

激光与光电子学进展

氮化铝镓基深紫外发光二极管的研究进展

李煜¹, 黄涌^{2*}, 李渊³, 江浩⁴¹广东技术师范大学电子与信息学院, 广东 广州 510665;²广东技术师范大学广东工业实训中心, 广东 广州 510665;³华南师范大学半导体科学与技术学院, 广东 广州 510631;⁴广东技术师范大学自动化学院, 广东 广州 510665

摘要 目前的氮化铝镓 (AlGaIn) 基深紫外发光二极管 (LED) 与已全面商业化的氮化物蓝光 LED 相比, 其外量子效率 (EQE) 仍旧处于较低水平。首先介绍了 AlGaIn 基深紫外 LED 的发展现状, 并分析了导致 EQE 低的原因。然后再分别从载流子注入效率、载流子辐射复合效率和光提取效率三个方面阐述了近年来 AlGaIn 基深紫外 LED 在提高 EQE 方向上的研究进展。最后探讨了 AlGaIn 基深紫外 LED 目前面临的挑战及其未来的发展机遇。

关键词 氮化铝镓基深紫外发光二极管; 外量子效率; 注入效率; 辐射复合效率; 光提取效率

中图分类号 TN312+.8

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231080

Research Progress of Aluminum Gallium Nitride Based Deep Ultraviolet Light Emitting Diodes

Li Yu¹, Huang Yong^{2*}, Li Yuan³, Jiang Hao⁴¹*School of Electronics and Information, Guangdong Polytechnic Normal University, Guangzhou 510665, Guangdong, China;*²*Guangdong Industrial Training Center, Guangdong Polytechnic Normal University, Guangzhou 510665, Guangdong, China;*³*School of Semiconductor Science and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, Guangdong, China;*⁴*School of Automation, Guangdong Polytechnic Normal University, Guangzhou 510665, Guangdong, China*

Abstract Compared to fully commercialized nitride blue light light emitting diode (LED), the external quantum efficiency (EQE) of current Aluminum gallium nitride (AlGaIn) based deep ultraviolet LED is still at a relatively low level. This review first introduces the current development status of AlGaIn based deep ultraviolet LED and analyzes the reasons for low EQE. Then, the research progress in improving the EQE direction of AlGaIn based deep ultraviolet LED in recent years is elaborated from three aspects: carrier injection efficiency, carrier radiation recombination efficiency, and light extraction efficiency. Finally, the current challenges and future development opportunities of AlGaIn based deep ultraviolet LED were discussed.

Key words aluminum gallium nitride based deep ultraviolet light emitting diode; external quantum efficiency; injection efficiency; radiation recombination efficiency; light extraction efficiency

1 引言

AlGaIn 作为 III 族氮化物系的三元合金材料, 是直接带隙的宽禁带半导体, 其禁带宽度随着铝 (Al) 组分质量分数的变化可在 3.4~6.2 eV 之间连续可调, 是制作波长为 210~365 nm 高效紫外 LED 的理想材料, 也

是制备深紫外 LED 的优先选择^[1]。在过去的几十年里, 深紫外光源的获得主要是通过汞灯来实现, 但是汞灯存在体积大、寿命短、能耗高、有毒性等令人诟病的问题, 因此, 发展基于 AlGaIn 材料的固态深紫外光源成为当务之急。相比传统的气态深紫外光源, AlGaIn 基深紫外 LED 具有无汞污染、波长可调、体积小、响应速度

收稿日期: 2023-04-13; 修回日期: 2023-05-17; 录用日期: 2023-05-24; 网络首发日期: 2023-07-12

基金项目: 广东省自然科学基金面上项目 (2022A1515010127)

通信作者: *gsdhuangy@gpnu.edu.cn

快、工作电压低、寿命长等其他传统紫外光源所无法比拟的优势,如图 1 所示,在杀菌消毒、净化、生化检测、非视距通信等民用和军事领域具有广阔的应用前景。由于新冠疫情的暴发,杀菌消毒的应用需求激增,从而推动了深紫外 LED 的研发与应用^[2]。根据法国 Yole 公司对深紫外 LED 市场调研的报告,深紫外 LED 市场规模在未来几年里会快速增长,并在 2025 年有望达到百亿级市场规模^[3]。深紫外 LED 拥有如此巨大的潜在市

场,但是基于 AlGaIn 的深紫外 LED 外量子效率(EQE)普遍小于 20%,其中用于杀菌消毒的 AlGaIn 基深紫外 LED(波长为 265~280 nm)EQE 更是不足 5%,这严重影响了 AlGaIn 基深紫外 LED 的应用效能^[4]。目前最高的 AlGaIn 基深紫外 LED EQE 是来自日本理化研究所 Hirayama 团队报道的 20.3%^[5],远低于氮化物蓝光 LED 的 84.3%^[6]。因此,AlGaIn 基深紫外 LED 在 EQE 的提高上还有许多难题需要去解决。



图 1 AlGaIn 基深紫外 LED 与传统汞灯性能对比图

Fig. 1 Comparison of performance between AlGaIn based deep ultraviolet LED and traditional mercury lamp

EQE 作为评判 AlGaIn 基深紫外 LED 光电性能的重要参数之一,对 AlGaIn 基深紫外 LED 发展起着至关重要的作用。影响 AlGaIn 基深紫外 LED EQE 的因素表示为

$$E_{\text{EQE}} = I_{\text{IQE}} \cdot L_{\text{LEE}} = \eta_{\text{inj}} \cdot \eta_{\text{rad}} \cdot L_{\text{LEE}}, \quad (1)$$

式中:载流子注入效率 η_{inj} 是指注入到 AlGaIn 基深紫外 LED 有源区的电子空穴对数与注入到 AlGaIn 基深紫外 LED 的电子空穴对数的比值,载流子辐射复合效率 η_{rad} 是指从 AlGaIn 基深紫外 LED 有源区发射的光子数与注入到 AlGaIn 基深紫外 LED 有源区的电子空穴对数的比值,光提取效率(L EE)是指从 AlGaIn 基深紫外 LED 逃逸到自由空间的光子数与从 AlGaIn 基深紫外 LED 有源区发出的光子数的比值。从式(1)中可以看出,影响 AlGaIn 基深紫外 LED EQE 的因素主要有载流子注入效率、载流子辐射复合效率和 L EE。

2 AlGaIn 基深紫外 LED 内量子效率面临的挑战和解决途径

2.1 基于载流子注入效率方面提高 AlGaIn 基深紫外 LED 内量子效率

2.1.1 高 Al 组分的 AlGaIn 掺杂

由式(1)可知,内量子效率(IQE)是载流子注入效率 η_{inj} 与载流子辐射复合效率 η_{rad} 的乘积,其中 AlGaIn 的掺杂效率和器件势垒是影响载流子注入效率的主要因素。AlGaIn 基深紫外 LED 的发光波长随着 Al 组分质量分数增加而变短,但是随着 Al 组分质量分数的增加,AlGaIn 掺杂难度也随之增加,从而导致 AlGaIn 掺杂效率的降低。AlGaIn 掺杂效率的降低又会导致 AlGaIn 基深紫外 LED 出现工作电压高和空穴注入效

率下降等问题,降低了载流子注入效率,最终影响了 AlGaIn 基深紫外 LED 的 IQE。因此,为了提高 AlGaIn 基深紫外 LED 中的 AlGaIn 掺杂效率,众多科研工作者在 AlGaIn 掺杂方面进行了许多深入的研究。

AlGaIn 基深紫外 LED 的 n-AlGaIn 通常采用硅 (Si) 作为掺杂剂,其中提高高 Al 组分 AlGaIn 的 n 型掺杂效率是通过掺杂大量 Si 实现的。然而,大量掺杂 Si 会造成严重的缺陷自补偿和杂质散射,从而又反作用降低 n-AlGaIn 的电子浓度,影响 AlGaIn 的 n 型掺杂效率^[7]。因此为了降低在高 Al 组分的 AlGaIn 中大量掺杂 Si 所造成的缺陷自补偿和杂质散射,钢硅 (In-Si) 共掺杂、超晶格掺杂、极化诱导掺杂、 δ 掺杂等非均匀掺杂技术被提出。为了降低缺陷自补偿,Cantu 等^[8]利用 In 原子可以占据 V_{III} 位点这个特性,通过 In-Si 共掺杂获得了电子浓度为 $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的 n-Al_{0.65}Ga_{0.35}N。为了降低杂质散射,Zhu 等^[9]采用 δ 掺杂不仅减弱了杂质散射带来的影响,获得了电子浓度为 $2.17 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 n-Al_{0.55}Ga_{0.45}N,还改善了 AlGaIn 的晶体质量。

相比于 n 型掺杂,AlGaIn 的 p 型掺杂显得尤为困难。在 AlGaIn 基深紫外 LED 中,镁 (Mg) 是 p-AlGaIn 中最为理想的掺杂剂之一。然而,随着 AlGaIn 中 Al 组

分质量分数从 0% 增加到 100% 时,Mg 的激活能由 160 meV 增加到 510 meV^[10],激活能的大幅度增加导致 AlGaIn p 型掺杂比 n 型掺杂更加困难。目前,针对 AlGaIn 的 p 型掺杂进行了大量的研究和尝试,并取得一定的进展。为了降低 Mg 的激活能,Aoyagi 等^[11]发现可以利用镁硅 (Mg-Si) 共掺杂间的强吸引力作用降低 Mg 的激活能,提高 AlGaIn 的 p 型掺杂效率。超晶格 p 型掺杂中的 Mg 是从超晶格结构中的第一个微带获得用于电离的电子,而不是从价带获得,因此通过超晶格 p 型掺杂也能达到降低 Mg 激活能的效果。北京大学物理学院沈波团队利用脱附控制超薄层外延生长方法制备出 Al 组分质量分数超过 50% 的短周期 p-AlGaIn 超晶格结构,该结构的 Mg 激活能大幅度降低至 17.5 meV,并且在室温下空穴浓度达到 $8.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,如图 2^[12]所示。然而,在传统的超晶格 p 型掺杂中,空穴在纵向方向上的传输过程中常常受到较大的势垒阻挡。因此,为了提高纵向方向上空穴的电导率,Zheng 等^[13]提出了一种多维的超晶格 p 型掺杂,如图 3 所示。根据理论分析,采用金属有机化学气相沉淀并以特定步骤生长的 p 型三维 (3D) Al_{0.63}Ga_{0.37}N/Al_{0.51}Ga_{0.49}N 超晶格结构空穴浓度为 $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,并在室温下测得电阻率为

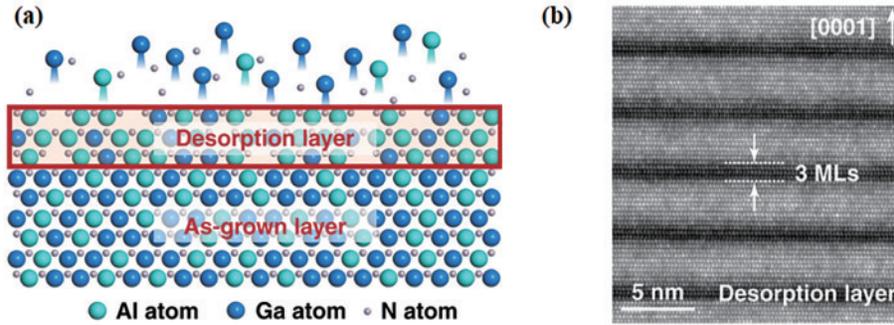


图 2 超晶格 p 型掺杂 AlGaIn^[12]。(a) 基于脱附控制超薄层外延法生长 p-AlGaIn 超晶格结构图; (b) p-AlGaIn 超晶格结构对比度示意图

