &= c_{AC} - c_{BC}, \quad \zeta = a_s / c_s \end{aligned}$$

在式子中, $\Delta B_{\alpha\beta}(\alpha, \beta = x, z)$ 代表二元化合物 AC 与 BC 之间的有效弹性系数之间的差。对于立方相的 III 族氮化物有效的相似表达式可以参考 [18]。

相分离的温度—组分图包含了两条重要的线——双旋线和单旋线。双旋线是对应于两个不同组分的三元化合物处于平衡态的线。实际上这两个化合物是相分离的最终产物。在给定温度下, 组分 x_1 和 x_2 可以通过下面的公式计算:

$$\mu_{AC}(x_1) = \mu_{AC}(x_2), \quad \mu_{BC}(x_1) = \mu_{BC}(x_2) \quad (7)$$

单旋线是界定了均匀三元化合物开始变得不稳定的区域的边界线。它由下式决定:

$$\frac{\partial \mu_{AC}}{\partial x} = \frac{\partial \mu_{BC}}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

利用公式 (4), 我们可以得到公式 (8) 在外延层生长面垂直于六角晶轴的时候的解析解:

$$T = \frac{2}{R} \left\{ W - \frac{\sqrt{3}}{4} N_A c_s [B(x) \cdot \Delta^2 + 2\Delta B \cdot \Delta \cdot \Delta a(x)] \right\} x(1-x) \quad (9)$$

利用边界条件, 我们可以得到生长面平行于六角晶轴时的关系式以及立方相时的关系式, 在这里暂不列出。

图 4.5 是对比了经过计算所得的生长界面垂直于六角晶轴的弛豫和应变 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层的温度—组分图。可以看到, 弹性应变极大地影响了 InGaN 三元合金的相分离, 在应变的三元 InGaN 合金中混溶隙具有非对称的形状, 并且向富 In 区域移动。由于应变的影响, 生长界面垂直于六角晶轴的时候, 相分离发生的临界温度由弛豫时的 1135°C ($x=0.5$) 降低到了应变时的 735°C ($x=0.79$)。作为对比组, 我们也给出了生长界面平行于六角晶轴与立方相 InGaN 时的温度—组分图, 显示于图 4.6 中。可以看到在生长界面平行于六角晶轴的时候相分离发生的临界温度进一步降低到了 395°C , 此时的组分为 $x=0.83$ 。在生长立方相 InGaN 的时候, 从图中可以看出相分离几乎不可能发生。

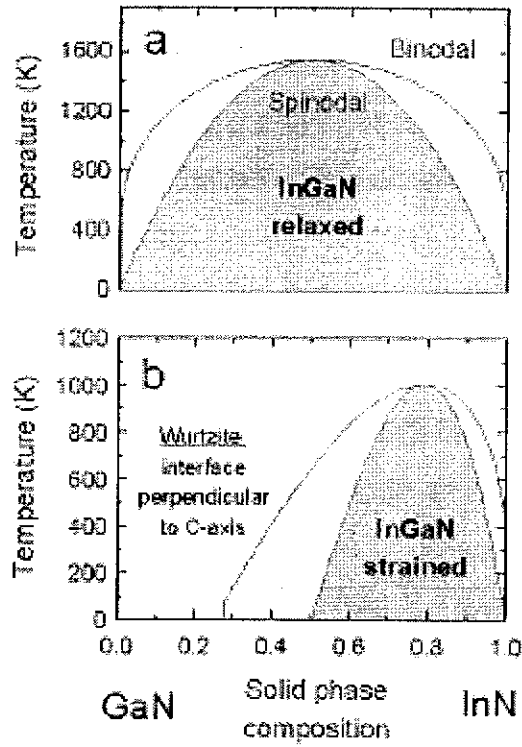


图 4.5 InGaN 生长界面垂直于六角晶轴的三元合金温度-组分相图[16]: (a) 弛豫 InGaN 层 (b) 应变 InGaN 层

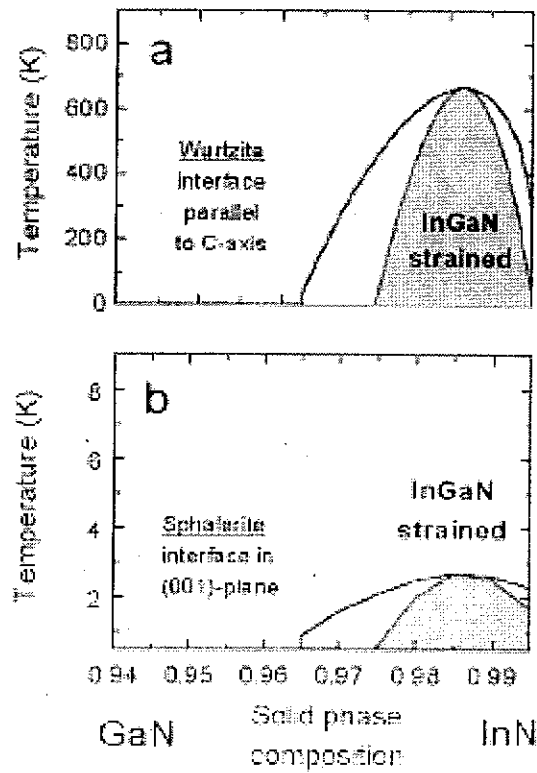


图 4.6 温度-组分图[16] (a) 生长面平行于六角晶轴 InGaN (b) 立方相 InGaN

4. 2. 3 利用相分离调制单芯片白光LED发光品质的思路

从上面的计算我们可以得到一个思路,那就是可以运用应变调制相分离来使得InGaN量子阱中形成不同组分的局域态,实现单芯片白光LED。但是由于InGaN量子阱一般厚度较薄,不容易发生应变弛豫,因此我们考虑采用InGaN/GaN多量子阱生长于InGaN弛豫基板之上的方法来实现这个目标。

4. 3 InGaN UL层的相关研究

有一些研究组研究了 InGaN 作为 UL 层的 GaN 基 LED 的光学特性,例如 J. K. Son 等人[19]采用 InGaN UL 层制备 LED, 经过研究发现, 采用 InGaN UL 层的 LED 可以减少非辐射复合中心的数量, 将 LED 的内量子效率从普通结构的 14%提高到 43%。图 4.7 所示为带有 InGaN UL 层 LED 的时间分辨光荧光谱 (TRPL), 可以看到对比没有采用 InGaN UL 层结构的 LED, 非辐射复合得到很大程度的抑制。

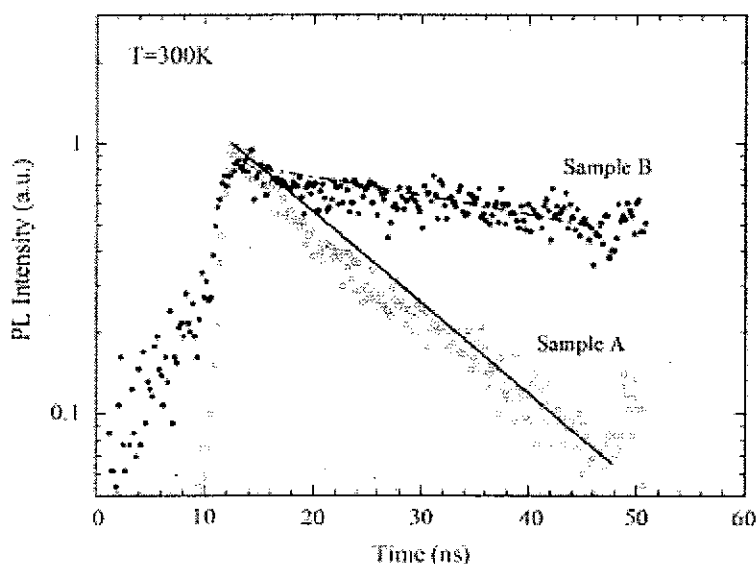


图 4.7 采用 InGaN UL 层的 LED TRPL 谱

而 Tetsuya Akasaka 等人[20]采用 InGaN UL 层制备出紫外光波段的 LED, 经过研究发现, InGaN UL 层的采用可以将 LED 的内量子效率从 7%提高到 71%, PL 谱的强度也提高了三倍。他们认为, 在普通结构的 LED 中, 生长完 GaN 缓冲层之后生长 InGaN 量子阱, 而这两个生长过程由于存在一个很大的温度差

(200-300℃)，需要一个生长中断过程。这个生长中断过程会造成很多缺陷，从而形成非辐射复合中心，这些非辐射复合中心离有源区特别近（几个 nm），当电子注入有源区的时候其波函数会穿透势垒同这些非辐射复合中心作用，从而导致内量子效率的降低。在 InGaN/GaN 多量子阱层中的缺陷保持一致的情况下，InGaN UL 层的采用可以将这些因为生长中断导致的非辐射复合中心与有源区隔离，从而提高内量子效率。图 4.8 所示为采用 InGaN UL 层的积分 PL 谱，从图中可以看出采用 InGaN UL 层的 LED 即使在高温下也保持了较高的强度，而采用普通高温 GaN UL 层的 LED 则在高温下强度衰减特别快，这主要是因为高温下非辐射复合中心被激活，载流子大量地被非辐射复合中心所俘获从而导致强度急剧衰减。

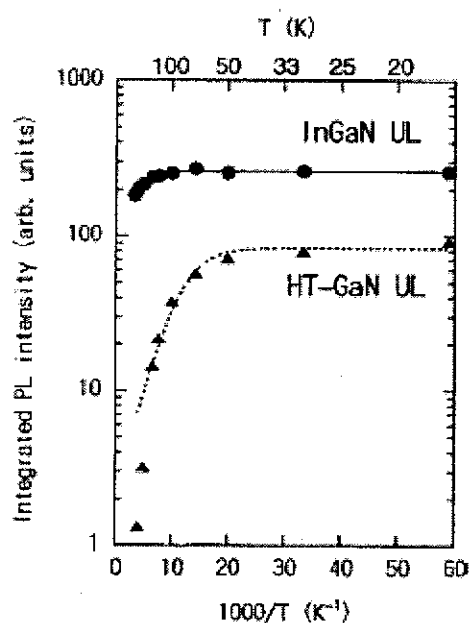


图 4.8 采用 InGaN UL 层的 LED 积分 PL 谱

上述采用 InGaN UL 层的报道，其 InGaN UL 层本身厚度并没有超过临界厚度，是应变的。在本章中，我们采用的 InGaN UL 层较之以前报道的厚度为大，并且详细研究了采用 InGaN UL 层调制白光 LED 发光品质的机理。

4.4 实验过程

实验中采用德国 AIXTRON 公司生产的 HT2400G3 (HT) 型金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 设备在商业化的不需要预处理的蓝宝石 (0001) C 面衬底上外延生长 InGaN/GaN 多量子阱 LED。我们生长了三块样品，分别为样品 A，

