

# 具有石墨烯/铟锡氧化物复合透明电极的 GaN 发光二极管\*

郭伟玲<sup>†</sup> 邓杰 王嘉露 王乐 邵建鹏

(北京工业大学, 光电子技术教育部重点实验室, 北京 100124)

(2019 年 6 月 26 日收到; 2019 年 10 月 4 日收到修改稿)

近年来, 石墨烯材料由于优异的光电性能获得了广泛关注, 并应用于发光二极管的透明电极以取代昂贵的铟锡氧化物 (indium tin oxide, ITO) 透明电极, 但由于石墨烯与 p-GaN 功函数不匹配, 二者很难形成好的欧姆接触, 因而造成器件电流扩展差和电压高等问题. 本文将 ITO 薄层作为石墨烯透明电极与 p-GaN 间的插入层, 以改善石墨烯与 p-GaN 层的欧姆接触. 所制备的石墨烯透明电极的方块电阻为  $252.6 \Omega/\square$ , 石墨烯/ITO 复合透明电极的方块电阻为  $70.1 \Omega/\square$ ; 石墨烯透明电极与 p-GaN 层的比接触电阻率为  $1.92 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}^2$ , ITO 插入之后, 其比接触电阻率降低为  $1.01 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}^2$ ; 基于石墨烯透明电极的发光二极管 (light emitting diode, LED), 在 20 mA 注入电流下, 正向电压为 4.84 V, 而石墨烯/ITO 复合透明电极 LED 正向电压降低至 2.80 V, 且光输出功率得到提高. 这归因于石墨烯/ITO 复合透明电极与 p-GaN 界面处势垒高度的降低, 进而改善了欧姆接触; 另外, 方块电阻的降低, 使得电流扩展均匀性也得到了提高. 所采用的复合透明电极减少了 ITO 的用量, 得到了良好的欧姆接触, 为 LED 透明电极提供了一种可行方案.

**关键词:** 透明电极, 石墨烯, 铟锡氧化物, 比接触电阻率**PACS:** 73.61.Ey, 73.40.-c, 71.20.Mq, 85.30.-z**DOI:** 10.7498/aps.68.20190983

## 1 引言

随着半导体技术的飞速发展, 发光二极管 (light emitting diode, LED) 具有高效节能、绿色环保、寿命长等突出优点, 逐渐成为替代传统光源的第四代照明光源, 并广泛应用于通用照明、汽车照明和液晶显示面板的背光等领域<sup>[1]</sup>.

透明电极也称作电流扩展层<sup>[2]</sup>, 是 LED 器件的必要组成部分, 它能够增强注入电流的扩展能力, 提高器件的光电特性和可靠性<sup>[3]</sup>. 铟锡氧化物 (indium tin oxide, ITO), 因其高导电率和透光率, 是现阶段 LED 透明电极的主要材料, 然而由于

ITO 材料中铟的稀缺性, 导致价格昂贵, 且 ITO 具有柔韧性差、在紫外区域 (波长小于 350 nm) 透射率低于 40% 等缺点<sup>[4]</sup>, 因此需要选择新的替代材料. 石墨烯作为一种蜂窝状二维薄膜, 因其具有良好的导电性、机械柔韧性、高透光性 (约为 97.7%) 以及相对低的成本<sup>[5]</sup>, 自 2004 年发现以来就广受关注, 并认为在光子学和光电子学有巨大的发展潜力<sup>[6]</sup>, 但在作为 LED 器件的透明电极方面, 石墨烯功函数 (约为 4.21 eV) 较低, 不能与 p-GaN (功函数约为 7.5 eV) 形成良好的欧姆接触, 从而造成 LED 的光电性能下降<sup>[7]</sup>. 近年来, 基于石墨烯的复合透明电极引发了广泛的关注和研究. 2014 年, Seo 等<sup>[8]</sup>报道了一种 GaN 基近紫外 LED, 在 Ag

\* 国家重点研究发展计划 (批准号: 2017YFB0403100, 2017YFB0403102) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: guoweiling@bjut.edu.cn

