宽禁带半导体材料与器件专题

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022053004

GaN 基近紫外激光器研究现状与进展

李亚钦[1,2]，刘建平[1,2]*，田爱琴[2]，李方直[1,2]，胡　磊[2]，李德尧[2]，杨　辉[1,2]

（1. 中国科学技术大学 纳米技术与纳米仿生学院，合肥 230026；
2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 纳米器件与应用重点实验室，江苏 苏州 215123）

摘　要： 氮化镓(GaN)基近紫外激光器(UVA LD，320～400 nm)在紫外固化、3D 打印以及医疗等领域具有广泛应用。文章首先概述了 GaN 基 UVA LD 的国内外研究现状与关键技术挑战，然后分析了如何从外延生长与结构设计的角度，解决 AlGaN 的应力调控、高效 p 型掺杂与量子阱中极化电场的抑制等关键问题，以期为进一步实现高功率、低阈值、长寿命 GaN 基 UVA LD 的外延生长提供参考。

关键词： 近紫外激光器；氮化镓；应力调控；p 型掺杂；极化电场

中图分类号： TN248　**文章编号：** 1001－5868(2022)03－0451－10

Current Status and Advances of GaN-based UV Laser Diodes for Near-UV Wavelength

LI Yaqin[1,2], LIU Jianpin[1,2], TIAN Aiqin[2], LI Fangzhi[1,2], HU Lei[2], LI Deyao[2], YANG Hui[1,2]

(1. School of Nano Technology and Nano Bionics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, CHN; 2. Key Lab. of Nanodevices and Applications, Suzhou Insitute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, CHN)

Abstract: GaN-based UV laser diodes for near-UV wavelength (UVA LD, 320～400 nm) are widely applied in the fields such as UV curing, 3D printing and medical. In this paper, the current status and key technical challenges of GaN-based UVA LD are reviewed, and then how to solve the main challenges of stress management, efficient p-type doping in AlGaN and minimizing polarization effect in multi-quantum wells are analyzed from the epitaxial growth and structural design. This will provide theoretical guidance for the epitaxial growth of the GaN-based UVA LD with high power, low threshold and long life.

Key words: UVA LD; GaN; stress management; p-type doping; polarization effect

0　引言

GaN 基紫外激光器(Laser Diode，LD)相较传统的固体激光器，具有发光效率高、波长可调、环保、尺寸小等诸多优点。根据波长，紫外波段可以划分为：长波紫外线即近紫外(UVA，320～400 nm)、中波紫外线(UVB，280～320 nm)、短波紫外线(UVC，200～280 nm)，其中，UVA 波段主要应用于油墨、树脂、聚合物和粘合剂等材料的紫外固化和轻型结构的 3D 打印，另外还可以用于感测(荧光增白剂)、防伪探测(验钞机)以及医疗(血液分析)等领域[1-2]。

自 2001 年，日本日亚(Nichia)公司报道了首个室温下(20 ℃)连续工作的 GaN 基 UVA LD 后[3]，日本名城大学(Meijo University)、德国柏林工大固体物理研究所(Michael Kneissl 研究小组)、日本浜松光电公司(Hamamatsu Photonics)等极少数单位也报道了半导体紫外激光器的相关进展。目前，已实现的 UVA LD 以 GaN 带边峰(365 nm)为界线，可以细分为两个部分，对于 365～400 nm 波段，基

收稿日期：2022－05－30.

基金项目：国家重点研发计划项目(2017YFE0131500)；广东省重点研发计划项目(2020B090922001)；国家自然科学基金项目(61834008)；江苏省重点研发计划项目(BE2020004，BE2021008-1)；广东省基础与应用基础研究基金项目(2019B1515120091).

* **通信作者：**刘建平　**E-mail：**jpliu2021@sinano.ac.cn

于 InGaN 材料作为量子阱，结合与可见光激光器相同的生长及制造技术，发光波长大于 370 nm，以连续波模式工作的低阈值电流密度、长寿命 GaN 基紫外激光器已实现商业化。但对于基于 AlGaN 材料体系的 340～365 nm 较短波段，受制于张应力累积、极化效应、缺陷密度高及 p-AlGaN 掺杂困难等因素，器件研制难度大，激光器性能差。

本文首先概述了电泵浦 GaN 基 UVA LD 国内外研究进展及基本的器件结构，接着总结了 UVA LD 目前所面临的关键挑战，最后分析了如何从外延生长与结构设计的角度，解决 AlGaN 的应力调控、高效 p 型掺杂与量子阱中极化电场的抑制等关键问题，以期为进一步实现高功率、低阈值、长寿命 GaN 基 UVA LD 的外延生长提供参考。

1 GaN 基近紫外激光器研究现状

1.1 国内外研究进展

相比已取得重要进展、性能稳步提升甚至已实现商业化进程的 GaN 基蓝绿光激光器[4-10]，国际上关于 GaN 基紫外激光器的产品或研究报道较少。2001 年，Nichia 公司 Nakamura 等研制的 GaN 基 UVA LD，激射波长为 369 nm，阈值电流密度为 3.5 kA/cm^2，最大输出功率为 4 mW，在室温下(20 ℃)可连续工作 2 000 h[11]。目前，Nichia 公司的 UVA LD(370～380 nm，390～400 nm)已实现商业化，工作电流约为 110 mA。2003 年，德国柏林工大 Kneissl 研究小组研制出在脉冲电流下，激射波长为 360 nm(阈值电流密度为 23 kA/cm^2)[12]和 368 nm(阈值电流密度为 13 kA/cm^2)[13]的 GaN 基 UVA LD，同年实现了在室温下连续工作的 UVA LD，激射波长为 373.5 nm，输出功率大于 1 mW[14]。2004 年 Meijo 大学结合侧向外延及低温 AlN 插入层进行应力调控[15]，脉冲电流下，成功将激射波长缩短至 350.9 nm，阈值电流密度为 7.3 kA/cm^2，此后 Hamatsu Photonics 公司在 2008～2015 年间通过侧向外延 AlGaN 模板、采用 AlGaN 基量子阱及超薄量子阱等技术率先实现了脉冲电流下波长短于 350 nm 的 UVA LD，激射波长分别为 342 nm(阈值电流密度为 8.7 kA/cm^2)、336 nm(阈值电流密度为 17.6 kA/cm^2)[16]和 340 nm(阈值电流密度为 15.4 kA/cm^2)[17]。2016 年，该团队通过使用 GaN 单晶衬底在室温脉冲下实现了 338.6 nm 的瓦级输出 UVA LD[18]。

