

蓝光LED成就了高亮节能白光光源

发光二极管（Light-emitting diodes, LEDs）是基于半导体元件的窄带光源，发光波长范围从红外到紫外。第一个LEDs的研发于1950s和1960s年代就在几个实验室进行，发光波长为红外到绿光不等。

但是，蓝光LEDs的研发却非常艰难，又用了30多年才实现，其中需要研究高质量晶体的生长技术、宽带隙半导体的p型掺杂控制技术，而这些技术只有在1980s末期在GaN体系上得以实现。另外，高效蓝光LED的研发也需要制备出具有不同组成的GaN基合金，并需要将之集成为异质结和量子阱类的多层结构。

高效白光LEDs的发明成就了照明用白色光源。荧光材料受蓝光LED照射激发，会发出绿、红谱段的光，它们与蓝光合并后看起来就是白光。另外，具有不同互补色（红/绿/蓝）的几个LEDs一起用也可以形成白光。

以上两种技术被用在当今的高效电致发光白光光源中。这些光源具有很长的寿命，已经在通用照明领域被用以替代白炽灯和荧光灯。因为照明用电占整个电能消耗的20-30%，而这些新型白光光源消耗的电能仅仅是普通灯泡的1/10，所以使用高效蓝光LEDs实现了显著的节能效果，这一发明将造福人类。

因此，今年的诺贝尔物理学奖颁给了高效蓝光LEDs的发明者：I.Akasaki、H.Amano和S.Nakamura。

一、早期历史（序号为中译者所加，下同（译者注））

第一例用固体器件电致发光的报道源自任职于Marconi Electronics的H.J.Round，时间为1907年。他在SiC晶体上的两个触点间施加电压，在低电压时观察到黄光发射，高压下却观察到了多种颜色发射。前苏联的O.Losev（1903-1942），一位器件物理学奖，于1920s至1930s期间也在国际期刊上发表了几篇有关SiC电致发光的文章。这些研究先于现代固态材料电子结构理论的建立。

半导体物理和p-n结研究的进展（1940s时期—1940s指20世纪40年代，下同（译者注）），成就了1947年美国贝尔电话实验室（Bell Telephone Laboratories）的晶体管伟大发明，Shockley、Bardeen和Brattain分享了1956年诺贝尔奖。研究者也开始意识到p-n结也能用做发光器件！

1951年，任职于美国Signal Corps Engineering实验室的K.Lehovec等就据此解释了前述SiC电致发光现象：载流子注入结区后电子和空穴复合后发光。但是，实测的光子能量要低于SiC的能隙，他们认为此复合过程可能是杂质或晶格缺陷主导的过程。1955年，用其他几种III-V化合物也观察到了载流子注入电致发光现象。1955-1956年，贝尔电话实验室的J.R.Haynes发现Ge和Si电致发光现象的机制也是p-n结区中电子和空穴的复合所致（如图1）。

