

发 光 学 讲 座

第四讲 发光二极管

黄 锡 珉

(中国科学院长春物理研究所)

在收录机旁欣赏旋律悠扬的音乐时,同时欣赏到随着音乐声的高低闪烁的红、黄、绿光.这灯光就是由发光二极管发射的.发光二极管简称 LED (light emitting diode) 是在半导体的 p-n 结上加正向电压时,发射可见光或红外光的发光器件.它具有把电能直接转换成光能的特点.此外,它和白炽灯泡相比,具有如下优点:(1)尺寸小、重量轻、易小型化和集成化;(2)驱动电压低($\sim 1.5\text{V}$),易与集成电路匹配;(3)寿命长(在 $10\text{--}30\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,可达 $10^5\text{--}10^6\text{h}$);(4)响应时间短(几十个 ns);(5)功耗小(在 2V 下,电流为 $5\text{--}20\text{mA}$);(6)全固体化,机械性能好,可靠性高;(7)选择不同半导体材料,控制不同的掺杂元素和浓度可获得各种波长的光.因此,它的应用非常广泛,可在各种仪器、仪表,家用电器,收录机,汽车尾灯,袖珍计算器,光纤通信中作光源和显示用.

从 1923 年 Lossew 观察 SiC 的结型发光以来,人们认识了半导体的发光现象.从 1962 年在 GaAsP 的 p-n 结上得到高效率的发光开始,LED 得到飞速发展.在 70 年代初,LED 达到了完全实用的阶段.目前,LED 已成为光电子器件的一个非常重要和十分活跃的分支,它正处于发展阶段.

本文着重介绍可见光 LED 的发光原理、结构、特性、材料及其应用,并指出 LED 的发展动向.

一、发光原理

发光二极管是结型电致发光器件.它的主要结构是 p-n 结结构.图 1(a) 表示热平衡

物理

状态下 p-n 结的能带图.图中 V 表示价带, C 表示导带, E_F 表示费米能级, D 表示施主杂质能级, A 表示受主杂质能级, E_g 表示禁带宽度,在 n 区导带上,实心点表示电子,在 p 区价带上,空心点表示空穴.在热平衡时, n 区和 p 区的费米能级是一致的.图 1(b) 表示在图 1(a) p-n 结上加正向电压(电池的负电极连接到 n 区,正电极连接到 p 区)时, p-n 结势垒降低,结果出现了 n 区电子注入到 p 区, p 区空穴注入到 n 区的非平衡状态.被注入的电子和空穴称为非平衡载流子(又称少数载流子).在 n 区