Fig. 2 Superlattice p-type doped AlGaIn^[12]. (a) Diagram of p-AlGaIn superlattice structure grown based on desorption-controlled ultrathin layer epitaxy; (b) schematic diagram of the contrast of p-AlGaIn superlattice structure

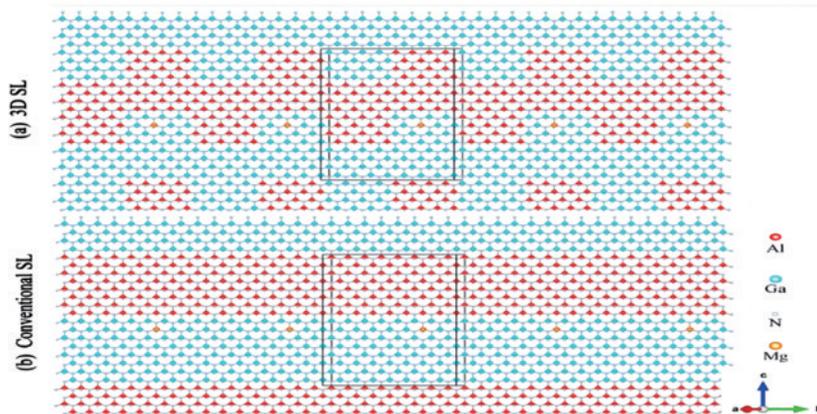


图 3 3D 超晶格和常规超晶格 p 型掺杂^[13]。(a) 3D 超晶格 p 型掺杂示意图; (b) 常规超晶格 p 型掺杂示意图

Fig. 3 3D superlattice and conventional superlattice p-type doping^[13]. (a) Schematic of 3D superlattice p-type doping; (b) schematic of conventional superlattice p-type doping

0.7 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。最近, Jiang 等^[14]基于量子工程提出一种非平衡的 p 型掺杂方法, 把 p-GaN 量子点组装到 p-AlGaIn 层中以此来产生新的带边, 如图 4 所示。成功制备出 Al 组分质量分数 60% 且 Mg 激活能为 21 meV 的 p-AlGaIn, 并实现了 $1.25 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的空穴浓度。

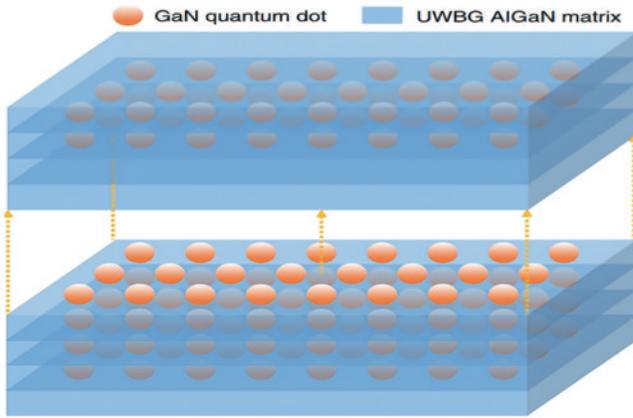


图 4 p-GaN 量子点组装到 p-AlGaIn 层示意图^[14]

Fig. 4 Schematic diagram of p-GaN quantum dots assembled into p-AlGaIn layer^[14]

除了降低 Mg 的激活能外, 还可以通过极化诱导提高 AlGaIn 的 p 型掺杂效率^[15]。Cao 等^[16]在 Al 组分梯度渐变的 $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.45 \leq x < 0.75$) 中采用极化诱导进行 p 型掺杂, 他们发现, x 与 0.75 差值越大, 采用极化诱导进行 p 型掺杂的 $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 空穴浓度越高, 波长为 277 nm 的 AlGaIn 基深紫外 LED 的 EQE 达 5.49%。此外采用极化诱导掺杂使得 $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 产生可移动的三维空穴气体 (3DHG), 其具有改善空穴向有源区漂移的效果。在 p-AlGaIn 中, 当 Mg 过量掺杂时会出现自补偿效应。为了解决这个问题, 目前常用 Mg 的 δ 掺杂来降低自补偿效应。如 Chen 等^[17]在 Mg 的 δ 掺杂基础上采用钢表面活性剂辅助的方法, 获得了空穴浓度为 $4.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 p- $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ 。

2.1.2 器件势垒

AlGaIn 基深紫外 LED 中的势垒是影响载流子注入效率的另一个重要因素。在 LED 器件中, 电子的漂移速度相比于空穴更快, 在正向偏压下有源区过剩的电子会进入 p 型区域, 从而造成电子泄漏。由于载流子受到 LED 中势垒的阻挡, 因此目前对于阻止电子泄漏主要采用 p-AlGaIn 电子阻挡层 (EBL), 但是 p-AlGaIn EBL 阻挡电子泄漏的同时也会阻碍空穴注入到有源区。为了解决这个问题, p-AlGaIn EBL 不断改进, 现如今 p-AlGaIn EBL 大致可分为四种类型, 分别为传统单层型 EBL、复合型 EBL、线性或阶梯渐变型 EBL 和超晶格型 EBL, 如图 5 所示。

为了有效阻挡电子溢出到 p 型区域, 可通过增加 p-AlGaIn EBL 的 Al 组分质量分数来提升其阻挡电子

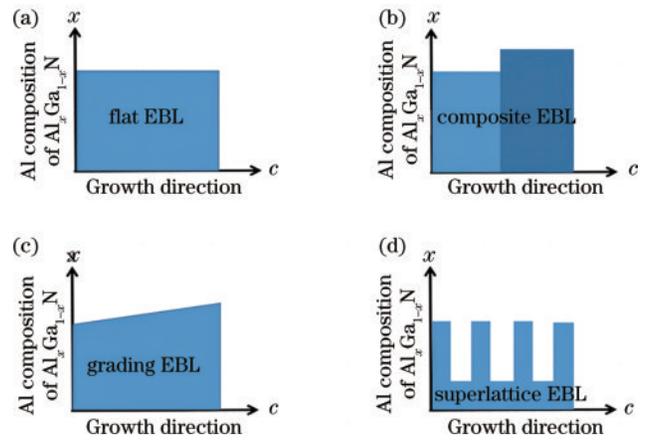


图 5 四种类型的 EBL 结构示意图。(a) 单层型 EBL; (b) 复合型 EBL; (c) 渐变型 EBL; (d) 超晶格型 EBL

Fig. 5 Schematic diagram of four types of EBL structures. (a) Single layer EBL; (b) composite EBL; (c) gradient EBL; (d) superlattice EBL

溢出效果, 但是 Al 组分质量分数的增加不仅会导致 p-AlGaIn EBL 的晶体质量变差从而降低了阻挡电子的能力, 还会增大空穴注入到有源区的难度。因此, 简单地提高单层 p-AlGaIn EBL 的 Al 组分质量分数不能有效解决电子溢出和提高空穴注入问题。为了解决这个问题, 研究人员提出了复合型的 EBL 结构^[18]。目前, 相对于复合型 EBL, Al 组分线性或阶梯渐变 EBL 和超晶格 EBL 具有更好的研究价值。Zhang 等^[19]提出在 (0001) 方向上线性渐变增加 EBL 的 Al 组分质量分数, 相比于传统 EBL 结构, 沿着 (0001) 方向线性渐变增加 Al 组分质量分数的 EBL 不仅增强了对电子阻挡的作用, 还由于产生极化感应电场而改善了空穴注入效果。阶梯渐变 EBL 与线性渐变 EBL 类似, 也具有改善空穴注入和抑制电子泄漏的效果。Ye 等^[20]沿着生长方向阶梯渐变减少 EBL 的 Al 组分质量分数, 如图 6 所示。在 100 mA 电流下, AlGaIn 基深紫外 LED 的光功率提高了大约 32%。

自从第一个超晶格 EBL 或多量子势垒 EBL 结构被 Hirayama 等^[21]提出, 具有超晶格结构的 EBL 就成为研究热点。Du 等^[22]提出了一种用 AlInGaIn/AlGaIn 四元超晶格结构作为 EBL 的 AlGaIn 基深紫外 LED, 如图 7 所示。仿真结果表明, 调整 EBL 中 In 组分的质量分数, 可以有效调节 EBL 的势垒, 既有利于电子的阻挡又提高空穴的注入效果, 采用 AlInGaIn/AlGaIn 超晶格结构作为 EBL 的 AlGaIn 基深紫外 LED 的 IQE 达 67.99%。由于大多数的 AlGaIn 基深紫外 LEDs 都是在 AlGaIn 的极性 c 面外延生长的, AlGaIn 基深紫外 LEDs 内部会产生强大的内建电场。为了进一步增强 AlInGaIn/AlGaIn 四元超晶格结构作为 EBL 的作用, Dai 等^[23]在蓝宝石衬底上生长非极性 a 面 AlGaIn 基深紫外 LEDs, 并采用 AlInGaIn/AlGaIn 四元超晶格结构作为 EBL。模拟研究表明, 在 200 mA 电流下, 与采用

p-AlGa_{0.55}N 作为 EBL 且也是非极性 a 面 AlGa_{0.55}N 基深紫外 LEDs 相比, 其 IQE 和光输出效率分别提高了

57.1% 和 167%, 如图 8 所示。最近, Jamil 等^[24] 提出了一种 AlInGa_{0.55}N/AlInN 的全新超晶格结构的 EBL 来改

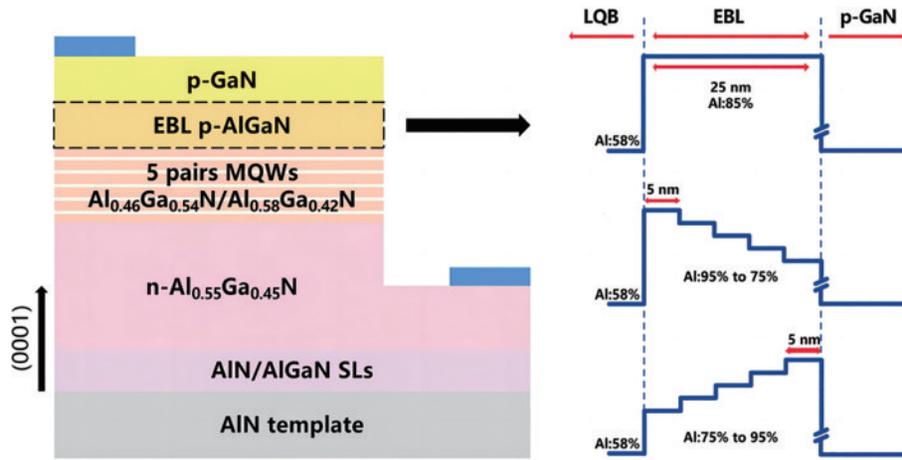


图 6 AlGa_{0.55}N 基深紫外 LED 结构和 EBL Al 组分变化示意图^[20]