样品 B 和样品 C。实验采用常见的两步生长法,即先低温成核再高温生长。首先, C 面蓝宝石衬底在氢气气氛中加热到 1170℃, 并且保持 10 分钟以获得洁净的衬底表面。然后衬底温度降到 520℃, 生长 30nm 厚的 GaN 成核层。衬底温度接着升高到 1040℃, 生长 3μm 厚的掺 Si GaN 缓冲层, 掺杂浓度为 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 。随后温度下降到 845℃, 生长 InGaN UL 层。随后生长的是 4 个周期的 InGaN (3nm) /GaN (17nm) 多量子阱, GaN 和 InGaN 的生长温度分别控制在 814℃ 和 714℃。其后生长 10nm GaN 阻挡层。最后在 920℃ 生长 200nm 厚的 p 型掺杂 GaN 层。对于样品 A, B 和 C, 除了 InGaN UL 层厚度不同之外, 其余实验条件完全相同。样品 A, B 和 C 的 InGaN UL 层厚度分别为 160nm, 190nm 和 220nm。实验所使用的原材料主要三甲基镓 (TMGa), 三乙基镓 (TEGa), 三甲基铟 (TMIIn), 硅烷 (SiH_4) 以及二戊基镁 (Cp_2Mg) 和高纯度的氨气。外延片经过光刻, 粒子刻蚀等工艺过程制备成 $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$ 的管芯。N 型电极采用 TiAl 合金, P 型电极采用 NiAu 合金。

4. 5 实验结果及分析

4. 5. 1 三组样品的电致荧光谱 (EL) 测量结果

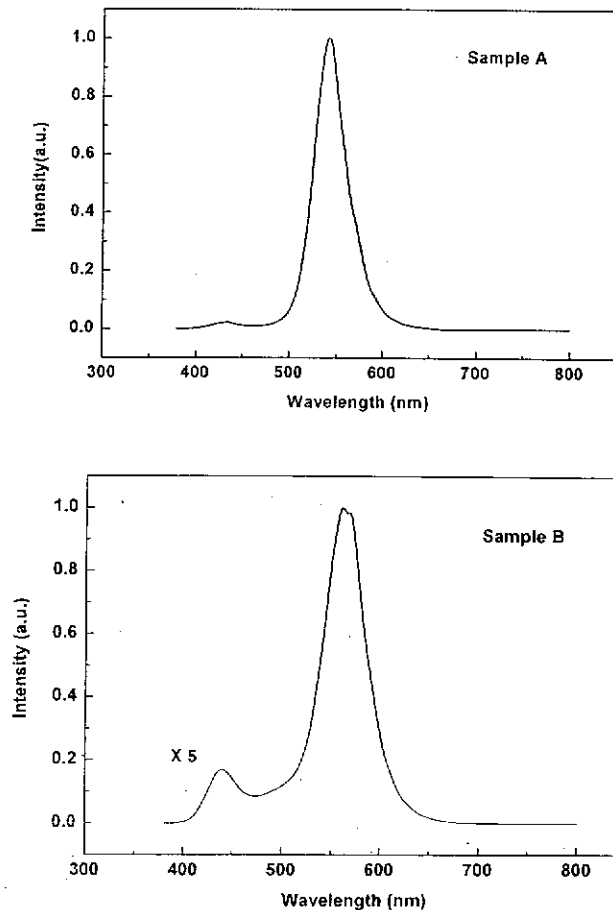
三组样品室温电致荧光谱分别列在图 4.9 (a), (b) 以及 (c) 中。实验采用的是 7mA 注入电流。采用这个电流的原因是, 如果电流太小, 则可能有的发光机构因为开启电压不够大而不能发光; 如果电流太大, 则发光峰因为载流子屏蔽以及带填充效应会导致峰位的蓝移, 从而影响我们的分析。因此选取 7mA 注入电流。从图中我们可以看出, 三组样品的 EL 谱均为多峰谱线, 位置各不相同。为了能够更好的分析, 我们将 EL 谱进行了高斯拟和, 得到的结果列在表 5.1 中。

表 4.1 样品 A, B 和 C 的高斯拟和峰位

样品	峰位 1 (nm)	峰位 2 (nm)	峰位 3 (nm)
A	436	539	549
B	441	494	563
C	443	496	576

从表中我们可以看出, 样品的 EL 谱经过高斯拟和之后, 都可以分为三个发光峰, 共同点是都有一个蓝光峰, 位于 440nm 左右, 对于样品 A, 则在长波段有两个波长接近, 强度也接近的峰位; 对于样品 B 和 C, 则在 500nm 左右有一个峰位, 长波段有另外一个峰位。样品 C 的长波峰比样品 B 的长波峰位要长。并且我们可以观察到, 样品 A, B 以及 C 的蓝光峰与长波长峰的比值分别为 0.02, 0.17 和 0.52, 也就是说蓝光峰在光谱中所占比重越来越大。

我们实验所采用的 InGaN/GaN 多量子阱结构参数完全一样, 但是在加入了不同厚度的 InGaN UL 层之后, 光谱有了明显的区别, 实现了从样品 A 的绿光到样品 C 的白光的转变, 所有的光谱均出现了多峰的现象, 从而实现了对发光品质的调制。图 4.10 显示的是三个样品所出射的光在 CIE1931 图中的色坐标的位置, 通过此图我们可以清晰地观察到, 随着样品 InGaN UL 的厚度的提高, 它们的色坐标从绿光范围逐渐变化到白光区域。下面我们会对发光品质调制的机理进行深入的分析。



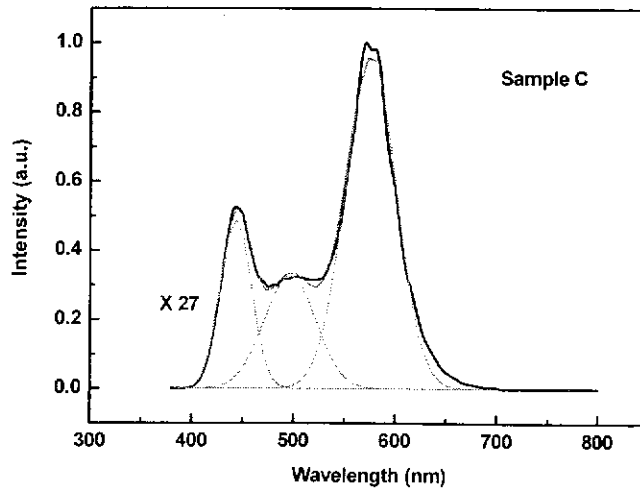


图 4.9 样品 A, B, C 在 7mA 注入电流下的 EL 谱

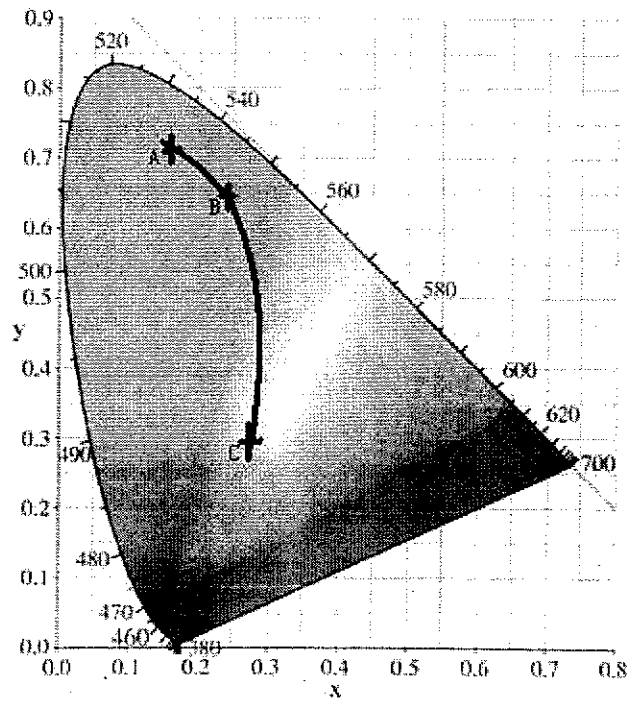
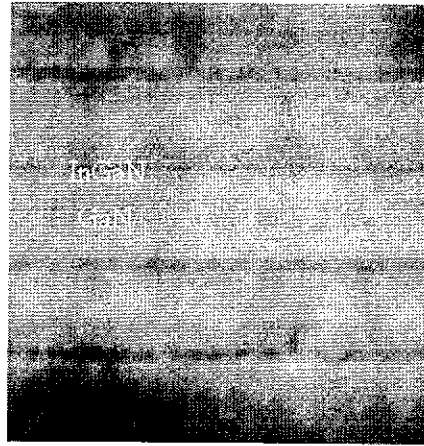
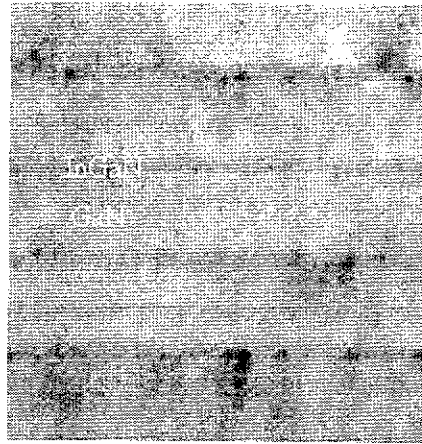


图 4.10 样品 A, B 和 C 出射光 (20mA) 在 CIE1931 图中的色坐标位置

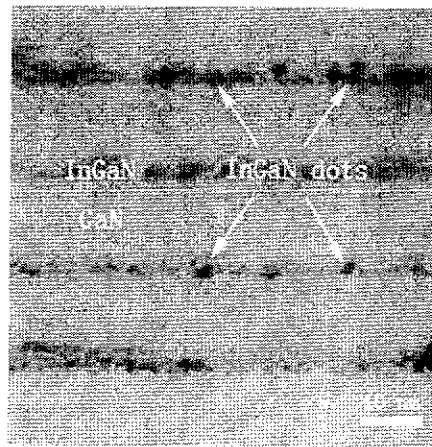
4. 5. 2 三组样品的 TEM 测量结果及分析



(sample A)



(sample B)



(sample C)

图 4.11 三组样品的 InGaN/GaN 有源区 TEM 照片

图 4.11 所示的是三组样品 InGaN/GaN 有源区的 TEM 照片。从图中可以看出, 对于样品 A, 在其 InGaN 量子阱中几乎没有黑点出现, 而在样品 B 和样品 C 里面则出现很多黑点。经过估算, 样品 B 中的黑点密度大约为 $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$, 而样品 C 中的黑点密度则为 10^{12}cm^{-2} 。在前一章我们已经述及, 这些黑点是由于 InGaN 量子阱中 In 组分的相分离所导致的。由此可见, 我们在 LED 结构中插入不同厚度的 InGaN UL 层, 不仅对 LED 的 EL 谱也产生了影响, 而且改变了 LED 有源区中 InGaN 势阱中 In 的分布。

