

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

UDC\_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

GaN 基 LED 高性能透明导电材料研究

曹玉飞

工作完成日期 2015年2月—2017年2月

报告提交日期 2016年12月

厦 门 大 学

2016年12月

# GaN 基 LED 高性能透明导电材料研究

## Study on transparent conductive material of GaN-based LEDs

博 士 后 姓 名 曹玉飞

流动站（一级学科）名称 物理学

专 业（二级学科）名称 凝聚态物理

研究工作起始时间 2015 年 2 月

研究工作期满时间 2017 年 2 月

厦 门 大 学

2017 年 2 月

---

## 厦门大学博士后研究工作报告著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（√）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

作为新一代半导体照明光源, GaN 基 LED 以其高效低耗、节能环保、响应快、寿命长等优点,成为当今研究的热点。当今社会中, LED已经被广泛应用于户内外显示, 液晶显示, 车灯, 交通信号灯和道路照明等各个领域。尽管随着技术的进步LED的光提取效率已经实现了很大的提升,但是如何进一步提升 LED 的发光效率成为研究的难点。LED发光效率低的主要因素在于其光提取效率。本文通过引入石墨烯透明电极改善透明电极与GaN的欧姆接触提升电流扩展均匀性以及通过对Al/Ag掺杂ITO透明电极的研究来提高LED的光提取效率。

本文的主要结论是:

- (1) 研究了 ITO 图案化对 LED 光提取效率的影响, 通过优化 ITO 图案的图形可以使得 LED 的亮度显著提升约 1% 以上。
- (2) 在 ITO 表面通过电子束蒸发蒸镀 Ag 薄膜形成 Al/Ag 掺杂 ITO, 通过 RTA 退火可以显著提升 LED 的光提取效率。本文通过对 Al/Ag 掺杂 ITO 退火过程的研究发现 RTA 退火前加入炉管融合可以显著降低 LED 的工作电压约 0.01 V。
- (3) 石墨烯作为透明电极应用于绿光 LED 器件上。利用石墨烯与 ITO 相结合制备 LED 的透明导电层可以极大地提升 LED 的光提取效率改善电流扩展能力。
- (4) RTA 退火条件对 ITO 的成膜质量有显著的影响, 通过对 ITO 退火条件的优化使得 LED 的成膜质量得到显著改善, 改善了 ITO 薄膜的过蚀刻。

**关键词:** GaN, 图案化, 电子束蒸发, 光提取效率, ITO, 快速退火, 炉管融合, 石墨烯, 绿光 LED, Al/Ag 掺杂 ITO.

## Abstract

GaN-based light emitting diodes (LEDs) have come to be regarded as an important next-generation light source in recent years due to their many advantages such as small size, high efficiency, long life-time, energy saving, environmental

friendliness, high reliability and so on. Currently, GaN-based LEDs have been widely used in outdoor displays, backlighting units in liquid crystal displays, automotive lighting, traffic signals and general lighting. The light extraction efficiency (LEE) of GaN-based LEDs is limited by the total internal reflection of the generated light in the active region of the LED, which occurs at the semiconductor-air interface. The LEE enhancement of the GaN-based LEDs is very important. In this paper, we focus on improving the light extraction efficiency of GaN-based LEDs with graphene as transparent conductive electrode and also the improvement of the ITO rapid thermal annealing. The main results are listed as follows:

- (1) ITO mesh can enhance the light extraction efficiency of blue GaN LEDs, the output power of LEDs can be improved about 1% with good ITO pattern.
- (2) Al/Ag 掺杂 ITO transparent conductive electrode is made on blue GaN LEDs. The light and electronic properties are improved well, when tube annealing is added before RTA.
- (3) Green LEDs are made with graphene as transparent conductive electrode. When graphene is made between the p-GaN and ITO, the light extraction efficiency is improved largely.
- (4) RTA condition is very important to ITO film. The quality of ITO film is improved apparently by optimizing the RTA parameters.