Fig. 6 Schematic diagram of AlGa_{0.55}N based deep ultraviolet LED structure and changes in EBL Al composition^[20]

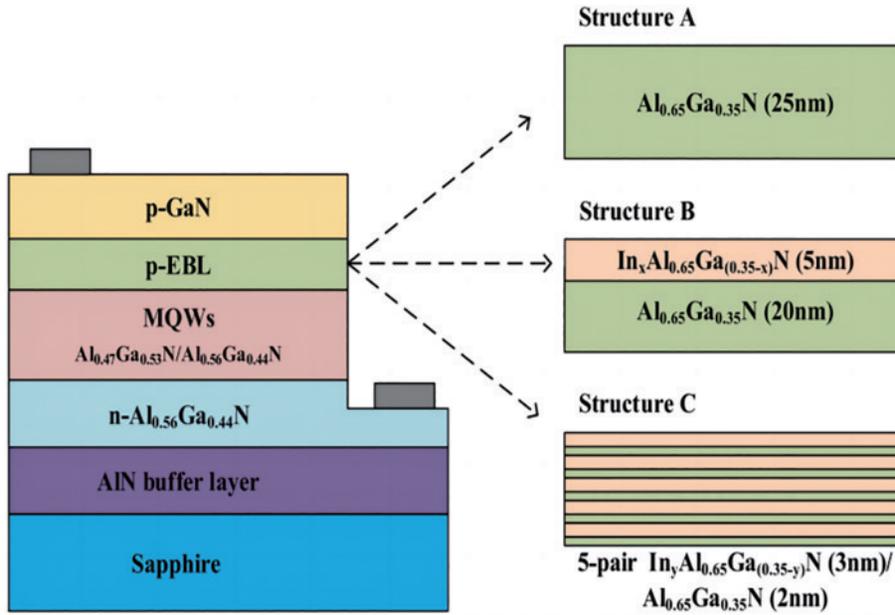


图 7 AlGa_{0.55}N 基深紫外 LED 结构和三种 EBL 结构示意图^[22]

Fig. 7 Schematic diagram of AlGa_{0.55}N based deep ultraviolet LED structure and three types of EBL structures^[22]

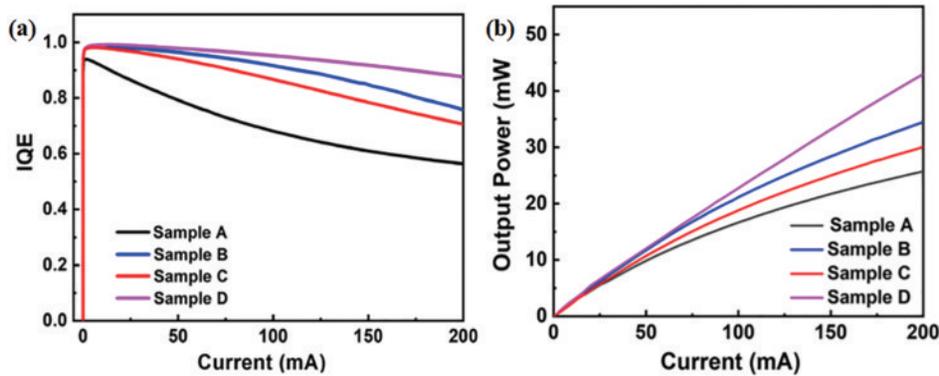


图 8 四种不同 p-EBL 结构的 AlGa_{0.55}N 基深紫外 LED 的 IQE 和光输出功率示意图^[23]。(a) IQE 示意图; (b) 光输出功率示意图

Fig. 8 IQE and optical output power schematics of four AlGa_{0.55}N based deep ultraviolet LEDs with different p-EBL structures^[23].

(a) Schematic of IQE; (b) schematic diagram of optical output power

善空穴传输并减少电子泄漏。由于 AlInGa_N/AlInN 超晶格结构中有带内隧穿,空穴在传输过程中获得能量,有助于空穴传输到有源区,进一步提高了载流子的注入效率。与具有传统结构的 EBL 相比,采用 AlInGa_N/AlInN 超晶格结构作为 EBL 的 AlGa_N 基深

紫外 LED 的 IQE 达 57%,如图 9 所示。并且通过模拟研究表明,即使提高注入电流,EBL 采用 AlInGa_N/AlInN 超晶格结构的 AlGa_N 基深紫外 LED 表现出几乎无效率下降的效果,这给研究 p-EBL 势垒提供了一个全新方向。

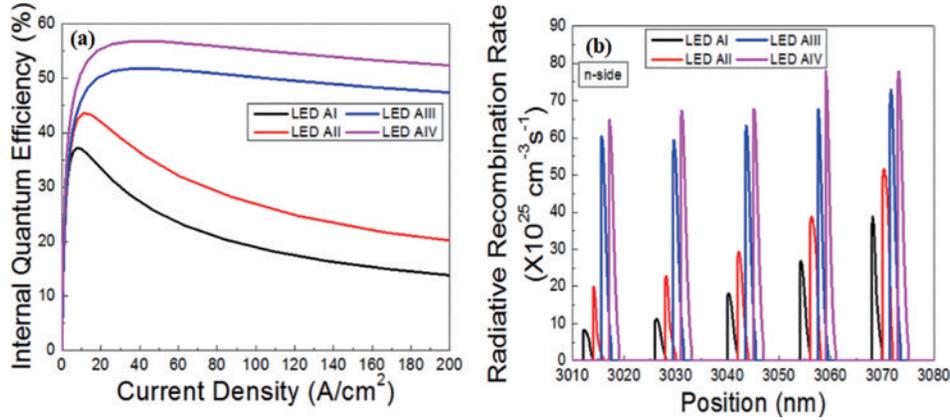


图 9 四种不同 p-EBL 结构的非极性 a 面 AlGa_N 基深紫外 LED 的 IQE 和辐射复合率示意图^[24]。(a) IQE 示意图; (b) 辐射复合率示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of IQE and radiative complexity of four non-polar a-plane AlGa_N based deep ultraviolet LEDs with different p-EBL structures^[24]. (a) Schematic of IQE; (b) schematic of radiative complexity

除了探索 p-EBL 势垒外,Zhang 等^[25]制备出了一种用四元 AlInGa_N 作为多量子阱(MQW)区域中量子势垒材料且没有 p-EBL 的 AlGa_N 基深紫外 LED,如图 10 所示。仿真结果表明,具有该设计的 AlGa_N 基深紫外 LED 有效的阻挡了电子泄漏和促进了空穴注入,其 IQE 达 93.4%。

严重,降低了器件的载流子辐射复合效率。

AlGa_N 基深紫外 LED 中的 AlGa_N 薄膜位错密度会随着 Al 组分质量分数的增加而提高。在 LED 器件中,电子与空穴的非辐射复合通常发生在有位错的位置,因此 AlGa_N 的外延质量对提高 AlGa_N 基深紫外 LED 的载流子辐射复合效率起着至关重要作用。为了降低 AlGa_N 外延生长过程中产生的位错密度,提高载流子辐射复合效率,科研人员使用同质衬底、异质衬底和氮化铝(AlN)模板类同质外延生长技术来实现。但是,廉价可靠的同质外延衬底难以获得,因此具有技术成熟、价格低廉、对 200~400 nm 之间的紫外光透明等优良特性的异质蓝宝石衬底成为 AlGa_N 材料外延生长的理想衬底。由于蓝宝石与 AlGa_N 是异质结构,不可避免地造成高的位错密度,因此,为了降低位错密度,AlGa_N 基深紫外 LED 大多数都采用 AlN 模板类同质外延生长 AlGa_N,即在蓝宝石衬底与 AlGa_N 之间生长 AlN 模板。然而,AlN 模板在生长过程中经常会有开裂等其他现象,从而降低了 AlGa_N 的生长质量,增加了 AlGa_N 基深紫外 LED 的非辐射复合中心,最终导致载流子辐射复合效率下降^[27]。因此提高 AlN 质量成为生长高质量 AlGa_N 的一个重要研究方向。为此两步生长技术^[28]、三步生长技术^[29]、V/III 比调制技术^[30]、脉冲原子层外延技术^[31]、氨脉冲流多层生长技术^[32]、外延横向过生长(ELOG)技术^[33]等相继被用来提高 AlN 质量。目前,AlN 生长过程结合高温退火技术被认为是提高 AlN 质量最现实和有效的方法。Liu 等^[34]通过金属有机化学气相沉淀和高温退火技术,在 c 面蓝宝石衬底上得到了位错密度为 $9.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 且

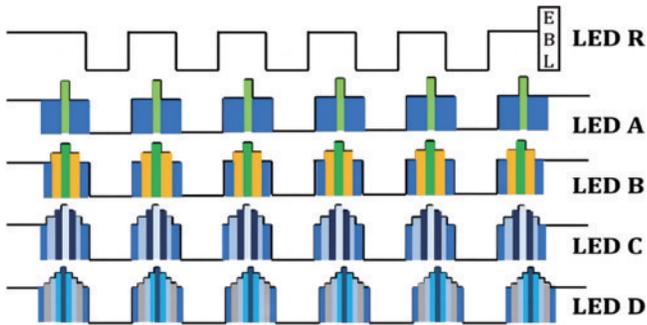


图 10 LED R、A、B、C 和 D 在 MQW 区域中量子势垒结构示意图^[25]

Fig.10 Schematic diagram of quantum barrier structures of LED R, A, B, C, and D in the MQW region^[25]

2.2 基于载流子辐射复合效率方面提高 AlGa_N 基深紫外 LED 内量子效率

2.2.1 高质量 AlGa_N 的制备

对于 InGa_N 基 LED 来说,虽然位错密度一般也在 10^8 cm^{-2} 以上,但是其内量子效率处于较高水平,这是由于在 InGa_N 基 LED 中的 In 团簇可以把载流子限制在没有位错的地方^[26]。与 InGa_N 基 LED 不同,AlGa_N 基深紫外 LED 不存在这种类似于 In 团簇的金属团簇,因此其有源区的载流子辐射复合受到位错的影响非常

无裂纹的 4 英寸 (1 英寸 = 2.54 cm) AlN, 并在其上继续生长出只有 700 nm 厚的高质量 AlN, 如图 11 所示。而采用 ELOG 技术生长的 AlN 需要达到 3~4 μm 才能获得高质量的 AlN, 因此采用此技术不仅提高了 AlN 的质量, 还降低了生长成本。除了在蓝宝石衬底的 c 面生长 AlN 层, Xing 等^[35]通过金属有机化学气相沉淀

和高温退火技术, 在蓝宝石衬底的 r 面上外延生长具有非极性面 a 面的 AlN, 所获得的 AlN 的位错密度降低到 $3.7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 如图 12 所示。AlN 位错密度的降低提高了 AlGaIn 的外延质量, 进而提高了 AlGaIn 基深紫外 LED 的载流子辐射复合效率。