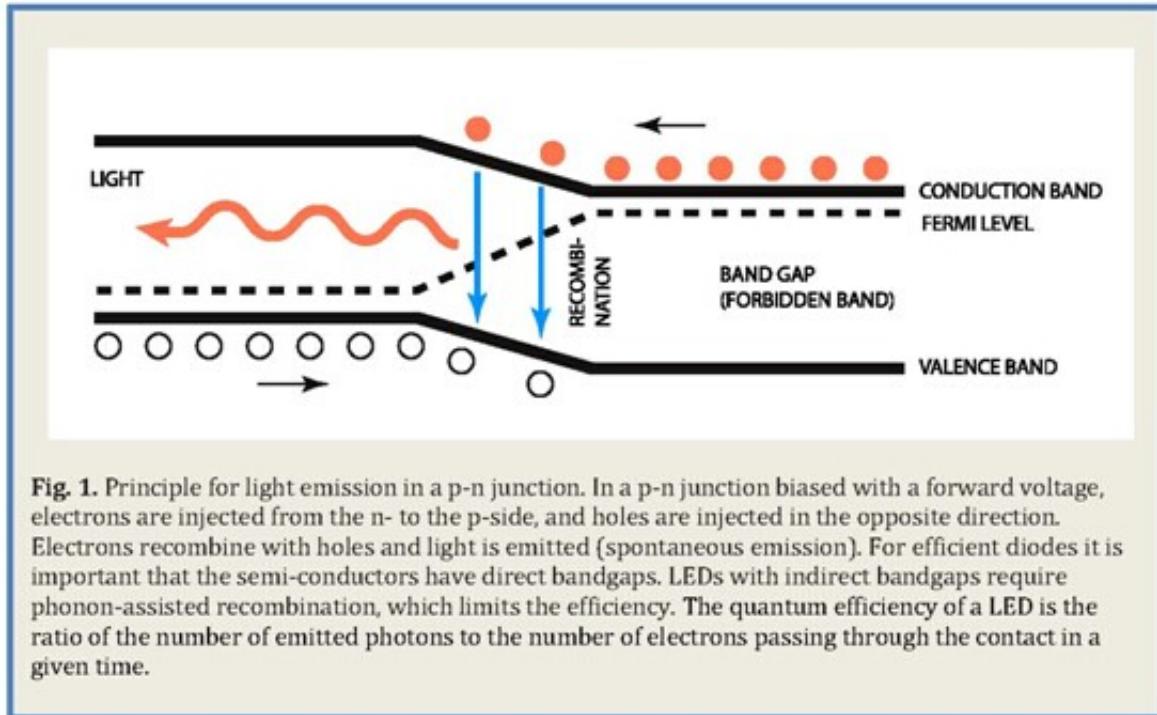


图1.p-n结发光的原理示意图。p-n结施加正向偏压后，电子沿n到p的方向注入，空穴以相反方向注入，电子和空穴复合发光（自发发光）。LED发光效率要高，很重要的一点是所用的半导体材料为直接带隙型；间接带隙型LED发光效率不高的原因是需要光子辅助复合这一过程。LED器件的量子效率等于比值：（发射光子数）/（给定时间内接触结区中注入电子数）。

红外LEDs

随后，基于GaAs的高效p-n结的制备技术进展迅速。GaAs的优势在于其直接带隙特性—电子和空穴的复合不需要光子辅助就能进行。GaAs的带隙为1.4eV，相应发光波长在红外区。1962年夏，研究者观察到了GaAs的p-n结发光。数月后，液氮温区（77K）的GaAs激光在三个研究组独立且几乎同时地实现，他们是美国的General Electric，IBM和MIT Lincoln实验室。不过，激光二极管的广泛应用还要几年的时间。后来的激光二极管之所以能在室温下连续工作，需要提升对载流子的约束并降低损耗，而这些要归功于异质结构（Z.I.Alferov和H.Kroemer的相关研究获2000年诺贝尔奖）以及稍后量子阱的发展。

可见光LEDs

紧随1950s末期的实验研究，基于GaP（间接带隙为2.2eV）的高效LEDs的研究在三个研究组并行地开展，他们是德国Philips Central实验室（H.G.Grimmeiss）、英国Services Electronics实验室（SERL）（J.W.Allen）和美国Bell电话实验室（M.Gershenson）。他们的研究目的各异，包括通讯、发光、电视、电子设备指示灯和电话等。采用不同浓度的各种掺杂（例如Zn-O或N），他们获得了红光到绿光的不同发光波长。1960s后期，几个国家的不少厂家生产基于GaP的红光和绿光LEDs。

基于Ga、As和P（GaP_xAs_{1-x}）的混合晶体引起了研究者的兴趣，因为能获得的发光波长比GaAs基的要低： $x < 0.45$ 时材料具有直接带隙特性，此时发光波长就在可见光范围！美国General Electric实验室的N.Holonyak Jr.等在1950s后期开始研究GaP_xAs_{1-x}体系，成功制备出基于该体系的p-n结并观察到LED发光，在1962年还报道了710nm的激光二极管发光。