由前面讨论所得到的温度-组分图可知, 在我们生长 LED InGaN/GaN 多量子阱的条件 (温度为 714°C , In 组分 $x=0.17$ 左右) 下, 由于存在双轴压应变的影响, 所以相分离基本上不可能发生。但是, 在量子阱中确实观察到了富 In 量子点的存在, 而这些量子点的存在又跟体系的应变有关。我们生长样品的 InGaN 量子阱层的厚度根据理论以及实验 [21, 22], 都可以证明是处于临界厚度以下的。有文献报道称, 经过特殊生长方式的 InGaN 层, 可以在生长过程中形成与我们实验类似的富 In 量子点并且为实验所证实, 如在生长 InGaN 的时候采用 In 作为反表面活性剂 (antisurfactant), 在 InGaN 生长过程中形成 In 的成核中心, 从而形成大量的富 In 量子点 [23]; 还有研究组采取在粗糙的 GaN 表面生长 InGaN 的方法 [24] 来获得富含富 In 量子点的 InGaN 层, 机制是在粗糙的 GaN 表面生长的 InGaN 层, 其内部应变会得到很大程度的弛豫, 从而得到由相分离而产生的富 In 量子点。这两种方法都从 TEM 以及 PL 的测量中证实了 InGaN 层中由于采用特殊处理以后形成的大量富 In 量子点的存在。但是, 我们的样品, 在 InGaN 量子阱生长的时候没有采取任何的特殊处理过程, 所以不可能是上述两种可能造成的。鉴于此, 我们需另行分析, 找出促进我们样品 InGaN 量子阱中 In 的相分离的机制, 并且定量分析样品中不同密度富 In 量子点的成因。

由上面一节相分离与应变的讨论可以知道, 相分离的根本原因是由于 InGaN 的 spinodal 分解造成的, 而这个过程是跟应变有直接的关系。由于对比于普通 LED 结构, 我们的样品多了一层 InGaN UL 层, 所以我们需要用实验来判断一下, 究竟是否这添加的一层 InGaN UL 层的应变程度不同对样品 InGaN/GaN 多量子阱中的富 In 量子点的形成有着直接的关系。

4. 5. 3 非对称 X 射线倒空间 mapping (RSM) 测量结果及分析

4. 5. 3. 1 InGaN 三元合金的 RSM 分析方法

高分辨 X 射线衍射 (HRXRD) 技术是一种无损的研究材料结构的方法。我们采用英国 Bede 公司生产的 D1 型多功能高分辨 X 射线衍射仪(三晶轴配置)进行 $\omega/2\theta$ 对称、非对称曲线扫描以及对称衍射的倒空间 Mapping 衍射 (RSM) 的测试。单色器采用 4 次反射的斜切 Si (220) 晶体组合, 经单色器出射后的 $\text{CuK}\alpha_1$ 波长为 0.154056nm; 高分辨 $\omega/2\theta$ 扫描曲线的分辨率为 0.0001° ; 分析晶体为 2 次反射的斜切 Si (220) 晶体。

在研究外延膜与衬底之间在生长平面的晶向排列关系之前, 我们先来简单的介绍一下测量的方法。

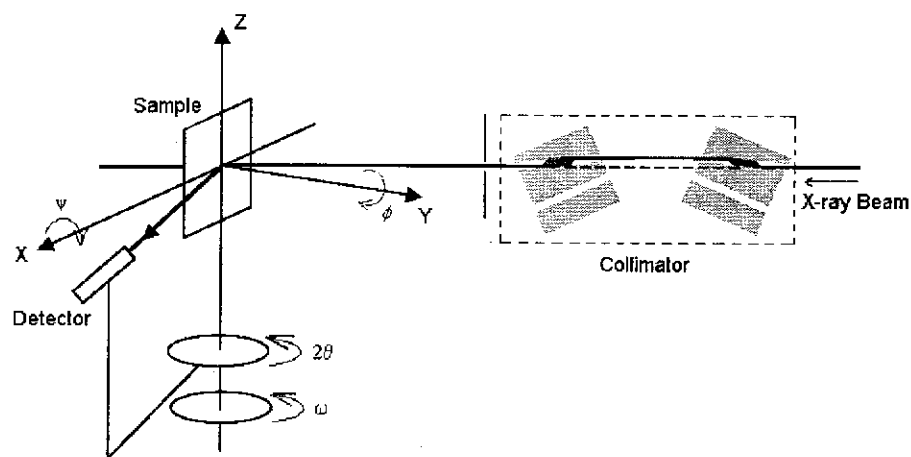


图 4.12 Bede D1 型高分辨 X 射线衍射仪示意图

图 4.12 中 ϕ 圆是样品的面内旋转圆, ψ 圆是样品绕水平轴 X 转角的圆, ω 圆是指整个样品台绕垂直轴 Z 转角的圆, 而 2θ 圆与 ω 圆共轴但各自独立运动, 是指探测器绕垂直轴转角的圆。通过调节样品绕水平轴转动的角度 ψ 和样品的面内旋转角度 ϕ 来共同调节样品的取向, 把晶面的某个反射面的球面投影或倒易点转到水平面上, 再通过调节样品台绕垂直旋转轴 ω , 将调至水平面的倒易点进一步用 ω 转动样品, 使其与反射球接触而发生反射。对某个晶面在反射附近进行的 ϕ

圆转动称为 ϕ 扫描。倒空间 Mapping 的测量实际上是上述某两个扫描的二维扫描。如果在探测器前加一非常窄的狭缝或者高度完整的分析晶体，则称为三轴晶衍射。

倒空间 mapping (reciprocal space mapping, RSM) 技术是近年来研究晶体的有力技术之一，随着氮化物系列材料生长技术的进步，已经逐步地运用到 GaN 基材料的分析上来。RSM 分为对称以及非对称两种方式。对于应变层外延材料系统而言，采取对称 RSM 即可。对于发生弛豫的系统，则要采取非对称 RSM 扫描方式，因为对称 RSM 只能给出垂直于样品测量面的晶格常数的变化，而发生弛豫的材料体系通常都有一个角度的倾斜，因此要采用非对称的 RSM 扫描。InGaN 的倒格点图如图 4.13 所示。

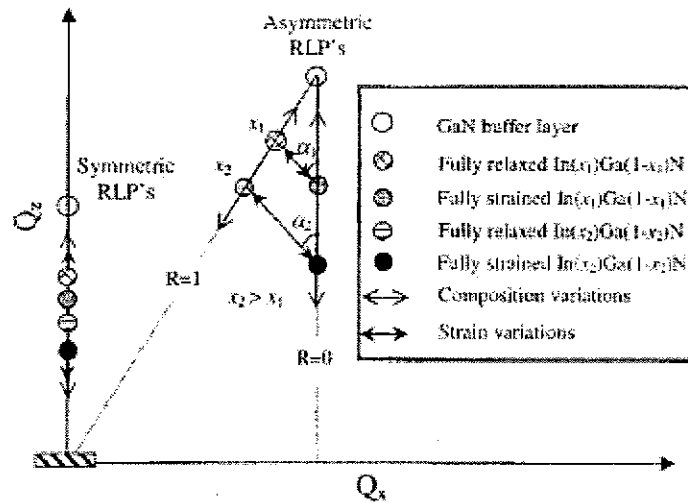


图 4.13 InGaN 倒空间格点 (RLP) 示意图[25]

图中所示的坐标 (Q_x , Q_z) 与六角晶格常数的关系可以表达如下[25]:

$$a = \frac{2\pi(h^2 + k^2)}{\sqrt{3}q_x}, \quad c = \frac{2\pi}{q_z}l$$

其中， a 与 c 为六方晶体的晶格常数， h , k , l 为六角晶体晶面指数，关系满足如下:

$$h + j + k = 0$$

对于生长于 GaN 衬底上的 InGaN 而言，定义其弛豫度如下:

$$R(x) = \frac{[a(L) - a_0(S)]}{[a_0(L) - a_0(S)]}$$

其中上式中 $a(L)$ 与 $a_0(L)$ 分别为给定 In 组分下实际测量与弛豫状态下的面内晶格常数, $a_0(S)$ 为弛豫状态下衬底的面内晶格常数, 也即 GaN 的面内晶格常数。从图中可以看出, 对于生长于 GaN 之上的 InGa_xN, 有两条确定其弛豫程度的线, 一条为 $R=0$, 即完全应变生长于 GaN 之上, 此时的 InGa_xN 面内晶格常数 a 与 GaN 衬底的面内晶格常数 a_0 相等; 另一条对应于 $R=1$, 为完全弛豫状态, 此时的面内晶格常数 (即 a) 与面外晶格常数 (即 c) 只于 In_xGa_{1-x}N 中的 In 组分有关系, 满足佛伽定律:

$$a_{\text{InGa}_x\text{N}} = xa_0(\text{InN}) + (1-x)a_0(\text{GaN})$$

$$c_{\text{InGa}_x\text{N}} = xc_0(\text{InN}) + (1-x)c_0(\text{GaN})$$

要求解一层 InGa_xN 之中 In 组分, 我们需要用到泊松方程:

$$\varepsilon_{zz} = -D\varepsilon_{xx}$$

其中式中 $\varepsilon_{xx} = \frac{[a - a_0(x)]}{a_0(x)}$, $\varepsilon_{zz} = \frac{[c - c_0(x)]}{c_0(x)}$ 为 InGa_xN 材料的弹性系数,

$D = 2 \frac{c_{13}(x)}{c_{33}(x)}$ 为泊松比, 满足佛伽定律:

$$c_{13}(x) = xc_{13}(\text{InN}) + (1-x)c_{13}(\text{GaN})$$

$$c_{33}(x) = xc_{33}(\text{InN}) + (1-x)c_{33}(\text{GaN})$$

经过整理, 可得如下关系式[26]:

$$[c_{\text{InGa}_x\text{N}} - c_0(x)] + 2 \frac{c_{13}(x)c_0(x)}{c_{33}(x)a_0(x)} [a_{\text{InGa}_x\text{N}} - a_0(x)] = 0$$

式中 $c_{\text{InGa}_x\text{N}}$ 与 $a_{\text{InGa}_x\text{N}}$ 分别为在 RSM 测量中所测得到的晶格常数, c_0 和 a_0 分别为在给定 In 组分 x 的情况下的弛豫状态下的晶格常数。这个公式展开来之后, 为一个一元三次方程, 有三个解。取用其中一个有效物理解 (即 $0 < x < 1$ 的那一个解), 即可求解出 In_xGa_{1-x}N 中 In 的组分 x 。根据解得的组分 x , 代入公式, 可以算出 InGa_xN 层的弛豫度。

4. 5. 3. 2 实验结果及分析

我们对三块样品进行了非对称 RSM 测量, 非对称面采用的是 (105) 面。结果如图 4. 14 所示。图中可以看出清晰的 GaN 与 InGaN UL 的衍射峰。为了定量计算我们所生长的 InGaN UL 层的组分及弛豫度, 参考了报道的各项参数值, 列表如下。

表 1 实验所需各项物理常数值

物理常数	a (nm)	c (nm)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)
GaN	0. 31892	0. 51850	103	405
InN	0. 35378	0. 57033	92	224

