

紫外LED研究进展

李晋闽^{1,2,3}, 闫建昌^{1,2,3}, 郭亚楠^{1,2,3}, 任睿^{1,2,3}, 蔡昕松^{1,2,3}, 王军喜^{1,2,3}

1. 中国科学院半导体研究所, 北京 100083
2. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049
3. 半导体照明联合创新国家重点实验室, 北京 100083

摘要 氮化物紫外LED的发光波长覆盖210~400 nm的紫外波段,可广泛应用于工业、环境、医疗和生化探测等领域。近年来紫外LED的技术水平发展迅速,器件性能不断提升。由于高Al组分AlGaIn材料的固有特性,目前深紫外LED的外量子效率和功率效率仍有大量提升空间。综述了近年来AlGaIn基紫外LED的研究进展,阐述了限制其性能的AlGaIn外延质量、高Al组分AlGaIn材料的掺杂效率、紫外LED量子结构、紫外LED光提取效率及可靠性等核心难题以及取得的重要研究进展。预计到2025年,深紫外LED的量产单芯片光输出功率可突破瓦级,功率效率有望提升至20%以上,寿命达到万小时级别。

关键词 紫外LED; AlGaIn; 掺杂; 光提取

基于III族氮化物半导体材料的紫外发光二极管(light-emitting diode, LED)具有小巧便携、易于集成、无汞环保、低功耗、切换迅速等一系列优异的特性,发光波长覆盖长波紫外线(UVA, 315~400 nm)、中波紫外线(UVB, 280~315 nm)至短波紫外线(UVC, 210~280 nm)波段,在杀菌消毒、医疗卫生、工业催化、光固化、非视距通信和生化检测等领域有广泛的应用需求,被视为替代汞灯等传统紫外光源的理想选择。在抗击COVID-2019疫情中,国家卫生健康委员会印发的肺炎诊疗方案明确指出,紫外线可以有效灭活新型冠状病毒,紫外LED倍受关注。紫外LED普及后可以在防御抗击各种流

行性细菌病毒、保护人民生命健康中发挥更加重要的作用,带来良好而广泛的社会效应和产业价值。

氮化物紫外LED的研究最早开始于20世纪90年代,经过近30年的发展,技术不断取得突破,目前人们已经实现了210~400 nm的全波段紫外LED^[1]。随着发光波长变短,紫外LED的AlGaIn发光层的Al组分相应增大,从材料外延生长到器件制作的难度也随之增大,光输出功率和量子效率逐渐降低。图1汇总了国际上主要科研单位和企业报道的紫外LED外量子效率(external quantum efficiency, EQE)和功率效率(wall plug efficiency, WPE)数据。不难看出,波长大于365 nm的UVA

收稿日期:2020-11-13;修回日期:2021-02-07

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB0400800)

作者简介:李晋闽,研究员,研究方向为氮化物材料与光电器件,电子信箱:jmli@semi.ac.cn

引用格式:李晋闽, 闫建昌, 郭亚楠, 等. 紫外LED研究进展[J]. 科技导报, 2021, 39(14): 30-41; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.14.003

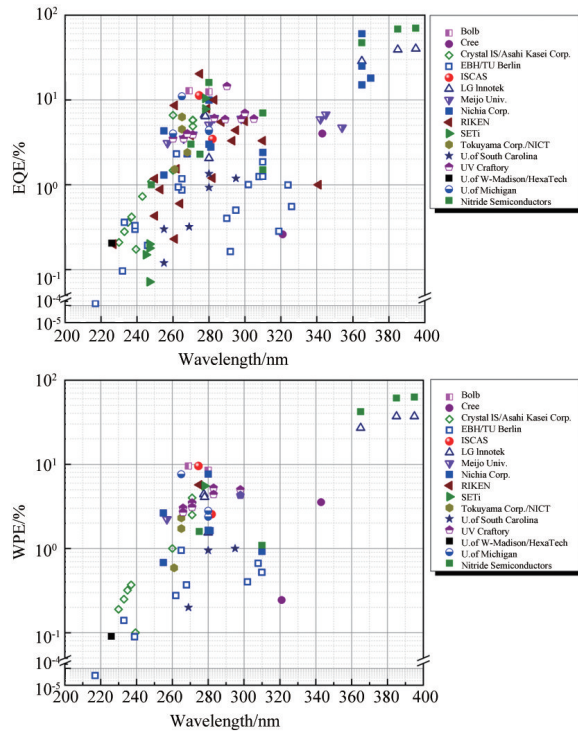


图1 主要研究机构报道的紫外LED的外量子效率(EQE)和功率效率(WPE)

LED的EQE和WPE均超过40%，在国内外也有较成熟的商业化产品；UVB和UVC波段深紫外LED的外量子效率则基本都在10%以下，最高的EQE结果来自日本理化研究所Hirayama小组在2017年报道的275 nm深紫外LED，20 mA直流注入条件下EQE首次超过了20%，光输出功率达到18.3 mW^[2]。实际上，市场上可购置的UVB和UVC LED产品的量子效率往往只有2%左右。

紫外LED效率的提升和应用的推广还面临一系列技术挑战，例如AlGaIn材料外延缺陷密度高、p型掺杂效率和载流子注入效率低、光提取困难，可靠性也有待提升。

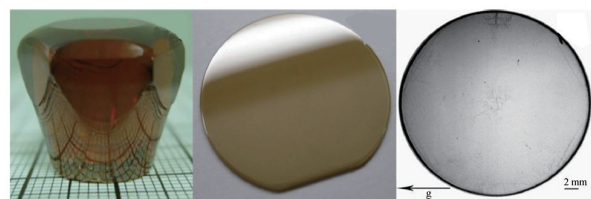
1 AlN和AlGaIn材料的外延生长

1.1 基于AlN单晶衬底的同质外延

AlGaIn材料是紫外LED的核心材料。AlN单晶衬底与高Al组分AlGaIn材料的晶格常数和热膨胀系数比较接近，特别适于AlGaIn基紫外光电器件

的外延制备。近来，日本旭化成公司采用AlN单晶衬底，显著改善了发光波长为230~270 nm的紫外LED的外延质量和可靠性，其中波长短于240 nm的深紫外LED寿命首次超过3600 h，提升了1个数量级^[3]。该公司与名古屋大学合作，以AlN单晶为衬底，在国际上首次实现了271.8 nm的电注入激励的UVC激光二极管^[4]。