在国内，2016 年，中国科学院半导体所赵德刚等研制出我国第一支室温下电注入连续工作的 GaN 基紫外激光器，其激射波长为 381.9～392.9 nm，阈值电流密度为 1.5～2.8 kA/cm^2，在注入电流密度为 4 kA/cm^2 时，其输出光功率可达 14～80 mW[19]。此后，该团队在 2021 年，研制出了波长小于 360 nm 的 UVA LD，室温脉冲下激射波长为 357.9 nm，输出功率约 11 mW，为目前国内激射波长最短的电注入 GaN 基激光器[20]。2022 年，该团队又通过减薄波导层，降低了载流子的阱外损耗，实现了输出功率为 2 W、阈值电流密度为 1.27 kA/cm^2，384 nm 室温下连续工作的 UVA LD[21]。

从目前的发展现状可以看到，激射波长小于 365 nm 的 GaN 基 UVA LD 均未实现在室温下的连续工作。图 1 统计了不同波长紫外激光器的阈值电流密度，其中灰色区域为早期 Chow 等通过模拟得出的不同波长 GaN 基紫外激光器的阈值电流密度，但可明显看出，在实际器件中，当激射波长小于 365 nm 时，激光器的阈值电流密度急剧增加[22]。波长在 400 nm 左右的激光器的阈值电流密度为 1～2 kA/cm^2，而波长低于 340 nm 时，激光器的阈值均大于 15 kA/cm^2，目前这种现象尚未有明确的解释。

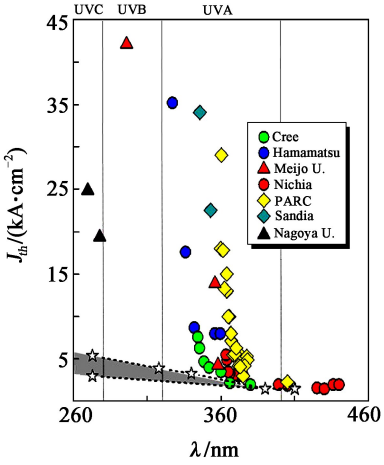


图 1 电泵浦 GaN 基紫外激光器阈值电流密度统计[22]

1.2 器件结构

图 2 为典型的 UVA LD 结构图[23]，其主要结构与蓝绿光相似，由下至上分别是 Si 掺杂的 n 型 GaN 模板、应力调控层、Si 掺杂的 n 型 AlGaN 下限制层、Si 掺杂的 n 型 AlGaN 下波导层、紫外量子阱有源区、Mg 掺杂的 p 型 AlGaN 上波导层、Mg 掺杂

的 p 型 AlGaN 上限制层、重掺杂 p 型接触层(通常为 p-GaN)，p 侧电极为 Ni/Pt/Au，n 侧电极为 Ti/Al/Ti/Au。图中还标注了各层结构存在的主要挑战，其中所有波段(红外光/可见光/紫外光)的半导体激光器都面临的挑战是关于缺陷的抑制，包括控制外延层中的应变、位错和点缺陷(杂质、空位等)，而为了实现电泵浦 UVA LD 并提升器件性能，还需重点关注针对目标波长和 AlGaN 材料体系带来的紫外激光器所特有的挑战，包括张应力累积会导致裂纹、AlGaN 材料的 p 型掺杂、光吸收损耗、载流子迁移率低导致的阱外损耗等问题，p-GaN 接触层吸收紫外光使得阈值增加，甚至阻碍发光[24]。下文总结了以上几个 UVA LD 的关键问题及相关研究进展。

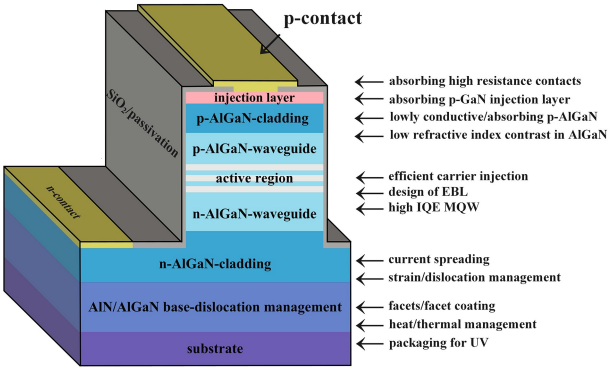


图 2　典型紫外激光器二极管的设计和实现电注入发光需要解决的主要挑战[23]

2　GaN 基近紫外激光器挑战与进展

2.1　应力调控

如图 3 所示，在 UVA 波段，AlGaN 材料与 GaN 模板的晶格失配度在 0.5%以内(与 AlN 模板为 1.9%)[25]，因此目前各研究团队均基于 GaN 模板或 GaN 单晶衬底来研制 UVA LD。而由于 AlGaN 的晶格常数小于衬底 GaN 的晶格常数，在 GaN 上生长 AlGaN 时，AlGaN 外延层会受到双轴张应力，且会随着 Al 组分及生长厚度的增大而增大，产生大量位错。不同组分 AlGaN 在 GaN 衬底上的生长厚度具有临界值，当生长厚度超过其临界厚度时，双轴张应力超过外延膜的弯曲极限，最终会使得 AlGaN 沿[11-20]晶向出现如图 4 所示的裂纹，且外延片的凹向翘曲使得衬底边沿脱离石墨舟从而导致外延片温度出现径向的不均匀，而温度是影响量子阱组分最重要的因素，这导致外延片的波长也会表现为径向的不均匀。因此，对于需要更高 Al 组分(一般大于 20%)的 AlGaN 作为限制层的发光波长小于 365 nm 的 UVA LD 来说，采用特殊的应力调控技术生长无裂纹、低缺陷密度的 AlGaN 外延层至关重要[26]。

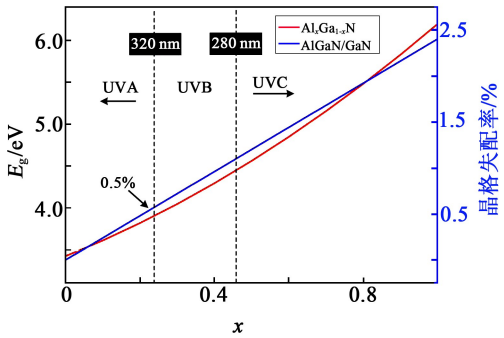


图 3　AlGaN 的禁带宽度及 AlGaN/GaN 晶格失配度随 Al 组分的变化关系[25]