纳米团簇上引入二维石墨烯薄膜作为透明电极, 与传统的紫外透明电极相比, 虽然光输出功率有了明显的提高, 但增加了一定的工作电压; 2015年, Wu等<sup>[9]</sup>提出在石墨烯和 p-GaN 之间插入 NiO<sub>x</sub> 层, 得到的 NiO<sub>x</sub>/石墨烯复合电极 LED 在 20 mA 注入电流下发光均匀, 工作电压得到一定的改善, 但 NiO<sub>x</sub> 层透光率低, 造成器件输出功率低. 2016年, Xun等<sup>[10]</sup>报告了一种 ZnO 纳米棒石墨烯 Ni/Au 混合透明电极的 LED 结构, Ni/Au 作为石墨烯与 p-GaN 的插入层, 在 550 °C 空气条件中退火, 形成 NiO<sub>x</sub> 和 Au 纳米颗粒, 改善石墨烯与 p-GaN 的欧姆接触. 国内外研究的具有新型复合透明电极<sup>[11]</sup>LED 类型虽多, 但普遍存在工作电压较高, 输出功率较低导致电流扩散不均匀的问题<sup>[12]</sup>, 不能满足市场对 LED 高效率的要求.

针对上述问题, 本文设计了具有 ITO 薄层作为石墨烯与 p-GaN 插入层的复合透明电极的 LED 器件, 改善了石墨烯与 p-GaN 之间的欧姆接触, 并研究了透明电极的方块电阻以及透明电极与 p-GaN 的接触电阻率; 通过对器件的光电性能的测试, 发现石墨烯/ITO 复合透明电极 LED 相比于石墨烯透明电极 LED, 其光电性能均有所提高.

## 2 实验

实验中所用的外延片厚度为 6.4 μm, 由蓝宝石衬底、17 nm 缓冲层、3 μm GaN 本征层、2.5 μm n-GaN 层、74 nm n-AlGaIn 层、132 nm 多量子阱 (multiple quantum well, MQW)、40 nm 电子阻挡层、92 nm p-GaN 层等构成. 石墨烯是化学气相沉积法 (CVD) 铜基单层石墨烯, 为了方便转移, 其表面涂覆了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA).

首先制备透明电极, 电子束蒸发 50 nm 厚度的 ITO 薄膜, 湿法转移石墨烯三次; 然后使用圆点传输线模型测量比接触电阻率 (外加偏压与穿过接触面的电流密度的比值, 衡量欧姆接触质量<sup>[13]</sup>) 及方块电阻 (正方形薄层在电流方向呈现的电阻, 反映膜层导电性的好坏<sup>[14]</sup>); 最后制备了两种不同 LED 芯片结构, 即三层石墨烯作透明电极的 LED I (图 1(a)) 和三层石墨烯/ITO 作透明电极的 LED II (图 1(b)). 图 1(c) 为湿法转移石墨烯的光学显微镜图. 制备流程如下: 生长 50 nm 的 ITO 层, 使用电感耦合等离子体 (inductive coupled plasma, ICP) 刻蚀台阶, 刻蚀深度为 1.2 μm, 湿法转移三层石墨烯, 最后溅射 P/N 金属电极 Ni/Au.

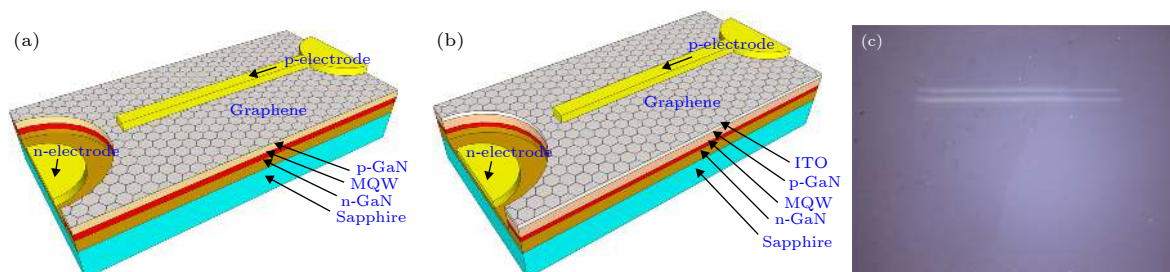


图 1 制备的 LED 器件的结构示意图 (a) 石墨烯透明电极 LED I; (b) 石墨烯/ITO 复合透明电极 LED II; (c) 湿法转移石墨烯的光学显微镜图 (左侧阴影部分为石墨烯, 右侧为 ITO)

Fig. 1. Schematic diagram of the prepared LED device: (a) Graphene transparent electrode LED I; (b) graphene/ITO composite transparent electrode LED II; (c) optical micrograph of wet transfer graphene (graphene on the left and ITO on the right).

