

文章编号: 0253-2239(2010)08-2401-05

# ITO 对新型 AlGaInP 红光 LED 特性的影响

张勇辉 郭伟玲 秦园 李瑞 丁天平 沈光地

(北京工业大学光电子技术实验室, 北京 100124)

**摘要** 用真空电子束蒸镀的方法制备氧化锡锡(indium tin oxide, ITO)薄膜, 制作了以 300 nm ITO 为窗口层的新 AlGaInP 红光 LED。在氮气环境下, 对 LED 样品进行了 40 s 快速热退火处理。随着退火温度增加, LED 的光强先上升后下降, 电压先下降后上升, 并且两者都在 435 °C 达到最优值。通过霍尔测试研究退火对 ITO 薄膜电学特性的影响, 发现这是由于 ITO 在经过 435 °C 退火后, 电阻率最小, 载流子浓度最大, 因而减小了 ITO 的体电阻和 p 型欧姆接触电阻, 降低了 LED 工作电压, 同时增加了 ITO 做为电流扩展层的电流扩展效果, 提高了 LED 光强。

**关键词** 光学器件; 发光二极管; 快速热退火; 霍尔测试; 氧化锡锡

**中图分类号** O484 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS20103008.2401

## Effects of ITO on Proprieties of Novel AlGaInP Red LED

Zhang Yonghui Guo Weiling Qin Yuan Li Rui Ding Tianping Sheng Guangdi

(*Optoelectronics Technology Laboratory, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

**Abstract** Indium tin oxide(ITO) film is fabricated with vacuum electron-beam evaporation. A novel AlGaInP light-emitting diode (LED) with a 300 nm thickness transparent conducting indium tin oxide film as window layer is fabricated. LED chip was annealed rapidly in N<sub>2</sub> atmosphere for 40 s. As the rapid thermal annealing (RTA) temperature increases, the luminous intensity increases at the beginning and then decreases while the voltage first decreases and then increases. And the optimal annealing temperature for the luminous intensity and voltage is 435 °C. The result from Hall test of ITO film showed that the carrier concentration is the highest and the resistivity is the lowest when ITO is annealed in a RTA system at 435 °C. The forward voltage of LED decreases due to the resistance of ITO and the Ohmic contact resistance decreased and the light output increases due to the better current-spreading effect of ITO as current-spreading layer

**Key words** optical devices; light-emitting diode(LED); rapid thermal annealing(RAT); Hall test; indium tin oxide (ITO)

## 1 引 言

氧化锡锡(indium tin oxide, ITO)是 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中掺杂 SnO<sub>2</sub> 所得到的半导体材料, 是一种体心立方铁锰矿结构的 n 型半导体透明导电薄膜<sup>[1,2]</sup>, 它具有以下特性: 1) 导电性能好(电阻率可低达 10<sup>-4</sup> Ω·cm), 带隙宽(3.5~4.3 eV), 载流子浓度(10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>)和电子迁移率[15~45 cm<sup>2</sup>/(V·s)]较高; 2) 在可见光波段透射率高, 可达 85% 以上; 3) 膜层具有很好的酸刻、光刻性能, 便于细微加工, 可以被刻蚀成不同的电极图案等<sup>[3]</sup>。由于其具有的这些优良特性, ITO 成为

了制备透明电极的优良材料。

并在平板液晶显示器(LCD)、太阳能电池透明电极以及红外辐射反射镜涂层、交通工具用玻璃除霜和建筑物幕墙玻璃等方面获得广泛应用<sup>[4,5]</sup>。近年来, 随着半导体照明产业的发展, ITO 透明导电膜开始也越来越多的被应用于半导体发光二极管(LED)去解决 LED 电极问题<sup>[6~8]</sup>。

LED 电极的问题, 主要是器件窗口层的电流扩展和透光性的问题。金属电极做小了影响电流的扩展, 从而影响发光效率, 而且会造成器件局部过

收稿日期: 2009-08-11; 收到修改稿日期: 2009-11-12

基金项目: 国家 863 计划(2008AA03Z402, 2009AA03A1A3)资助课题。

作者简介: 张勇辉(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事半导体光电子器件方面的研究。E-mail: kicwenj@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 郭伟玲(1966—), 女, 博士, 副教授, 主要从事半导体光电子器件方面的研究。E-mail: guoweiling@bjut.edu.cn