图 4　发生开裂 AlGaN 的光学显微镜照片

针对由于张应力产生的裂纹问题，各研究团队采用了不同的方法。2001 年，日本 Nichia 公司 Nakamura 研究团队在所研制的 UVA LD 中通过在 AlGaN 下限制层前生长 InGaN 插入层来进行应力补偿[3]；2004 年，Meijo 大学 Akasaki 等结合低温 AlN 插入层和 ELO 技术，在刻蚀了沟槽的 GaN 模板上获得了无裂纹和位错密度低至 2×10^{7} cm^{-2} 的 AlGaN，在此基础上报道了脉冲电流注入下激射波长为 350.9 nm 的 UVA LD，结构如图 5 所示[15]。此后，在 2007 年，Hamamatsu Photonics 公司 Yoshida 等通过晶面调控侧向外延(Facet-Controlled Epitaxial Lateral Overgrowth，FACELO)成功地制造了室温脉冲电流下工作的 UVA LD，峰值波长范围为 355.4～361.6 nm[20]。通过优化 FACELOG 技术，Yoshida 等成功在 GaN 模板上生长出了位错密度为 3.9×10^{8} cm^{-2} 的 $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ 作为限制层，这也是目前已知的在 GaN 模板上所能获得的最高 Al 组分的高质量 AlGaN 厚层，并实现了激射波长在 342 nm 甚至是 336 nm 的 UVA LD，图 6 为该团队所研制的 UVA LD 的外延层结构[16]。其中在很长的一段时间内，其研制出的

336 nm 是电泵浦紫外激光器所报道的最短波长。以上即为目前报道的已有效应用于 UVA LD 的应力调控方法。

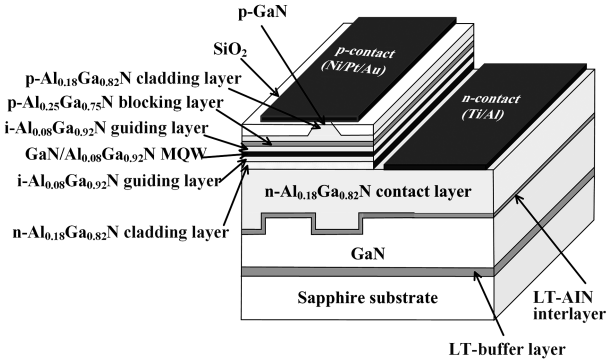


图 5 结合低温 AlN 插入层和 ELO 技术制造的 UVA LD 结构图[15]

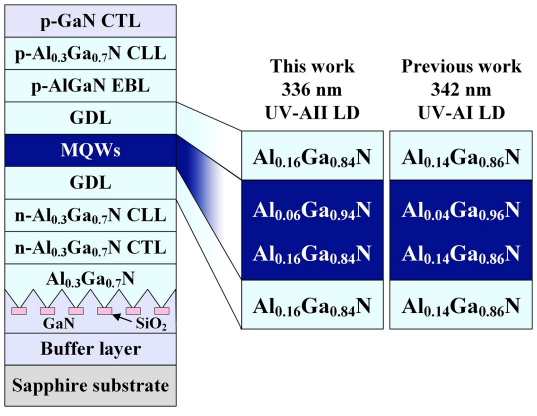


图 6 基于 FACELOG 技术生长的 AlGaN 底层实现的 UVA LD 的外延层结构[16]

此外，近几年，在应力调控方面，也有其他团队提出了一些新的解决方案，如研究人员已成功实现与 GaN 晶格匹配的 AlInN 材料的 n 和 p 型掺杂，因此 AlInN 具有能够作为限制层的潜力[27]，但 AlInN 存在材料生长困难的问题，其是否能够应用于 UVA LD 还需进一步研究。

2.2 极化效应

Ⅲ族氮化物为纤锌矿结构，在 c 轴方向其成键具有非对称性，晶体内部正负电荷中心无法完全重合，在 c 轴方向会产生极化电场，即其具有自发极化效应。据报道，GaN 和 AlN 作为Ⅲ族氮化物材料，其 c 面的自发极化强度分别为 0.029 和 0.081 C/m^2，由此可得相比 GaN，AlN 的自发极化强三倍，因此 AlGaN 具有很强的自发极化效应，其自发极化的方向由三族原子指向氮，即为 c 轴的反方向[28]。对于 AlGaN 材料，若双轴张应力施加在晶格上，会出现与自发极化方向相同的压电极化，因此总极化效应会加强，导致外延层界面处存在净极化电荷，产生内建电场。如图 7 所示，在 UVA LD 的量子阱结构中，极化效应产生的内建电场会使能带倾斜，有效带隙减小，电子和空穴的波函数重叠降低，导致内量子效率降低并使得发光波长红移，这种现象也被称为量子限制斯塔克效应（Quantum Confined Stark Effect，QCSE）[29]。

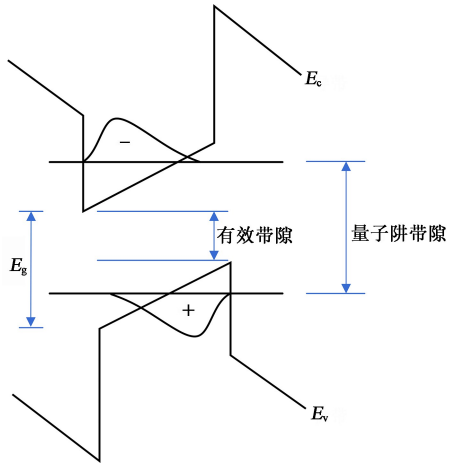


图 7 QCSE 对 AlGaN 量子阱的影响[29]

针对极化效应导致的 QCSE，2013 年，Hamamatsu Photonics 公司通过采用窄 GaN 量子阱（1～1.5 nm）来减小量子阱中的极化效应，减少能带弯曲，从而缩短激光器的工作波长，实现了 340 nm 激光器的室温脉冲激射[17]。但窄量子阱结构会降低量子阱有源区的光学限制，减小光学增益，且当量子阱厚度过薄时，势阱层对载流子的限制作用变弱，降低量子阱中的载流子辐射复合效率，使得量子阱的发光效率下降，因此设计 UVA LD 时需要选取合适的量子阱厚度。

近年来，国内外研究团队通过对量子阱进行结构设计提出了一些新的方案，如：2017 年华中科技大学吴峰等设计使用如图 8 所示的台阶量子阱结构来增加电子空穴波函数重叠率，相比于$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$/