**Keywords:** GaN, ITO mesh, E-Gun evaporation, Light extraction efficiency, ITO, RTA, Tube annealing, Graphene, Green LED, Al/Ag doped ITO.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 目录

摘 要 .....	1
Abstract .....	1
第一章 绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 III-V 族氮化物半导体的基本物理化学性质 .....	3
1.3 GaN 基蓝光 LED 取光效率分析及各种光效的定义 .....	4
1.4 GaN 基 LED 取光效率提升的研究进展 .....	6
1.4.1 采用电流扩展层 (current spreading layer) .....	6
1.4.2 图形衬底 (Patterned Substrates, 简称 PSS) .....	8
1.4.3 表面粗化 .....	10
1.4.4 背面反射镜 .....	13
1.4.5 反射电极 .....	13
1.5 本文所涉及到的测量仪器及其原理 .....	14
1.5.1 台阶仪 .....	14
1.5.2 椭偏仪 (Ellipsometry) .....	16
1.5.3 光谱仪 (Spectroscope) .....	16
1.5.4 快速退火炉 (RTA: Rapid Thermal annealing) .....	16
1.6 本论文的内容安排 .....	18
参考文献: .....	189
第二章 ITO 粗化的光提取研究 .....	23
2.1 引言 .....	24
2.2 实验工艺及测试手段 .....	245
2.3 实验结果与讨论 .....	26
2.3.1 ITO 图案化实验 .....	26
2.3.2 图案化对 ITO 表面形貌的影响 .....	27
2.3.3 ITO 图案化工艺对 LED 的光电特性的影响 .....	28
2.4 本章小结 .....	30
参考文献: .....	31
第三章 退火对 Al/Ag 掺杂 ITO 光电性的影响 .....	33
3.1 引言 .....	33
3.2 实验工艺 .....	34
3.3 实验结果与讨论 .....	34
3.3.1 不同 Al 薄膜厚度实验 .....	34
3.3.2 不同熔合条件实验 .....	36
3.3.3 Al/Ag 掺杂 ITO 透明电极的优化实验 .....	38
参考文献: .....	40
第四章 新型透明电极 .....	41
4.1 引言 .....	41
4.2 实验工艺 .....	44



4.2.1 石墨烯的制备方法 & 表征.....	44
4.2.2 石墨烯绿光 GaN 基 LED 的制备.....	46
4.3 实验结果与讨论.....	48
4.3.1 实验设计.....	48
4.3.2 结果与讨论.....	错误! 未定义书签。
4.4 本章小结.....	54
参考文献: .....	错误! 未定义书签。
第五章 优化 RTA 参数改善 ITO 过蚀刻问题 .....	57
5.1 引言.....	57
5.2 实验工艺.....	57
5.3 实验结果与讨论.....	58
5.4 本章小结.....	58
参考文献: .....	59
第六章 全文总结.....	57
致 谢.....	63
攻读博士期间发表论文和申请的专利.....	63
博士后期间发表论文和申请的专利.....	64
个人简历.....	65

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

LED 被誉为人类照明的第三次革命，与传统光源相比，具有节能、环保、寿命长、效率高、体积小、色彩丰富等特点，可以广泛应用于各种指示、显示、装饰、背光源、普通照明和城市夜景等领域。近年来，在全球范围内发生了 LED 研发和应用的风潮，各国政府和光电企业纷纷投入大量资金来推动半导体照明产业的发展。目前半导体照明产业已形成以美国、亚洲、欧洲三大区域为主导的三足鼎立的产业分布与竞争格局。中国在该领域的研发和生产水平虽然仍落后于美国、欧洲、日本、台湾等地区，但是近年来政府不断加大推广半导体照明的力度，出台各项政策扶持半导体照明产业，地方政府也采用经济补助等方式吸引 LED 企业来投资开发 LED 产品，这些使得中国半导体照明产业近年来有了长足的发展。2015 年，中国半导体照明产业整体规模达到了 4245 亿元人民币，较 2014 年增长了 21% [1]。

自从 20 世纪 60 年代人们发明了第一个 GaAs 基的红光 LED 以后，直到 20 世纪 90 年代初由日亚公司的中村修二采用热退火的方式解决了 GaN 的 p 型掺杂问题 [2]，并开发了相应的蓝光 LED 器件，才开启了超高亮度商用蓝光 LED 的时代，同时加入黄色荧光粉就能实现白光 LED。这意味着人类进入了半导体照明时代。