物理气相传输法(physical vapor transport, PVT)是目前制备AlN单晶衬底的最有效方法之一。PVT制备AlN原理为AlN粉末经过高温升华分解后生成Al金属气体和N₂，并传输到低温区域重新反应生成AlN单晶。经过多年研究，AlN单晶的位错密度已降至10³ cm⁻²水平，最大晶圆直径为2英寸(1英寸=25.4 mm)^[5]，但获得更大尺寸、更高晶体质量和透明度的AlN单晶仍面临巨大困难。由于源材料中的杂质含量较高，且反应室中的保温材料碳毡在高温环境中容易挥发出碳杂质，PVT制备的AlN衬底中通常含有较高的Si、C、O杂质，使得单晶为暗红色或琥珀色(图2^[6])。这种高浓度杂质在深紫外波段有严重的吸收。因此采用此方法制备AlN单晶需要进一步降低杂质浓度并降低其对深紫外波段的吸收，才能较广泛地应用于深紫外LED和激光器的研制。此外，也可用氢化物气相外延(hydride vapor phase epitaxy, HVPE)方法在PVT AlN上继续生长透明的AlN，以有效控制杂质的掺入，获得合适的AlN衬底。



(a) 通过PVT方法制备的AlN晶锭 (b) 经过机械和化学机械抛光的1英寸AlN晶片 (c) X射线形貌，大部分晶圆区域无位错

图2 AlN晶锭、晶片及X射线形貌

国际上有不少研究组正在开展AlN衬底上AlGaIn准同质外延的研究^[7-11]。从已报道的结果看，AlGaIn在AlN上外延可能发生重新成核而产生高

位错密度,使得 AlN 衬底的优势失效。因此 AlN 衬底上的同质外延技术依然有待进一步研究,尤其需要关注衬底表面处理、AlGaIn 的初期生长、生长过程中表面形貌及应力弛豫控制。

1.2 基于蓝宝石衬底的异质外延

高质量、大尺寸和高性价比的 AlN 单晶衬底目前较难获得,紫外 LED 主流使用的衬底是成本较低、对深紫外波段透明的蓝宝石衬底。由于大失配异质外延以及 Al 原子表面迁移率低,AlGaIn 异质外延薄膜内易出现大量点、线、面、体维度的缺陷微结构及残留应变,影响紫外光电材料与器件的质量、性能和可靠性。这里重点介绍点缺陷和穿透位错线缺陷对材料质量和器件性能的影响及抑制方法。

1.2.1 点缺陷

点缺陷主要从两方面对紫外 LED 器件的光电特性造成影响,一是点缺陷会造成杂质补偿效应,载流子浓度和迁移率难以提高。在金属有机物化学气相沉积 (metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE) 系统生长的少量 Si ($<1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 掺杂的 AlGaIn 和非故意掺杂的 AlGaIn 中,发现碳杂质和空位-氧复合物形成补偿点缺陷,降低自由电子浓度,从而降低内量子效率 (internal quantum efficiency, IQE)^[12-13]。在较高 Si 掺杂的 AlGaIn 中, Si 与 Al/Ga-空位形成受主型复合物,产生自补偿效应^[14],由于位错是产生空位的一大来源,且位错周围存在应变场,这会导致更多受主缺陷的形成,因此自补偿效应随着位错密度的增加而加剧^[15]。此外,当 Al 含量 $>80\%$ 时, Si 从施主构型弛豫到受主构型, Si 的激活能从 20~50 meV 增至约 300 meV^[16]。在掺杂 Mg 的 p 型 AlGaIn 中,存在氢的钝化和氮空位的自补偿效应^[17-18]。二是点缺陷会形成载流子的非辐射复合中心,降低内量子效率。对于量子阱区域,可采用低掺杂减少点缺陷,从而获得高的 IQE。

随着 Al 组分增加,高 Al 组分 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x > 0.5$) 材料中的杂质并入浓度和空位等本征缺陷浓度增加,并随着生长方法、生长晶面、掺杂类型和浓度、生长条件而发生变化。点缺陷的类型和浓度与多种因素有关,包括生长技术、前驱物、生长模式、温

度、掺杂等,且针对单种点缺陷的抑制方案可能与抑制其他种类点缺陷或提升晶体质量冲突。预测和控制点缺陷,可通过化学式和缺陷准费米能级的控制进行有针对性的分析预测^[19],在此不做展开。

1.2.2 穿透位错

在蓝宝石上 MOVPE 异质外延的 AlN 和 AlGaIn,穿透位错高达 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。相似地,穿透位错也提供了非辐射复合途径,严重降低器件的 IQE。提高 AlN 模板层的厚度,可通过位错的湮灭有效降低穿透位错密度 (threading dislocation density, TDD)。但 AlN 和蓝宝石之间存在相当大的晶格失配和热失配,晶圆受到强应力而翘曲甚至开裂。目前已发展出诸多减少 TDD 的方法,包括中温插入层、脉冲生长法、二维材料缓冲层、纳米图形化蓝宝石衬底 (nano-patterned sapphire substrates, NPSS) AlN 外延技术、AlN 高温退火 (high-temperature annealing, HTA) 技术,图 3^[19]列出了几种代表性的技术手段。在此重点介绍 NPSS 上的 AlN 外延技术和 AlN 高温退火技术。

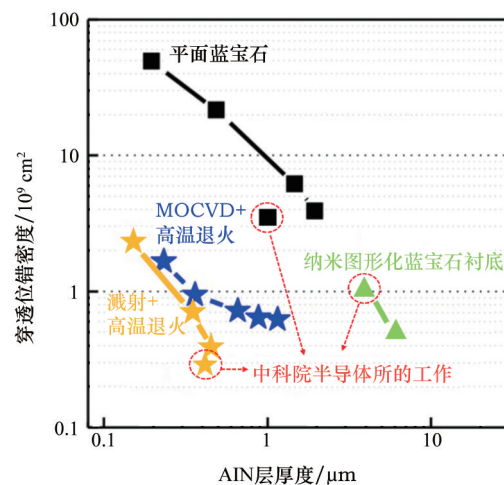


图3 制备 AlN 模板的几种技术手段的对比

NPSS 上的 AlN 外延技术承自蓝光 LED 中成熟应用的微米级图形化衬底 (patterned sapphire substrates, PSS) 侧向外延技术。由于 Al 原子具有较高的表面黏滞系数,在生长表面迁移困难,侧向生长速率非常低,在微米级的 PSS 衬底上 AlN 通常需要 7~20 μm 的合并厚度,极大地增加了外延时间和成

本。Dong 等^[20-21]提出采用 NPSS 以改善 AlN 的合并速率和外延质量, AlN 的侧向合并厚度仅 3 μm , TDD 可降低至 $1.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, DUV (deep-UV) LED 的 IQE 提高了 43%。