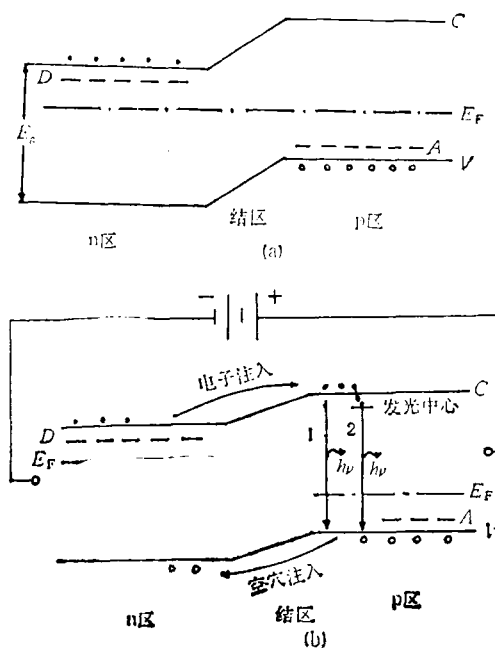


图 1

(a) 在热平衡下 p-n 结的能带图;
(b) 在外加正向电压下少数载流子的注入

导带底附近有浅施主能级 D , 在室温下, 浅施主能级电子被电离, 并向导带提供大量电子. 因

此,在n区中多数载流子是电子。同样,在P区中,浅受主能级A向价带提供大量空穴。P区的多数载流子是空穴。在p-n结附近,当非平衡载流子和多数载流子复合时,便把多余的能量以光的形式辐射出来,这就可以观察到p-n结的发光。图1(b)表示P区中发光。图中1表示注入电子和价带空穴直接复合而发光,2表示注入电子先俘获到发光中心,然后与空穴复合发光。这种发光称为注入式发光。此外,大部分注入电子被俘获到无辐射中心,多余能量以热能形式,通过晶格散发,这个过程称为无辐射过程。发光效率取决于复合发光过程与无辐射过程的比例。为了提高发光效率,应尽量减少与无辐射中心有关的缺陷和杂质浓度。可见,高完整性晶体制备技术是制造高效发光二极管的重要环节之一。由图1可知,发光二极管的发光是带间跃迁或带边发射,其发光波长 λ 与禁带宽度 E_g (eV)之间满足如下关系:

$$\lambda \geq \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g} (\text{nm}), \quad (1)$$

式中 h 为普朗克常数, c 为光速。在由红光($\lambda \sim 700\text{nm}$)到紫光($\lambda \sim 400\text{nm}$)的范围内,相对应的发光材料禁带宽度 E_g 为1.8~3.1eV。选取不同禁带宽度材料,研制LED得到不同的可见光波段的发光。

二、LED 结构

图2(a)表示发光二极管的结构。在LED中,管芯是核心,芯片放在中央。图2(b)表示芯片的结构。芯片的n区电极是被焊接或用导电胶贴结在负电极上,P区电极和正电极之间用金丝连结。正负电极的管脚被钎嵌在金属外壳的玻璃体内。管芯半导体晶体的折射率约为3.5。当芯片的发光由晶体内部直接发射到空气时,全反射临界角 θ_c 为

$$\theta_c = \sin^{-1}(1/3.5) = 16^\circ. \quad (2)$$

由晶体内部发射到表面的光,入射角大于 16° 的,全反射到晶体内部。因光的能量接近于 E_g ,几乎全部被晶体吸收。为了提高外量子效

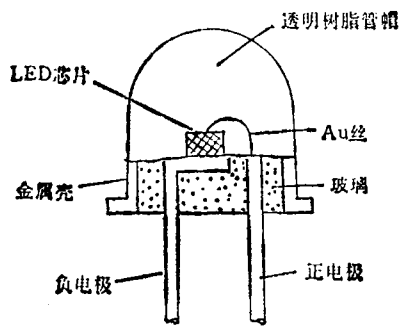
率,用折射率大于1的透明树脂作为管帽,直接与芯片接触。另一方面,为了提高发射光的方向性或满足各种不同使用的要求,把管帽形状制成拱形或方形等。

发光二极管的发射光是带间直接跃迁或通过浅能级的发光中心发射的,其能量接近于禁带宽度。结果,发光在晶体内部的吸收率很高。为了降低晶体内部的吸收,要减小光通过晶体内部的距离,应把p-n结制作在表面附近。但另一方面,p-n结位于表面太近,又受表面缺陷能级的影响,增加无辐射中心,反而降低发光效率。在设计p-n结时,折衷以上两个因素,离表面2~3 μm 处制作p-n结。但是,当发射光能量远小于材料的禁带宽度时,例如,在GaP中Zn-O对发光时,晶体内部吸收不大,p-n结可以位于离表面约几十个 μm 。

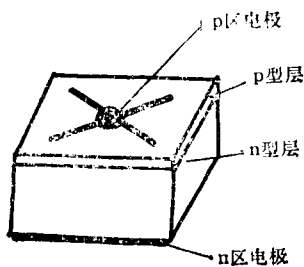
当p-n结位于表面附近时,通过p-n结的电流要均匀,因此设计了各种形状的P区电极,如图2(b)是叉式电极,此外还有王字形或梳状等。经过以上几项措施之后,GaAs_{1-x}P_x,Ga_{1-x}Al_xAs LED的外量子效率提高了2.5倍。近几年来,为了进一步提高发光亮度,设计了双异质结的芯片结构。如图3(a)表示GaAlAs的双异质结芯片,其中p-Ga_{1-x}Al_xAs($x=0.35$)是发光层。如图3(b)所示,注入电子或空穴被巧妙地镇在发光层内,增加复合发光几率。另一方面在发光层两侧都是高Al组分材料,这些材料的禁带宽度大于发光层的禁带宽度。这样,由发光层发射的光容易通过两侧的高铝组分材料层。发光层两侧材料层不仅锁住少数载流子,而且起窗口作用。有的人利用上述结构的管芯,得到超高亮度的发光二极管。当正向电流为20mA时,它的发光强度可达2000mcd,输出功率为6mW,发光效率为16%,是一盏相当于两根蜡烛亮度的固体灯。