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 透明电极的方块电阻以及透明电极与 p-GaN 比接触电阻率的测量

比接触电阻率可以定量地反映金属电极和半导体材料之间欧姆接触质量<sup>[15]</sup>. 采用圆点传输线法测量透明电极与 p-GaN 之间的接触特性, 图 2(a)

为圆点传输线模型, 图 2(b) 为样品图, 在外延片表面制备一系列圆环结构, 其中圆环的内半径均为  $r_0$ , 每个圆环外径  $r_n$  从小到大依次增加为  $r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6$ , 6 个圆环为一组; 图 2(b) 中黑色部分为去掉透明导电层后露出的 p-GaN 层, 金色部分自上而下为 Au 层、Ni 层和透明电极层. 将探针分别放置在圆环内外, 施加测试电流, 测量两端电压,

得出  $R_T$ , 它由半导体材料的体电阻和圆环两侧的接触电阻构成, 分别测试 6 个圆环的  $R_T$ , 表示为<sup>[16]</sup>

$$R_T = \frac{R_{sh}}{2\pi} \left[ \ln\left(\frac{r_n}{r_0}\right) + L_T \left( \frac{1}{r_n} + \frac{1}{r_0} \right) \right], \quad (1)$$

其中,  $R_{sh}$  为半导体材料的方块电阻;  $L_T$  为传输长度, 以  $\ln(r_n/r_0)$  为横坐标,  $R_T$  为纵坐标, 在坐标系上画出 6 个点, 由于  $r_n$  和  $r_0$  相差很小, 可近似认为  $r_n = r_0$ , 因此  $L_T(1/r_n + 1/r_0)$  为一常数, 因此  $R_T - \ln(r_n/r_0)$  是一条直线, 其斜率为  $R_{sh}/2\pi$ , 纵坐标截距为  $R_{sh}L_T/\pi r_0$ , 由此得出  $L_T$ . 而方块电阻  $R_{sh}$  和接触电阻率  $\rho_c$  的关系为<sup>[17]</sup>

$$\rho_c = L_T^2 R_{sh}. \quad (2)$$

由于实际制备的圆环尺寸与光刻板尺寸有差距, 需要测量实际样品的圆环内外半径  $r_n$  和  $r_0$ , 使用 matlab 软件拟合直线, 得到直线的斜率和截距, 求出方块电阻  $R_{sh}$  和比接触电阻率  $\rho_c$ , 在样品表面不同位置, 测量多组数值取平均, 结果如表 1 所列. 石墨烯透明电极方块电阻值为  $252.6 \Omega/\square$ , 其与

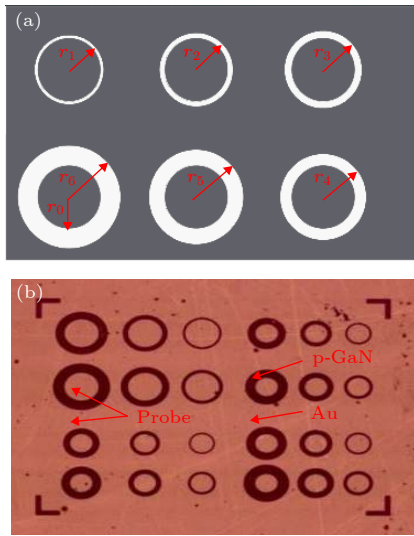


图 2 圆点传输线模型 (a) 模型示意图; (b) 测试样品图  
Fig. 2. Dot circular transmission line model (dot-CTLM): (a) Model diagram; (b) test sample.

表 1 复合透明电极方块电阻及其与 p-GaN 比接触电阻率的测量结果

Table 1. Composite transparent electrode sheet resistance and its measurement results of contact resistivity with p-GaN.

透明电极类型	方块电阻 $R_{sh}/\Omega \cdot \square^{-1}$	比接触电阻率 $\rho_c/\Omega \cdot \text{cm}^2$
石墨烯	252.6	$1.92 \times 10^{-2}$
石墨烯/ITO	70.1	$1.01 \times 10^{-4}$

p-GaN 的比接触电阻率为  $1.92 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ; 石墨烯/ITO 复合透明电极的方块电阻为  $70.1 \Omega/\square$ , 比接触电阻率为  $1.01 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 相比前者, 其方块电阻以及与 p-GaN 接触电阻率均有降低. 说明 ITO 插入层能提高透明电极的导电性并且改善石墨烯与 p-GaN 的接触特性.