随着 LED 需求市场的不断扩大，各大 LED 厂商间的竞争也在不断加剧。这也在一定程度上加快了 GaN 基 LED 技术的更新，使得 LED 的器件性能取得了突飞猛进的发展。GaN 基 LED 的外延技术提升方向主要有：扩大 MOCVD 设备的反应室体积、提高 MO 源和氨气的利用率、采用新型衬底进行外延生长，如硅衬底、SiC 衬底、厚衬底，同质衬底、纳米图形衬底和大尺寸衬底等，采用各种外延技术降低 LED 器件的 droop 效应和载流子泄露效应（如采用较宽的量子阱和极化匹配的四元化合物 InGaAlN 作为电子阻挡层等）[3]。芯片结构设计提高 LED 的光提取效率（light extraction efficiency, 简称 LEE）主要包括以下几个方面：GaN 表面粗化、ITO 表面粗化、电流阻挡层、电流扩展层、反射电极、PSS 衬底、

背镀DBR、LED形状结构设计、倒装结构、垂直结构和高压LED等。经过近20年各国企业和高校研究人员的不懈努力，目前商用蓝光LED的发光效率已超过180lm/W，而实验室水平更达到了200 lm/W以上，远远高于传统白炽灯（15 lm/W）和荧光灯（80 lm/W）的水平。首尔半导体更是在2016年9月6日表示，其公司光效达到210 lm/W（350 mA）的Wicop 新产品已经开始量产。虽然近年来越来越多的人意识到流明每元的概念在LED产业化进程中的重要性，但是人们从未停止过对更高光效的追求。只有实现了更高的光效，LED作为节能、环保新照明光源的优势才能充分的体现出来，我们才能迎来全面发展的半导体照明时代。

本章首先简要介绍下III-V族氮化物半导体材料的基本物理化学性质，接着介绍GaN基LED光提取效率低的原因及LED各种光效的定义，然后再着重回顾下目前学术界和产业界在提高LED取光效率方面的研究成果和最新进展。最后是本文的内容安排。

## 1.2 III-V 族氮化物半导体的基本物理化学性质

蓝绿光 LED 的外延材料主要由 III-V 族氮化物半导体材料组成, 包括 GaN、InN、AlN 及其组合形成的三元或四元化合物半导体材料。III-V 族氮化物半导体材料主要有纤锌矿 (Wz)、闪锌矿 (ZB) 和岩盐三种晶体结构。对于 GaN、InN 和 AlN 三种氮化物来说, 纤锌矿结构是它们的热力学稳定相, 属于六方晶系。这种结构是由 Ga 和 N 原子各自形成密排六方结构的子晶格, 沿 c 轴平移  $5/8$  晶格常数套构而成, 如图 1.2(a) 所示。Ga 和 N 组成的双原子面沿 [0001] 方向交替堆垛而成, 每两个双原子面形成一个周期, 按 AaBbAaBb... 周期排列。III-V 族氮化物闪锌矿结构是亚稳相, 属于立方结构。在这种结构里, Ga 原子和 N 原子各自构成的面心立方结构, 沿体对角线平移四分之一长度套构而成, 如图 1.2(b) 所示。Ga 和 N 双原子面沿 [111] 方向交替堆垛, 每三个双原子面形成一个周期, 按 AaBbCcAaBbCc... 周期排列。