三、LED 的特性

表明发光二极管特性的主要物理量是发光效率和亮度。



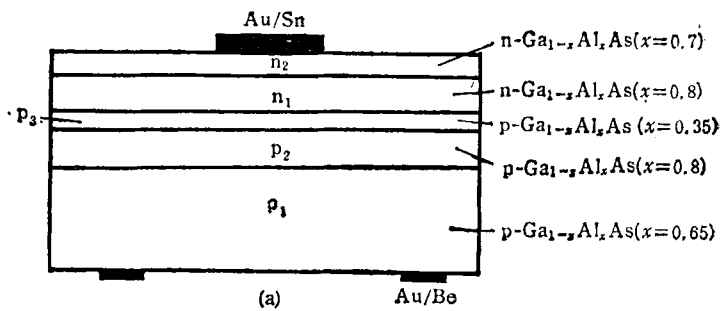
(a)



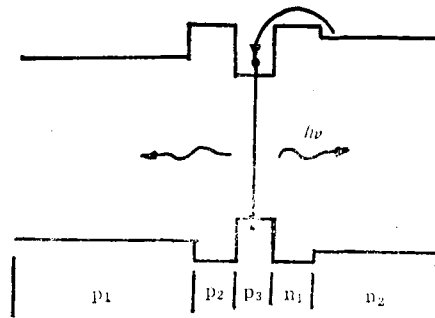
(b)

图 2

(a)LED 结构; (b) LED 芯片



(a)



(b)

图 3

(a)GaAlAs LED 芯片; (b)GaAlAs LED 能带结构

1. 发光效率

发光二极管的发光效率有内量子效率和外量子效率。前者是在晶体内部发光的光子数与通过 p-n 结的电子数之比,后者是发光二极管辐射到外部的光子数与通过 p-n 结的电子数之比。一般地说,发光效率是指外量子效率,发光二极管的发光效率范围为 0.3—13%。

2. 亮度

发光的 p-n 结可视为面光源。亮度是指发光面在所述发光方向的投影面上每单位面积的发光强度。亮度不但依赖于发出的光能流量大小,而且与人眼的主观感觉有关。以视函数 ϕ 表示人眼的感觉灵敏度。设 LED 发光峰值波长为 λ_m , 对应的视函数为 ϕ_m , 则亮度 B 可表示为

$$B = \frac{hc}{\pi e \lambda_m} \frac{K_m}{\lambda_m} \phi_m i \eta, \quad (3)$$

式中 e 是发光光谱的能量分布函数, K_m 是最大光功当量, i 是 p-n 结的电流密度, η 是外量子效率。例如,超亮度 GaAlAs LED, 当正

向电流为 20 mA 时, 发光强度为 2000mcd, 当电流提高到 50mA 时, 发光强度几乎线性地增强到 4500mcd。

3. 寿命

发光二极管的亮度衰减到初始亮度的一半所需时间称为寿命。亮度随工作时间的加长而减弱叫做老化。老化的快慢与工作电流密度有关, 近似遵从如下规律:

$$B(t) = B_0 \exp(-tj/\tau), \quad (4)$$

式中 B_0 是初始亮度, $B(t)$ 是老化时间 t 以后的亮度, j 是电流密度, τ 是老化时间常数。通过老化实验求出 τ , $\tau = 10^6 \text{hA/cm}^2$, 经过表面钝化处理, LED 寿命可达 10^8 — 10^9 h。

4. 响应时间

响应时间是指 LED 启亮(上升)与熄灭(衰减)的时间延迟。它主要取决于发光中心俘获载流子和释放的速度。LED 响应速度一般为 10—100ns。上升特性与电流有关, 随着电流的增大, 上升时间近似地成指数衰减, 而发光衰减与电流无关。