二、蓝光LEDs的早期工作

实现蓝光发射的历程要艰难的多。早期研究者曾尝试了高间接带隙的ZnSe和SiC，但并没有实现高效发光。成就蓝光LEDs的材料是GaN（Gallium Nitride，氮化镓）！！！！

GaN是一种III-V型半导体，属纤锌矿结构。GaN能在蓝宝石（Al₂O₃）或SiC衬底上生长，尽管其与衬底的晶格常数

不同。GaN也能通过掺杂来改性，如掺Si后为n型半导体，掺Mg后为p型半导体。但掺杂会干扰晶体的生长过程，使之易碎。一般而言，GaN晶体中的缺陷赋予晶体良好的电子迁移率，也就是说，未掺杂的GaN是天然的n型半导体。GaN的直接带隙为3.4eV，相应发光波长在紫外区。

1950s末期，Philips Research实验室已经开始认真研究基于GaN的新发光技术的可行性，尽管那时GaN的带隙才刚刚被测定。H.G.Grimmeiss和H.Koelmans用不同的激活剂，实现了基于GaN的宽光谱段高效光致发光，据此他们申请了一项专利。然而，当时GaN晶体的生长非常难，只能得到粉末状的小晶体，这样是无法制备p-n结的。Philips的研究者决定还是集中力量研究GaP体系（如前述）。

1960s末期，GaN晶体生长已经可以籍HVPE技术（Hydride Vapour Phase Epitaxy，氢化物气相外延）在衬底上沉积来实现了！美国、日本和欧洲的数个实验室，均在研究GaN的生长和掺杂技术，以期实现蓝光LEDs。

但是，材料方面的几个问题看起来还是难以逾越——表面粗糙度没法控制，HVPE生长用材料被过渡金属杂质污染，用作p型掺杂的原子被H钝化（H与受体掺杂原子形成配合物）。其中，当时无法理解H的作用机制。该领域的带头人J.I.Pankove在一篇1973年的综述中作了如下评述：“尽管过去两年GaN的研究有不少进展，该领域仍然存在很多问题。GaN技术的主要目标应该定位于（1）无应变单晶的合成制备，（2）浅能级受体原子的高浓度掺杂”（以提供有效的p型掺杂）。由于进展不顺利，该领域的研究工作再次停滞不前！

三、新的生长技术

1970s年代，涌现出MBE（Molecular Beam Epitaxy，分子束外延）和MOVPE（Metalorganic Vapour Phase Epitaxy，金属有机气相外延）这样新的晶体生长技术。研究者开始用这些技术生长GaN。早在1974年，Isamu Akasaki开始研究GaN，当时他任职于东京的Matsushita Research研究所。1981年，他开始担任名古屋大学的教授，并与Hiroshi Amano等一起继续GaN的研究。直到1986年，他们用MOVPE技术才获得了晶体质量高、光学特性好的GaN。取得这一突破的背后是长期系列的实验和观察的积累。

薄层（30nm）多晶AlN先在蓝宝石衬底上低温（500°C）行核，然后被加热到GaN的生长温度（1000°C）。加热过程中，AlN层演化为具有细晶粒和择优取向（也是GaN后续生长方向）的组织结构。生长的GaN晶体中，位错密度开始高，但随厚度达到几微米后迅速降低。实现GaN的高表面质量，对LED器件制备后续步骤中的薄多层结构的生长非常重要。终于，他们首次得到了高质量的器件级GaN（如图2a所示）！另外，他们也能生长n型掺杂本底浓度很低的GaN晶体。任职于日亚化学公司（Nichia Chemical Corporation，当时是日本的一家小型化学公司）的Shuji Nakamura后来也开发出一种类似的技术，即用低温生长的薄层GaN替换AlN。