热,但电极做大了又影响光的出射强度。如何解决这个问题,人们很自然的会想到去做一个透明的电极。最开始,人们是用一层薄的 Au/Ni 作为半透明的电极,但这种薄膜的透射率只有 65%,极大的限制 LED 的外量子效率。1985 年以后,随着 LED 技术不断发展,ITO 逐渐被应用到 LED 中,器件窗口层的问题逐渐得到解决<sup>[9]</sup>。目前,ITO 在红光,蓝光 LED 中的应用已经被广泛研究。但相比以传统 Au/Ni 做电极的 LED,以 ITO 作为电极的 LED 的电压仍然相对较高<sup>[10]</sup>。为解决这问题,ITO 下面通常加入一层其它有利于导电的材料。例如红光 LED 一般加入 GaAs<sup>[11]</sup>,重掺杂碳(C)的 GaP<sup>[12]</sup>等,而蓝光 LED 中一般加入 Ni<sup>[13]</sup>,InGaN<sup>[14]</sup>和 Ag<sup>[15]</sup>等。与单一 ITO 阳极器件相比,使用复合阳极的器件的电压均得到了显著改善,但对光的透过性会产生一定的影响。

本文制作了 300 nm ITO 作为窗口层的新 AlGaInP 红光 LED,并研究了快速热退火(RTA)对 LED 及 ITO 窗口层的影响。

## 2 实 验

红光 AlGaInP/GaInP 多量子阱(MQW) LED 外延片采用 EMCORE 公司的 GS/3200 涡轮 LP-MOCVD 设备生长。用等离子体增强化学汽相沉积法(PECVD)在 GaAs 衬底上淀积 200 nm SiO<sub>2</sub>。用台湾 AST 公司的 PEVA600 型电子束蒸镀仪蒸镀 ITO。ITO 膜蒸镀在 LED 外延片和 GaAs+SiO<sub>2</sub> 衬底上,厚度均为 300 nm,制备条件为:O<sub>2</sub> 流量 3.0 cm<sup>3</sup>/s(标准状态下 3 ml/s);衬底温度为 190 °C,制备速率为 1.5 nm/s。然后在 ITO 上溅射 AuZnAu 作为 p 型电极,磨片后,在 GaAs 上溅射 AuGeNi 作为 n 型电极,其 LED 结构如图 1。使用划片机把 GaAs+SiO<sub>2</sub>+ITO 做成 1 cm×1 cm 标准的范德堡法测试图形,利用金属钢作为焊接材料,在正方形样片的四个角上镀上钢电极,采用银作为导线,如图 2 所示。

LED 制作完成后,把整个芯片解理成 5 片,同时挑选出 5 个霍尔(Hall)测试样品。退火前对 Hall 测试样品进行 Hall 测试,然后分别在 360~500 °C 范围快速热退火 40 s。在 N<sub>2</sub> 保护的环境中进行退火处理时,先将腔室温度快速升至 200 °C,维持 100 s 后再快速升至设定的 RTA 温度,维持 40 s,然后将样品冷却至 120 °C 以下取出测试。

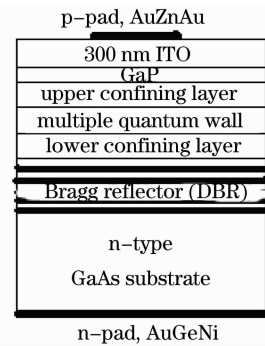


图 1 LED 结构示意图

Fig. 1 Schematic of the LED structure

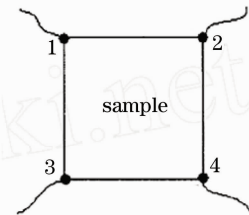


图 2 范德堡法测量示意图

Fig. 2 Scheme of Van der Pauw four-contact technique

## 3 结果及讨论

在 20 mA 的测试条件下,对不同退火温度的 LED 进行光电测试。图 3 是 LED 的光强和电压随退火温度变化的曲线。

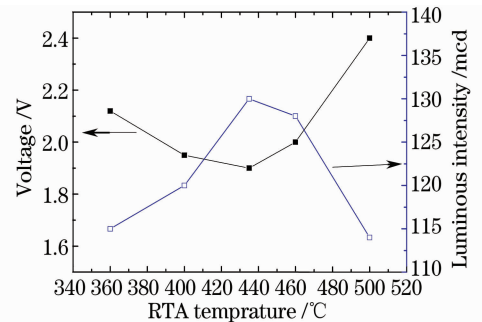


图 3 LED 光强和电压随退火温度的变化

Fig. 3 The luminous intensity and the voltage of the LED as a function of annealing temperature

从图 3 可以看出,电压随着退火温度先下降后上升,而输出光强随着退火温度先上升后下降,并且两者在 435 °C 的时都达到了最优值,电压为 1.9 V,输出光强是 130 mcd。