AlN 模板的 HTA 技术可通过重结晶, 将 TDD 有效降低至 $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 的水平^[22]。本研究组使用磁控溅射和高温退火相结合的方法, 获得了高质量 AlN 模板, 其(002)和(102)面 X 射线摇摆曲线半高宽分别为 41.3 和 132.5 弧秒, 对应的螺位错密度和刃位错密度分别为 3.71×10^6 和 $2.01 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。AlN 的溅射工艺和高温退火工艺简单、稳定、成本低, 有望替代常规 MOCVD 高温生长的 AlN 模板, 用于紫外 LED 及其他紫外光电器件的制备^[23]。

2 高 Al 组分 AlGaIn 材料的掺杂

相较于 GaN 材料, 高 Al 组分 AlGaIn 材料的 n 型和 p 型掺杂效率要低得多。这是因为随着 Al 组分的增加, AlGaIn 材料的禁带宽度增大, 施主和受主能级逐渐加深, 激活能持续增加, 掺杂剂激活效率降低。AlGaIn 材料中的自由载流子浓度和电导率低, 后续欧姆接触的制备变得困难, 紫外 LED 的开启电压因而变得更大, WPE 降低。

AlGaIn 材料通常采用 Si 作为掺杂剂。在 Al 组分低于 0.8 时, Si 施主产生的自由电子密度可达 10^{19} cm^{-3} , AlGaIn 薄膜电阻率小于 $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{[24-25]}$ 。若采用同质衬底, 通过外延生长得到的 AlGaIn 薄膜将具有更低的点缺陷密度, 在相同 Si 掺杂浓度情况下可实现更高的电导率^[26]。当 Si 掺杂浓度在一个较低的水平时, 自由电子浓度随掺杂浓度的增加而增加, 而当 Si 掺杂浓度达到饱和值后, 再继续提高掺杂浓度反而导致自由电子浓度的下降, 并且当 Al 组分超过 0.8 时, Si 施主在 AlGaIn 中的离化能开始急剧升高(图 4^[26])。实验发现, 无论是在低浓度还是在高浓度的掺杂情况下, 总会有一部分的 Si 由于补偿效应而无法离化, 但两者对应的物理机制并不相同: 在低浓度的 Si 掺杂情况下, 补偿效应主要来自于二次杂质的并入以及材料中的本征空位; 而对于高浓度 Si 掺杂的情况, 补偿效应则是由 Al 空

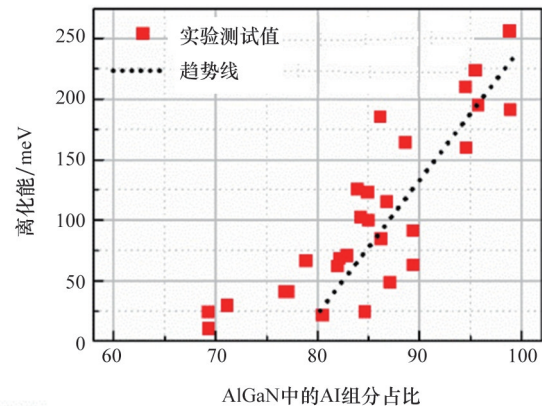


图4 Si施主离化能随AlGaIn中Al组分变化情况

位与 Si 形成的络合物所主导^[27-28]。这两种机制引起的补偿效应, 都会减少高 Al 组分 AlGaIn 中的自由电子, 导致自由电子浓度的降低。此外, 也有报道采用 Ge 和氧对 AlGaIn 薄膜进行 n 型掺杂。Ge 在 GaN 中显示出的施主离化能仅为 30 meV, 利用等离子体辅助的分子束外延技术, 成功在低 Al 组分的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中 ($x < 0.15$) 实现高浓度 Ge 的掺杂 ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), 且未引起外延层晶体结构的劣化^[29]。然而, 使用 Ge 作为掺杂剂时, AlGaIn 在组分为 0.52 时即开始产生深能级中心, 因此 Ge 在组分小于 0.52 的 AlGaIn 材料中可实现很高的 n 型掺杂效率。氧作为施主掺杂剂时, 离化能比 Si 要高得多, 且在较低的 Al 组分 ($x=0.61$) 时即产生深能级中心^[30]。综合以上因素, Si 成为实现高 Al 组分 AlGaIn 薄膜高效 n 型掺杂的首选。

AlGaIn 材料的 p 型掺杂问题更为严峻。随 Al 组分的上升, Mg 受主离化能从 120 meV 急剧单调增加至 500 meV^[31]; 同时, 补偿性氮空位的形成也明显降低, 这会进一步劣化 Mg 的掺杂效果^[32]。为实现高 Al 组分 AlGaIn 外延层中高的自由空穴浓度, 近年来研究人员做出了许多尝试。例如, 使用 AlN 单晶衬底获得的 p 型 AlGaIn 薄膜, 相比于异质衬底外延, 自由空穴浓度提高了 1 个数量级, 这是因为单晶 AlN 衬底较低的位错浓度最大限度地减少了外延层中施主型氮空位的掺入^[33]。Kinoshita 等^[31]在蓝宝石衬底上采用高的 V/III 比和适量的 Mg 掺杂浓度生长 p- $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 厚膜, 有效抑制了与氮

空位复合体相关的自补偿效应,使得 Mg 的受主离子化能低于 72 meV。Chen 等^[34]使用表面活性剂和 Mg- δ 掺杂方案,制得的 p-Al_{0.4}Ga_{0.6}N 中的自由空穴浓度达到了 $4.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。另外,有报道使用短周期超晶格结构、组分渐变极化诱导掺杂等技术方案改善高 Al 组分 AlGa_xN 材料的 p 型掺杂效率。短周期超晶格结构由几层具有不同 Al 组分的 p-AlGa_xN 薄膜交替堆叠而成,它利用极化效应以及超晶格中价带边的周期性振荡,使得受主能级靠近费米能级或在费米能级之下的位置受主更容易电离释放空穴,促使空穴密度大幅度提高,在平均 Al 组分为 0.8 的 p-AlGa_xN 超晶格结构中的自由空穴浓度可以达到 10^{18} cm^{-3} 的水平^[35]。极化掺杂方案则是通过 p-AlGa_xN 薄膜中的 Al 组分渐变,诱导产生高浓度的三维空穴气^[36-37]。室温下,渐变 AlGa_xN 层的自由空穴浓度达到 $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,比 p-GaN 的自由空穴浓度 ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 高出了 1 个数量级。这一技术方案也被成功应用到深紫外激光二极管的结构中,并取得了电注入激励^[4]。