注: 表中 GaN 的晶格常数取自文献[27], InN 的晶格常数取自文献[28], GaN 与 InN 的弹性系数取自[29]。

将表 1 中各项物理常数带入前面所讨论的公式中, 可以得到实验样品的 InGaN UL 层组分以及它们的弛豫度。经过计算, 结果列于表 2 之中。

表 2 对样品 RSM 测量计算得到的结果

计算结果	样品 A	样品 B	样品 C
In 组分 x	0. 040	0. 043	0. 048
InGaN UL 弛豫度 R	9. 6%	31. 8%	64. 4%

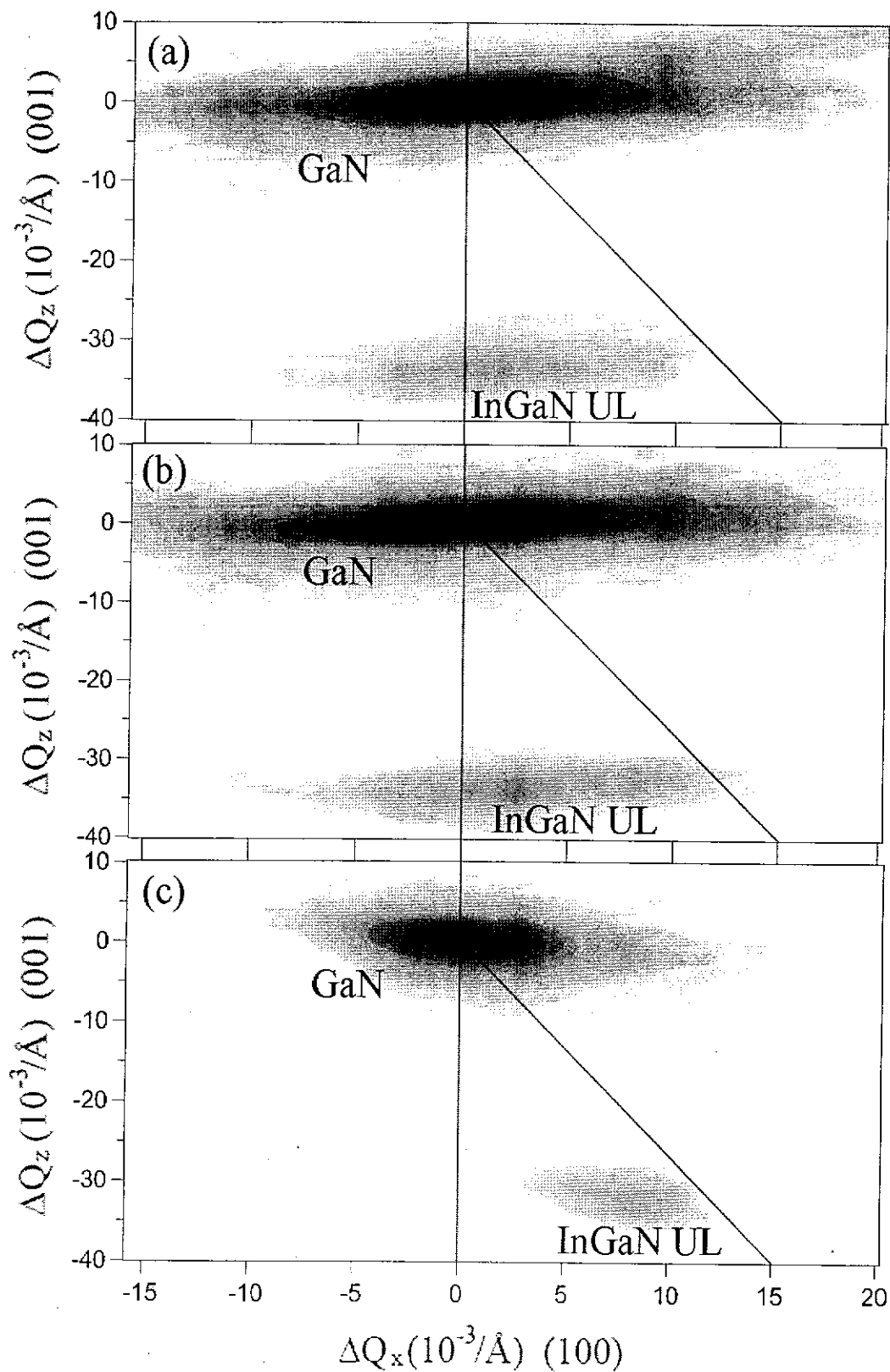


图 4.14 样品 A, B 和 C 的非对称 RSM 测量结果, 非对称面采用的是 (105) 面

从结果中我们可以看出,随着 InGaN UL 层厚度的增加, InGaN UL 层的弛豫度不断增大,从 160nm 时的 9.6%,增加到 190nm 时的 31.8%,最后达到 220nm 时的 64.4%。

通过计算结果,我们可以分析出样品 A, B, C 之间 InGaN 量子阱中存在不同密度的富 In 量子点的成因。对于样品 A 而言,生长于 160nm InGaN UL 层之上的 InGaN/GaN 多量子阱,其弛豫度是很小的。在这种条件下生长 InGaN 量子阱层,由于受到来自 InGaN UL 层的双轴压应变,相分离自然不会轻易发生。但是在某些区域还是有一些应变的弛豫,在这些弛豫区域之上生长的 InGaN 量子阱层应该会有相分离发生这个现象存在的,但是由于这些区域面积很小,所以即使存在相分离,但是量子点的观测也是困难的,因为即使存在富 In 量子点,但是它们的密度也实在太低。但是对于样品 B,由于作为生长多量子阱层基板的 InGaN UL 层存在较大程度的弛豫(31.8%),因此存在于其中的双轴压应变得到较大程度的释放。由于应变会抑制相分离的发生,所以这个程度的弛豫对于样品 B 中生长由相分离所导致的富 In 量子点无疑是有利的。因此我们可以在 TEM 照片中观察到密度为 $5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 的富 In 量子点。对于样品 C,其 InGaN UL 层的弛豫度更大(64.4%),双轴压应变得到更为有效的释放,在 InGaN UL 层中较之样品 B 有更多的区域是弛豫的,因此在生长 InGaN 量子阱层的时候,InGaN 中的 In 的相分离相比样品 B 会被更有效的促进,因此会形成比样品 B 密度更大的富 In 量子点。

4.5.4 InGaN UL 层调制白光 LED 发光品质的机理分析

通过以上技术分析,我们定性地给出 InGaN UL 层对白光 LED 发光品质进行调制的机理。

在 InGaN/GaN 作为有源区的发光二极管中,普遍的观点认为在 InGaN 势阱层中存在着大量的局域化能级,这是由于 In 组分的波动引起的。由于局域态在空间上的距离(nm)远小于穿通位错之间的距离(μm),大量载流子在被位错俘获之前能有效的被局域态俘获。因为更高的量子限制,局域态中的激子有更大的束缚能,从而更有效的辐射复合发光。这种现象已经被 Chichibu[30,31], Narakawa[32,33] 等人所证实。我们认为如果我们实验所生长的 LED,在没有 InGaN UL 层的时候,

其 InGaN 势阱中也存在着大量的这种局域态，即势能起伏 (potential minima)。

为了形象地说明我们实验中制备 LED 的出光机制，我们给出多量子阱的带边示意图来配合分析。图 4.16 所示即 InGaN 量子阱层对应的带边示意图。

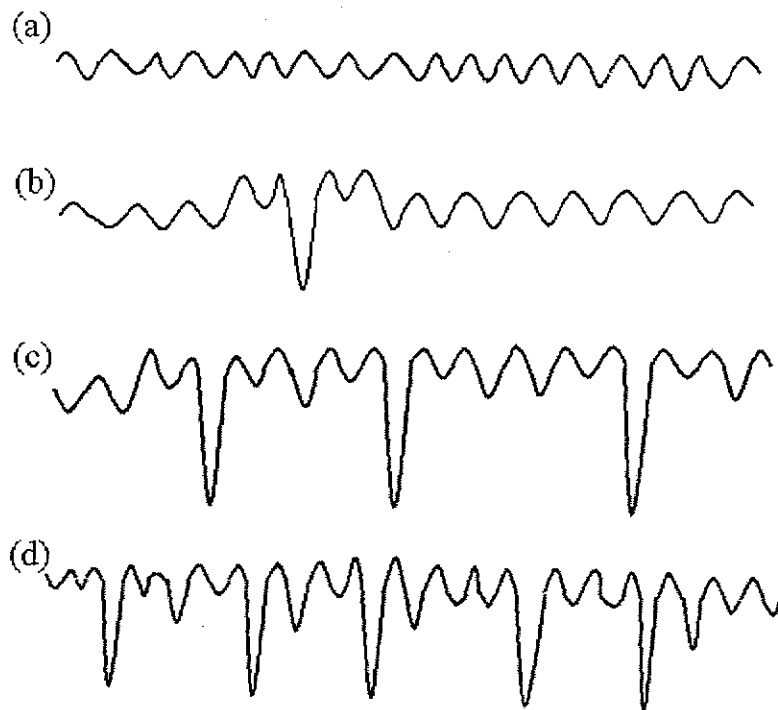


图 4.16 InGaN 量子阱能带示意图

在 InGaN 势阱中充满了 In 组分波动引起的局域态，如图 4.16 (a) 所示。当我们在 InGaN/GaN 量子阱下面插入 InGaN UL 层之后，InGaN 的带边发生了变化。对于样品 A，其弛豫度相当小，仅为 9.6%，所以 InGaN 量子阱基本上还是应变生长于 InGaN UL 之上的，In 的相分离由于应变的存在而得到了有效抑制。但是，在那些发生了弛豫的区域，这部分区域虽然面积很小，但是 InGaN 量子阱中 In 的相分离得到了加强，因此，由前面所述的 InGaN 相分离的计算可以知道，会有密度极低的 In 组分较高的富 In 量子点以及 In 组分较低的局域态的出现，如图 4.16 (b) 所示。对于样品 B 以及 C，随着 InGaN UL 层弛豫度不断增大，在 InGaN 势阱中更大范围内会发生 In 组分的相分离从而形成不同 In 组分的局域态。也就是说，InGaN UL 层的弛豫度越大，面内的 In 组分起伏越大，如图 4.16 (c) 以及 (d) 所示。