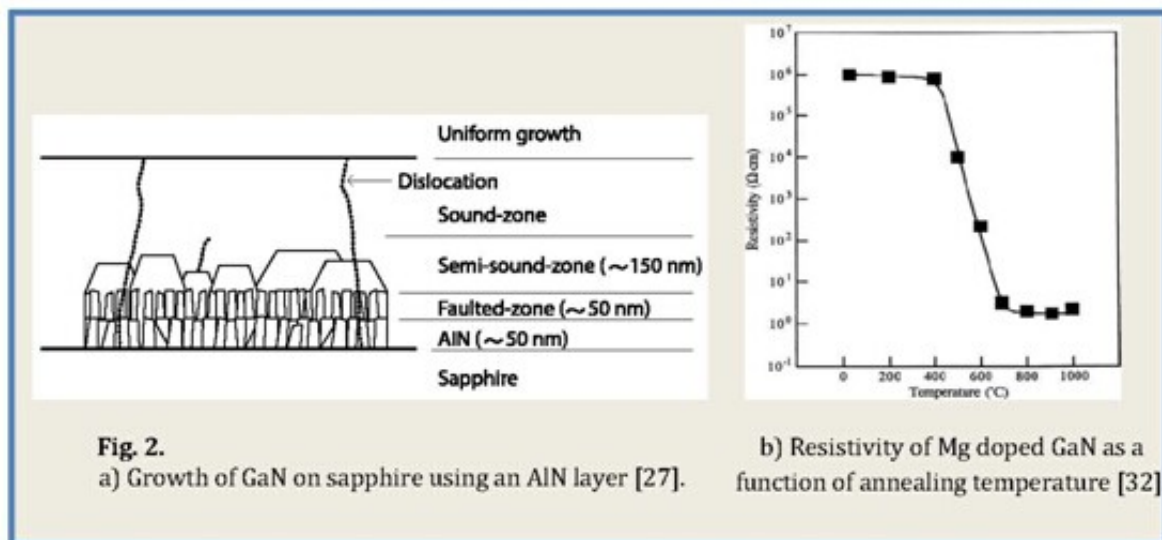


图2.a)蓝宝石衬底上AlN缓冲层法生长GaN。b)Mg掺杂GaN的电阻率随退火温度的变化曲线。

四、GaN的掺杂

制备GaN的p-n结的一个主要问题是难于可控地实现GaN的p型掺杂。1980s末期，Amano、Akasaki等取得了一项重要发现：他们注意到用扫描电镜观测Zn掺杂的GaN（Zn-doped GaN）时，发光量得以增加[29]，表明此时p型掺杂效果更好！同样，Mg掺杂的GaN（Mg-doped GaN）经低能电子辐照后，p型掺杂效果也有提升。这一重要突破扫清了GaN的p-n结研究的障碍！！

Nakamura等在几年后解释了电子辐照效应的机理：Mg或Zn等受体掺杂原子与H形成配合物而被钝化，而电子束的则能解离这些配合物，从而活化了被钝化的掺杂原子。Nakamura发现即便简单的热处理（退火）也能有效活化Mg受体掺杂！H中和掺杂原子的效应在此前的文献中也有报道（对其它材料体系），如Pankove、G.F.Neumark Rothschild及其他研究者。

制备高效蓝光LEDs的关键一步是合金（AlGaIn和InGaIn体系）的生长和p型掺杂，这些是制备异质结所必需的条件。1990s初期，Akasaki研究组和Nakamura研究组成功制备出了此类异质结。

五、双异质结构和量子阱

红外LEDs和激光二极管的研究已经表明：异质结和量子阱是实现高效率的保障。在异质结和量子阱中，电子和空穴被注入到极小空间内，其内的复合过程更高效、损耗小。Akasaki等研发出基于AlGaIn/GaN的异质结构，Nakamura则利用InGaIn/GaN组合、InGaIn/AlGaIn组合来制备异质结、量子阱和多量子阱，并大获成功。1994年，基于InGaIn/AlGaIn双异质结，Nakamura等实现了2.7%的量子效率（如图3）！籍此重要突破，高效蓝光LEDs的研发和应用的道路终于畅通了！两个研究组继续研发蓝光LEDs，目标是更高效、多样化和广泛应用。两个研究组在1995-1996均实现了基于GaIn的蓝光激光。