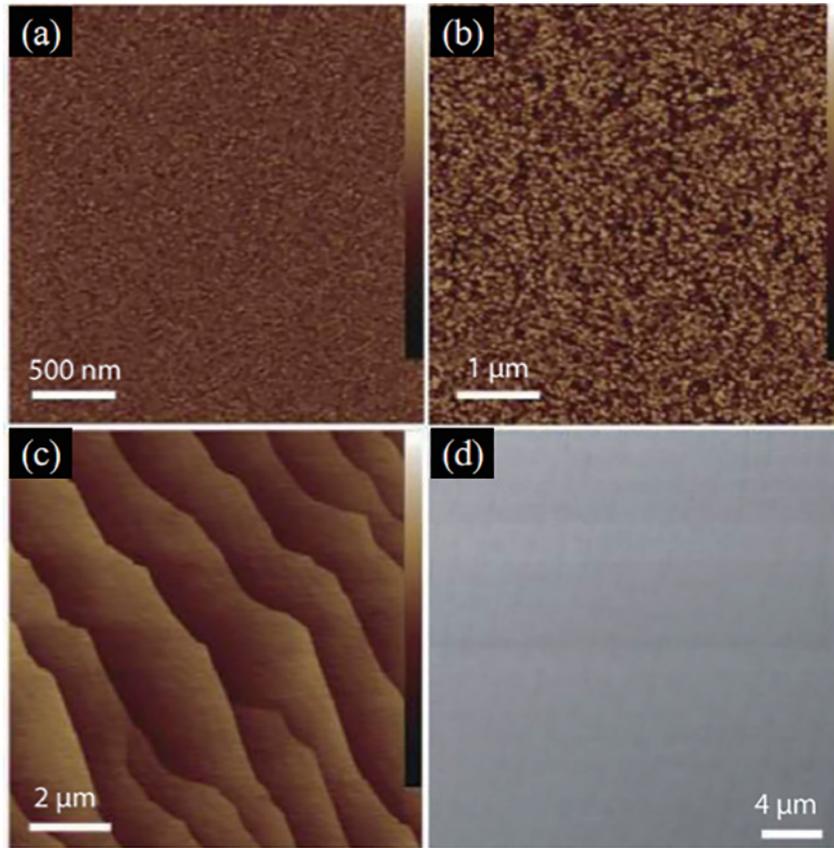


图 11 在 c 面蓝宝石衬底上结合高温退火技术生长 AlN 的 AFM 和 SEM 图像^[34]。(a)溅射生长的 AlN; (b)高温退火生长的 AlN; (c)高温退火生长的 AlN 再生长 AlN 的 AFM 图。(d)高温退火生长的 AlN 再生长 AlN 的 SEM 图

Fig. 11 AFM and SEM images of AlN grown on c-plane sapphire substrate in combination with high-temperature annealing technique^[34]. (a) Sputter-grown AlN; (b) high-temperature annealing-grown AlN; (c) AFM image of high-temperature annealing-grown AlN regrown AlN; (d) SEM image of high-temperature annealing grown AlN regrown AlN

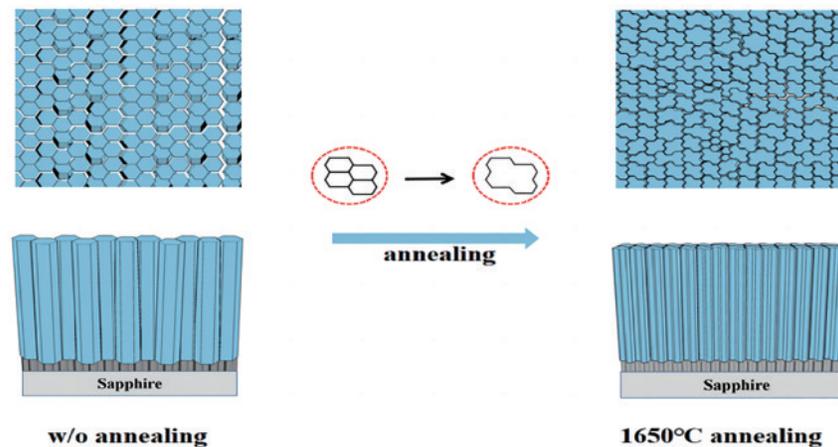


图 12 AlN 高温退火后晶体改善示意图^[35]

Fig. 12 Schematic diagram of crystal improvement after high temperature annealing of AlN^[35]

2.2.2 极化效应

载流子辐射复合效率除了受 AlGaIn 生长质量的影响外,还受极化效应的影响。AlGaIn 基深紫外 LED 中的 AlGaIn 为极性材料,存在自发极化效应,同时在晶体生长时两层材料之间的晶格失配和热失配会产生压电极化。自发极化与压电极化产生的电场导致 MQW 发生量子限制斯塔克效应(QCSE)。MQW 能带弯曲使得电子和空穴波函数分离,降低了电子和空穴的辐射复合效率。另外,EBL 与最后一个量子势垒和 EBL 与电子注入层接触处的 EBL 能带在极化效应下发生弯曲形成一个小小的下倾角,从而进一步降低了载流子辐射复合效率^[36]。为了解决极化效应带来的问题,Jain 等^[37]对 MQW 的量子势垒进行了研究,提出在无 EBL 的 AlGaIn 基深紫外 LED 结构中,使用渐变阶梯量子势垒(GSQB)代替传统的量子势垒,如图 13 所示。采用此结构有效降低了有源区中的 QCSE,提高了电子和空穴波函数的重叠率。此外,这种特殊设计的量子势垒显著降低了电子在有源区的热速度和平均自由程,极大地限制了电子在有源区的移动距离。

实验结果表明,具有 GSQB 结构的 AlGaIn 基深紫外 LED 的 IQE 比传统量子势垒结构提高了 50%,并且在 0~60 mA 注入电流下仅表现出约 20.68% 的效率下降,这是具有传统量子势垒结构的 AlGaIn 基深紫外 LED 所不具备的。Du 等^[38]提出用具有 V 形结构的量子阱来消除极化效应对载流子辐射复合的影响,如图 14 所示。实验结果表明,与 Al 成分不变的量子阱相比,采用 V 形量子阱减轻了能带倾斜所造成波函数分离的作用,具有 V 形量子阱结构的 AlGaIn 基深紫外 LED 的载流子辐射复合效率大约提高了 200%,从而使 EQE 提高了 48%。除了对 MQW 进行研究外,研究人员还引入了许多其他方法来减缓极化效应对载流子辐射复合效率的影响。例如,Tian 等^[39]研究了 Si 掺杂的 AlGaIn 量子势垒对(0001)取向的 AlGaIn 基深紫外 LED 的光功率的影响。他们发现有源区中的极化感应电场被 Si 掺杂的量子势垒屏蔽,电子和空穴波函数之间的空间重叠得到了改善,从而改进了有源区的载流子辐射复合。

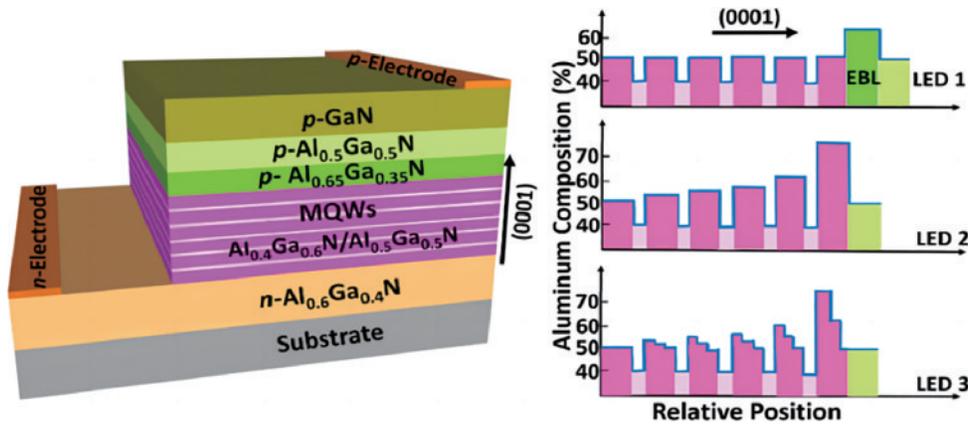


图 13 AlGaIn 基深紫外 LED 结构和三种量子势垒结构示意图^[37]

Fig. 13 Schematic diagram of AlGaIn based deep ultraviolet LED structure and three types of quantum barrier structures^[37]

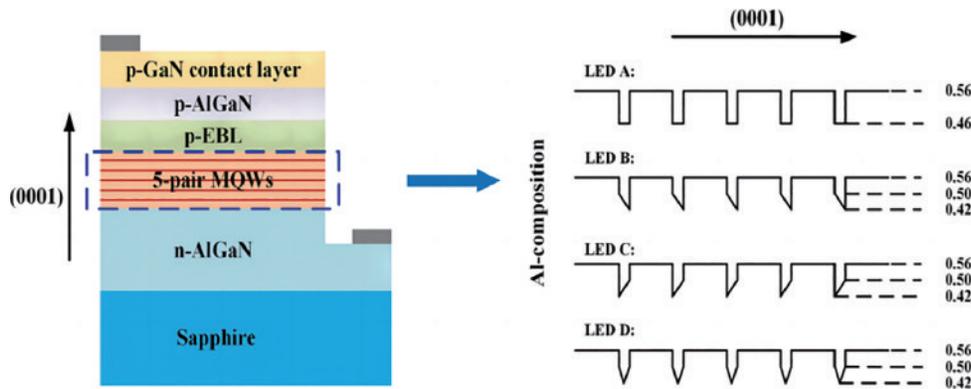


图 14 AlGaIn 基深紫外 LED 结构和四种量子势垒结构示意图^[38]

Fig. 14 Schematic diagram of AlGaIn based deep ultraviolet LED structure and four quantum barrier structures^[38]

2.2.3 载流子分布不均

MQW 中载流子分布不均匀是导致载流子辐射复合效率下降的另一个原因。在 LED 中,空穴漂移速率

相对于电子较慢,因此大量的载流子在靠近 p 型区域侧的 MQW 中积累,造成 MQW 中载流子分布不均匀,进而导致载流子辐射复合效率的下降。为了提高

MQW 中载流子分布的均匀性, 研究人员提出了许多方法。Liu 等^[40]发现提高 AlGaIn 基深紫外 LED MQW 中的载流子分布均匀性的关键因素是减速 n-AlGaIn 中的热电子。因此, 他们提出在有源区和 n-AlGaIn 之间引入 $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}/\text{Al}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{N}$ 超晶格电子限制层来实现电子减速, 如图 15 所示。超晶格结构电子限制层降低了电子的漂移速率, 有助于平衡有源区中载流子的分布, 从而促进了载流子辐射复合。Cao 等^[41]首次制备出具有双向阶梯势垒 (BSB) 结构的 AlGaIn 基深紫外 LED。BSB 结构是由沿着 (0001) 方向逐步减少 Al 组分的量子势垒和在靠近 p 侧的两个量子阱上集成 2 nm 厚的薄条形势垒组成的, 如图 16 所示。这种特殊设计的结构可以有效阻止电子在靠近 p 侧的量子阱中的积累, 同时, 在靠近 p 侧的量子势垒上集成的薄条形