当载流子注入到有源区的时候，对样品 A 来说，主体发光机构仍然是 InGaN

量子阱中大量存在的组分波动引起的局域态,也就是量子阱本底所发的光。但是,由于极低密度富 In 量子点的存在,一部分载流子会注入到量子点中去被俘获复合进而发光。但是由于量子点密度太低,所以这部分的光我们认为湮没在光谱的长波范围内而无法分辨出来,而高斯拟和所得到的长波长光的峰值位于 539nm 和 549nm,我们并不认为 549nm 的光是从富 In 量子点中出射的,原因是其强度太高,与极低密度的富 In 量子点不符。我们认为这两个峰是由于量子阱的宽度起伏以及组分起伏引起的。与此同时,由于相分离产生的较低 In 组分的局域态,接受了载流子之后复合发出蓝光。由于这部分的局域态密度也很低,因此蓝光对于长波长光的比值很低。对于样品 B 和 C,由于 InGaN UL 层发生较大弛豫,其 InGaN 势阱中 In 的相分离得到很大程度的加强。因此,在整个 InGaN 势阱中,形成了大量的富 In 量子点这种深局域态,以及由于相分离产生的 In 组分较低的局域态。当载流子注入到有源区的时候,样品 B 和 C 中富 In 量子点,相分离产生较低 In 组分的局域态,以及没有发生相分离的局域态这三部分机构分别俘获载流子,复合发光。由于样品 B 的 InGaN UL 层弛豫度低于样品 C,所以其 InGaN 相分离的程度低于后者,因此由于相分离所产生的低 In 组分局域态的密度比样品 C 小,所以样品 B 中的蓝光峰与长波峰的比值要小于样品 C。

综合说来,我们认为对于所有样品,蓝光均出自于由于相分离所产生的低 In 组分局域态,而对于样品 B 和 C,长波长的光出射于由于相分离所产生的富 In 量子点这种深局域态,而介于蓝光和长波长光之间的光则出自 InGaN 量子阱中没有发生相分离的局域态。样品 A 的两个长波长的峰则被认为是 InGaN 量子阱局域态出射的光。

4.6 本章小结

本章首先从理论上阐述了制作从同一 InGaN 发光层出射白光的 LED 的可能,通过计算分析如何利用 InGaN 三元合金中的 In 的相分离使得 InGaN 层中获得组分不一的局域态。结合计算,我们从实验上获得了从同一 InGaN 层中出射不同波长的光,实现了利用 InGaN UL 层弛豫度的变化对 InGaN 量子阱中 In 组分的调节,使之形成不同 In 组分的区域,从而实现了对白光 LED 光品质的控制。这无疑为新型白光 LED 的制作提供了一条新的途径。

参考文献

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L1332 (1995).
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L74 (1996).
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, *Appl. Phys. Lett.* 69, 4056 (1996).
- [4] S. Nakamura, *Science* 281, 956 (1998).
- [5] P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, and M. Osinski, *Appl. Phys. Lett.* 71, 569 (1997).
- [6] Y. H. Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, and J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1370 (1997).
- [7] T. Wang, Y. H. Liu, Y. B. Lee, J. P. Ao, J. Bai, and S. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* 81, 2508 (2002).
- [8] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 70, 981 (1997).
- [9] L. Nistor, H. Bender, A. Vantomme and M. F. Wu, J. Van Landuyt, K. P. O'Donnell and R. Martin, K. Jacobs, and I. Moerman, *Appl. Phys. Lett.* 77, 507 (2000).
- [10] P. Ruterana, S. Kret, A. Vivet, G. Maciejewski, and P. Dluzewski, *J. Appl. Phys.* 91, 8979 (2002).
- [11] J.H. Edgar, (Editor), *Properties of Group III Nitrides*, (Electronic Materials Information Service (EMIS), London, (1994).
- [12] R Singh, D Doppalapudi, TD Moustakas, LT Romano, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1089 (1997).
- [13] N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* 72, 40 (1998).
- [14] Y Sato, S Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 4295 (1997).
- [15] S. Nakamura, *Mater. Sci. Eng. B* 50, 272 (1997).
- [16] S. Yu. Karpov, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 16 (1998).
- [17] D. J. Bottomley, P. Fons, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L1616 (1995).
- [18] S. Yu. Karpov, A. N. Alexeev, *J. Cryst. Growth* 162, 15 (1996).
- [19] J. K. Son, S. N. Lee, T. Sakong, H.S. Paek, O. Nam, Y. Park, J.S. Hwang, J. Y. Kim, Y.H. Cho, *J. Cryst. Growth* 287, 558 (2006).

- [20] T. Akasaka, H. Gotoh, T. Saito, and T. Makimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **85** 3089 (2005).
- [21] R. People and J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 322 (1985).
- [22] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, K. P. O'Donnell, E. Alves, N. Franco, and A. D. Sequeira, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1207 (2002).
- [23] J. Zhang, M. Hao, P. Li, and S. J. Chua, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 485 (2002).
- [24] I.-K. Park, M.-K. Kwon, S.-H. Baek, Y.-W. Ok, Y.-S. Kim, Y.-T. Moon, and D.-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 061906 (2005).
- [25] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, I. M. Watson and C. J. Deatcher, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3913 (2002).
- [26] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, E. Alves, A. D. Sequeira, and N. Franco, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1432 (2001).
- [27] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 **31**, L1454 (1992).
- [28] W. Paszkowicz, *Powder Diffr.* **14**, 258 (1999).
- [29] A. F. Wright, *J. Appl. Phys.*, **82**, 2833 (1997).
- [30] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4188 (1996).
- [31] Shigefusa Chichibu, Kazumi Wada, Shuji Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2346 (1997).
- [32] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Shin-ichi Nagahama, Naruhito Iwasa, Takao Yamada, Toshio Matsushita, Hiroyuki Kiyoku and Yasunobu Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.35 L74 (1996).
- [33] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Shin-ichi Nagahama, Naruhito Iwasa, Takao Yamada, Toshio Matsushita, Yasunobu Sugimoto, and Hiroyuki Kiyoku, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1417 (1997).

第五章 单芯片白光 LED 光衰减及照明指标的研究

5.1 引言

人类文明的进步一直与照明技术的进步联系在一起,远古时代火的发明使人类脱离了黑暗时代,夜间的照明从木材的燃烧,到油灯,蜡烛,一直在不断进步[1]。自美国爱迪生发明了白炽灯以来,照明技术的发展已经经历了 120 多年的历史。继白炽灯这种热辐射光源之后,荧光灯,高压钠灯以及金属卤素灯等气体光源如雨后春笋般应运而生。作为一种后起之秀,LED 是一种固态电光源。美国孟山都公司于 1968 年首先制备成功 InGaAsP 基红光 LED 之后,其余长波长波段诸如绿,黄,橙,黄绿,橙红等颜色的 LED 相继问世。LED 的迅速发展和广泛应用给人们带来了照明的新模式和新概念。像 LED 在城市景观,亮化,交通指示灯等方面的应用,使得人们逐步认识到照明不仅仅是简单满足人类基本生活需求的一种手段,更是提高人民生活质量,推动社会经济发展和文化提高的必备的物质条件,是现代城市文明进步和现代化的象征之一。LED 的节能与环保等与生俱来的优点,必将成为 21 世纪新一代电光源,并且将引发照明领域的一次革命[2,3]。

人们自从实现了照明以来,一直在不断追求照明技术的进步及其更新,但是材料及技术上的瓶颈使得传统光源的性能在短时间内难以有较大幅度的提高,现在多是对传统典型光源的小幅度改进措施,譬如节能等方面零敲碎打,小步前进。表 5.1 显示的是典型的传统光源性能的比较,从中可以看出发展空间目前已然不大。

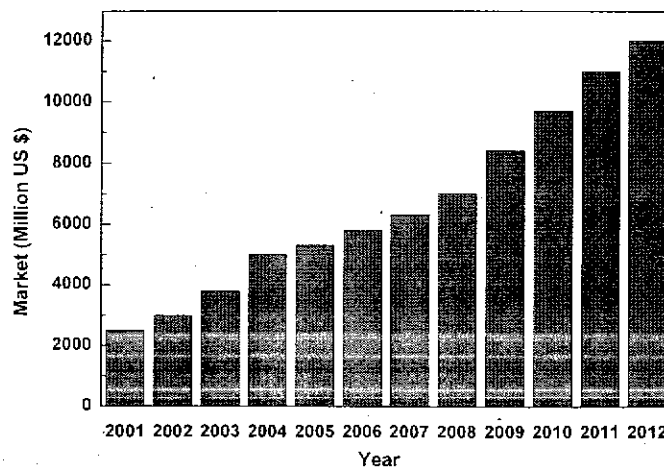
表 5.1 典型传统光源性能比较

光源	光效 (lm/W)	寿命 (小时)	功率范围 (理论值) (W)
白炽灯	18~25	1000~2000	15~1000
荧光灯	15~25	2000~5000	5~2000
卤素灯	60~110	5000~20000	4~60
汞灯	15~60	8000~24000	50~1000

自从发光二极管诞生以来,人们一直努力追求实现固态照明这个目标。随着发光二极管制造工艺的不断进步,以及新型材料的涌现(氮化物半导体材料以及稀土铝酸盐和硅酸盐荧光粉),使得人们获得白光发光二极管成为可能。1993年日本日亚(Nichia)公司首次宣布蓝光发光二极管成功实现商品化,为白光发光二极管的出现奠定了技术基础,自此作为半导体固态光源的白光 LED 性能才得以逐步完善提高并且进入了实用阶段。1997年,日亚公司申请了美国,欧洲和台湾的白光 LED 技术专利,方案为 GaN 基 LED 芯片涂敷稀土 YAG: Ce 黄色荧光粉,从这以后,短波长(主要是蓝光)LED 配合长波长荧光粉(主要是黄光)的技术方案一直是白光 LED 技术的主旋律。作为新型电光源,白光 LED 与传统光源相比具有较大优点:1,体积小 2,抗震性能好 3,节能 4,环保 5,光效高,6 寿命长等等。

最近几年固态照明产业营业额一直保持着适度的增长速度,大屏幕 LCD 背光光源和通用照明的应用会刺激该营业额的增长。另外,LED 也逐步增加了较大尺寸 LCD 背光应用的份额。随着发光效率超过 100 lm/W 的高通量 LED 的开发,以及创新设计的出现,使得 LED 不需要逆变器就能利用交流电工作,从而推动 LED 更加接近主流的通用照明市场。LED 已经被用于各种室内及室外装饰照明应用,而且开始盯上手电,花园灯,街灯等基础通用照明应用。这些用途为 LED 照明正在家庭与企业照明领域开辟新市场。iSuppli 公司对 LED 市场未来几年的规模预测见表 5.2,可见 LED 市场是一个巨大的市场。

表 5.2 世界 LED 市场预测(2001 年-2012 年)



5.2 商用白光 LED 的发光原理和制造方式

5.2.1 LED 发光原理

图 5.1 为 LED 发光原理图。主要发光区域为 p-n 结，作为 LED 结构的有源区。注入电流注入到有源区，在 p-n 结内电子空穴复合，放出与电子和空穴的能量差对应的能量 $h\nu$ (h 为普朗克常数， ν 为频率) 而发出光子，该能量差相当于半导体材料的带隙能量 E_g (eV)，其与发光波长 λ (nm) 的关系为 $\lambda = 1240/E_g$ 。这样就可以用半导体材料制备成各种颜色的 LED。通常对于 LED 来讲，有源区多为单量子阱 (SQW) 和多量子阱 (MQW)，而不是结构单一的 p-n 结，用以获得更大的载流子利用率。