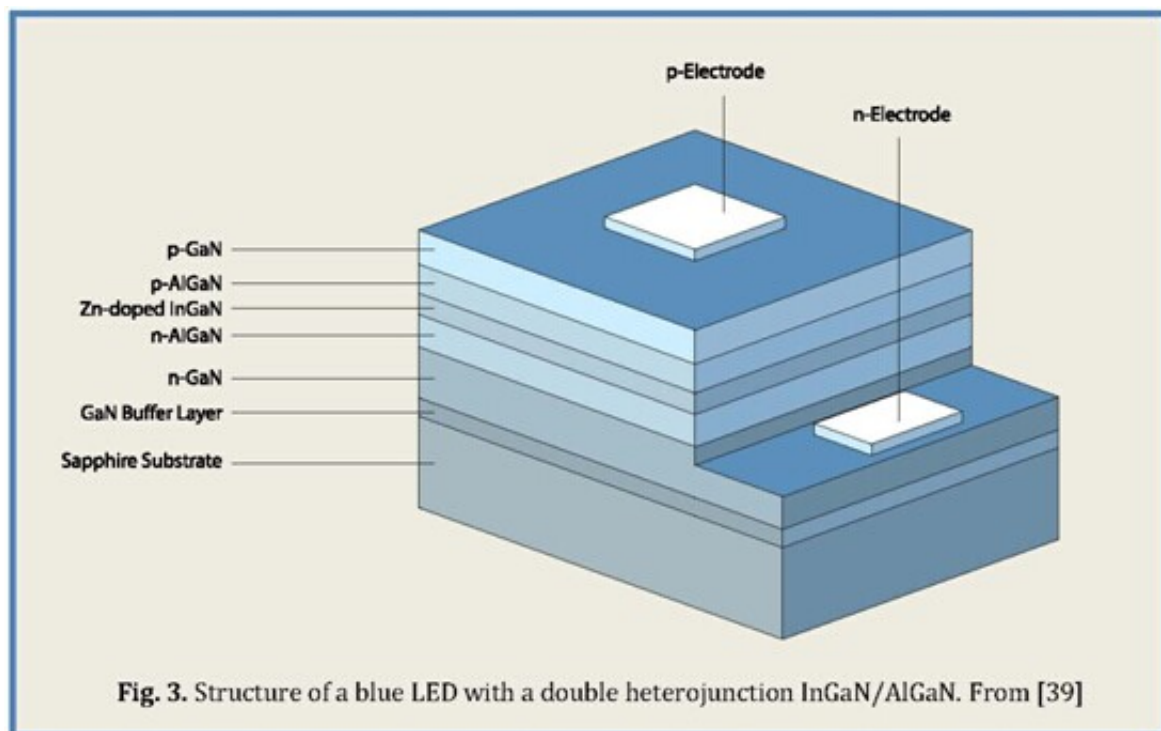


图3.基于InGaIn/AlGaIn双异质结蓝光LED的结构示意图。

六、历史发展总结（本节标题为译者所加（译者注））

现今的高效GaIn基LEDs确实源自不同领域的长时间积累和多项相关突破，包括基本材料物理和晶体生长领域的突破、先进异质结构设计相关的器件物理领域的突破，以及出光率优化设计相关的光学物理领域的突破。有关蓝/绿/红和“白”光LEDs的历史发展进程可以总结如下图4。