通过对 ITO 薄膜进行 Hall 测试,得到的电阻率、载流子浓度、迁移率随退火温度的变化曲线如图 4 和图 5 所示。

外延片的生长温度在 620 °C~720 °C 范围,选择 500 °C 以下快速退火不会对外延片质量有明显影

响<sup>[16,17]</sup>,所以器件电压的变化,主要是退火对 n 电极及 p 电极的欧姆特性的影响。随着退火温度器件电压并没有呈现一直下降的趋势,而是先下降后上升,435 °C 时达到最值,这部分原因是由于 n 型电极 AuGeNi 与 GaAs 的最佳退火温度为 450 °C<sup>[18]</sup>。但从 Hall 测试可以看出,这也和 p 型电极中 ITO 的特性有关。因经过 435 °C 退火后,ITO 载流子浓度是最大,这有利于 p 型电极的欧姆接触,可以降低 ITO 与 GaP 的欧姆接触电阻。同时 ITO 的电阻率也达到最小,因此 ITO 在 435 °C 的电学特性在一定程度上决定了 LED 的电压值。

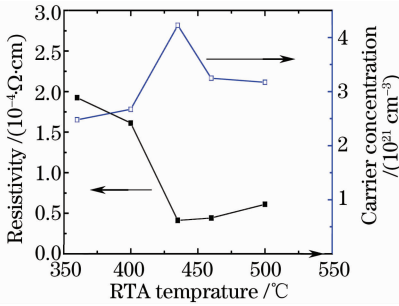


图 4 电阻率和载流子浓度随退火温度的变化

Fig. 4 Carrier concentration and resistivity of ITO as a function of annealing temperature

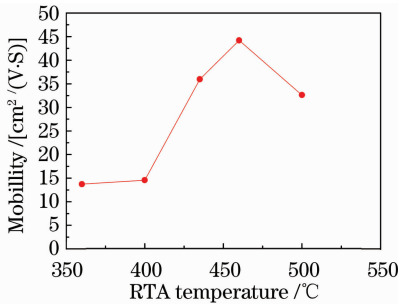


图 5 ITO 迁移率随退火温度的变化

Fig. 5 Mobility of ITO as a function of annealing temperature

由图 4、图 5 可以看出,载流子浓度在 435 °C 时达到最大为  $4.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,而迁移率是在 460 °C 达到最大值,载流子浓度和迁移率呈现的都是先上升后下降。ITO 呈现出这种特性,主要是由 ITO 本身的结构特点所决定。ITO 膜的主要成分是  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,其导电不是依靠本征激发而是依靠附加能级上的电子和空穴激发。ITO 薄膜实际上是一种高简并的 n 型半导体,因为掺锡和形成氧空位分布于材料中从而使其导电粒子-载流子密度  $n_c$  大大增加,电阻率急剧下降。因此 ITO 膜的载流子浓度主要来自氧空位和替位  $\text{Sn}^{+4}$  离子的贡献。在低温氮气退火过程中,温度越高,膜层吸附的氧原子及其

他被吸附的原子逸出膜层的几率越大,这样膜表面留下氧空位,增加了载流子浓度,同时由于其晶粒尺寸增大,结晶完整性增强,晶粒边界减少,从而对载流子的散射作用减弱,载流子迁移率增大。但过高的温度会使晶粒过大,其结果是晶粒分散度和偏离度变大,结晶中缺陷增多,减小了载流子浓度并造成迁移率的降低<sup>[19,20]</sup>。

从光强随退火温度的变化来看,由于 ITO 的电阻率低,有利于 ITO 窗口层的电流扩展,致使在 435 °C 的时候光强最强。电流扩展层的作用效果取决于电流扩展层的厚度,载流子浓度和电导率。假设上电极下注入的电流是均匀的  $J_0$ ,上电极外的电流分布可用如下公式近似<sup>[21]</sup>:

$$J_r = \frac{J_0}{1 + r/l_s} \quad (1)$$

式中  $r$  为考察点距离电极边缘的距离, $l_s$  为电流扩展长度, $l_s = \left(\frac{\sigma nkT}{J_0 e}\right)^{1/2}$  其中  $n$  为 p-n 结的理想因子,对 III-V 族化合物半导体来说取 2<sup>[21]</sup>;  $d$  为电流扩展层的厚度; $\sigma$  为电流扩展层的电导率; $k$  为玻耳兹曼常数; $e$  为电子电量; $T$  为室温。根据 Hall 的测试得到不同退火条件下 ITO 的电阻率及载流子浓度,由上式可以得到不同退火条件下 ITO 对电流的扩展效果,如图 6 所示