势垒通过能带调制作用能增加有源区中的空穴迁移。与参考结构相比, 具有 BSB 结构的 AlGaIn 基深紫外 LED 的载流子辐射复合效率提高了 147%, 并且其 IQE 达 78.75%。除了通过提高 MQW 中载流子分布的均匀性来提高载流子辐射复合效率外, 还可以利用载流子分布的不均匀性来提高载流子辐射复合效率。Wang 等^[42]在最后一个量子势垒和电子阻挡层之间的界面上引入非对称量子阱 (AQW) 以充分利用载流子不均匀分布的特性, 如图 17 所示。由于 AQW 是由最后一个量子势垒的 Al 组分阶梯渐变减少形成的, 因此在最后一个量子势垒处形成了一个载流子聚集区域, 电子和空穴在此区域重新聚集并复合。研究结果表明, AlGaIn 基深紫外 LED 的 IQE 达到 87.26%, 且光输出功率提高大约 120%。

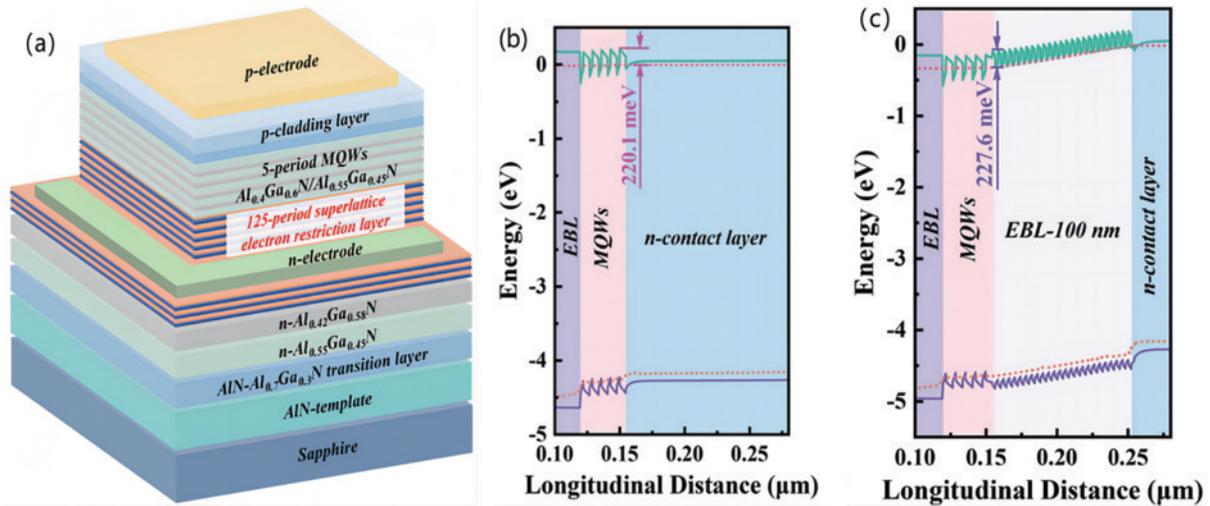


图 15 AlGaIn 基深紫外 LED 的结构和能带示意图^[40]。(a) 插入超晶格电子限制层的 AlGaIn 基深紫外 LED 结构示意图; (b) 无电子限制层的能带示意图; (c) 插入 100 nm 电子限制层的能带示意图

Fig. 15 Schematic structures and energy bands of AlGaIn based deep ultraviolet LED^[40]. (a) Schematic structure of AlGaIn-based deep-ultraviolet LED with insertion of a superlattice electron-limiting layer; (b) schematic energy bands without an electron-limiting layer; (c) schematic energy bands with insertion of a 100 nm electron-limiting layer

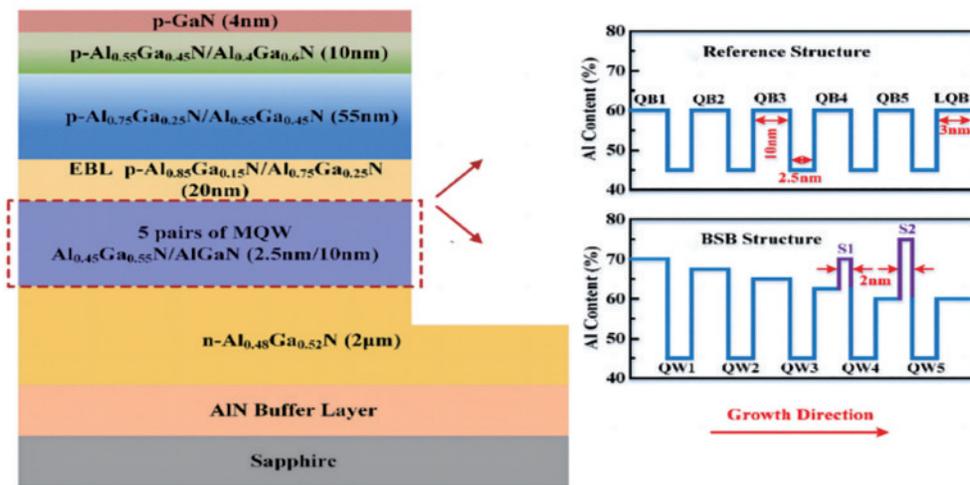


图 16 AlGaIn 基深紫外 LED 结构和两种量子势垒结构示意图^[41]

Fig. 16 Schematic diagram of AlGaIn based deep ultraviolet LED structure and two types of quantum barrier structures^[41]

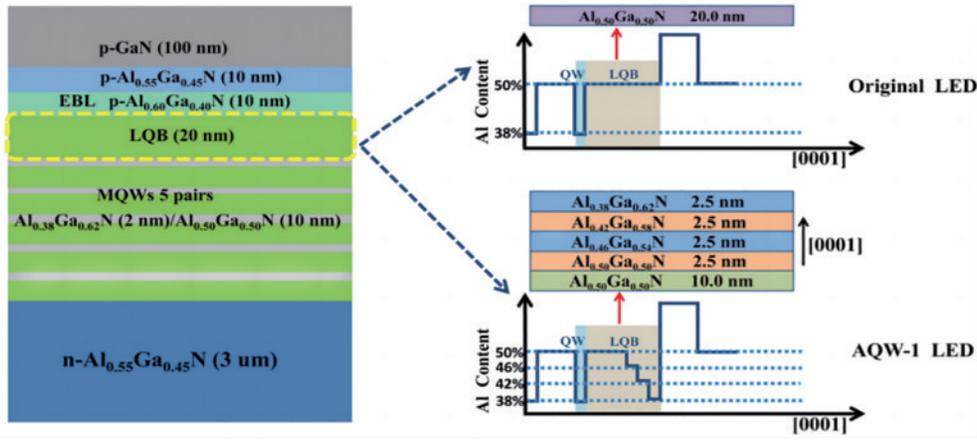


图 17 AlGaIn 基深紫外 LED 结构和 AQW 结构实现示意图^[42]

Fig. 17 Schematic diagram of AlGaIn based deep ultraviolet LED structure and AQW structure implementation^[42]

2.2.4 电流拥堵效应

目前主流的 AlGaIn 基深紫外 LED 一般都是以蓝宝石为衬底进行倒装设计的。然而蓝宝石衬底是绝缘体,因此需要把生长在底层的 n 型层延伸出来,同时 n 型金属和 p 型金属电极设计在同一面。在电流注入下,AlGaIn 基深紫外 LED 受蓝宝石衬底性质和电极设计等因素影响,会产生电流拥堵效应,从而导致载流子非辐射复合的几率增加和载流子辐射复合的效率降低,AlGaIn 基深紫外 LED 结温增加,降低了器件的寿命。因此实现均匀的电流分布,成为提升 AlGaIn 基深紫外 LED 载流子辐射复合效率和减少芯片发热亟待解决的问题。其中,华中科技大学陈长清教授团队在电极方面做了一系列的工作。例如,Zhang 等^[43]提出了一种用于波长为 280 nm 的 AlGaIn 基深紫外 LED 的新型蜂窝孔状电极(HHSE)结构,如图 18 所示。该结构有利于 AlGaIn 基深紫外 LED 的电流扩展、发光和散热等。与传统叉指电极的 AlGaIn 基深紫外 LED 相比,具有 HHSE 电极的深紫外 LED 的有效电流扩展面积提高了 35.3%,并且芯片温度从 93.2 °C 下降至 70.6 °C。除了从电极方面实现均匀的电流分布外,河北工业大学张紫辉教授团队还在其他方面进行了研究。Chen 等^[44]在 n-AlGaIn 层中插入 p-AlGaIn 层,使得

n-AlGaIn 层中产生一个能垒,如图 19 所示。突变的能垒增大了电子注入层的电阻率,减轻了电子注入层与空穴注入层之间电阻率的不平衡,从而实现了横向电流的扩展。实验结果表明,电流均匀分布不仅提高了 AlGaIn 基深紫外 LED 的 IQE,还降低了正向电压,抑制了自热效应。此外,张紫辉教授团队还提出使用极化隧道结来促进载流子隧穿,从而抑制电流拥挤效应^[45]。

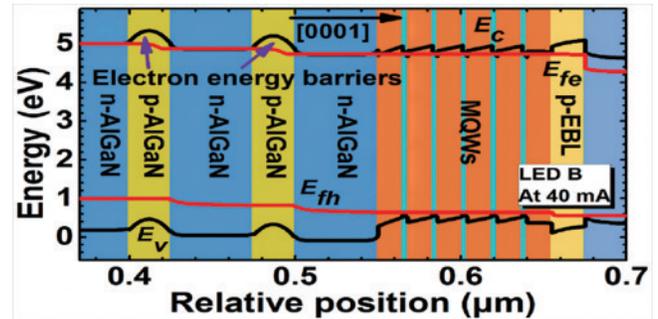


图 19 在 n-AlGaIn 层中插入一层 p-AlGaIn 层的 AlGaIn 基深紫外 LED 能带分布图^[44]

Fig. 19 Distribution of energy band of AlGaIn based deep ultraviolet LED with a layer of p-AlGaIn inserted in n-AlGaIn layer^[44]

3 AlGaIn 基深紫外 LED 光提取效率面临的挑战和解决途径

由式(1)可知,影响 EQE 的因素有 IQE 和 LEE。在前面已经对 IQE 面临的挑战和解决途径进行了相关讨论。因此,下面对影响 AlGaIn 基深紫外 LED EQE 的 LEE 进行详细讨论。在 AlGaIn 基深紫外 LED 中,有源区域中产生的光只有逃逸到自由空间才能被用于实际应用中。然而,AlGaIn 基深紫外 LED 在光提取上还面临诸多挑战,例如,深紫外光被 p-GaN 电极接触层和电极吸收、半导体与空气界面之间的高折射率造成严重的全内反射以及偏振光变成以横向磁场

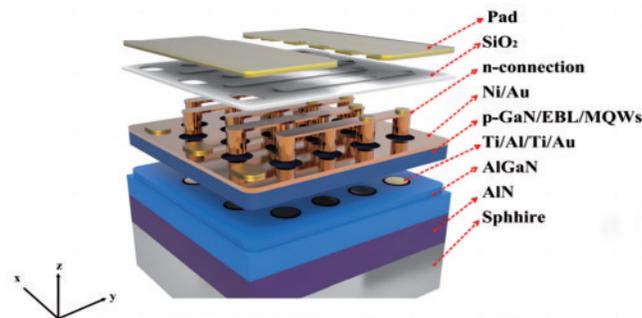


图 18 电极 HHSE 结构的 AlGaIn 基深紫外 LED 示意图^[43]

Fig. 18 Schematic diagram of AlGaIn based deep ultraviolet LED with HHS structure as electrode^[43]