3 紫外 LED 量子结构设计

通过 AlGa_xN 外延材料质量的改善和掺杂效率的提升,有助于提高紫外 LED 的辐射复合效率和电注入效率。这里从紫外 LED 量子结构设计角度,进一步介绍提高注入有源区的载流子浓度和辐射复合效率的技术方案,从而提高 IQE。图 5 是紫外 LED 的典型结构图。受限于 p 型掺杂效率同 n 型掺杂效率之间的巨大差异,紫外 LED 的多量子阱中电子和空穴的注入极不均衡,空穴严重不足,

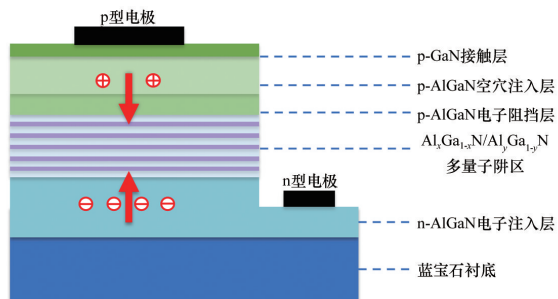


图 5 紫外 LED 的典型结构

在量子结构设计时需要抑制电子泄漏和增强载流子注入^[38]。

为抑制电子泄漏,通常设计使用 p 型电子阻挡层 (electron blocking layer, EBL)。p-EBL 的设计包括超晶格 p-EBL^[39]、具有 AlGa_xN 插入层的 p-EBL^[40]、Al 组分渐变 p-EBL 等^[41-42]。还可以调制 n-AlGa_xN 的 Si 掺杂浓度,在具有不同掺杂浓度区域的界面上,产生与生长方向一致的耗尽区电场来降低电子能量和控制电子漂移速度^[43];调整 n-AlGa_xN 层的 Al 组分,使其高于第一个量子垒的 Al 组分,n-AlGa_xN 层中产生的极化感应电场与生长方向一致,由此降低电子的能量^[44]。为增强电子注入效率,可以对有源区进行设计,如对量子垒进行 Si 掺杂^[45]、渐变量子垒的 Al 组分^[42]、增加 Al 量子垒 Al 组分等^[46]。

用于紫外 LED 的空穴注入层通常包括 p 型电子阻挡层 (p-EBL)/p-AlGa_xN/p-GaN 结构。室温下,具有较高 Al 组分的 p-EBL 和 p-AlGa_xN 层的 Mg 电离效率甚至低于 1%,自由空穴浓度低于 10^{17} cm^{-3} ^[47]。空穴在穿过 p-EBL/p-AlGa_xN/p-GaN 结构时会遇到 2 个势垒,进一步阻碍了空穴的传输。一方面,需要提高 p-AlGa_xN 层的 Mg 激活效率,如使用极化掺杂^[48]、Mg- δ 掺杂^[49] 和短周期超晶格结构^[39]。另一方面,需要降低空穴在输运方向上的势垒高度,增强垂直电导,可以采用阶梯状 Al 组分或渐变 Al 组分的 p-AlGa_xN 层^[41-42]。对 p-EBL 的厚度进行优化,增加空穴带内隧穿几率;在 p-EBL 中插入薄 AlGa_xN 层,如图 6^[40]所示,这种结构允许空穴经过热发射和带内隧穿到达 AlGa_xN 层,有助于降低 p-EBL 的空穴势垒高度^[40]。

有研究人员将 BAlN 作为 UV LED 的电子阻挡层进行了数值模拟,与传统 AlGa_xN 电子阻挡层相比,发现其具有更高的导带有效势垒高度、更低的价带有效势垒高度,从而在抑制电子泄漏的同时增强空穴注入。不过,BAlN 材料的生长面临巨大困难。最近的研究显示,B 浓度大于 0.1% 时,AlBGa_xN 层晶体质量受到限制^[50],因此含 B 的氮化物的许多材料性能仍然有待研究。显然,与研究更发达的 AlGa_xN 和 GaInN 领域相比,该领域的研究仍处于起步阶段。

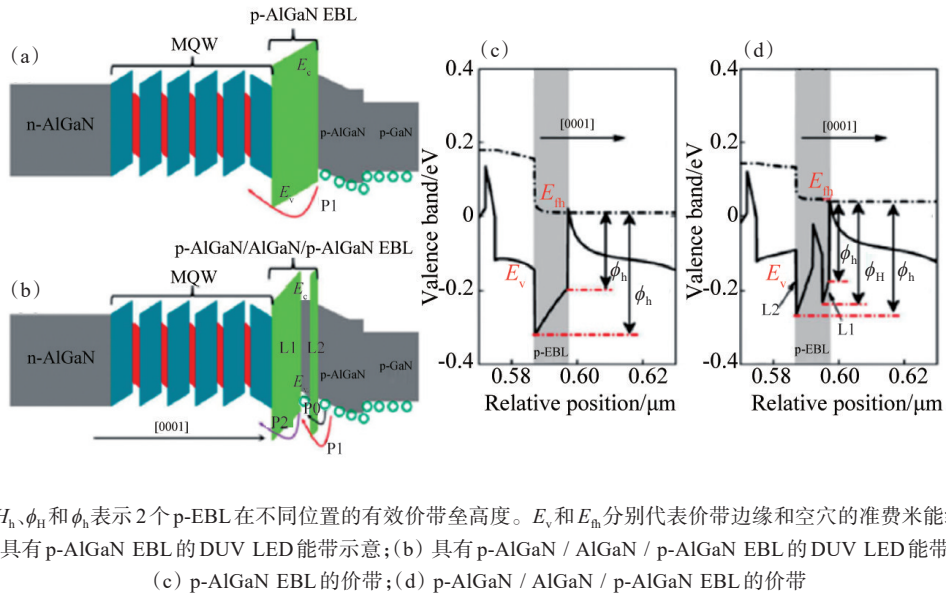


图6 p-EBL中插入薄AlGaIn层

在 AlGaIn 量子阱有源区中,自发极化和压电极化效应产生很强的极化电场,该电场使量子阱中的电子和空穴波函数发生空间分离,即量子限制斯塔克效应 (quantum-confined Stark effect, QCSE)^[51]。通过对能带结构设计可部分抑制极化电场,生长半极性或非极性量子阱结构可通过降低极化效应从根本上抑制 QCSE^[52]。此外有研究表明,在具有大

斜切角的蓝宝石衬底上生长的多量子效率具有更高的辐射复合率。这是因为大的斜切角使量子阱组分波动,从而改变局部的能带结构,产生载流子局域化效应,减少载流子在缺陷处发生的非辐射复合,从而极大地提高了有源区的辐射复合率,紫外 LED 的输出功率显著提高 (图 7)^[53]。