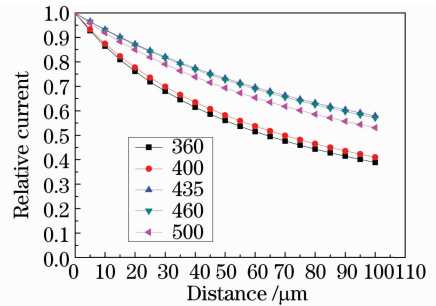


图 6 ITO 的电流扩展曲线

Fig. 6 Current-spreading graph of ITO

图 6 中横坐标为考察点距离电极边缘的距离  $r$ ,纵坐标为相对于注入电流密度  $J_0$  的归一化电流密度。可以看出,经过 435 °C 退火的 ITO 对电流的扩展效果最好,致使被电极挡住的光最少,有利于输出光强的提高。

对经过 435 °C 退火的 LED 在常温下进行大电流加速老化,老化电流为 120 mA,测试电流为 20 mA,所得到的老化结果如图 7 所示。

从图 7 中可以看到,LED 的光强和电压经过 1800 h 大电流老化后,性能依然稳定,整个老化曲线起伏没有超过 10%,证明这种新型红光 LED 有

极高的可靠性,由于LED是裸封装,致使可靠性会得到一定的提高,但主要原因是ITO作为LED窗口层的高透射率和优良的电流扩展效果。

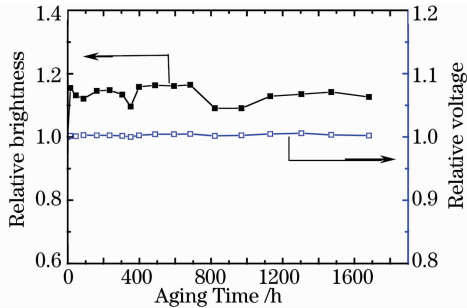


图7 LED光强和电压随老化时间的变化

Fig. 7 Voltage and output light intensity of the novel LED versus aging time

## 4 总 结

制作了300 nm ITO作为窗口层的新型AlGaInP红光LED,研究了快速热退火对LED的影响。在N<sub>2</sub>环境的保护下,经过435 °C快速热退火40 s,LED的光强和电压同时达到最优值,电压1.9 V,光强130 mcd。通过对ITO进行Hall测试,发现ITO在这种退火条件下,电阻率最低,为 $4.12 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ,同时载流子浓度最高,为 $4.22 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ,这有效地减少了LED的体电阻和p型电极的欧姆接触电阻,从而对降低LED电压有重要影响。同时电阻率的降低,也增加了ITO作为电流扩展层的效果,减少了被p型电极挡住的光,从而增加了LED的光强。在120 mA电流下,对这种新型的红光LED进行大电流加速老化,1800 h后,LED光强和电压都没有明显变化,这种高可靠性主要得益于ITO作为透明窗口层的高透过性和高导电性。

**致谢** 感谢光电技术实验室的刘莹、王丹、张晓佳在器件制备及测试方面给予的帮助。

## 参 考 文 献

- Zeng Weiqiang, Yao Jianke, He Hongbo *et al.*. Influence of substrate temperature on the properties of tin-doped indium oxide thin films prepared by direct current magnetron sputtering [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(12): 2031~2035  
曾维强,姚建可,贺洪波等. 基底温度对直流磁控溅射ITO透明导电薄膜性能的影响 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(12): 2031~2035
- Jong Hoon Kim, Kyung Ah Jeon, Gun Hee Kim *et al.*. Electrical, structural and optical properties of ITO thin films prepared at room temperature by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**(13): 4834~4837