5. 发光光谱

发光光谱直接决定着发光二极管的发光颜色和影响流明效率。发光二极管发光的能量大体就是材料的禁带宽度 E_g 。因此,发光光谱峰值是由材料的 E_g 所决定的。例如, $GaAs_{1-x}P_x$ 的光谱峰值 λ_m 随着 P 的组分 x 值增加而减小。 $GaAs_{1-x}P_x$ 的 E_g 与 x 之间有如下关系:

$$E_g(x, 300K) = 0.210x^2 + 1.091x + 1.441(eV). \quad (5)$$

根据这个经验公式,知道 P 含量 x 值,由(1)式即可求出 λ_m 值。

6. 电流与电压特性

LED 的电流与电压特性与普通二极管大致一样。电压在开启点以前,几乎没有电流。电压超过开启点就显出欧姆导通特性。开启点随半导体材料的不同而不同。开启电压一般在 1.0—2.0V 之间。正向电压与正向电流的关系式为

$$I = I_0 \exp(eV/nkT), \quad (6)$$

n 是复合因子。 $n \approx 2$ 时,在结内深能级进行复合的电流起支配作用。 $n \approx 1$ 时,扩散电流起支配作用。 I 和 V 分别表示正向电流和正向电压,它们之间满足指数函数关系。

四、发光二极管的材料

作为可见光发光二极管材料,除材料的禁带宽度大于 1.8eV 以外,还要求容易制备优质单晶和可以控制材料的性能,主要指控制载流子浓度和两种导电类型 (n 型或 p 型)。例如,在 III-V 族化合物半导体中掺 Si 时, Si 占据 III 族元素位置, Si 的一个多余价电子没有参加成键,这个未成键多余电子束缚能很小,容易激发到导带,增加导带电子数。这时,材料具有电子导电性能,称为 n 型导电。象 Si 那样,在材料中增加电子浓度的杂质叫施主杂质。相反, Si 占据 V 族元素位置时,缺少一个价电子,形成空位。在导电过程中,空位起传递导电作用。这种空位叫空穴。空穴导电的材料叫 p 型材料。这种杂质叫受主杂质。表 1 列出主要材

料的特性。

表 1 III-V 族、II-VI 族主要发光材料*

材料	$E_g(eV)$	晶体结构	跃迁类型	导电类型
GaN	3.70	W	D	n
GaP	2.26	ZB	ID	n,p
GaAs	1.43	ZB	D	n,p
InP	1.35	ZB	D	n,p
ZnS	3.60	W	D	n
ZnSe	2.70	ZB	D	n
ZnTe	2.26	ZB	D	p
CdS	2.41	W	D	n

*W 为纤锌矿结构, ZB 为闪锌矿结构, ID 为间接跃迁, D 为直接跃迁。

在表 1 中, GaAs 和 InP 材料不能作为可见光发光材料,但可作为主要衬底晶体材料和多元混晶材料。表 1 中材料均不能同时满足发光材料的所有要求。因此,人们采用混晶方法解决了发光材料的问题。例如, GaP 的 E_g 是可见光波段的能量,但它是间接跃迁型能带结构。GaAs 的 E_g 小于可见光的能量,但具有直接跃迁型能带结构。利用 GaAs 和 GaP 混晶,扬长避短,得到如图 4 所示的 E_g 和 P 组分 x 的关系。由图 4 可以看出,当 $x = 0.46$ 时, $E_g = 1.99eV$,并具有直接带结构。采用同样方法可得到其它比较理想的发光材料。

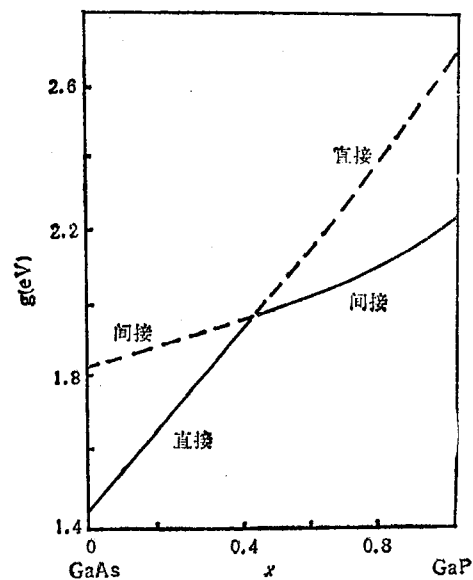


图 4 $GaAs_{1-x}P_x$ 的 E_g 随 x 的变化

半导体的能带结构分为直接跃迁型和间接跃迁型。前者用图 5(a) 表示,在动量空间中,价带顶和导带底在同一 k 位置,其能量差就是禁带宽度 E_g ,带间的光发射或吸收都是允许的。图 5(b) 表示间接跃迁型能带结构,价带顶和导带底不在同一 k 位置,这时带间的直接跃迁禁止。要动量守恒,跃迁必须伴随声子的吸收或释放。因此,间接跃迁型材料的发光跃迁几率低。