(TM)模式为主导。在不对 AlGaIn 基深紫外 LED 进行相关提高光提取措施的情况下,LEE 不足 10%。因此,限制 AlGaIn 基深紫外 LED EQE 进一步发展的主要瓶颈之一是低的 LEE^[46]。

3.1 光学吸收

AlGaIn 基深紫外 LED 大多数都是在蓝宝石衬底上外延生长的。由于蓝宝石衬底具有对紫外光透明特性,因此,AlGaIn 基深紫外 LED 通过采用倒装结构技术提高 LEE。在此基础上,为了更进一步提高 AlGaIn 基深紫外 LED 的 LEE,对深紫外光透明的 p 型电极接触层和对深紫外光具有高反射的电极研究通常被用来解决光学吸收问题。Takano 等^[5]首次报道了采用 p-AlGaIn 电极接触层替代传统的 p-GaN 电极接触层,采用 p-AlGaIn 电极接触层的 AlGaIn 基深紫外 LED 减少了对向上传播的光吸收,同时采用 Rh 代替传统的反射 p 电极,采用 Rh 作为反射电极提高了将向上的光反射到蓝宝石背面的效率,如图 20 所示。在 20 mA 的工作电流下,采用 p-AlGaIn 电极接触层和 Rh 反射 p 电极结构组合的 275 nm AlGaIn 基深紫外 LED 的 EQE 超过了 20%。除了研究 Rh 金属作为高反射电极外,研究人员还对 Ag、Al、Pd 等对深紫外光高反射的金属进行了研究。Zhang 等^[47]在高度透明的 p 型电极接触层上采用 Ag 纳米点/Al 反射电极,如图 21 所示,通过将 p-GaN 电极接触层减薄到几纳米,实现了高度透明的 p 型电极接触层,提高了深紫外光在 p-GaN 电极接触层的光透射率。当在电流低于 200 mA 时,与传统的 Ni/Au 电极相比,具有 Ag 纳米点/Al 电极的 AlGaIn 基深紫外 LED 的最大光输出功率和 EQE 分别提高了 52% 和 58%。最近, Wang 等^[48]用 Rh/Al 反射 p 型电极替换 Ag 纳米点/Al 反射电极,优化后, Rh/Al 反射 p 型电极的反射率大于 70%,比接触电阻率为 $3.75 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由于 LEE 的提高,与使用 Ni/Au 作为 p 型电极的 AlGaIn 基深紫外 LED 相比,波长为 278 nm 的 AlGaIn 基深紫外 LED 的插座效率提高了 57%。除了对高反射电极结构进行

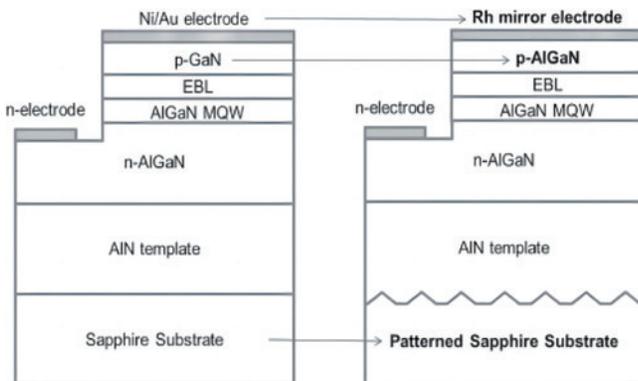


图 20 具有传统结构和新型结构的 AlGaIn 基深紫外 LED 示意图^[5]

Fig. 20 Schematic diagram of AlGaIn based deep ultraviolet LED with traditional and new structures^[5]

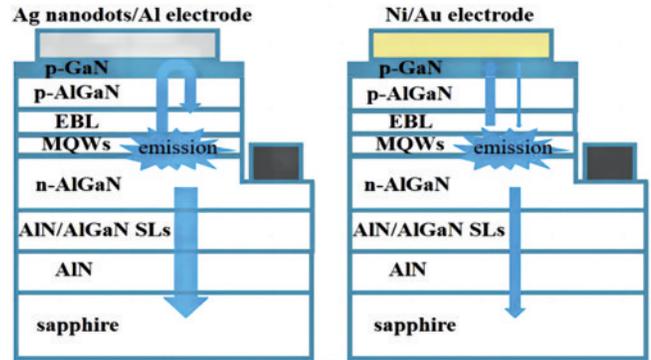


图 21 具有 Ag 纳米点/Al 电极和 Ni/Au 电极的 AlGaIn 基深紫外 LED 示意图^[47]

Fig. 21 Schematic diagram of AlGaIn based deep ultraviolet LED with Ag nanodots/Al electrode and Ni/Au electrode^[47]

研究外,光子晶体^[49]、分布式布拉格反射器^[50]和全向反射器^[51]等其他反射结构也被用于提高 LEE。

3.2 全内反射

AlGaIn 基深紫外 LED 在外延层/衬底界面和衬底/空气界面处的折射率差异较大,因此造成严重的全内反射(TIR)。大量光子在 AlGaIn 基深紫外 LED 芯片内部被禁锢,并且在内部经过多次反射后最终被吸收。目前提高 AlGaIn 基深紫外 LED 的 LEE 有效途径是破坏界面的 TIR,其中衬底表面粗化是破坏界面的 TIR 最常用技术。衬底与空气界面处由于衬底表面的粗化而出现大量散射现象,禁锢在 AlGaIn 基深紫外 LED 内部的光子逸出。Khizar 等^[52]首次在波长 280 nm 的 AlGaIn 基深紫外 LED 蓝宝石衬底上集成了微透镜阵列,如图 22 所示。由于微透镜阵列粗化了蓝宝石衬底表面,与没采用微透镜的 AlGaIn 基深紫外 LED 相比,在 20 mA 工作电流下,输出功率提高了 55%。后来, Liang 等^[53]通过纳米光刻和湿法腐蚀技术制备了纳米透镜阵列来进一步提高 AlGaIn 基深紫外 LED 的 LEE。当纳米透镜半径为 350 nm 时, AlGaIn 基深紫外 LED 的 LEE 提高了 24.7%。最近, Wang 等^[54]在蓝宝

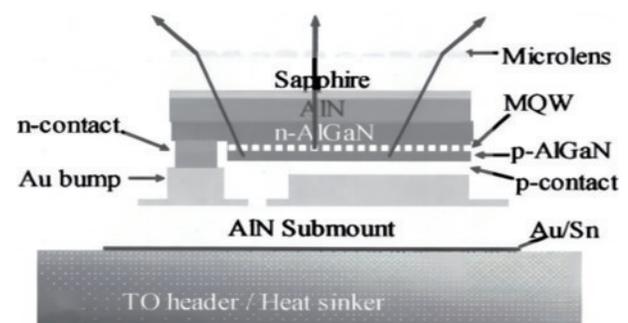


图 22 蓝宝石衬底上集成微透镜阵列的 AlGaIn 基深紫外 LED 结构示意图^[52]

Fig. 22 Structure diagram of AlGaIn based deep ultraviolet LED with integrated microlens array on sapphire substrate^[52]

石衬底背面镀上一层 140 nm 的 SiO_2 减反射膜,如图 23 所示。由于 LEE 的提高,AlGaIn 基深紫外 LED 的光功率提高了 5.5%。AlGaIn 基深紫外 LED 的 LEE 得到提高的主要原因是,在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面处产生 $3\lambda/2$ 光相干效应,破坏了界面处的 TIR。最近,Qian 等^[53]在内部粗化的蓝宝石衬底表面上沉积 SiO_2 抗反射膜来

增强光提取,如图 24 所示。模拟结果表明,内粗化蓝宝石衬底上的空气孔结构有利于大角度光提取,而 SiO_2 减反射膜有利于低角度光提取。尤其是在以光发射方式为 TM 模式占主导地位的 275 nm 的 AlGaIn 基深紫外 LED 中,所提出的 AlGaIn 基深紫外 LED 的 LEE 提高了 108%。

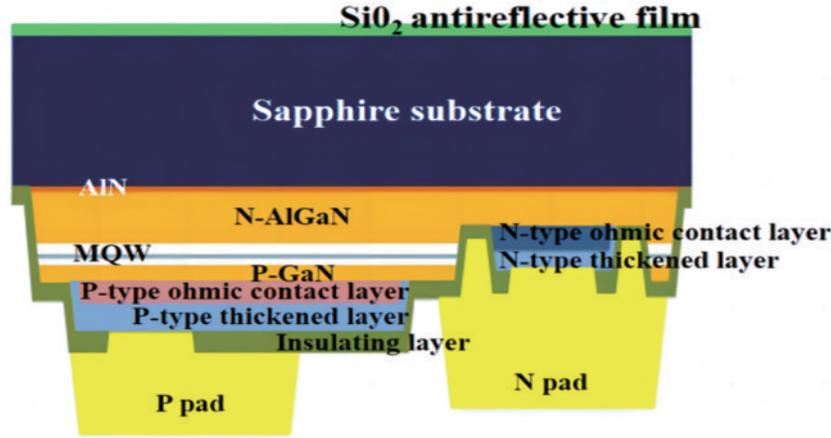


图 23 具有抗反射 SiO_2 的 AlGaIn 基深紫外 LED 器件结构示意图^[54]

Fig. 23 Structure diagram of AlGaIn based deep ultraviolet LED device with antireflective SiO_2 ^[54]

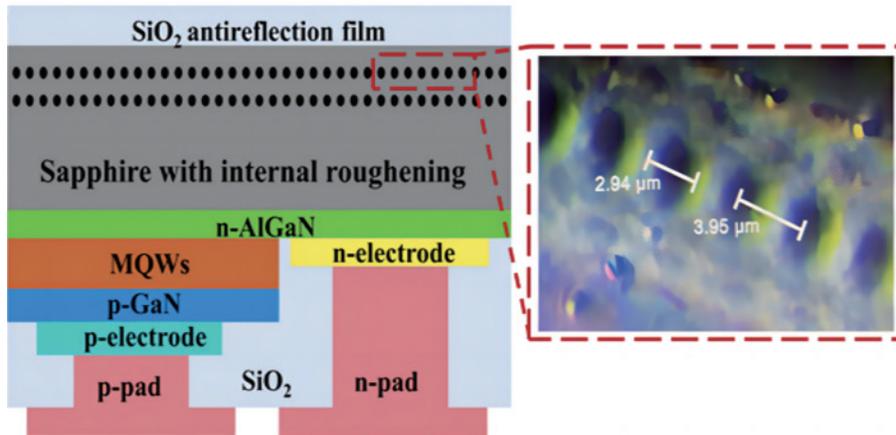


图 24 蓝宝石衬底表面涂覆 SiO_2 并内部粗化的 AlGaIn 基深紫外 LED 器件结构示意图^[55]

Fig. 24 Structure diagram of AlGaIn based deep ultraviolet LED device coated with SiO_2 on the surface of sapphire substrate and internally roughened^[55]