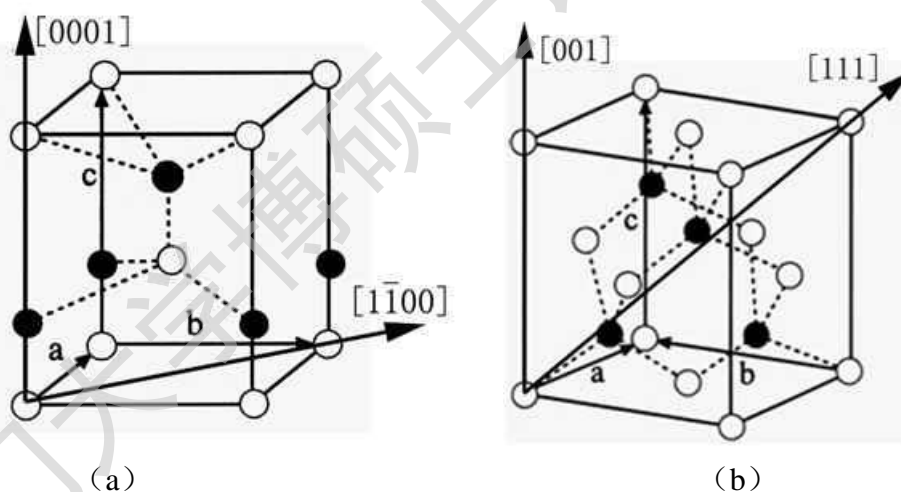


图 1.1 III-V 族氮化物的纤锌矿和闪锌矿结构中的原子排列[4]

图中空心圆圈代表 Ga 原子, 实心圆点代表代表 N 原子

岩盐结构跟 NaCl 晶体的结构类似, 这种结构的氮化物只在高压下才能合成, 无法通过外延的方式获得该结构的氮化物。另外闪锌矿结构作为亚稳相在 LED 器件的外延生长中很少采用。目前, 绝大多数的蓝绿光 LED 器件均采用纤锌矿结构的氮化物半导体材料经外延生长所制得。表 1.1 列出了纤锌矿结构 III-V 族氮化物的基本物理参数, 一并列出了 Si 和 GaAs 的参数作为比较。

表 1.1 III-V 族氮化物的基本物理参数 (Si 和 GaAs 参数作为比较) [5]

	AlN	GaN	InN	Si	GaAs
禁带宽度 (eV)	6.2 (300K)	3.39 (300K)	0.78 (300K)	1.119	1.424
晶体结构	纤锌矿	纤锌矿	纤锌矿	金刚石	闪锌矿
晶格常数 (Å)	a=3.112 c=4.982	a=3.189 c=5.185	a=3.548 c=5.8	5.431	5.642
热膨胀系数 ( $10^{-6}K^{-1}$ )	a: 4.2 c: 5.3	a: 5.59 c: 3.17		2.44	6.0
热导率 W/cm•K	2	1.3		1.40	0.54
折射率	2.15 (0.41 $\mu$ m)	2.45 (0.46 $\mu$ m)	2.80~3.05	3.4223 (5 $\mu$ m)	4.03 (0.55 $\mu$ m)
介电常数	$\epsilon_0=8.5$ $\epsilon_\infty=4.68$	$\epsilon_0=10$ $\epsilon_\infty=5.5$	$\epsilon_0=15.3$ $\epsilon_\infty=8.4$	$\epsilon=11.9$	$\epsilon_0=13.18$ $\epsilon_\infty=10.88$
熔点 (K)	3487	2791	2146	1693	1511
电子有效质 量 ( $m_0$ )	0.27	0.18	0.17	0.97	0.067
密度(g/cm)	3.23	6.15	6.81	2.328	5.307
饱和电子漂 移速度 (cm/s)	$1.4 \times 10^7$	$2.5 \times 10^7$	$2.5 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$	$2.0 \times 10^7$

### 1.3 GaN 基蓝光 LED 取光效率分析及各种光效的定义

由于 GaN 具有较高的折射率 (约 2.5), 从 LED 核心外延层发出的光在经过 GaN 和空气界面时会发生全发射, 光从 GaN 到空气的临界角只有  $23^\circ$  左右, 按光学理论计算得能够出射的光的比例仅为 4% 左右[6]。这就解释了为什么 GaN 基蓝光 LED 需要设计各种芯片结构来提高其取光效率。另外 LED 外延层本身具

有一定的吸光能力，所以设计芯片结构时要求尽量能实现一次取光。

我们平常所说的 LED 器件的效率主要有发光效率和功率效率两种。发光效率  $\eta_0$  是指单位电功率 (W) 下输出的光通量 (lm):

$$\eta_0 = \frac{F}{P_e} = \frac{F}{IV} \quad (\text{lm/W}) \quad (1-1)$$

式中,  $I$ 、 $V$  分别为器件的直流偏置电流和电压,  $P_e$  为输入的电功率;  $F$  为上述偏置条件下器件输出的总光通量。功率效率  $\eta_p$  也叫 Wallplug efficiency (WPE), 是指器件将输入的电功率  $P_e$  转变成辐射功率  $P$  的效率。显然

$$\eta_p = \frac{P}{P_e} = \frac{P}{IV} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中,  $I$ 、 $V$  分别为偏置电流和电压。