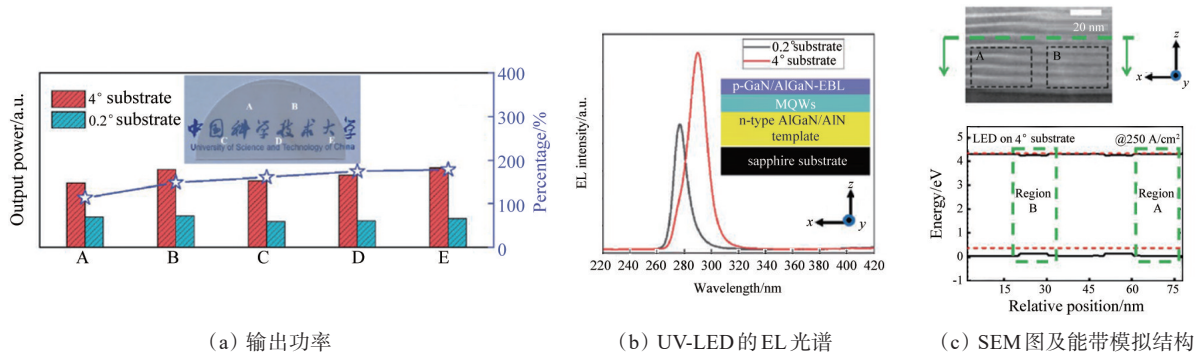


图7 基于0.2°和4°斜切角蓝宝石衬底的UV-LED比较

4 光子调控与光提取

紫外 LED 低的光提取效率源于外延层的吸收损耗、界面处全反射及高 Al 组分有源区的偏振发光特性。首先,由于实现 p-AlGaIn 的高效掺杂十分

困难,紫外 LED 的 p 型层通常使用自由空穴浓度更高、晶体质量更好的 p-GaN 材料,但 p-GaN 对紫外波段光不透明,几乎完全吸收了正面出射的紫外光^[54]。其次,氮化物材料具有较高的折射率,有源区发射的光线在外延层/蓝宝石界面及空气界面处

发生了全反射^[55]。如图 8 所示,大部分光线被限制在紫外 LED 内部,最终被外延材料吸收。再者,随着 Al 组分的增加,AlGaIn 量子阱的主导发光模式开始从横电波(TE 模)转向横磁波(TM 模)^[56-57],而 TM 模主要沿面内传播,更难从垂直方向逃逸出来。根据 Ryu 的模拟结果,紫外 LED 的 TM 模偏振的光提取效率不到 TE 模的 1/10^[58]。

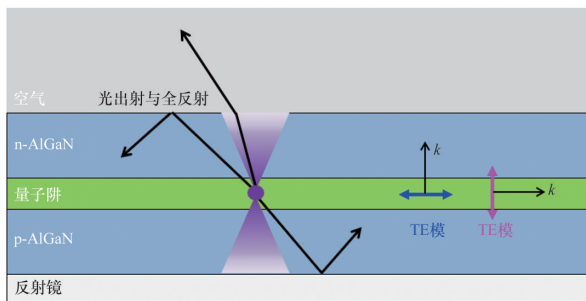


图 8 紫外 LED 芯片中的光出射与全反射现象

为提高紫外 LED 的光提取效率,研究人员发展了解决方案。针对材料吸收问题,采用带有高反射率光子晶体 (highly reflective photonic crystal, HR-PhC) 的 p 型层,利用 PhC 对光子的调控作用,将有源区发射出来的光线导向背面蓝宝石的提取锥中,从而降低了 p 型层对紫外光的吸收,大大增强了光提取效率^[59];发展了台面侧壁增强光反射技术,调制限制在外延层中的波导光的传播方向,将光子有效地反射到衬底一侧^[60]。紫外 LED 的衬底厚度远大于外延层厚度,因此衬底背面和侧面是主要的出光面。针对衬底/空气界面处的全反射问题,可在衬底背面贴装半球形透镜^[61]、优化封装结构^[2,61]或采用混合纳米光子晶体结构^[62];在衬底的“有效粗化区域”内进行充分粗化^[63]。

纳米结构在减少晶体缺陷、提高 p 型掺杂效率和调制光子传输方面具有许多优势,有助于获得高效紫外 LED 器件^[62,64-70]。本研究组报道了基于 n-AlGaIn 纳米多孔模板的深紫外 LED 的外延与器件制备^[71]。该纳米多孔模板作为位错过滤层和应力释放层,改善了其上继续外延的 AlGaIn 层的晶体质量和应力状态,从而提高了量子阱的 IQE;在高温外延过程中,纳米多孔结构演变成为细长的空气

隙,这些空气隙通过散射效应显著提高光子特别是 TM 模式的光子沿垂直方向出射的几率,从而提高光提取效率。在这些因素的综合作用下,纳米多孔模板上的深紫外 LED 的光输出功率提高了 50%。此外,本研究组采用纳米球掩膜和干法刻蚀的“top-down”方法成功制备出了无填充剂、电注入发光的纳米柱阵列深紫外 LED^[72]。研究发现,纳米柱阵列深紫外 LED 由于具有更高的比表面积,界面态效应驱动 AlGaIn 量子阱内的激子分离为自由载流子;自由载流子的辐射复合更加高效,使得器件的内量子效率提升了 20%;纳米柱阵列的波导效应和布拉格散射效应,使得 TM 模的光提取效率提高了 35 倍之多。

5 可靠性

在提升紫外 LED 发光效率和降低成本的同时,如何实现高可靠性和快速预测寿命是制约紫外 LED 广泛应用的另一个关键与现实问题。目前, GaN 基蓝光 LED 的寿命可以达到 10 万 h 以上,紫外 LED 的寿命还远未达到同等水平。UVB 波段和近 UVC 波段紫外 LED 报道的最好水平 70% 寿命(即光功率衰减至初始值的 70% 所需时间)在 1 万 h 量级,而波长短于 250 nm 的深紫外 LED 的 70% 寿命通常不足 100 h。紫外 LED 的老化行为还表现出一些独特的现象。例如,紫外 LED 在老化初始阶段的光衰非常迅速,之后,光衰又变得缓慢;紫外 LED 的寿命对温度和工作电流更为敏感^[73]。