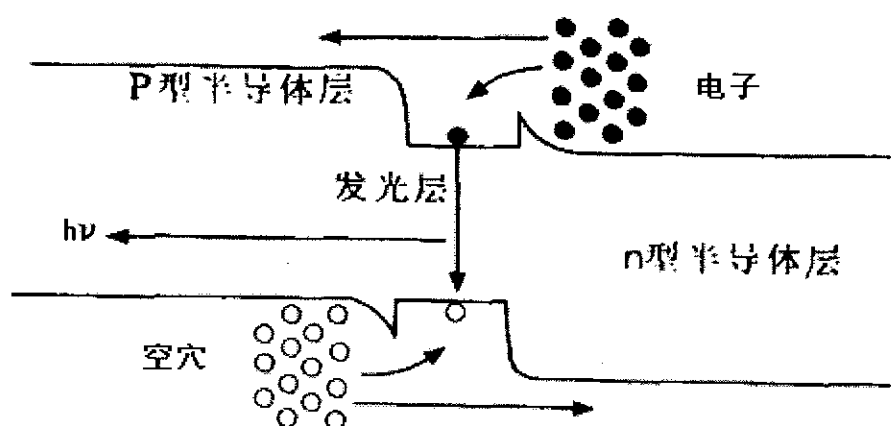


图 5.1 LED 发光原理示意图

5.2.2 目前商用白光 LED 方案

目前商用的白光 LED 方案，主要有以下两种：

1) 将红，绿，蓝三基色 LED 芯片或者发光管组装成一个单元像素，实现白光。这种方案在户外显示屏，体育场记分牌等较大型的场合均有所应用。该方案的优点主要集中在如下几点：

1. 不需要用荧光粉进行光转换，直接利用光子，发光效率较高；
2. 可以实现动态色温调节；
3. 具有较好的彩色重现性。

但是，缺点如下：

1. 成本较高，是所有白光方案中最高的；
2. 颜色随时间，温度的变化而退化或者不稳定；

3. 在发光过程中需要对每个光源进行独立控制，颜色的混合较难处理。

2) 蓝色 LED 芯片结合黄光 YAG: Ce 荧光粉

该方案的一个变种方案是蓝光 LED 芯片结合绿+黄光荧光粉，本质无不同，故以蓝光 LED 结合黄光荧光粉讨论。

该方案优点：

1. 黄光荧光粉技术成熟
2. 荧光粉具有较好的温度稳定性

但是，缺点如下：

1. 彩色重现性较差
2. 颜色的一致性与角度有关
3. 由于荧光粉的转换效率，斯托克斯频移以及自身的吸收等因素限制了发光效率

除此之外，近年来有人提出另一种方案，即用紫外 LED 激发红，绿，蓝三基色荧光粉从而组成白光。作为一个新颖的方案，目前国内尚无此种方案的详细技术报道。我们研究组在国内首先展开了这个方案的研究，并且取得了一些成果。

图 5.2 所示为这三种白光技术方案的示意图。

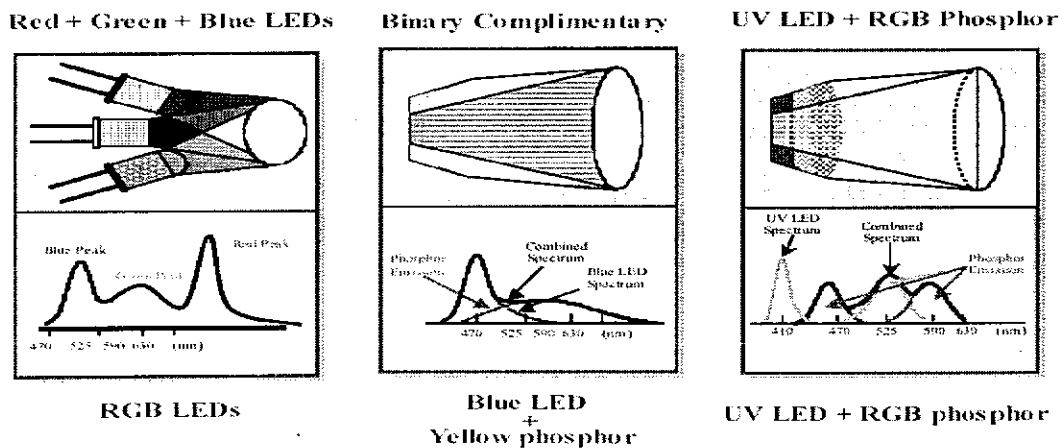


图 5.2 三种白光技术方案示意图

5.3 实验结果与分析

5.3.1 单芯片白光 LED, 紫外光激发双色荧光粉白光 LED 以及蓝光激发黄色荧光粉白光 LED 光衰减的研究

5.3.1.1 实验样品的制备

为了能够使实验有所对比,我们采取了与目前的荧光粉转换型白光 LED 结合的方法,来衡量单芯片白光 LED 的各项指标。实验采用的样品为单芯片白光 LED,紫外光激发双基色(蓝光+黄光荧光粉)白光 LED,蓝光 LED 芯片+黄色荧光粉白光 LED。所有芯片均为 MOCVD 技术外延生长,InGaN/GaN 多量子阱作为器件的核心,即有源区。外延片经过光刻,腐蚀,电极制备等工艺手段制备成管芯,尺寸为 0.35mmX0.35mm。荧光粉采用的是稀土铝酸盐荧光粉,普通 LED 树脂封装,规格为 $\Phi 5\text{mm}$ 。

5.3.1.2 LED 的器件性能

实验样品所采用的紫外 LED 是我们利用图形衬底技术,生长在蓝宝石衬底上的。蓝光 LED 与单芯片白光 LED 则为普通结构直接生长于蓝宝石衬底之上,没有采用特殊处理。制备而成的白光 LED 器件性能详见表 5.3 所列,从表中可以看出,我们实验所采用的白光 LED 器件性能均达到较好的要求。

表 5.3 实验所用白光 LED 的器件电学性能

技术方案	测量项目	符号	测试条件	达到指标	单位
单芯片白光 LED	正向电压	V_f	$I_f = 20\text{mA}$	< 3.2	V
	反向电流	I_r	$V_r = 5\text{V}$	< 0.1	μA
紫外 LED+ 双色荧光粉	正向电压	V_f	$I_f = 20\text{mA}$	< 3.4	V
	反向电流	I_r	$V_r = 5\text{V}$	< 0.1	μA
蓝光 LED+ 黄色荧光粉	正向电压	V_f	$I_f = 20\text{mA}$	< 3.2	V
	反向电流	I_r	$V_r = 5\text{V}$	< 0.1	μA

5.3.1.3 紫外光激发双色荧光粉白光 LED 的光谱及光衰减

图 5.3 给出的是紫外光激发双基色荧光粉白光 LED 在 20mA 工作电流下的电致荧光谱,从图中可以看出构成这种白光的波长由紫外,蓝光,黄光构成。由此可见,这种方案的白光 LED 因为荧光粉吸收不了所有紫外光而发生了较为严重的紫外线泄漏。图 5.4 给出的是紫外 LED 激发双基色荧光粉白光 LED 的光衰

减曲线, 树脂采用的是普通树脂 EP400 外加固化剂。荧光粉的调剂树脂也是普通树脂。实验条件为室温。从图中可以看出, 紫外 LED 激发双基色白光 LED 的光衰减速度惊人, 在不到 100 小时的持续通电条件下, 光强已经衰减到初始值的 50% 乃至以下。在 144 小时后测量, 发现其光强已经基本衰减到初始值的 20% 左右。

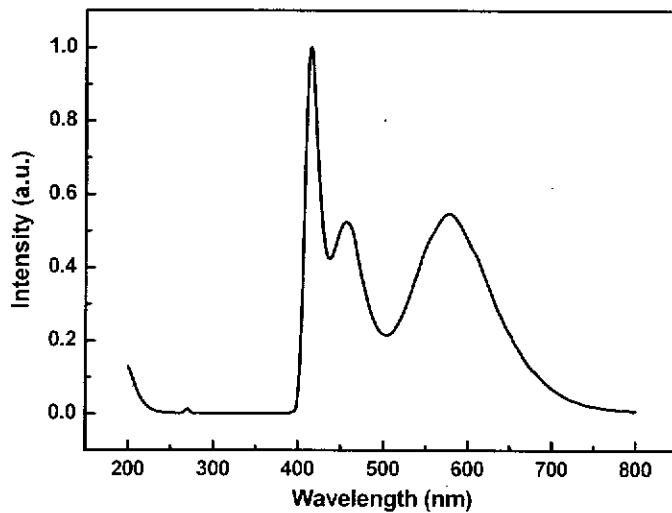


图 5.3 紫外光激发双色荧光粉白光 LED 光谱

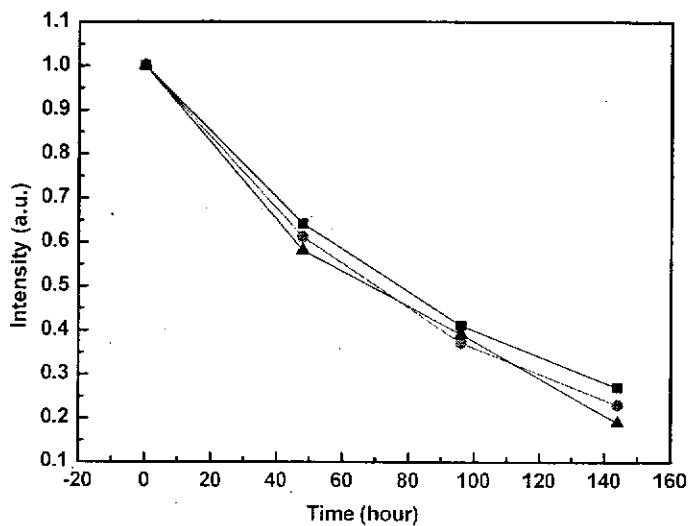


图 5.4 紫外光激发双色荧光粉白光 LED 20mA 条件下光强衰减曲线

5.3.1.4 蓝光激发黄色荧光粉白光 LED 的光谱及光衰减

图 5.5 以及图 5.6 给出的是蓝光激发黄色荧光粉白光 LED 的光谱及光衰减曲线。应该指出, 在这里的光衰减条件为 40mA。构成白光光谱的峰较紫外激发白光 LED 少了紫外线的泄漏。其光强衰减曲线表明, 在接近 100 小时的持续通 40mA 电流情况下, 其光强衰减到初始值的 50% 左右, 在接近 300 小时的 40mA 电流加速老化条件下, 其光强逐渐衰减到其初始值的 20% 左右。