3.3 光学极化

在可见光 LED 中,光的发射方式主要是以横向电场(TE)模式为主导,其偏振光的方向是在垂直于衬底的方向上传播。而在 AlGaIn 基深紫外 LED 中,随着 Al 组分质量分数的增加,主导光的发射方式由 TE 模式向 TM 模式转化,其中 TM 模式的偏振光是在平行于衬底的方向传播的。与 TE 模式相比,TM 模式的偏振光更难被提取,即 TE 模式比 TM 模式有更高的提取效率。Ryu 的模拟表明 AlGaIn 基深紫外 LED 中的 TM 模式的 LEE 不到 TE 模式的 $1/10$ ^[56]。因此,提高 AlGaIn 基深紫外 LED 的 LEE 可以通过提高 TM 模式的 LEE 或者增加发射光中 TE 模式的占比来实现。其中衬底表面的粗化或图形化对 TE 和

TM 模式的 LEE 都有所改善。Zhang 等^[57]在纳米图案化蓝宝石衬底(NPSS)上生长 AlGaIn 基深紫外 LED,并用网状结构的 p-GaN 替换传统结构的 p-GaN。实验结果表明,具有 NPSS 和网状结构 p-GaN 组合的 AlGaIn 基深紫外 LED 的 TE 和 TM 模式的 LEE 分别提高了 124% 和 112%。

LED 的 LEE 因侧壁出光的增加而提高^[58],因此对 AlGaIn 基深紫外 LED 侧壁的研究也是增强 TM 模式 LEE 的另一种思路。Yun 等^[59]对 AlGaIn 基深紫外 LED 是否采用倾斜侧壁进行研究,结果表明,具有倾斜侧壁结构的 AlGaIn 基深紫外 LED 的 TM 模式和 TE 模式的 LEE 分别提高了 37.7% 和 57.8%,如图 25 所示。接着,Chen 等^[60]研究了侧壁倾斜角度对 AlGaIn

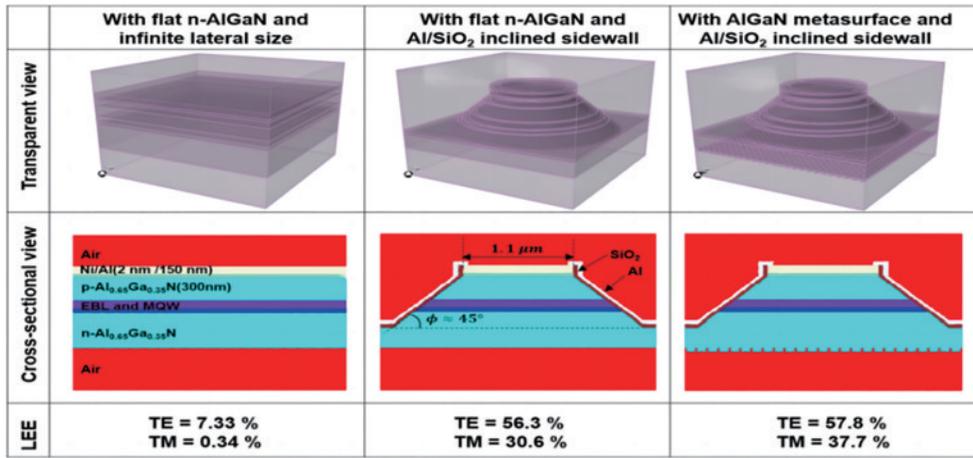


图 25 有无倾斜侧壁和 n-AlGaIn 与 Al/SiO₂ 是否平坦的 AlGaIn 基深紫外 LED 的透明、侧面和 LEE 示意图^[59]

Fig. 25 Schematic diagram of transparent, transverse, and LEE of AlGaIn based deep ultraviolet LEDs with or without inclined sidewalls and whether n-AlGaIn and Al/SiO₂ are flat^[59]

基深紫外 LED 光功率和 LEE 的影响。结果表明,在 35 A/cm² 的注入电流密度下,侧壁角度具有 37.83° 的 AlGaIn 基深紫外 LED 与侧壁无倾斜角度相比,其光功率增强了 48%,这归因于 TM 模式的 LEE 增强。最近, Peng 等^[61] 通过光刻、干蚀刻和溅射沉积等工艺,制造了侧壁倾斜且具有几何形状 (CSG) 的 AlGaIn 基深紫外 LED。实验结果表明,与传统的 AlGaIn 基

深紫外 LED 相比,具有侧壁倾斜和 CSG 结构的 AlGaIn 基深紫外 LED 的 LEE 提高了 10.5%。此外, Wang 等^[62] 通过热氧化将倾斜侧壁的 AlGaIn 和 GaN 分别转变为 Al_xGa_{2-x}O₃ 和 Ga₂O₃, 如图 26 所示。热氧化后的倾斜侧壁可以有效地提高 AlGaIn 基深紫外 LED 中 TM 偏振光的提取效率,其光输出功率从 0.69 mW 增加到 0.88 mW。

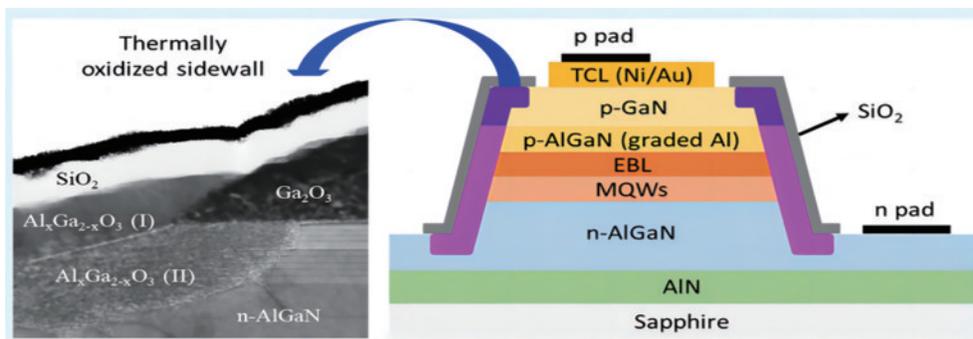


图 26 热氧化后的 AlGaIn 基深紫外 LED 结构示意图^[62]

Fig. 26 Structure diagram of AlGaIn based deep ultraviolet LED after thermal oxidation^[62]

除了增强 TM 模式偏振光的 LEE 方法之外,增加发射光中 TE 模式的占比也是一种值得探索的方法。Li 等^[63] 在势垒层和阱层之间插入 In_xAl_{1-x}N 层。他们发现, AlGaIn 基深紫外 LED 的 TE 模式变成主要发射方式,这主要归因于 TM 模式的电子与空穴波函数产生分离。在 2~300 A/cm² 的电流密度范围内,具有 In_xAl_{1-x}N (x=0.11, 0.13, 0.15) 插入层结构与传统结构的 TE 极化总自发发射率之比可达到 1.76~2.05。除了在势垒层和阱层间插入 In_xAl_{1-x}N 层外, Long 等^[64] 发现可以通过应变诱导价带排列来调控 AlGaIn 基深紫外 LED 的光学偏振各向异性。他们发现,随着底层 n-AlGaIn 层施加到 AlGaIn 基深紫外 LED MQW 上的内部压应变的增加,偏振度 (DOP) 从 -0.26 改善到 -0.06, 如图 27 所示。MQW 的内部压应变的增加,

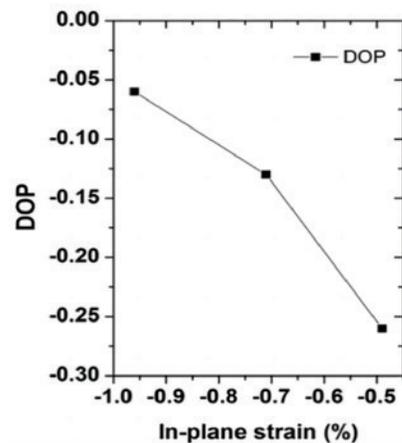


图 27 DOP 与压应变的关系图^[64]

Fig. 27 Relationship between DOP and compressive strain^[64]

提高了 AlGaIn 基深紫外 LED 的 TE 模式占比,从而使 AlGaIn 基深紫外 LED 的 LEE 提高了 40%。

4 结束语

自第一个紫外 LED 诞生以来,深紫外 LED 就引起了人们极大的关注和研究兴趣。经过几十年的发展,深紫外 LED 的性能得到稳步的提高。目前,基于 AlGaIn 的深紫外 LED 已初步实现工业化。然而,AlGaIn 基深紫外 LED 与已全面商业化的氮化物蓝光 LED 相比,其 EQE 仍旧处于较低水平。针对 EQE 低下问题,从载流子注入、载流子辐射复合和器件光提取等方面已经提出了解决方案。尽管目前还无法实现 AlGaIn 基深紫外 LED EQE 的巨大提升,但是在载流子注入、载流子辐射复合和器件光提取方面已取得一系列的突破。未来,在载流子注入效率提升方面,采用 AlInGaIn/AlInN 四元超晶格结构作为 EBL 可能是研究方向之一。在载流子辐射复合效率提升方面,采用同质单晶衬底值得探讨。对于 LEE,其提升空间巨大,是未来 AlGaIn 基深紫外 LED 最重要的研究方向。期待在不久的将来,AlGaIn 基深紫外 LED 拥有与已全面商业化的氮化物蓝光 LED 相同的 EQE。

参 考 文 献

- [1] Chen Y X, Ben J W, Xu F J, et al. Review on the progress of AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diodes [J]. *Fundamental Research*, 2021, 1(6): 717-734.
- [2] 竹涛,付顺江,谢蔚,等.短波紫外线的消杀机制与影响因素[J].*中国激光*, 2023, 50(9): 0907209.
Zhu T, Fu S J, Xie W, et al. UVC sterilization mechanism and influencing factors[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(9): 0907209.
- [3] 胡安. UVC(短紫外线/深紫外线)LED 的主要技术问题与发展方向[EB/OL]. (2021-04-08)[2021-04-08]. <https://www.ednchina.com/news/a6875.htm>.
Hu A. Main technical issues and development direction of UVC (short ultraviolet/deep ultraviolet) LEDs[EB/OL]. (2021-04-08) [2021-04-08]. <https://www.ednchina.com/news/a6875.htm>.
- [4] Kneissl M, Seong T Y, Han J, et al. The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(4): 233-244.
- [5] Takano T, Mino T, Jun S K, 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.
- [6] Narukawa Y, Ichikawa M, Sanga D, et al. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(35): 354002.
- [7] 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.
- [8] Cantu P, Keller S, Mishra U K, et al. Metalorganic chemical vapor deposition of highly conductive Al_{0.65}Ga_{0.35}N films[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(21): 3683-3685.
- [9] Zhu S X, Yan J C, Zhang Y, et al. The effect of delta-doping on Si-doped Al rich n-AlGaIn on AlN template grown by MOCVD[J]. *Physica Status Solidi C*, 2014, 11(3/4): 466-468.
- [10] Hasan M S, Mehedi I M, Reza S M F, et al. Analytical investigation of activation energy for Mg-doped p-AlGaIn [J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2020, 52(7): 1-10.
- [11] Aoyagi Y, Takeuchi M, Iwai S, et al. High hole carrier concentration realized by alternative co-doping technique in metal organic chemical vapor deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(11): 112110.
- [12] Wang J M, Wang M X, Xu F J, et al. Sub-nanometer ultrathin epitaxy of AlGaIn and its application in efficient doping[J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11: 71.
- [13] Zheng T C, Lin W, Liu R, et al. Improved p-type conductivity in Al-rich AlGaIn using multidimensional Mg-doped superlattices[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 21897.
- [14] Jiang K, Sun X J, Shi Z M, et al. Quantum engineering of non-equilibrium efficient p-doping in ultra-wide band-gap nitrides[J]. *Light: Science & Applications*, 2021, 10: 69.
- [15] Simon J, Protasenko V, Lian C X, et al. Polarization-induced hole doping in wide-band-gap uniaxial semiconductor heterostructures[J]. *Science*, 2010, 327(5961): 60-64.
- [16] Cao Y W, Lv Q J, Yang T P, et al. Realization of high-efficiency AlGaIn deep ultraviolet light-emitting diodes with polarization-induced doping of the p-AlGaIn hole injection layer[J]. *Chinese Physics B*, 2023, 32(5): 058503.
- [17] Chen Y D, Wu H L, Han E Z, et al. High hole concentration in p-type AlGaIn by indium-surfactant-assisted Mg-delta doping[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(16): 162102.
- [18] Zhang J, Tian W, Wu F, et al. The advantages of AlGaIn-based UV-LEDs inserted with a p-AlGaIn layer between the EBL and active region[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2013, 5(4): 1600310.
- [19] Zhang Z H, Kou J Q, Chen S W H, et al. Increasing the hole energy by grading the alloy composition of the p-type electron blocking layer for very high-performance deep ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Photonics Research*, 2019, 7(4): B1-B6.
- [20] Ye W T, Cheng Z J, Ren Z Y, et al. Efficient carrier confinement in AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes with a composition-graded electron-blocking layer[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2023, 220(2): 2200674.
- [21] Hirayama H, Tsukada Y, Maeda T, et al. Marked enhancement in the efficiency of deep-ultraviolet AlGaIn light-emitting diodes by using a multiquantum-barrier electron blocking layer[J]. *Applied Physics Express*, 2010, 3(3): 031002.
- [22] Du P, Shi L, Liu S, et al. High-performance AlGaIn-