引起紫外 LED 光衰的物理原因目前还没有形成定论,主要的讨论包括以下 4 种:(1) 在电流、温度、光辐照等因素的驱动下,芯片内产生了新的缺陷;这些缺陷在有源区禁带中形成深能级,成为 Shockley-Read-Hall 非辐射复合中心^[74-75]。(2) 在老化过程中,缺陷可能发生迁移,如氢原子^[76]、Al 原子^[77-78]、Al 空位^[79]。位错、V 型坑以及电场被认为会辅助缺陷的迁移^[80]。(3) 由于缺陷的产生或扩散,异质结界面处积聚的电荷会影响载流子的注入效率或逃逸速率^[81]。(4) 掺杂区可能发生激活或补偿过程,并改变电荷分布^[82-83]。

为改善紫外LED的可靠性,一方面可继续采用经验主义方法,研究异质结构设计、外延生长条件、芯片工艺设计及器件的封装方式各环节对紫外LED寿命的影响。例如,采用不同的衬底^[79]、特殊的外延技术和生长条件以及外延后处理工艺^[84],降低外延层的初始点缺陷浓度并抑制它们的迁移。通过新型高效p型掺杂设计或量子结构设计,增加空穴的注入效率,降低有源区电子的过剩现象,从而抑制俄歇复合密切相关的热载流子诱导产生或激活缺陷^[73,76,85]。在芯片制造过程中,可增大器件有源区的面积,改善电流扩展,以降低器件的工作电流密度和温度。当紫外LED在恶劣环境中应用时,还需要考虑UV辐照和大量产热对封装材料、光学反射镜稳定性的影响。

另一方面,需要进一步分析紫外LED光衰行为背后的物理机制,对缺陷进行结构确认和定位,理解相关缺陷形成、变化的机制。尽管早期研究表明,新生缺陷会形成深能级受主^[74],但缺陷结构是孤立的空位或杂质、抑或点缺陷组成的复合体,以及缺陷是否与位错相关都还不明确,缺陷的带电状态和缺陷的密度也未得到充分研究。因此需要采用空间分辨等测试手段,对不同老化阶段的紫外LED进行监测研究,建立和改进紫外LED光衰行为的数学模型,以准确预测紫外LED在不同使役状态下的寿命。

6 结论

在过去的20多年里,AlGaN外延材料质量不断改善、掺杂水平不断提高、新型量子结构与光提取技术得到验证与应用,紫外LED的技术水平和芯片性能进步很快,在光固化、杀菌消毒和光疗等领域已经得到批量应用。随着含汞紫外光源逐渐淘汰、疫情防控常态化对紫外消杀光源的需求,氮化物紫外LED应用市场正迎来快速增长的良好机遇,并催动紫外LED技术的更快发展。预计到2025年,深紫外LED的量产单芯片光输出功率可突破瓦级,WPE有望提升至20%以上,寿命达到万小时级别。

参考文献 (References)

- [1] Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres [J]. *Nature*, 2006, 441(7091): 325–328.
- [2] Takano T, Mino T, Sakai J, et al. Deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency higher than 20% at 275 nm achieved by improving light-extraction efficiency[J]. *Applied Physics Express*, 2017, 10(3): 031002.
- [3] Yoshikawa A, Hasegawa R, Morishita T, et al. Improve efficiency and long lifetime UVC LEDs with wavelengths between 230 and 237 nm[J]. *Applied Physics Express*, 2020, 13(2): 022001.
- [4] Zhang Z, Kushimoto M, Sakai T, et al. A 271.8 nm deep-ultraviolet laser diode for room temperature operation[J]. *Applied Physics Express*, 2019, 12(12): 124003.
- [5] Schujman S B, Schowalter L J, Bondokov R T, et al. Structural and surface characterization of large diameter, crystalline AlN substrates for device fabrication[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(5): 887–890.
- [6] Amano H, Collazo R, Santi C D, et al. The 2020 UV emitter roadmap[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, 53(50): 503001.
- [7] Bondokov R T, Mueller S G, Morgan K E, et al. Large-area AlN substrates for electronic applications: An industrial perspective[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(17): 4020–4026.
- [8] Kinoshita T, Obata T, Nagashima T, et al. Performance and reliability of deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN substrates prepared by hydride vapor phase epitaxy[J]. *Applied Physics Express*, 2013, 6(9): 092103.
- [9] Liu C, Ooi Y K, Zhang J. Proposal and physics of AlInN-delta-GaN quantum well ultraviolet lasers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 119(8): 083102.
- [10] Liu D, Cho S J, Park J, et al. 229 nm UV LEDs on aluminum nitride single crystal substrates using p-type silicon for increased hole injection[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(8): 081101.
- [11] Zhang Z Z, Kushimoto M, Sakai T, et al. A 271.8 nm deep-ultraviolet laser diode for room temperature operation[J]. *Applied Physics Express*, 2019, 12(12): 124003.
- [12] Reshchikov M A, Morkoc H. Luminescence properties of defects in GaN[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97