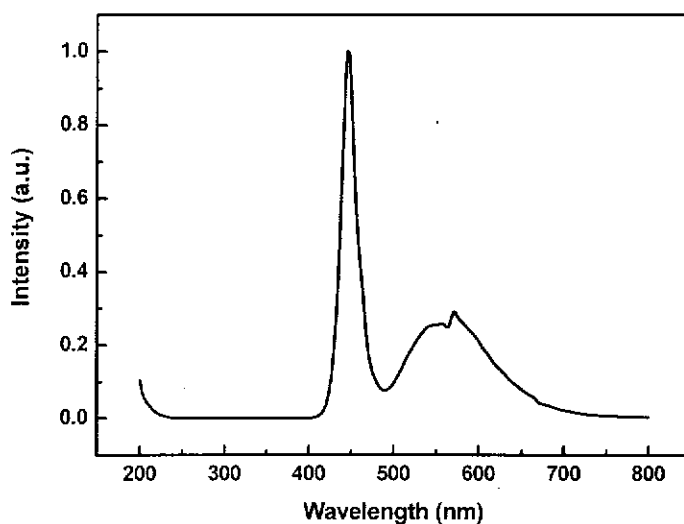


图 5.5 蓝光激发黄色荧光粉白光 LED 的光谱

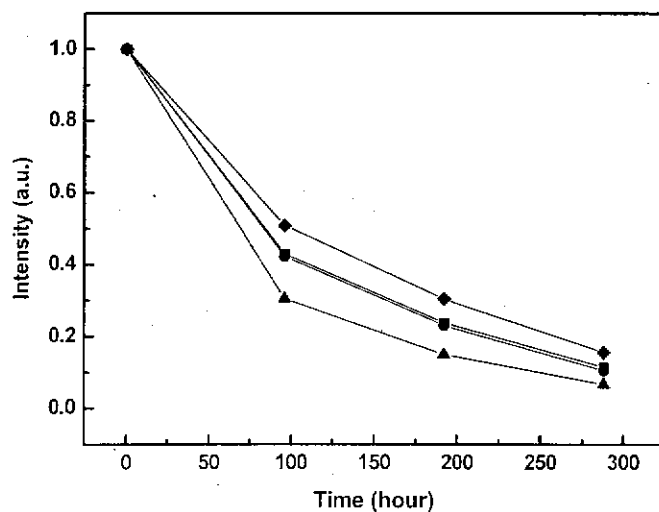


图 5.6 蓝光激发黄色荧光粉白光 LED 40mA 条件下的光强衰减曲线

5.3.1.5 单芯片白光 LED 的光谱及光衰减

图 5.7 及 5.8 给出了单芯片白光 LED 20mA 工作电流下的光谱及其 40mA 老化条件下的光衰减曲线。其白光也由波长为 580nm 左右的黄光峰与波长为 440 左右的蓝光峰组成。其光衰减可以看出,在接近 300 小时的 40mA 加速老化条件下,其光强只衰减到初始值的 90%左右,其老化速度较之上述两种白光 LED 都慢的多。

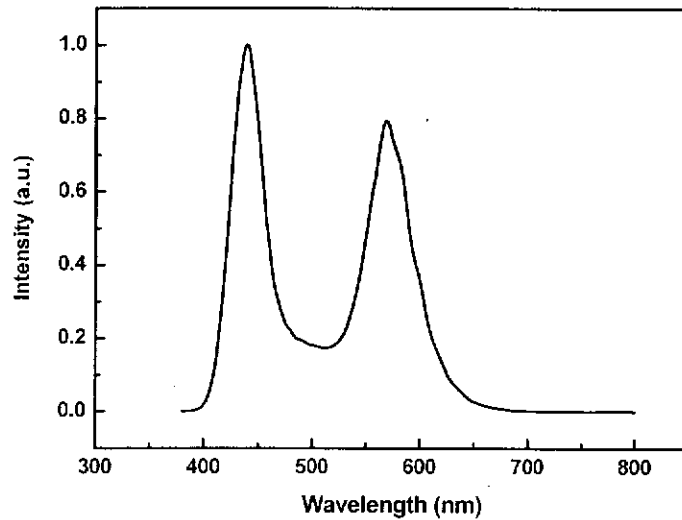


图 5.7 单芯片白光 LED 光谱

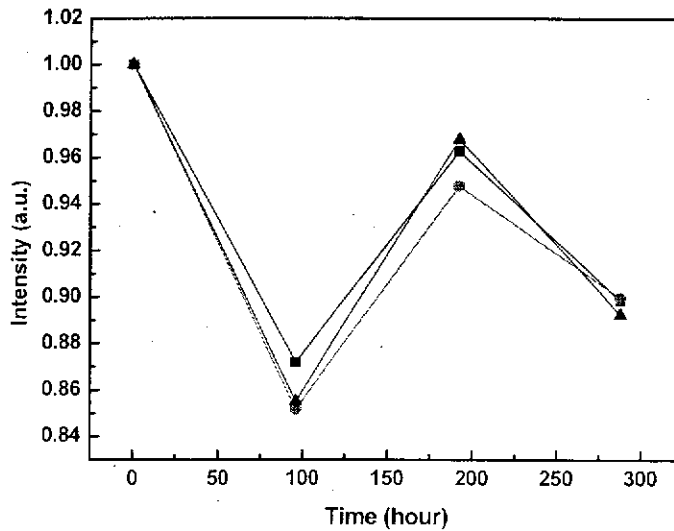


图 5.8 单芯片白光 LED 40mA 电流下的光强衰减曲线

5.3.1.6 三种技术方案光衰减机理的分析

通过以上所做实验，我们无疑可以分析出，单芯片白光 LED 具有三种技术方案中最好的寿命。为了对比，我们给出普通的绿光 LED 的光衰减曲线，列于图 5.9 中。

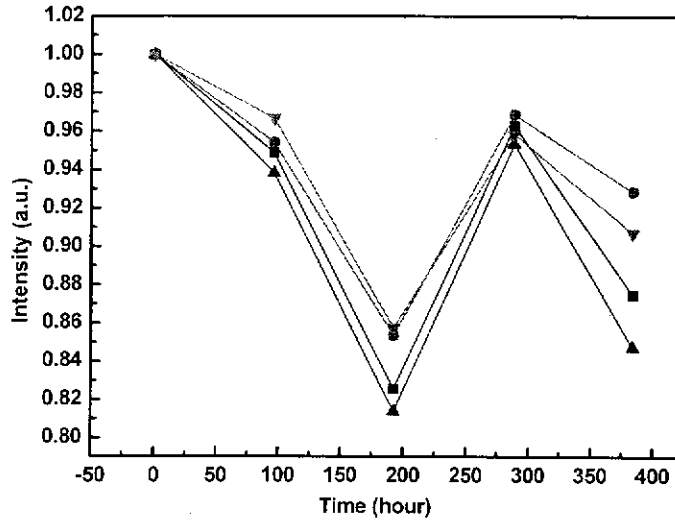


图 5.9 普通绿光 LED 光强衰减曲线

可以看到，单芯片白光 LED 具有与普通绿光 LED 相似的光衰减曲线。因此，我们可以认为，荧光粉转换类型的白光 LED，其荧光粉无疑对寿命有较大的影响。其在进行光转换时所放出的热量直接作用于管芯，使得管芯温度升高，直接影响了器件的有源区温度，导致了作为白光 LED 核心的芯片加速老化。因此，不需荧光粉转换类型的白光 LED 对比于荧光粉转换类型的白光 LED，无疑具有先天性的优势。对于蓝光激发黄色荧光粉白光 LED 而言，其在更大电流更长时间加速老化的条件下，才衰减到与紫外激发白光 LED 的光强相比拟的程度。因此，我们可以初步判断出，紫外激发白光 LED 方案中其紫外线的泄漏对普通树脂具有很大的破坏力，导致其衰减不仅仅是由于自身芯片受到荧光粉转换升高温度的影响，而且其树脂的老化在其光衰减过程中所起的作用不可忽视[4]。

5.3.2 三种技术方案白光LED光品质的评价指标的研究

5.3.2.1 照明用白光LED的评价指标

评价照明用白光LED的性能优劣的主要指标有光强、光通量、光效、色坐标、相关色温以及显色指数等[5-14]:

1). 光强: 光的强度, 在某一特定角度内所放射光的量。单位, 坎德拉cd; 符号用I表示;

2). 光通量: 光源所发出的光量之总和, 简单的说就是发光量。单位: 流明(lm); 符号用F表示; 检测设备: 单色仪, 积分球, 光通量标准灯;

3). 光效: 光源发出的光通量与其所消耗功率之比, 单位为lm/w(流明/瓦)。对于LED的测量通常采用恒流方式, 这里的功率(W)采用正向电流与正向电压之积。

4). 色坐标: 以数字方式在坐标图上表示光源的发光颜色的量。通常采用X、Y坐标系。太阳光的色坐标为(0.33, 0.33)。人造光源的色坐标越接近这个色坐标, 就说明该光源越接近太阳光的颜色, 色彩越好。

5). 色温与相关色温: 是表示人眼看到的光源色表(外观颜色表现)的量。光源的色温为光与某一温度下黑体发射的光颜色相同时, 该温度就称为光源的色温。LED发射的光为线光谱, 其颜色不能与发射连续谱的黑体发射的光完全相同, 只能取与某一温度下的黑体所发射光最接近的光色温度作为其色温, 此时称为相关色温。LED相关色温是人眼直接看见的LED所发射光的表现颜色, 对确定该光源的应用场所也是一个重要的指标。色温或相关色温可通过光源的色坐标从包含有黑体轨迹的色坐标中获得;

6). 显色指数: 表明光源发射的光对被照物颜色正确反应的量, 也就是一个光源对物体本身真实色彩的还原能力。光源显色指数通常用一般显色指数Ra表示。Ra是光源对8个色样显色指数的算术平均值。显色指数是光源质量的重要参量, 它决定着光源的应用范围, 提高白光LED的显色指数是LED研发的重要任务之一, 太阳光的显色指数为100。

对于紫外光激发双色荧光粉白光LED, 蓝光激发黄色荧光粉白光LED以及单芯片白光LED, 我们拟从色温, 显色指数以及色坐标这几个方面进行测量, 来评价白光的品质。

5.3.2.2 紫外光激发白光LED色温及显色指数随电流的变化

图5.10显示的是紫外光激发双基色荧光粉白光LED的色温及显色指数随电流的变化图。从图中可以看出，色温随驱动电流的增加单调上升。这可能是因为蓝光荧光粉随着电流增加的时候将紫外光转为蓝光的速度较黄光荧光粉更快的原因，从而导致蓝光在大电流的时候与黄光的强度对比较低电流时更大，致使色彩偏冷。而显色指数也随着电流的增大而增加，在20mA的工作电流情况下的显色指数超过80，达到了比较好的效果。