- Cheng Lishun, Sun Benshuang, Zhong Jingming *et al.*. Development of ITO transparent and conductive thin films [J]. *Rare Metals Letters*, 2008, **3**(27): 10~16  
成立顺,孙本双,钟景明等. ITO透明导电薄膜的研究进展 [J]. *稀有金属快报*, 2008, **3**(27): 10~16
- Sun Zhaoqi, Cao Chunbin, Song Xueping *et al.*. Study on ellipsometric spectra of ITO film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(2): 403~408  
孙兆奇,曹春斌,宋学萍等. 氧化铟锡薄膜的椭偏光谱研究 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(2): 403~408
- Y. H. Aliyu, D. V. Morgan, H. Thomas. High performance AlGaInP LEDs using reactive thermally evaporated transparent conducting indium-tin-oxide (ITO) [C]. *IEEE Cornell Conference on Advanced Concepts in High Speed Semiconductor Devices and Circuits*, 1995. 323~332
- C. H. Yen, Y. J. Liu, K. H. Yu *et al.*. On an AlGaInP-based light-emitting diode with an ITO direct Ohmic contact structure [J]. *IEEE Electr on Device Lett.*, 2009, **30**(4): 359~361
- R. M. Perks, J. Kettle, A. Porch *et al.*. Monte Carlo simulation of indium tin oxide current spreading layers in light emitting diodes [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(24): 8660~8663
- C. S. Chang, S. J. Chang, Y. K. Su *et al.*. High brightness InGaN Green LEDs With an ITO on n<sup>++</sup>-SPS upper contact [J]. *IEEE Trans. Electron. Devices*, 2003, **50**(11): 2208~2212
- Yang Tianlin, Gao Xutuan, Yang Guangde. Using ITO Films solving questions of current spreading in the window-layer of the AlGaInP LED [J]. *Journal of Zibo University*, 2001, **3**(3): 31~34  
杨田林,高绪团,杨光德.利用ITO膜解决AlGaInP LED窗口层电流扩展问题 [J]. *淄博学院学报*, 2001, **3**(3): 31~34
- T. Margalith, O. Buchinsky, D. A. Cohen *et al.*. Indium tin oxide contacts to gallium nitride optoelectronic devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(26): 3930~3932
- H. C. Wang, Y. K. Su, C. L. Lin *et al.*. Improvement of AlGaInP multiple-quantum-well light-emitting diodes by modification of Ohmic contact layer [J]. *Jpn J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(4B): 1934~1936
- S. C. Hsu, D. S. Wu, X. h. Zheng *et al.*. High-performance AlGaInP/GaAs light-emitting diodes with a carbon-doped GaP/indium-tin oxide contact layer [J]. *Jpn J. Appl. Phys.*, 2008, **47**(9): 7023~7025
- Y. C. Lin, S. J. Chang, Y. K. Su *et al.*. InGaN/GaN light emitting diodes with Ni/Au, Ni/ITO and ITO p-type contacts [J]. *Solid State Electron.*, 2003, **47**(5): 849~853
- K. M. Chang, J. Y. Chu, C. C. Cheng. Highly reliable GaN-based light-emitting diodes formed by p-In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N-ITO structure [J]. *IEEE Photonic. Technol. Lett.*, 2004, **16**(8): 1807~1809
- J. O. Song, D. S. Leem, J. S. Kwak *et al.*. Improvement of the luminous intensity of light-emitting diodes by using highly transparent Ag-indium tin oxide p-type Ohmic contacts [J]. *IEEE Photonic. tech. Lett.*, 2005, **17**(2): 291~293
- A. Tukiainen, J. Dekker, T. Leinonen *et al.*. Characterization of deep levels in rapid thermal annealed AlGaInP [J]. *Mat. Sci. Eng. B-Solid.*, 2002, **9192**(15): 389~392
- Li Shutu, Fan Guanghan, Zhou Tianming. The influence of thermal annealing to the carrier concentration of p-Gap and p-AlGaInP layers [J]. *Journal of South China Normal University*, 2004, **1**(1): 67~70  
李述体,范广涵,周天明.退火对p型GaP和p型AlGaInP载流子浓度的影响 [J]. *华南师范大学学报*, 2004, **1**(1): 67~70
- Wu Dingfeng. *The Principles, Test and Technical Characteristics of Metal-semiconductor Ohmic Contact* [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1989: 121~145

- 吴鼎芬. 金属-半导体界面欧姆接触的原理、测试与工艺 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1989, 121~145
- 19 Ma Ying, Han Wei, Zhang Fanghui. Effects of annealing temperature on the structure and sheet resistance of ITO films with X-ray diffraction techniques [J]. *Chinese J. Liquid Crystals and Displays*, 2005, **20**(14): 314~317
- 马颖, 韩薇, 张方辉. X射线衍射分析热处理温度对透明导电膜结构与导电性能的影响 [J]. *液晶与显示*, 2005, **20**(14): 314~317
- 20 Furong Zhu, C. H. A. Huanb, Keran Zhang *et al.*. Investigation of annealing effects on indium tin oxide thin films by electron energy loss spectroscopy [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **359**(2): 244~250
- 21 Cao Mingde. Study of DBR of High Brightness Light Emitting Diodes [D]. Guangzhou: South China Normal University, 2006. 10~11
- 曹明德. 用于高亮度发光二极管的布拉格反射器研究 [D]. 广州: 华南师范大学, 2006: 10~11