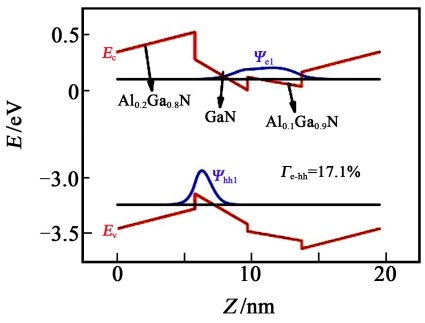
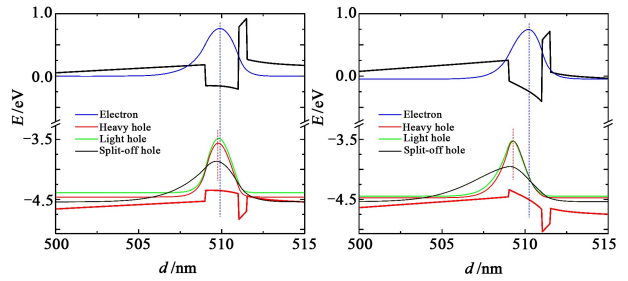
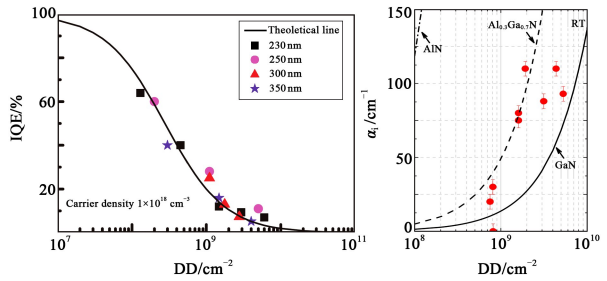


图 8 台阶量子阱结构能带图[30]



(a) $In_{0.14}Al_{0.86}N/Al_{0.56}Ga_{0.44}N$ 异质结　(b) $Al_{0.39}Ga_{0.61}N/Al_{0.56}Ga_{0.44}N$ 异质结

图 9　340 nm UVA LED 的 $Al_{0.86}In_{0.14}N/Al_{0.56}Ga_{0.44}N$ 与 $Al_{0.39}Ga_{0.61}N/Al_{0.56}Ga_{0.44}N$ 量子阱能带对比[31]



(a) IQE 变化曲线　(b) 内损耗变化曲线

图 10　AlGaN MQWs 的 IQE 和内损耗随位错密度(DD)的变化关系[32,36]

$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ 量子阱，将内量子效率(Internal Quantum Efficiency，IQE)从 37.1%提升至 82.4%，但存在加宽带隙使波长变长的问题[30]；2019 年，Pampili 等设计使用 AlInN/AlGaN 量子阱结构，实现沿 c 轴方向无极化效应，如图 9 所示，将电子空穴波函数重叠率从 55% 增加至 91%，并使其成功应用于 UVA LED[31]。

2.3　位错及点缺陷

2.3.1　位错

GaN 基 UVA LD 外延层中存在的位错(刃位错、螺位错、混合位错)和点缺陷(杂质、空位、复合物等)会导致器件的发光效率显著降低。由于 GaN 基 UVA LD 是基于大失配异质外延技术制备而成，大量的位错会随着生长而延伸至 AlGaN 量子阱中，成为非辐射复合中心和漏电通道，导致量子阱中部分载流子发生非辐射复合。量子阱有源区的 IQE 通常可以通过 ABC 模型[32-33]，使用光致发光测试进行分析。InGaN 基多量子阱(Multiple Quantum Wells，MQWs)由于其具有强局域态效应，即使在 TDD 为 1×10^{9} cm^{-2} 的情况下仍具有相对较高的 IQE，相比之下，AlGaN MQWs 的光电特性在高 TDD 下会迅速恶化[34]。图 10(a)显示了具有不同 Al 组分的 AlGaN MQWs 的 IQE 与穿透位错(Threading Dislocation Density，TDD)的关系，当 TDD 从 2×10^{8} cm^{-2} 升高到 6×10^{9} cm^{-2} 时，AlGaN MQWs 的 IQE 从 64%下降到 4%[32]，这与 TDD 相关的载流子复合中心的修正理论模型的计算结果一致[35]。此外，2020 年 Meijo 大学 Tanaka 等提出 AlGaN 材料的高位错密度将增加其由于散射导致的内损耗，图 10(b)中实验测得的内损耗 α_i 随位错密度的变化趋势与理论相符，且通过比较 GaN，AlGaN 和 AlN 的情况，可以看出，随着波长变短，位错散射效应会明显增强[36]。

2.3.2　点缺陷

AlGaN 材料特定外延生长条件导致其具有相对较高的点缺陷密度，在量子阱有源区中会作为非辐射复合中心，降低 IQE[37]，在限制层中会产生自补偿效应而降低掺杂效率，且会作为杂质散射中心降低载流子的迁移率，还会增加外延层中的光吸收损耗[38-40]，因此在波长小于 365 nm 的 UVA LD，随着波长缩短，Al 组分升高，点缺陷的影响越来越大。下面列举了几种 AlGaN 中可能存在的点缺陷的来源与类型。

在 AlGaN 生长中，NH_3 与 Al 金属源预反应较强，Al 原子迁移能力较差，通常情况下，AlGaN 生长的Ⅴ/Ⅲ比远小于(In)GaN 以增强原子迁移，且氮空位(V_N)在 AlN 中的形成能较低，因此 V_N 更容易产生[41-42]。Hautakangas 等通过正电子湮灭技术还证明了 Mg_{Ga}-V_N 复合缺陷的存在[43]，这些高密度点缺陷会作为施主补偿 p-AlGaN，显著降低 p-AlGaN 中的空穴浓度及迁移率[44]。此外，在 AlGaN 外延中还易引入氧(O)、碳(C)等杂质，其中 O 杂质可能来源于 NH_3 前驱体[45]，文献中报道了当 Al 组分升高时，由于 O 杂质由 N 替位杂质向非替位杂质转变，O 杂质会从浅施主能级变为深能级中心，且当 Al 组分大于 0.4 时，该深能级中心会稳定存在[46]；而由于 AlGaN 外延生长压力低，Al－C 键能高，这会导致材料中 C 杂质浓度偏高[1]。

目前缺少直观有效的点缺陷表征手段，AlGaN 材料中点缺陷的类型还需进一步探究，而除了通过调整生长参数，如生长温度、生长压力、Ⅴ/Ⅲ比等来减少 AlGaN 外延层中的点缺陷，提高外延层质量，根据已有的研究表明，在 AlGaN 量子阱生长中进行适量的 Si 掺杂也可以减少Ⅲ族原子空位等点缺陷。Murotani 等通过 Si 掺杂将 AlGaN 量子阱的 IQE 从 19%提升至 40%[47]，但在激光器的量子阱结构