- (6): 061301.
- [13] Kohno T, Sudo Y, Yamauchi M, et al. Internal quantum efficiency and nonradiative recombination rate in In-GaN-based near-ultraviolet light-emitting diodes[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51(7R): 072102.
- [14] Harris J S, Baker J N, Gaddy B E, et al. On compensation in Si-doped AlN[J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(15): 152101.
- [15] Bryan I, Bryan Z, Washiyama S, et al. Doping and compensation in Al-rich AlGa_N grown on single crystal AlN and sapphire by MOCVD[J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(6): 062102.
- [16] Collazo R, Mita S, Xie J, et al. Progress on n-type doping of AlGa_N alloys on AlN single crystal substrates for UV optoelectronic applications[J]. Physica Status Solidi C, 2011, 8(7/8): 2031–2033.
- [17] Kinoshita T, Obata T, Yanagi H, et al. High p-type conduction in high-Al content Mg-doped AlGa_N[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(1): 012105.
- [18] Li J, Oder T N, Nakarmi M L, et al. Optical and electrical properties of Mg-doped p-type Al_xGa_{1-x}N[J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(7): 1210–1212.
- [19] Amano H, Collazo R, De Santi C, et al. The 2020 UV emitter roadmap[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(50): 503001.
- [20] Dong P, Yan J C, Wang J X, et al. 282-nm AlGa_N-based deep ultraviolet light-emitting diodes with improved performance on nano-patterned sapphire substrates[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(24): 241113.
- [21] Dong P, Yan J C, Zhang Y, et al. AlGa_N-based deep ultraviolet light-emitting diodes grown on nano-patterned sapphire substrates with significant improvement in internal quantum efficiency[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 395: 9–13.
- [22] Miyake H, Lin C H, Tokoro K, et al. Preparation of high-quality AlN on sapphire by high-temperature face-to-face annealing[J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 456: 155–159.
- [23] Ni R, Chuo C C, Yang K, et al. AlGa_N-based ultraviolet light-emitting diode on high-temperature annealed sputtered AlN template[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 794: 8–12.
- [24] Mehnke F, Trinh X T, Pingel H, et al. Electronic properties of Si-doped Al_xGa_{1-x}N with aluminum mole fractions above 80%[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 120(14): 145702.
- [25] Pampili P, Parbrook P J. Doping of III-nitride materials[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017, 62: 180–191.
- [26] Kneissl M, Rass J. III-Nitride ultraviolet emitters[M]. Switzerland: Springer, 2016.
- [27] Harris J S, Baker J N, Gaddy B E, et al. On compensation in Si-doped AlN[J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(15): 152101.
- [28] Washiyama S, Reddy P, Sarkar B, et al. The role of chemical potential in compensation control in Si:AlGa_N[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127(10): 105702.
- [29] Blasco R, Ajay A, Robin E, et al. Electrical and optical properties of heavily Ge-doped AlGa_N[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2019, 52(12): 125101.
- [30] Gordon L, Lyons J L, Janotti A, et al. Hybrid functional calculations of DX centers in AlN and GaN[J]. Physical Review B, 2014, 89(8): 085204.
- [31] Kinoshita T, Obata T, Yanagi H, et al. High p-type conduction in high-Al content Mg-doped AlGa_N[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(1): 012105.
- [32] Van de Walle C G, Stampfl C, Neugebauer J, et al. Doping of AlGa_N alloys[J]. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, 1999, 4(Suppl 1): 890–901.
- [33] Sarkar B, Mita S, Reddy P, et al. High free carrier concentration in p-GaN grown on AlN substrates[J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(3): 032109.
- [34] Chen Y, Wu H, Han E, et al. High hole concentration in p-type AlGa_N by indium-surfactant-assisted Mg-delta doping[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(16): 162102.
- [35] Ebata K, Nishinaka J, Taniyasu Y, et al. High hole concentration in Mg-doped AlN/AlGa_N superlattices with high Al content[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57(4S): 04FH09.
- [36] Zhang L, Ding K, Liu N. X, et al. Theoretical study of polarization-doped GaN-based light-emitting diodes[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(10): 101110.
- [37] Zhang L, Ding K, Yan J C, et al. Three-dimensional hole gas induced by polarization in (0001)-oriented metal-face III-nitride structure[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(6): 252105.
- [38] Muramoto Y, Kimura M, Nouda S. Development and future of ultraviolet light-emitting diodes: UV-LED will replace the UV lamp[J]. Semiconductor Science and

- Technology, 2014, 29(8): 084004.
- [39] Zhang Z H, Chen S W H, Chu C S, et al. nearly efficiency-droop-free AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diodes with a specifically designed superlattice p-type electron blocking layer for high Mg doping efficiency[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 122.
- [40] Zhang Z H, Chen S W. H, Zhang Y H, et al. Hole transport manipulation to improve the hole injection for deep ultraviolet light-emitting diodes[J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(7): 1846–1850.
- [41] Kuo Y K, Chang J Y, Chen F M, et al. Numerical investigation on the carrier transport characteristics of AlGaIn deep-uv light-emitting diodes[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2016, 52(4): 3300105.
- [42] Chang J Y, Chang H T, Shih Y H, et al. Efficient carrier confinement in deep-ultraviolet light-emitting diodes with composition-graded configuration[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2017, 64(12): 4980–4984.
- [43] Fang M Q, Tian K K, Chu C S, et al. Manipulation of Si doping concentration for modification of the electric field and carrier injection for AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Crystals*, 2018, 8(6): 258.
- [44] Zhang Z H, Tian K K, Chu C S, et al. Establishment of the relationship between the electron energy and the electron injection for AlGaIn based ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Optics Express*, 2018, 26(14): 17977–17987.
- [45] Tian K K, Chen Q, Chu C S, et al. Investigations on AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes with Si-doped quantum barriers of different doping concentrations[J]. *Physica Status Solidi: Rapid Research Letters*, 2018, 12(1): 1700346.
- [46] Zhang Z H, Chu C S, Chiu C H, et al. UVA light-emitting diode grown on Si substrate with enhanced electron and hole injections[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(21): 4533–4536.
- [47] Katsuragawa M, Sota S, Komori M, et al. Thermal ionization energy of Si and Mg in AlGaIn[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 189/190: 528–531.
- [48] Zhang L, Ding K, Yan J C, et al. Three-dimensional hole gas induced by polarization in (0001)-oriented metal-face III-nitride structure[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(6): 062103.
- [49] Gunning B, Lowder J, Moseley M, et al. Negligible carrier freeze-out facilitated by impurity band conduction in highly p-type GaN[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(8): 082106.
- [50] Rettig O, Scholz J P, Steiger N, et al. Investigation of boron containing AlN and AlGaIn layers grown by MOVPE [J]. *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*, 2018, 255(5): 1700510.
- [51] Li X, Sundaram S, Disseix P, et al. AlGaIn-based MQWs grown on a thick relaxed AlGaIn buffer on AlN templates emitting at 285 nm[J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(2): 380.
- [52] Chu C S, Tian K K, Zhang Y H, et al. Progress in External quantum efficiency for III-nitride based deep ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 2019, 216(4): 1800815.
- [53] Sun H, Mitra S, Subedi R C, et al. Unambiguously enhanced ultraviolet luminescence of AlGaIn wavy quantum well structures grown on large misoriented sapphire substrate[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(48): 1905445.
- [54] Won J Y, Kim D H, Kang D, et al. Improved light output power of GaN-based ultraviolet light-emitting diode using a mesh-type GaN/SiO₂/Al omnidirectional reflector [J]. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 2017, 214(8): 1600789.
- [55] Li J M, Wang J X, Yi X Y, et al. III-nitrides light emitting diodes: Technology and applications[M]. Singapore: Springer, 2020.
- [56] Nam K B, Li J, Nakarmi M L, et al. Unique optical properties of AlGaIn alloys and related ultraviolet emitters[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(25): 5264.
- [57] Kolbe T, Knauer A, Chua C, et al. Optical polarization characteristics of ultraviolet (In)(Al)GaIn multiple quantum well light emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(17): 171105.
- [58] Ryu H Y, Choi I G, Choi H S, et al. Investigation of light extraction efficiency in AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Express*, 2013, 6(6): 062101.
- [59] Kashima Y, Maeda N, Matsuura E, et al. High external quantum efficiency (10%) AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes achieved by using highly reflective photonic crystal on p-AlGaIn contact layer[J]. *Applied Physics Express*, 2017, 11(1): 012101.
- [60] Guo Y N, Zhang Y, Yan J C, et al. Enhancement of light extraction on AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes using a sidewall reflection method[C]//