LED 在理想状态下, 每注入一个电子就会发射出一个光子, 但是在实际情况下, 由于内部损耗, 造成注入的电子不能全部转化为光子, 而产生的光子也不能全部从 LED 中射出, 这便引出一个 LED 器件的量子效率问题。

量子效率是注入载流子复合产生光量子的效率。由于内吸收和内反射等损耗原因, 产生的光子不能全部出射。因此量子效率可以分为内量子效率和外量子效率。内量子效率  $\eta_{\text{int}}$  (又简称为 IQE) 定义为从 LED 有源层产生的光子数与注入电子数的比值, 即

$$\eta_{\text{int}} = \frac{\text{每秒从有源区发射的光子数}}{\text{每秒注入LED的光子数}} = \frac{P_{\text{int}} / h\nu}{I / e} \quad (1-3)$$

其中,  $P_{\text{int}}$  表示有源区产生的光功率,  $I$  表示注入电流。

外量子效率  $\eta_{\text{ext}}$  (又简称为 EQE) 定义为从 LED 射向自由空间的光子数与注入的电子数的比值, 即

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\text{每秒辐射到自由空间的光子数}}{\text{每秒注入LED的光子数}} = \frac{P / h\nu}{I / e} \quad (1-4)$$

式中,  $P$  表示射向自由空间的光功率。

外量子效率又可分解为内量子效率  $\eta_{\text{int}}$ 、光提取效率  $\eta_{\text{extraction}}$  和注入效率  $\eta_j$  三部分。这些效率间具有如下关系:

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_j \eta_{\text{int}} \eta_{\text{extraction}} \quad (1-5)$$

其中光提取效率  $\eta_{\text{extraction}}$  (light extraction efficiency, 简称 LEE) 定义为辐射到自由空间的光子数与有源区产生的光子数的比值, 即

$$\eta_{\text{extraction}} = \frac{\text{每秒辐射到自由空间的光子数}}{\text{每秒从有源区发射的光子数}} = \frac{P/h\nu}{P_{\text{int}}/h\nu} \quad (1-6)$$

之前有报道GaN基LED的内量子效率已经超过70% [7, 8], 再加上这几年LED产业的加速发展, 内量子效率已达较高水平。由于 GaN 材料( $n=2.5$ )与外界空气( $n=1.0$ )的折射率相差很大, 发生在 GaN/空气界面处的全发射效应使得大多数从多量子阱辐射出来的光子被限制在 LED 器件内。这些光可能被缺陷、衬底、有源区或其他层所吸收, 从而降低了LED的发光效率。另外, 出射的光子也会被LED的金属电极所吸收, 造成效率的降低。对于没有做过任何表面处理的 GaN 基 LED 来说, 光子一次被提取的概率只有 4%[9]。理论模拟表明平面衬底 LED 的提取效率只有 21.1%[10], 严重影响到了 LED 器件的发光效率。为了增强LED的光提取效率 (LEE), 研究人员发明了各种方法来抑制光的全反射。

一般地, 提高 GaN 基 LED 提取效率的方法主要包括: 图形衬底技术、表面粗化技术、光子晶体技术、电流扩展层技术、背反射镜技术以及等离激元技术等。我们将在下一节着重介绍最近几年在提高 GaN 基 LED 提取效率方面的最新研究进展情况

## 1.4 GaN 基 LED 取光效率提升的研究进展

本小节将重点介绍提高 GaN 基 LED 光提取效率研究的一些最新进展。目前, 提高 GaN 基 LED 光提取效率的方法各种各样, 各类研究也是纷繁复杂。对这些方法进行具体地进行归类, 不外乎以下几种方式。

### 1.4.1 电流扩展层 (current spreading layer)

一般地, 正装 GaN 基 LED 的出光面为 p 型 GaN。P 型 GaN 的掺杂水平为空穴浓度仅可达  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。在这样的载流子水平下, 当电流从正电极注入时, 在 p-GaN 上的扩展效果是不够理想的。由于电流不能很好地横向展开, 其主要注



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库