中掺杂可能导致吸收损耗增大，同时过多的掺杂也会导致激光器工作时耗尽区偏离量子阱，造成载流子注入效率下降，阈值电流增加。此外，2001 年 Nichia 公司采用 AlInGaN 作为量子阱实现了室温连续工作的 366.4 nm 的 UVA LD，从图 11 的实验结果来看，当 In 组分(y)低于 0.03 时，阈值电流密度随着 In 组分的降低而增加，而当 In 组分大于 0.04 时，阈值电流密度随着 In 组分的增加而增加[3]。对此，该团队的解释为在低 In 组分范围内，AlInGaN 具有与 InGaN 材料类似的局域化效应，其光学特性受位错密度影响降低，IQE 升高，而随着 In 组分的升高，AlInGaN 量子阱的材料质量会明显下降[48-50]。本课题组关于 In 原子的并入对 SRH 复合的影响也进行了探讨，通过变温稳态时间分辨光致发光实验证明了 In 原子在外延层中具有补偿点缺陷的作用[51]。综上，在 340～365 nm 波长范围内的 UVA LD 中使用具有少量 In 组分的 AlInGaN 量子阱可能有利于提高 IQE。

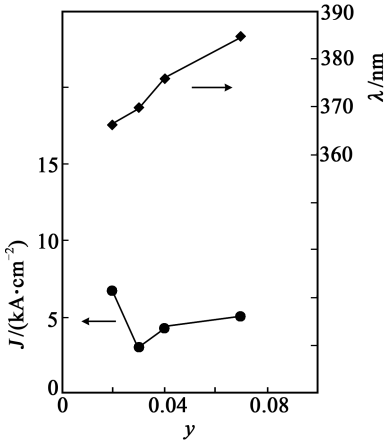


图 11 UVA LD 阈值电流密度与激射波长随量子阱中 In 组分的变化关系[3]

2.4 载流子注入与限制

为了增强激光中的受激辐射直至达到阈值条件，在激光器设计中需要实现电限制与光限制。实现半导体激光器激射的必要条件之一是在量子阱有源区内形成粒子数反转，这需要有足够的载流子注入并限制在量子阱中，因此在 GaN 基 UVA LD 中需要关注 AlGaN 材料的掺杂以保证外延层中具有高浓度的载流子以及通过结构设计降低载流子的阱外损失，这也是降低激光器阈值电流密度、提高电光转换效率的关键[52]。此外，n 型和 p 型 AlGaN 中高浓度载流子也会使得材料具有高电导率，有利于降低紫外激光器外延层中的电阻损耗。

2.4.1 AlGaN 掺杂

对于Ⅲ族氮化物材料，通常可使用 Si 进行 n 型掺杂，在 Al 组分小于 80% 的 AlGaN 中，它具有非常低的施主电离激活能(～15 meV)[53]，可实现 10^{19} cm^{-3} 的电子浓度[54-56]，掺杂技术已相对成熟。目前，Al 组分高达 80% 的 n-AlGaN 电阻率都已能够小于等于 10^{-2} Ω·cm[57]，与电阻率通常在 5×10^{-3} Ω·cm 左右的 n-GaN 差别不大[58]。此外，根据各研究小组对 n-AlGaN 欧姆接触的研究表明，在 Al 组分高达 65% 时都能形成低电阻的 n 型接触[59]。据报道，GaN 和富含 Ga 的 $Al_xGa_{1-x}N(0\leqslant x\leqslant0.35)$ 的比接触电阻率约为 10^{-6} Ω·cm^2[60]。因此，对于 GaN 基 UVA LD 来说，n 型 AlGaN 的主要挑战是在电导率可以提供足够高浓度的载流子注入的前提下如何实现高质量的 AlGaN 厚层。

在 GaN 基 UVA LD 中，空穴有效地注入量子阱有源区和抑制电子泄漏与 AlGaN 的 p 型掺杂密切相关。一般情况下，半导体材料带隙越宽，掺杂原子能级越深，所对应室温下电子或空穴电离率越低，而 Mg 作为当前 GaN 基材料中应用最为广泛的受主掺杂元素，如图 12 所示，其在室温下的电离激活能非常大(～170 meV)，且电离能还会随 Al 组分的增加而增加[61]，其产生的空穴浓度仅为掺杂量的一小部分，此外还存在前文所述的由点缺陷导致的自补偿效应[62-63]及 Mg 在 AlGaN 中溶解度较低的问题，因此 AlGaN 的 p 型掺杂困难，这将降低空穴注入效率并增加器件的工作电压，会导致 UVA LD 的斜率效率和电光转换效率降低[64]。

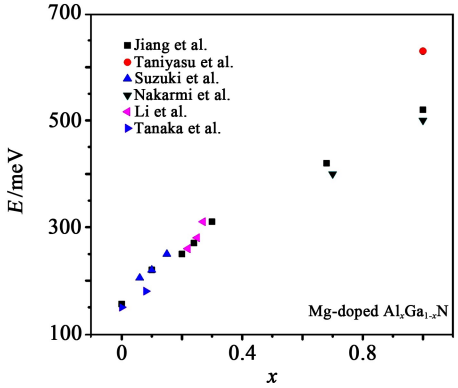


图 12 p-AlGaN 中 Mg 激活能与 Al 组分的关系[61]

为了克服 AlGaN 中 p 型掺杂的困难，提高掺杂效率，研究人员采用了各种方法来抑制自补偿效应，提高 Mg 溶解度，降低 AlGaN 中的 Mg 电离能。这

些方法可以分为普通的均匀掺杂、Mg-δ 掺杂、超晶格掺杂和共掺杂。其中，超晶格掺杂法是提高 AlGaN 中 Mg 掺杂效率的有效途径，1999 年，Kozodoy 等首次提出 AlGaN/GaN 超晶格结构，其价带边的周期性变化极大地提高了空穴浓度[65]。2010 年，Wang 等通过改进此方法将空穴浓度提高了两个量级，达到了 1.6×10^{18} cm^{-3}[66]，而在 2003 年，Kneissl 等所报道的 UVA LD 的限制层就采用了超晶格掺杂法[12]。2009 年，Li 等通过第一性原理模拟并提出 Mg-Si 共掺杂技术可以有效提高空穴浓度[67]，2011 年，Aoyagi 等采用 Mg-Si 共掺杂技术获得了高达 6×10^{18} cm^{-3} 的空穴浓度[68]。2010 年，Simon 等首次将极化掺杂应用于器件中，该方法具有降低由杂质吸收和散射导致的内损耗、提高 AlGaN 中空穴浓度和载流子注入效率的优点[69]，受到研究者的广泛关注，如图 13 所示，其原理为通过组分渐变将极化效应所产生的分布于异质结界面的二维空穴或者电子气分布于体材料中，这样即使材料为非故意掺杂，依然能够形成高浓度载流子[70]。2019 年日本名古屋大学 Amano 团队研制的世界首个电泵浦 UVC LD 的限制层就采用了极化掺杂[71]，该激光器具有空穴电导率良好和工作电压低的优点，随后基于这种极化掺杂限制层的设计，该团队在 2020 年接着报道了首个 UVB LD[72]。