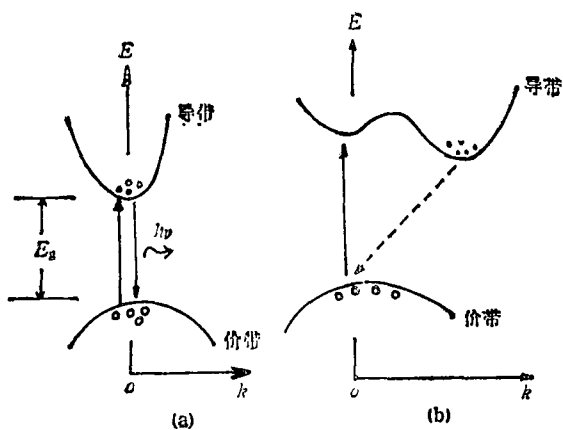


图 5
(a) 直接带结构; (b) 间接带结构

在图 2(b) 和图 3(a) 中,芯片的最下面一层是衬底晶体的晶片,在晶片上面的任何层都是外延生长单晶薄膜。主要衬底晶体是 GaAs, GaP, InP 等单晶。一般用水平布里支曼法或液封切克劳斯基法生长衬底单晶。把单晶切割成有一定晶向的晶片,表面进行抛光、腐蚀等处理,制成外延生长的衬底基片。一般用气相外延生长法(简称 VPE),液相外延生长法(简称 LPE)或金属有机化合物化学沉积法(简称 MOCVD)外延生长单晶薄膜。

表 1 中的 GaN 和 II-VI 族化合物材料都具有宽的禁带和直接跃迁型能带结构。这些材料熔点高,到熔点温度之前,大部分都已热分解,组分分压很高,难以制备优质单晶,同时难以控制其性能,并且只有一种导电类型。因此,制备金属-半导体结(简称 MS)或金属-绝缘体-半导体结(简称 MIS),得到蓝光,发光效率很低,尚未达到使用阶段。

五、LED 的应用

发光二极管首先广泛应用到家用电器。例如,在电视机和收录机上把多个发光二极管排列起来,作为电视频道和音量大小的显示灯。正在发展装有微型计算机的家用电器产品,如电子灶包括温度的确定、烹调的开始时间和烹调时间的确定,空调设备(包括温度的自动控制 and 定时器)等都应用发光二极管。还有微型计算机选台电视以及有自动演奏功能的立体声走带机构等也都用发光二极管。随着发光二极管亮度的提高,加上它具有寿命长、可靠性好、耗电省、机械强度高特性,又可应用到汽车立体声设备,汽车无线电的频率及时间显示,汽车冷却器、尾灯以及交通信号灯等方面。

用发光二极管制造七段式数字显示的结构,可以应用到仪器仪表和电子钟的数字显示器上。人们把发光二极管按矩阵方式排列成大面积显示器件。例如,北京王府井百货大楼一楼西墙上大型红色广告显示器,就是用红色发光二极管排列组成的大屏幕显示器。表 2 列出各种发光二极管的性能。

世界上生产 LED 的国家以日本,美国和西欧为主,其中日本产量最大。从 1984 年起,日本 LED 的年销售额已突破 20 亿美元,几乎是美国一倍,LED 产值逐年增加。我国只有 GaAsP 红色 LED 达到实用阶段。

六、LED 的发展动向

发展 LED 的关键是低价格化、高效率化和彩色化。下面概述这三个问题。

1. 低价格化

在显示器件领域中,除了 LED 外,还有液晶、低压荧光管等器件。LED 能否占领市场,取决于价格。低价格化的关键是外延工艺稳定,重复性好,成品率高,还有大块衬底单晶质量和器件工艺的自动化程度。