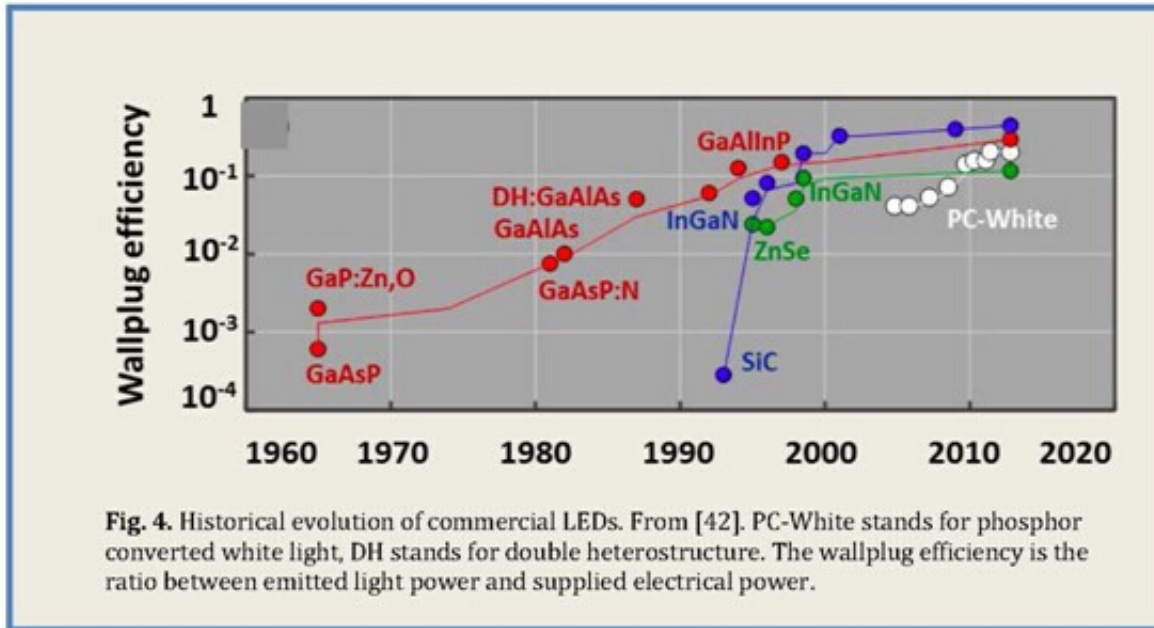


Fig. 4. Historical evolution of commercial LEDs. From [42]. PC-White stands for phosphor converted white light, DH stands for double heterostructure. The wallplug efficiency is the ratio between emitted light power and supplied electrical power.

图4.商业LEDs演进的历史。PC-White表示磷转换白光，DH表示双异质结构。纵轴的wallplug效率是（输出出射光功率/输入电功率）这一比值。

七、LEDs的应用

照明技术正在经历一场革命，即从使用白炽灯泡和荧光灯管过渡到使用LEDs的革命。爱迪生在1879年发明了白炽灯泡，其效率仅约16lm/W，也就是说电转化为光能的效率仅有约4%（流明（lumen，lm）是表征光通量的单位，已经将人眼的光谱响应考虑在内）。P.Cooper Hewitt在1900年发明了荧光灯管（含水银），其效率达70lm/W。与上述白炽灯泡和荧光灯管相比，目前白光LEDs的效率已经达到了300lm/W，也就是说其wallplug效率超过了50%！

照明用白光LEDs通常是利用高效蓝光LEDs激发荧光材料将蓝光转换为白光。高质量LEDs具有很长的寿命（100000小时），也越来越便宜，因此其市场正呈爆发式增长。不久的将来，三色LEDs或许会取代目前的蓝光LED+磷组合来实现高效照明。这一技术将实现光颜色组成的动态控制。

用LEDs取代白炽灯泡和荧光灯管将极大地缩减照明用耗电量。因为照明用电占整个工业经济耗电量的20-30%，各国正大力推广用LEDs取代传统照明技术。

如今，GaN基LEDs是背光液晶显示（LCD）的主导技术，该技术正广泛用于手机、平板电脑、笔记本电脑、电脑显示器、电视屏幕等。蓝光和紫外光GaN基激光二极管正用于高密度DVD，推进了音乐、图片和电影的储存技术。展望未来，可能的应用将包括紫外光AlGaIn/GaN LEDs用于水净化处理、紫外光杀灭细菌/病毒/微生物的DNA等。在电力供应不足或没有通电的地方，白天可以用太阳能电池板发电并储存在电池中，晚上从电池供电给白光LEDs实现照明。在这些地方，我们见证了从煤油灯到白光LEDs的直接过渡！！！

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/67980.html>