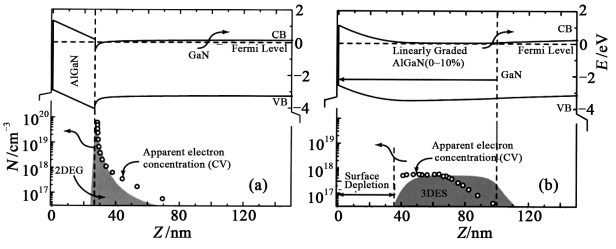


图 13　极化掺杂示意图[71]。(a) 非极化掺杂 AlGaN/GaN 异质结界面的 2DEG；(b) 极化掺杂 AlGaN 产生的分布于体材料的 3DES

2.4.2　电限制与光限制

GaN 材料中空穴的有效质量相比于电子要大得多，在 GaN 中电子的有效质量为 $0.2m_0$，而空穴的有效质量为 $2m_0$[73]，因此，其电子迁移率通常比空穴迁移率高一个数量级，而即使是在 Mg 激活能较低的 p-AlGaN 中，其电阻率也比 p-GaN 高约 2 个数量级，这证明了 p-AlGaN 的空穴迁移率会比 p-GaN 更低[74]，这也导致了 GaN 激光器中较低空穴注入效率，使得载流子在量子阱中分布不均匀，且光场分布靠近 p 侧，导致光场与掺 Mg 的 p-AlGaN 交叠增多，内损耗增大，同时还可能存在电子泄露到波导层与空穴复合降低载流子注入效率的问题。

激光器中减小内部光学损耗，可以降低阈值电流，增大斜率效率。为了降低 p 型层中的光学损耗，蓝绿光半导体激光器中常采用增加 n 侧波导层厚度[75]让光场整体向 n 侧移动、提高 p 侧波导与限制层之间的折射率差来增大光学限制[69]。而在短波长紫外激光器中，随着外延层中 Al 组分的升高，该问题变得更加严峻，可以参考蓝绿光激光器的应对办法，但是在激射波长小于 365 nm 的 GaN 紫外激光器中，完全基于 AlGaN 外延层，在 GaN 衬底上生长会产生应力积累，较高 Al 组分 AlGaN 材料生长困难，从而导致波导层和限制层的折射率差值受到明显的限制。此外，在图 14 中能够明显看出 AlGaN 材料的折射率随 Al 组分的变化差值远小于 InGaN 材料[76]，这是由于 AlGaN 的色散效应，最终都会导致器件中的光学限制作用变弱。

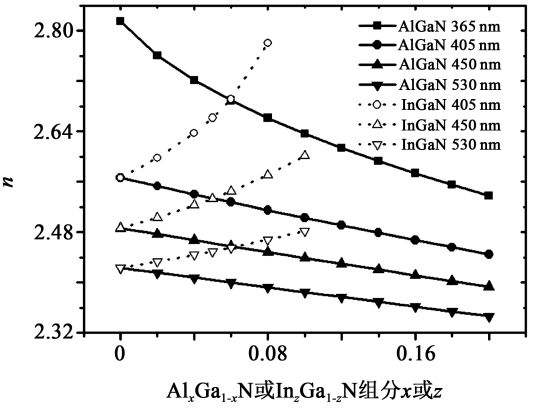


图 14　AlGaN 和 InGaN 材料折射率随波长、组分变化关系[76]

关于电子泄露至波导层的问题，2021 年，中国科学院半导体所赵德刚团队通过采用相对较薄的波导层，在实现足够光学限制的同时，降低载流子在波导层的复合概率，从而降低阈值电流密度，实现了激射波长为 366 nm 的 UVA LD[77]。

3　结语

本文主要综述了 GaN 基近紫外激光器的国内外研究进展、面临的关键技术难题与主要解决方案。从外延材料生长与器件结构设计角度，详细介绍了采用侧向外延生长 AlGaN 模板、InGaN 插入层等实现 AlGaN 应力调控；采用极化掺杂、超晶格调制

掺杂等手段实现高效 p 型层掺杂;采用晶格匹配的 AlInN/AlGaN 量子阱、阶梯组分变化量子阱结构等方法抑制有源区的极化电场,可为进一步实现高功率、低阈值、长寿命 GaN 基 UVA LD 的外延生长提供理论指导。

参考文献:

[1] Kneissl M, Rass J. Ⅲ-Nitride Ultraviolet Emitters[M]. Berlin: Springer, 2016.

[2] Hargis Jr P J, Sobering T J, Tisone G C, et al. Ultraviolet fluorescence identification of protein, DNA, and bacteria[C]// Optical Instrumentation for Gas Emissions Monitoring and Atmospheric Measurements. International Society for Optics and Photonics, 1995, 2366: 147-153.

[3] Nagahama S, Yanamoto T, Sano M, et al. Characteristics of ultraviolet laser diodes composed of quaternary $Al_xIn_yGa_{(1-x-y)}N$[J]. Jap. J. of Appl. Phys., 2001, 40(8A): L788.

[4] Jiang L R, Liu J P, Tian A Q, et al. GaN-based green laser diodes[J]. J. of Semiconductors, 2016, 37(11): 111001.

[5] Nakatsu Y, Nagao Y, Hirao T, et al. Blue and green InGaN semiconductor lasers as light sources for displays[C]// Gallium Nitride Materials and Devices XV. Inter. Society for Optics and Photonics, 2020, 11280: 112800S.

[6] Murayama M, Nakayama Y, Yamazaki K, et al. Watt-class green (530 nm) and blue (465 nm) laser diodes[J]. Physica Status Solidi (A), 2018, 215(10): 1700513.

[7] Liang Y P, Liu J P, Ikeda M, et al. Effect of inhomogeneous broadening on threshold current of GaN-based green laser diodes[J]. J. of Semiconductors, 2019, 40(5): 052802.

[8] Lin H, Li D, Zhang L, et al. Effect of microstructure of Au80Sn20 solder on the thermal resistance TO56 packaged GaN-based laser diodes[J]. J. of Semiconductors, 2020, 41(10): 102104.

[9] König H, Ali M, Bergbauer W, et al. Visible GaN laser diodes: from lowest thresholds to highest power levels[J]. Proc. of SPIE, 2019, 10939: 29-37.

[10] Zhang M L, Ikeda M, Huang S Y, Liu J P, et al. Ni/Pd-based ohmic contacts to p-GaN through p-InGaN/p^+-GaN contacting layers [J]. J. of Semiconductors, 2022. (Accepted).

[11] Nagahama S, Yanamoto T, Sano M, et al. Ultraviolet GaN single quantum well laser diodes[J]. Jap. J. of Appl. Phys., 2001, 40: L785-L787.