2. 高效率化

表 2 各种 LED 的制备法和性能*

发光颜色	衬底材料	外延层材料	制备法	发光波长 (nm)	外量子效率(%)	
					典型值	最高值
红光	GaP	GaP:Zn,O	LPE	700	~4	15
	GaAs	Ga _{0.65} Al _{0.35} As	LPE(SH)	660	~3	7
	GaAlAs	Ga _{0.65} Al _{0.35} As	LPE(DH)	660	~9	12
	GaAs	GaAs _{0.6} P _{0.4}	VPE	650	0.2	0.5
橙光黄光	GaP	GaAs _{0.15} P _{0.85} :N	VPE	630	0.3	0.65
	GaP	GaAs _{0.15} P _{0.85} :N	VPE	590	0.12	0.25
	GaP	GaP:N	VPE	590	0.1	
绿光	GaP	GaP:N	LPE	565	~0.3	0.7
	GaP	GaP	LPE	555	0.08	0.2
蓝光	Al ₂ O ₃	GaN**	VPE	490	0.03	0.1
		ZnSe**		480		0.05

* LPE 是液相外延, VPE 是气相外延, SH 是单异质结, DH 是双异质结.

** 是 MIS 器件.

发光器件的关键指标是高亮度和高效率. 为此,要深入研究无辐射中心产生的机理,寻找消除无辐射中心的途径. 人们要注意选择发光材料,改善单晶质量,设计双异质结结构,改进结面性能,提高内量子效率. 为了提高外量子效率,要设计窗口材料,改善欧姆接触,改进管帽形状和材料及高反射结构等.

3. 彩色化

在 LED 应用中迫切需要彩色化显示,其关键是蓝色 LED 的开发. 对蓝色 LED 有希望的材料有 GaN,ZnSe,ZnS,SiC 等. 用 SiC 可制备 p-n 结,但 SiC 是间接跃迁型能带结构材料, SiC 熔点特别高,材料制备难度大. 因此,急待解决新的材料制备技术和新的发光材料的设计等问题. 人们正在研究超晶格材料和分子束外延技术等,向彩色化方向迈进.

(上接第 264 页)

L-B 膜和诸如此类分子的吸附层等进行更深层次的研究. 作为分子电子器件潜在的加工手段,有必要探索非平衡态分子的结构. 众所周知,在生物体系内,上述结构起非常重要的作用,从这个意义上说,分子电子学也将促进非平衡态和非线性热力学及统计物理的发展.

分子电子学是当今高技术领域里的一个重要组成部分,世界上美国、英国、联邦德国、日本和苏联等都已组织了较大规模的研究计划,投入了一定的人力、物力和财力. 分子电子学在我国也已引起有关部门和单位的重视,只要我们同心协力,选准突破口,赶上国际先进水平,使我国在这一高技术领域中占有一席之地是有可能的.

[1] G. G. Roberts, *Adv. Phys.*, **34**(1985), 475.

- [2] 伊藤纪,本多健一,综述, **11**(1986), 147.
- [3] H. Sixl, Proceeding of the 4th International School on Condensed Matter Physics, Molecular Electronics, Varna, (1986), 11.
- [4] P. W. Kenny, L. L. Miller, *J. Chem. Soc. D.*, (1988), 84.
- [5] E. A. Pschenichnov, *Soviet Physics, Solid State*, **4**(1962), 819.
- [6] F. L. Carter, *Molecular Electronic Devices II*, Ed. F. L. Carter, Marcel Dekker, New York, (1987), 51.
- [7] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Letter*, **29**(1974), 277.
- [8] 朱道本,大自然探索, **4**(1985), 27.
- [9] R. M. Metzger et al., *J. Molecular Electronics*, **2**(1986), 119.
- [10] R. M. Metzger, C. A. Panetta, *Molecular Devices II*, Ed. F. L. Carter, Marcel Dekker, New York, (1987), 5.
- [11] A. Aviram, et al., *Molecular Electronic Devices*, Ed. F. L. Carter, Marcel Dekker, New York, (1982), 5.
- [12] 石本光,皆川重量,应用物理, **52**(1983), 589.