- based deep ultraviolet light-emitting diodes with different types of InAlGaN/AlGaIn electron blocking layer[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2021, 60(9): 092001.
- [23] Dai Q, Zhang X, Wu Z L, et al. High performance of a non-polar AlGaIn-based DUV-LED with a quaternary superlattice electron blocking layer[J]. Journal of Electronic Materials, 2022, 51(9): 5389-5394.
- [24] Jamil T, Usman M. Optimized carrier confinement in deep-ultraviolet light-emitting diodes with AlInGaIn/AlInN superlattice electron blocking layer[J]. Materials Science and Engineering: B, 2022, 278: 115638.
- [25] Zhang K M, Liao F B, Lian M X, et al. Performance enhancement of deep-ultraviolet LEDs by using quaternary AlInGaIn polarization-engineered multiple-symmetrical-stair quantum barriers without electron blocking layer[J]. Applied Optics, 2022, 61(15): 4494-4499.
- [26] 尹瑞梅, 贾伟, 董海亮, 等. $(10\bar{1}1)$ 面 InGaIn 量子阱中的静电场反转对蓝光发光二极管光电性能的影响[J]. 光学学报, 2022, 42(21): 2125001.
Yin R M, Jia W, Dong H L, et al. Effect of electrostatic field inversion in $(10\bar{1}1)$ -plane InGaIn quantum wells on photoelectric properties of blue light-emitting diodes[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(21): 2125001.
- [27] Tsai C L, Liu H H, Chen J W, et al. Improving the light output power of DUV-LED by introducing an intrinsic last quantum barrier interlayer on the high-quality AlN template[J]. Solid-State Electronics, 2017, 138: 84-88.
- [28] Sun X J, Li D B, Chen Y R, et al. *In situ* observation of two-step growth of AlN on sapphire using high-temperature metal-organic chemical vapour deposition[J]. CrystEngComm, 2013, 15(30): 6066-6073.
- [29] Zhang Y H, Yang J, Zhao D G, et al. High-quality AlN growth on flat sapphire at relatively low temperature by crystal island shape control method[J]. Applied Surface Science, 2022, 606: 154919.
- [30] Streicher I, Leone S, Kirste L, et al. Effect of V/III ratio and growth pressure on surface and crystal quality of AlN grown on sapphire by metal-organic chemical vapor deposition[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2022, 40(3): 032702.
- [31] Rahman M N A, Sulaiman A F, Khudus M I M A, et al. Effects of pulse cycle number on the quality of pulsed atomic-layer epitaxy AlN films grown via metal organic chemical vapor deposition[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2019, 58(SC): SC1037.
- [32] Hirayama H, Fujikawa S, Noguchi N, et al. 222-282 nm AlGaIn and InAlGaIn-based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire[J]. Physica Status Solidi (a), 2009, 206(6): 1176-1182.
- [33] Long H L, Dai J N, Zhang Y, et al. High quality 10.6 μm AlN grown on pyramidal patterned sapphire substrate by MOCVD[J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(4): 042101.
- [34] Liu S F, Yuan Y, Sheng S S, et al. Four-inch high quality crack-free AlN layer grown on a high-temperature annealed AlN template by MOCVD[J]. Journal of Semiconductors, 2021, 42(12): 122804.
- [35] Xing K, Xie G X, Cheng X Y, et al. Non-polar a-plane AlN epitaxial films on r-plane sapphire with greatly reduced defect densities obtained by high-temperature annealing[J]. Journal of Crystal Growth, 2022, 597: 126855.
- [36] Fang G T, Zhang M, Xiong D Y. On the near-pole hole insertion layer and the far-pole hole insertion layer for multi-quantum-well deep ultraviolet light-emitting diodes[J]. Nanomaterials, 2022, 12(4): 629.
- [37] Jain B, Velpula R T, Patel M, et al. Improved performance of electron blocking layer free AlGaIn deep ultraviolet light-emitting diodes using graded staircase barriers[J]. Micromachines, 2021, 12(3): 334.
- [38] Du P, Shi L, Liu S, et al. Polarization-doped quantum wells with graded Al-composition for highly efficient deep ultraviolet light-emitting diodes[J]. Micro and Nanostructures, 2022, 163: 107150.
- [39] 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 (RRL)-Rapid Research Letters, 2018, 12(1): 1700346.
- [40] Liu K Z, Chen L, Luo T A, et al. Implementation of electron restriction layer in n-AlGaIn toward balanced carrier distribution in deep ultraviolet light-emitting-diodes[J]. Applied Physics Letters, 2022, 121(24): 241105.
- [41] Cao Y W, Lv Q J, Yang T P, et al. Improved hole injection and carrier distribution in AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes with bidirectional-staircase-barrier structure[J]. Journal of Luminescence, 2023, 257: 119699.
- [42] Wang Q, Zhang K, Li C G, et al. Modulating carrier distribution for efficient AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes by introducing an asymmetric quantum well[J]. Journal of Electronic Materials, 2021, 50(5): 2643-2648.
- [43] Zhang S, Wu F, Wang S, et al. Enhanced wall-plug efficiency in AlGaIn-based deep-ultraviolet LED via a novel honeycomb hole-shaped structure[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2019, 66(7): 2997-3002.
- [44] Chen Y F, Che J M, Chu C S, et al. Balanced resistivity in n-AlGaIn layer to increase the current uniformity for AlGaIn-based DUV LEDs[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2022, 34(20): 1065-1068.
- [45] Wang Y, Zhang Z H, Guo L, et al. Calculating the effect of AlGaIn dielectric layers in a polarization tunnel junction on the performance of AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes[J]. Nanomaterials, 2021, 11(12): 3328.
- [46] Wan H, Zhou S, Lan S, et al. Light extraction efficiency optimization of AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2020, 9(4): 046002.
- [47] Zhang N, Xu F J, Lang J, et al. Improved light extraction efficiency of AlGaIn deep-ultraviolet light emitting diodes combining Ag-nanodots/Al reflective electrode

- with highly transparent p-type layer[J]. *Optics Express*, 2021, 29(2): 2394-2401.
- [48] Wang L B, Xu F J, Lang J, et al. Transparent p-type layer with highly reflective Rh/Al p-type electrodes for improving the performance of AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2023, 62(3): 030904.
- [49] Du P W, Cheng Z Y. Enhancing light extraction efficiency of vertical emission of AlGaIn nanowire light emitting diodes with photonic crystal[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2019, 11(3): 1600109.
- [50] Shan M C, Guo C Y, Zhao Y M, et al. Nanoporous AlGaIn distributed Bragg reflectors for deep ultraviolet emission[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(7): 10081-10089.
- [51] Lee T H, Park T H, Shin H W, et al. Smart wide-bandgap omnidirectional reflector as an effective hole-injection electrode for deep-UV light-emitting diodes[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(2): 1901430.
- [52] Khizar M, Fan Z Y, Kim K H, et al. Nitride deep-ultraviolet light-emitting diodes with microlens array[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(17): 173504.
- [53] Liang R L, Dai J N, Xu L L, et al. High light extraction efficiency of deep ultraviolet LEDs enhanced using nanolens arrays[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2018, 65(6): 2498-2503.
- [54] Wang Y, Lv Z X, Qi S L, et al. Enhancement of light extraction efficiency of UVC-LED by SiO₂ antireflective film[J]. *Crystals*, 2022, 12(7): 928.
- [55] Qian Y Z, Liao Z F, Lv Z X, et al. Enhanced performance of 275-nm AlGaIn-based deep-ultraviolet LEDs via internal-roughed sapphire and SiO₂-antireflection film[J]. *Optics Letters*, 2023, 48(4): 1072-1075.
- [56] 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.
- [57] Zhang J, Chang L, Zhao Z Q, et al. Different scattering effect of nano-patterned sapphire substrate for TM- and TE-polarized light emitted from AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Optical Materials Express*, 2021, 11(3): 729-739.
- [58] 胡新培, 蔡俊虎, 叶媛媛, 等. 高光效 GaN 基 Micro-LED 仿真模型研究[J]. *光学学报*, 2022, 42(15): 1525001.
- Hu X P, Cai J H, Ye Y Y, et al. Study on simulation model of GaN-based Micro-LED with high light efficiency [J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(15): 1525001.
- [59] Yun J, Hirayama H. Investigation of light-extraction efficiency of flip-chip AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes adopting AlGaIn metasurface[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2021, 13(1): 2700313.
- [60] Chen Q, Zhang H X, Dai J N, et al. Enhanced the optical power of AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diode by optimizing mesa sidewall angle[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2018, 10(4): 6100807.
- [61] Peng K W, Tseng M C, Lin S H, et al. Sidewall geometric effect on the performance of AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Optics Express*, 2022, 30(26): 47792-47800.
- [62] Wang T, Lai W C, Sie S Y, et al. AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes with thermally oxidized Al_{1-x}Ga_{2x-3}O₃ sidewalls[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(17): 15027-15036.
- [63] Li Y, Zhu Y H, Wang M Y, et al. Enhanced TE-polarized emission of AlGaIn-based deep-ultraviolet light emitting diodes by using an InAlN insertion layer[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, 58(11): 114001.
- [64] Long H L, Wang S A, Dai J N, et al. Internal strain induced significant enhancement of deep ultraviolet light extraction efficiency for AlGaIn multiple quantum wells grown by MOCVD[J]. *Optics Express*, 2018, 26(2): 680-686.