[12] Kneissl M, Treat D W, Teepe M, et al. Ultraviolet AlGaN multiple-quantum-well laser diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(25): 4441-4443.

[13] Kneissl M, Yang Z, Teepe M, et al. Ultraviolet semiconductor laser diodes on bulk AlN[J]. J. of Appl. Phys., 2007, 101(12): 123103.

[14] Kneissl M, Treat D W, Teepe M, et al. Continuous-wave operation of ultraviolet InGaN/InAlGaN multiple-quantum-well laser diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(15): 2386-2388.

[15] Iida K, Kawashima T, Miyazaki A, et al. 350.9 nm UV laser diode grown on low-dislocation-density AlGaN[J]. Jap. J. of Appl. Phys., 2004, 43(4A): L499.

[16] Yoshida H, Yamashita Y, Kuwabara M, et al. Demonstration of an ultraviolet 336 nm AlGaN multiple-quantum-well laser diode[J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 241106.

[17] Kuwabara M, Yamashita Y, Torii K, et al. Laser operation of nitride laser diodes with GaN well layer in 340 nm band [J]. Jap. J. of Appl. Phys., 2013, 52(8S): 08JG10.

[18] Taketomi H, Aoki Y, Takagi Y, et al. Over 1 W record-peak-power operation of a 338 nm AlGaN multiple-quantum-well laser diode on a GaN substrate[J]. Jap. J. of Appl. Phys., 2016, 55(5S): 05FJ05.

[19] Zhao D, Yang J, Liu Z, et al. Fabrication of room temperature continuous-wave operation GaN-based ultraviolet laser diodes [J]. J. of Semiconductors, 2017, 38(5): 051001.

[20] Yang J, Zhao D, Liu Z, et al. A 357.9 nm GaN/AlGaN multiple quantum well ultraviolet laser diode [J]. J. of Semiconductors, 2022, 43(1): 010501.

[21] Yang J, Zhao D G, Liu Z S, et al. Room temperature continuous-wave operated 2.0-W GaN-based ultraviolet laser diodes[J]. Opt. Lett., 2022, 47(7): 1666-1668.

[22] Amano H, Collazo R, De Santi C, et al. The 2020 UV emitter roadmap[J]. J. of Physics D: Appl. Phys., 2020, 53(50): 503001.

[23] Guo Q. Engineering of electrically injected AlGaN-based UVC lasers [D]. North Carolina: North Carolina State University, 2019.

[24] Zhang Z, Kushimoto M, Sakai T, et al. Design and characterization of a low-optical-loss UV-C laser diode[J]. Jap. J. of Appl. Phys., 2020, 59(9): 094001.

[25] 杨文献. 用于紫外发光器件的 AlGaN 材料的生长及物性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
Yang Wenxian. Growth and characterization of AlGaN material for ultra-violet light emitting devices[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.

[26] Yoshida H, Takagi Y, Kuwabara M, et al. Entirely crack-free ultraviolet GaN/AlGaN laser diodes grown on 2-in. sapphire substrate[J]. Jap. J. of Appl. Phys., 2007, 46(9R): 5782.

[27] Taniyasu Y, Carlin J F, Castiglia A, et al. Mg doping for p-type AlInN lattice-matched to GaN[J]. Appl. Phys. Lett., 2012, 101(8): 082113.

[28] Morkoç H. Handbook of nitride semiconductors and devices [J]. J. of Nervous & Mental Disease, 2008, 184(7): 440.

[29] Miller D A B, Chemla D S, Damen T C, et al. Band-edge electroabsorption in quantum well structures: The quantum-confined Stark effect[J]. Phys. Rev. Lett., 1984, 53(22): 2173.

[30] Wu F, Sun H, AJia I A, et al. Significant internal quantum efficiency enhancement of GaN/AlGaN multiple quantum wells emitting at ~350 nm via step quantum well structure design[J]. J. of Physics D: Appl. Phys., 2017, 50(24): 245101.

[31] Pampili P, Zubialevich V Z, Maaskant P, et al. InAlN-based LEDs emitting in the near-UV region[J]. Jap. J. of Appl. Phys., 2019, 58(SC): SCCB33.

[32] Ban K, Yamamoto J, Takeda K, et al. Internal quantum efficiency of whole-composition-range AlGaN multiquantum wells[J]. Appl. Phys. Express, 2011, 4(5): 052101.

[33] Bryan Z, Bryan I, Xie J, et al. High internal quantum efficiency in AlGaN multiple quantum wells grown on bulk AlN substrates[J]. Appl. Phys. Lett., 2015, 106(14): 142107.

[34] Fujioka A, Asada K, Yamada H, et al. High-output-power 255/280/310 nm deep ultraviolet light-emitting diodes and their lifetime characteristics[J]. Semiconductor Science and Technol., 2014, 29(8): 084005.

[35] Karpov S Y, Makarov Y N. Dislocation effect on light emission efficiency in gallium nitride[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81(25): 4721-4723.

[36] Tanaka S, Kawase Y, Teramura S, et al. Effect of dislocation density on optical gain and internal loss of AlGaN-based ultraviolet-B band lasers[J]. Appl. Phys. Express, 2020, 13(4): 045504.

[37] Chichibu S F, Uedono A, Kojima K, et al. The origins and properties of intrinsic nonradiative recombination centers in wide bandgap GaN and AlGaN[J]. J. of Appl. Phys., 2018, 123(16): 161413.

[38] Reshchikov M A, Morkoç H. Luminescence properties of defects in GaN[J]. J. of Appl. Phys., 2005, 97(6): 5-19.

[39] Lyons J L, Janotti A, Van de Walle C G. Effects of carbon on the electrical and optical properties of InN, GaN, and AlN [J]. Phys. Rev. B, 2014, 89(3): 035204.

[40] Harris J S, Baker J N, Gaddy B E, et al. On compensation in Si-doped AlN[J]. Appl. Phys. Lett., 2018, 112(15): 152101.

[41] Wang Q, Zhang K, Li C, et al. Modulating carrier distribution for efficient AlGaN-based deep ultraviolet light-emitting diodes by introducing an asymmetric quantum well [J]. J. of Electronic Materials, 2021, 50(5): 2643-2648.

[42] Sadaf S M, Tang H. Mapping the growth of p-type GaN layer under Ga-rich and N-rich conditions at low to high temperatures by plasma-assisted molecular beam epitaxy[J]. Appl. Phys. Lett., 2020, 117(25): 254104.

[43] Hautakangas S, Oila J, Alatalo M, et al. Vacancy defects as compensating centers in Mg-doped GaN[J]. Phys. Rev. Lett., 2003, 90(13): 137402.