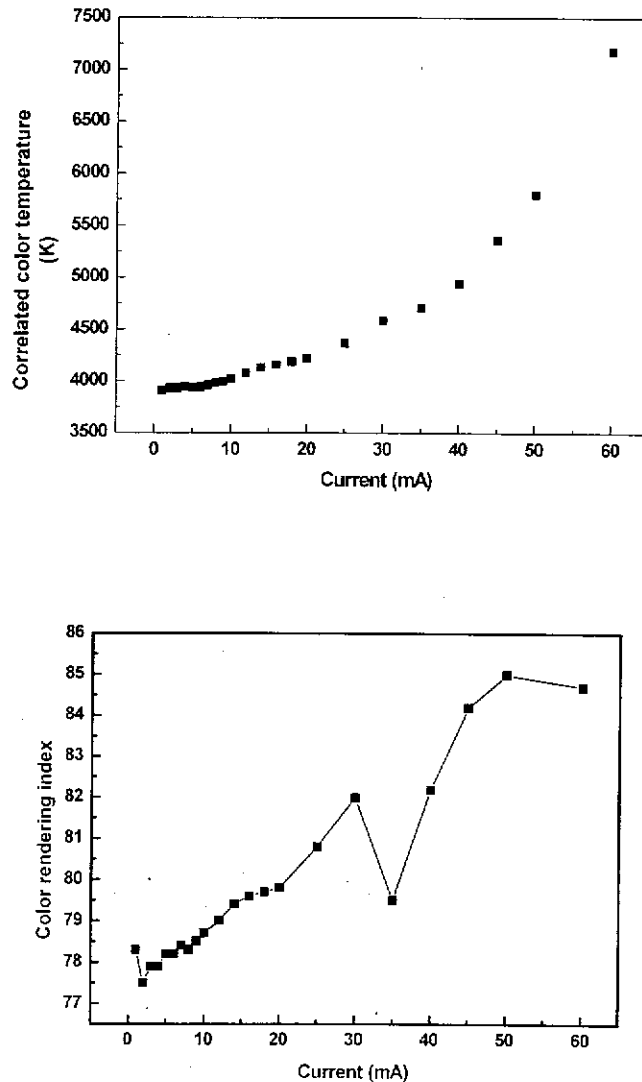


图5.10 紫外LED激发双基色白光LED色温及显色指数随电流变化图

5.3.2.3 蓝光激发白光LED色温及显色指数随电流的变化

图5.11所示的是蓝光激发黄色荧光粉白光LED的色温及显色指数随电流的变化曲线。从图中可以看到，其色温偏高，色温在低于30mA驱动电流的时候下降，超过30mA的时候出现反弹。这是因为这种白光技术方案之中黄色荧光粉的数量是一定的，在一定电流下其吸收蓝光的能力出现饱和，而随着电流进一步增大，未被吸收的蓝光从管芯中透出，直接导致了光谱中的蓝光过剩，致使色温出现升高。显色指数呈现单边下降趋势，这也跟蓝光的过剩有直接关系，导致了蓝光与黄光的配比在大电流下出现了失调的现象。

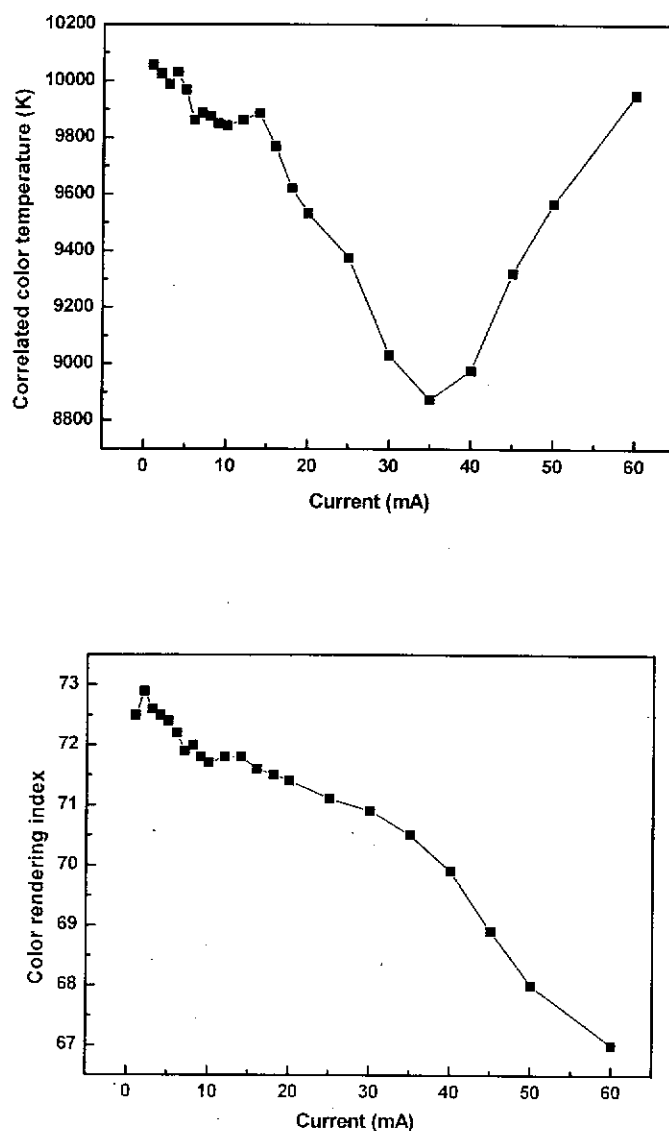


图5.11 蓝光激发黄色荧光粉白光LED色温及显色指数随电流变化图

5.3.2.4 单芯片白光LED色温及显色指数随电流的变化

图5.12所示为单芯片白光LED色温及显色指数随电流变化的曲线。从图中可以看到，在25mA的时候其色温达到最大值8300K，随着电流增加，其色温下降不多，维持于8000K左右。显色指数从1mA电流时的23.8增加到14mA时候的53.2，之后又随着电流的增加单调下降到60mA时的37.2。对比上两种白光技术方案，单芯片白光LED的色温具有较好的结果，但是显色指数由于长波长光的缺少而显得不高。

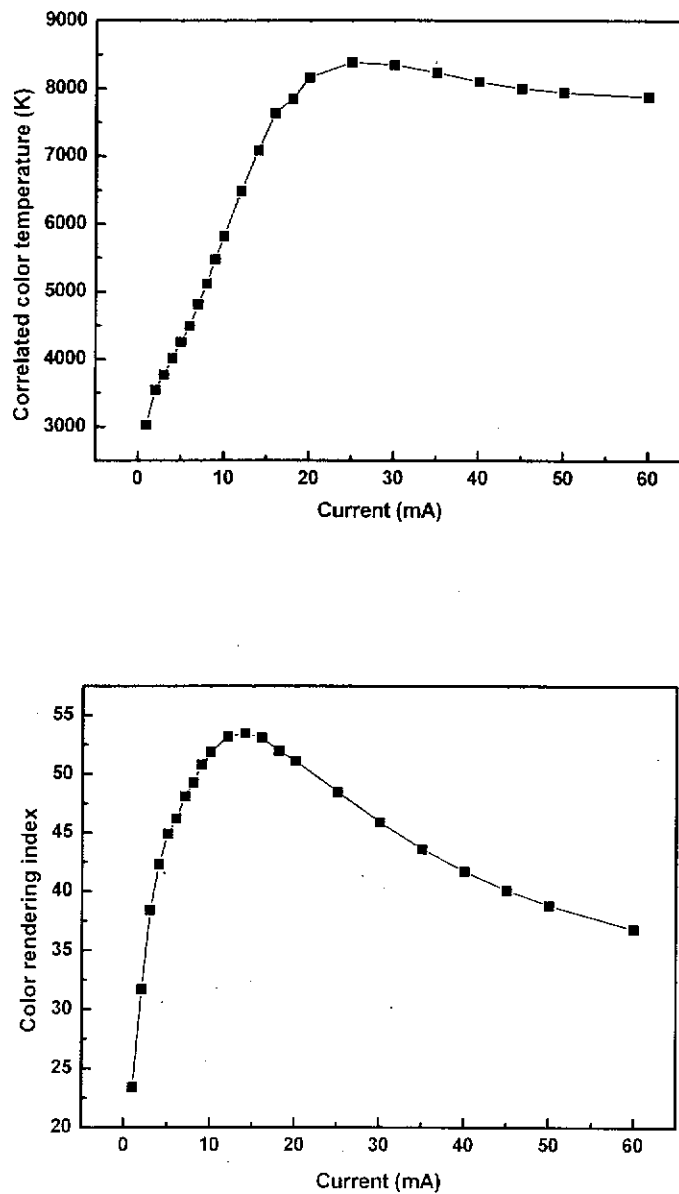


图5.12 单芯片白光LED色温及显色指数随电流变化关系图

5.3.2.5 三种技术方案白光品质评价指标的分析

表5.4 三种技术方案的色坐标

白光LED方案	色坐标 (x, y)
紫外光激发白光LED	0.31, 0.32
蓝光激发白光LED	0.26, 0.27
单芯片白光LED	0.29, 0.31

表5.4显示的是三种白光技术方案在20mA工作电流下的色坐标。结合上述的色温及显色指数测试结果可以看到，在三种技术方案之中，在20mA工作电流条件下，紫外LED激发双基色白光LED方案具有最好的色温以及显色指数，色坐标也偏离标准值 $x=0.33$, $y=0.33$ 不大。蓝光激发黄色荧光粉白光LED方案，其显色指数偏低，色温偏高，也就是偏冷，色坐标也偏离标准值较多，这是这个方案先天具有的不足。对于单芯片白光LED而言，色温尚在可以接受的范围，但是显色指数偏低较大，这是由于在较大工作电流下，长波长范围内的光的峰值会发生蓝移，这是由于载流子屏蔽效应以及能带填充效应决定的，长波光的减少导致了白光对色彩的还原能力较差，导致色温升高。倘若能在生长的时候将长波长的光控制在更长的波段，相信显色指数以及色温会有较大的改善。另外值得一提的是，作为一次成型的LED，单芯片白光LED具有比蓝光LED激发黄色荧光粉白光LED更好的色坐标，这是难能可贵的。

5.4 本章小结

本章主要集中研究了三种白光LED方案的光衰减实验以及色温和显色指数随电流变化的关系。在三种技术方案之中，在LED寿命的性能方面，单芯片白光LED无疑具有先天性的优势，这得益于其直接脱胎于普通LED，没有荧光粉的转换，所以光子直接参与贡献了白光而不会造成斯托克斯频移，直接避免了因此产生的热能对白光LED有源区的作用，使得结温不会因此像荧光粉转换白光LED那样升高。紫外光激发双基色白光LED与蓝光激发白光LED因为都有荧光粉，所以寿命下降比较快，另外，对于紫光光激发双基色白光LED而言，大量未能被荧光粉吸收的紫外光从LED中泄漏出来，加剧了LED封装树脂的老化。

而单芯片白光则不会有此问题。

在白光品质评价指标方面，紫外光激发双基色白光 LED 无疑体现出较好的品质，但是受限于紫外光对普通树脂的破坏性作用以及对人体有害，该技术方案还有待进一步改进，如采取石英玻璃封装或者采用高度抗紫外线辐照的特殊树脂之类的手段，以使其能够达到实用化的要求。对于蓝光 LED 激发黄色荧光粉白光 LED 方案而言，其技术潜力基本挖掘殆尽，主要进步现在体现在光效的提高。作为一种新型的方案，单芯片白光 LED 在进行了生长过程优化之后，若能提高其光品质如色温及显色指数，结合其长寿命的特点，无疑具有广阔的市场前景。