- 2016 13th China International Forum on Solid State Lighting: International Forum on Wide Bandgap Semiconductors China (SSLChina: IFWS). Piscataway, NJ: IEEE, 2016: 127–130.
- [61] Ichikawa M, Fujioka A, Kosugi T, et al. High-output-power deep ultraviolet light-emitting diode assembly using direct bonding[J]. *Applied Physics Express*, 2016, 9(7): 072101.
- [62] Inoue S I, Tamari N, Taniguchi M. 150 mW deep-ultraviolet light-emitting diodes with large-area AlN nanophotonic light-extraction structure emitting at 265 nm [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(14): 141106.
- [63] Guo Y N, Zhang Y, Yan J C, et al. Light extraction enhancement of AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diodes by substrate sidewall roughening[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(1): 011102.
- [64] Zhao S, Connie A T, Dastjerdi M H T, et al. Aluminum nitride nanowire light emitting diodes: Breaking the fundamental bottleneck of deep ultraviolet light sources[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 8332.
- [65] Yin J, Li Y, Chen S C, et al. Surface plasmon enhanced hot exciton emission in deep UV-emitting AlGaIn multiple quantum[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 2(5): 451–458.
- [66] Alias M S, Tangi M, Holguin-Lerma J A, et al. Review of nanophotonics approaches using nanostructures and nanofabrication for III-nitrides ultraviolet-photonics devices[J]. *Journal of Nanophotonics*, 2018, 12(4): 1–56.
- [67] Hagedorn S, Knauer A, Mogilatenko A, et al. AlN growth on nano-patterned sapphire: A route for cost efficient pseudo substrates for deep UV LEDs[J]. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 2016, 213(12): 3178–3185.
- [68] Dong P, Yan J C, Wang J X, et al. 282-nm AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes with improved performance on nano-patterned sapphire substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(24): 241113.
- [69] Dai J P, Liu B, Zhuang Z, et al. Fabrication of AlGaIn nanorods with different Al compositions for emission enhancement in UV range[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(38): 385205.
- [70] Conroy M, Zubialevich V Z, Li H, et al. Epitaxial lateral overgrowth of AlN on self-assembled patterned nanorods [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(2): 431–437.
- [71] Zhang L, Guo Y N, Yan J C, et al. Deep ultraviolet light-emitting diodes with improved performance via nanoporous AlGaIn template[J]. *Optics Express*, 2019, 27(4): 4917–4926.
- [72] Zhang L, Guo Y N, Yan J C, et al. Deep ultraviolet light-emitting diodes based on a well-ordered AlGaIn nanorod array[J]. *Photonics Research*, 2019, 7(9): B66–B72.
- [73] Ruschel J, Glaab J, Beidoun B, et al. Current-induced degradation and lifetime prediction of 310 nm ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Photonics Research*, 2019, 7(7): B36–B40.
- [74] Monti D, Meneghini M, De Santi C, et al. Defect-related degradation of AlGaIn-based UV-B LEDs[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2017, 64(1): 200–205.
- [75] De Santi C, Caria A, Renzo N, et al. Evidence of optically induced degradation in gallium nitride optoelectronic devices[J]. *Applied Physics Express*, 2018, 11(11): 111002.
- [76] Glaab J, Ruschel J, Kolbe T, et al. Degradation of (In)AlGaIn-based UVB LEDs and migration of hydrogen[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2019, 31(7): 529–532.
- [77] Pinos A, Marcinkevicius S, Yang J, et al. Aging of AlGaIn quantum well light emitting diode studied by scanning near-field optical spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(18): 181914.
- [78] Sawyer S, Rummyantsev S L, Shur M S. Degradation of AlGaIn-based ultraviolet light emitting diodes[J]. *Solid-State Electronics*, 2008, 52: 968–972.
- [79] Yoshikawa A, Hasegawa R, Morishita T, et al. Improve efficiency and long lifetime UVC LEDs with wavelengths between 230 and 237 nm[J]. *Applied Physics Express*, 2020, 13(2): 022001.
- [80] Usami S, Mayama N, Toda K, et al. Direct evidence of Mg diffusion through threading mixed dislocations in GaN p-n diodes and its effect on reverse leakage current[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(23): 232105.
- [81] Monti D, De Santi C, Da Ruos S, et al. High-current stress of UV-B (In)AlGaIn-based LEDs: Defect-generation and diffusion processes[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2019, 66(8): 3387–3392.
- [82] Moe C G, Reed M L, Garrett G A, et al. Current-induced degradation of high performance deep ultraviolet light emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(21): 213512.

- [83] Glaab J, Haefke J, Ruschel J, et al. Degradation effects of the active region in UV-C light-emitting diodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(10): 104502.
- [84] Lobo-Ploch N, Mehnke F, Sulmoni L, et al. Milliwatt power 233 nm AlGaIn-based deep UV-LEDs on sapphire substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 117(11): 111102.
- [85] Iveland J, Martinelli L, Peretti J, et al. Direct measurement of Auger electrons emitted from a semiconductor light-emitting diode under electrical injection: Identification of the dominant mechanism for efficiency droop [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(17): 177406.

Recent progress of ultraviolet light-emitting diodes

LI Jinmin^{1,2,3}, YAN Jianchang^{1,2,3}, GUO Yanan^{1,2,3}, REN Rui^{1,2,3}, CAI Tingsong^{1,2,3}, WANG Junxi^{1,2,3}

1. Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China
2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. State Key Laboratory of Solid State Lighting, Beijing 100083, China

Abstract The III-nitride based ultraviolet light-emitting diodes (UV LEDs) have tunable emission wavelengths covering a range from 210nm to 400nm, making them suited to be applied in many fields, such as industrial, environmental, medical and biochemical detection fields. Rapid great technical breakthroughs have been made to improve the performance of the AlGaIn UV LEDs over the past few years. However, there is still much room for the improvement of the external quantum efficiency and the wall plug efficiency of the deep-UV LEDs due to the intrinsic properties of the Al-rich AlGaIn materials. This paper reviews the recent development of the AlGaIn UV LEDs, as well as the key challenges to the efficiency improvement, including the epitaxy quality, the doping efficiency, the quantum structure, the light extraction and the reliability, and the effective solutions. It is estimated that by the year 2025, the single-chip light output power of the deep-UV LED will exceed the watt level, the wall plug efficiency is expected to be increased to over 20%, and the lifetime will reach a level of 10^4 hours.

Keywords ultraviolet light-emitting diodes; AlGaIn; doping; light extraction ●



(责任编辑 王志敏)