[44] Liu J, Ma J, Du X, et al. Tailoring p-type conductivity of aluminum nitride via transition metal and fluorine doping[J]. J. of Alloys and Compounds, 2021, 862: 158017.

[45] Pearton S J, Cho H, LaRoche J R, et al. Oxygen diffusion into SiO_2-capped GaN during annealing[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(19): 2939-2941.

[46] Stampfl C, Van de Walle C G. Doping of $Al_xGa_{1-x}N$[J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 72(4): 459-461.

[47] Murotani H, Akase D, Anai K, et al. Dependence of internal quantum efficiency on doping region and Si concentration in Al-rich AlGaN quantum wells[J]. Appl. Phys. Lett., 2012, 101(4): 042110.

[48] Narukawa Y, Kawakami Y, Funato M, et al. Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm[J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(8): 981-983.

[49] Chichibu S, Wada K, Nakamura S. Spatially resolved cathodoluminescence spectra of InGaN quantum wells[J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 71(16): 2346-2348.

[50] Mukai T, Morita D, Nakamura S. High-power UV InGaN/AlGaN double-heterostructure LEDs [J]. J. of Crystal Growth, 1998, 189: 778-781.

[51] Zhou R, Ikeda M, Zhang F, et al. Total-InGaN-thickness dependent Shockley-Read-Hall recombination lifetime in InGaN quantum wells[J]. J. of Appl. Phys., 2020, 127(1): 013103.

[52] Coldren L A, Corzine S W, Mashanovitch M L. Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits[M]. NJ: Hoboken, 2012.

[53] Collazo R, Mita S, Xie J, et al. Progress on n-type doping of AlGaN alloys on AlN single crystal substrates for UV optoelectronic applications [J]. Physica Status Solidi C, 2011, 8(7/8): 2031-2033.

[54] Bryan I, Bryan Z, Washiyama S, et al. Doping and compensation in Al-rich AlGaN grown on single crystal AlN and sapphire by MOCVD[J]. Appl. Phys. Lett., 2018, 112(6): 062102.

[55] Fritze S, Dadgar A, Witte H, et al. High Si and Ge n-type doping of GaN doping-limits and impact on stress[J]. Appl. Phys. Lett., 2012, 100(12): 122104.

[56] Nam K B, Li J, Nakarmi M L, et al. Achieving highly conductive AlGaN alloys with high Al contents[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81(6): 1038-1040.

[57] Rounds R, Sarkar B, Klump A, et al. Thermal conductivity of single-crystalline AlN[J]. Appl. Phys. Express, 2018, 11(7): 071001.

[58] Lagerstedt O, Monemar B. Variation of lattice parameters in GaN with stoichiometry and doping [J]. Phys. Rev. B, 1979, 19(6): 3064.

[59] Rounds R, Sarkar B, Sochacki T, et al. Thermal conductivity of GaN single crystals: Influence of impurities incorporated in different growth processes[J]. J. of Appl. Phys., 2018, 124(10): 105106.

[60] Greco G, Lucolano F, Roccaforte F. Ohmic contacts to gallium nitride materials[J]. Appl. Surface Science, 2016, 383: 324-345.

[61] Liang Y H, Towe E. Progress in efficient doping of high aluminum-containing group Ⅲ-nitrides[J]. Appl. Phys. Rev., 2018, 5(1): 011107.

[62] Obloh H, Bachem K H, Kaufmann U, et al. Self-compensation in Mg doped p-type GaN grown by MOCVD [J]. J. of Crystal Growth, 1998, 195(1-4): 270-273.

[63] Kaufmann U, Schlotter P, Obloh H, et al. Hole conductivity and compensation in epitaxial GaN : Mg layers [J]. Phys. Rev. B, 2000, 62(16): 10867.

[64] Morthier G. Influence of the carrier density dependence of the absorption on the harmonic distortion in semiconductor lasers[J]. J. of Lightwave Technol., 1993, 11(1): 16-19.

[65] Kozodoy P, Smorchkova Y P, Hansen M, et al. Polarization-enhanced Mg doping of AlGaN/GaN superlattices[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(16): 2444-2446.

[66] Wang L, Li R, Li D, et al. Strain modulation-enhanced Mg acceptor activation efficiency of $Al_{0.14}Ga_{0.86}N$/GaN superlattices with AlN interlayer[J]. Appl. Phys. Lett., 2010, 96(6): 061110.

[67] Li J, Yang W, Li S, et al. Enhancement of p-type conductivity by modifying the internal electric field in Mg- and Si-δ-codoped $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ superlattices[J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 95(15): 151113.

[68] 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]. Appl. Phys. Lett., 2011, 99(11): 112110.

[69] Simon J, Protasenko V, Lian C, et al. Polarization-induced hole doping in wide-band-gap uniaxial semiconductor heterostructures[J]. Science, 2010, 327(5961): 60-64.

[70] Jena D, Heikman S, Green D, et al. Realization of wide electron slabs by polarization bulk doping in graded Ⅲ-Ⅴ nitride semiconductor alloys[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81(23): 4395-4397.

[71] Zhang Z, Kushimoto M, Sakai T, et al. A 271.8 nm deep-ultraviolet laser diode for room temperature operation[J]. Appl. Phys. Express, 2019, 12(12): 124003.

[72] Sato K, Yasue S, et al. Room-temperature operation of AlGaN ultraviolet-B laser diode at 298 nm on lattice-relaxed $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$/AlN/sapphire[J]. Appl. Phys. Express, 2020, 13(3): 031004.

[73] Levinshteĭn M E, Rumyantsev S L, et al. Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe[M]. New York: John Wiley & Sons, 2001.

[74] Kinoshita T, Obata T, Yanagi H, et al. High p-type conduction in high-Al content Mg-doped AlGaN[J]. Appl. Phys. Lett., 2013, 102(1): 012105.

[75] Bour D P, Kneissl M, Van de Walle C G, et al. Design and performance of asymmetric waveguide nitride laser diodes [J]. IEEE J. of Quantum Electronics, 2000, 36(2): 184-191.

[76] Zhang L Q, Jiang D S, Zhu J J, et al. Confinement factor and absorption loss of AlInGaN based laser diodes emitting from ultraviolet to green[J]. J. of Appl. Phys., 2009, 105 (2): 023104.

[77] Yang J, Wang B B, Zhao D G, et al. Realization of 366 nm GaN/AlGaN single quantum well ultraviolet laser diodes with a reduction of carrier loss in the waveguide layers[J]. J. of Appl. Phys., 2021, 130(17): 173105.

作者简介：

李亚钦(1998—)，女，福建省龙岩市人，硕士研究生，主要研究方向为GaN基紫外激光器；

刘建平(1976—)，男，江西省上饶市人，博士，研究员，主要研究方向为GaN基材料与器件和MOCVD技术。