### 3.2 复合透明电极 LED 性能测试

图 3 是 LED I 和 LED II 的  $I-V$  曲线图, 芯片尺寸为  $44 \text{ mil} \times 10 \text{ mil}$  ( $1 \text{ mil} = 0.0254 \text{ mm}$ ), LED I 和 LED II 在  $20 \text{ mA}$  电流下工作电压分别为  $4.84 \text{ V}$  和  $2.80 \text{ V}$ , 工作电压降低了 42%.

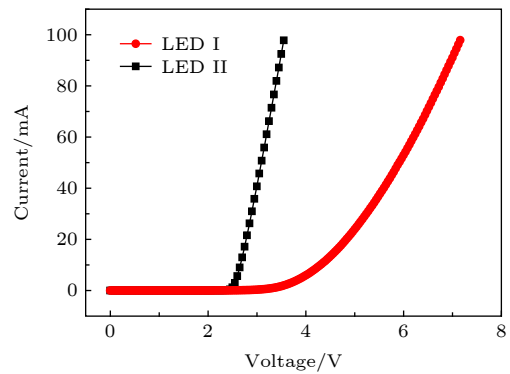


图 3 大电流下, LED I 与 LED II 的  $I-V$  测试曲线  
Fig. 3.  $I-V$  curves of LED I and LED II under high current.

根据 Shah 等<sup>[18]</sup> 提出的模型, 对图 3 进行  $\ln I-V$  曲线处理后的斜率得器件的理想因子<sup>[19]</sup>. 通过对  $\ln I-V$  的拟合, 得出 LED I 的理想因子为 3.24, LED II 的理想因子为 2.67, LED II 的理想因子相比 LED I 更低, 是由于 ITO 插入层改善了石墨烯与 p-GaN 之间的欧姆接触, 降低了二者的势垒高度, 减小了 LED 的串联电阻<sup>[20]</sup>, 使得 LED II 的开启电压更低.

图 4 是两种透明电极 LED 在注入  $20 \text{ mA}$  电流下的发光效果, 可以看出, 两个器件都能均匀发光, 图 4(b) 更亮; 图 5 是对未封装的蓝光裸芯进行测试, 通过探针施加 5, 10, 20, 30 和  $40 \text{ mA}$  电流, 得到不同电流下 LED 光谱对比图, 内插图为半高宽随电流的变化, 随着电流的增加, LED I 和 LED II 的强度均增加, 半高宽也随之增加, 但在相同电流, LED II 的光谱面积和半高宽大于 LED I, 说明 LED II 的发光性能更好<sup>[21]</sup>; 图 6 是不同电流下两种器件辐射通量对比图, 在小电流下两种 LED 的

辐射通量相差较小, 而当电流增加时, 两者辐射通量相差逐渐增大. 这是因为石墨烯/ITO 复合透明电极的方块电阻远远小于石墨烯的方块电阻, 当 LED 的注入电流增加时, 石墨烯/ITO 复合透明电极的电流扩展较石墨烯更均匀, 发光效率更高.

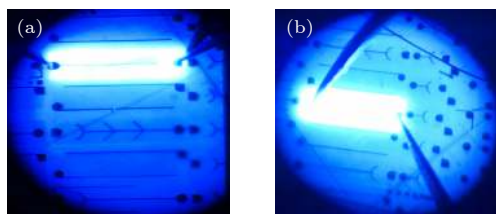


图 4 LED 发光光学照片 (a) LED I; (b) LED II  
Fig. 4. Optical graphs of LEDs: (a) LED I; (b) LED II.

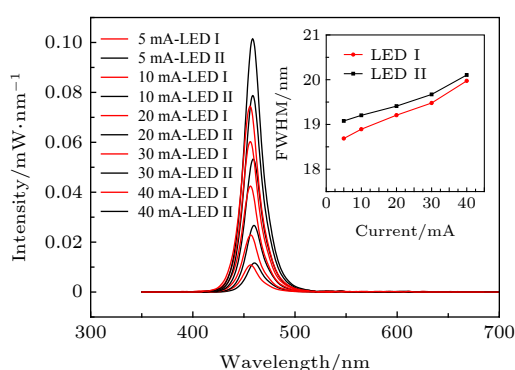


图 5 LED I 与 LED II 的光谱图 (内插图为半高宽随电流的变化)  
Fig. 5. Spectrum of LED I and LED II. Inset shows the curves of the FWHM with current.

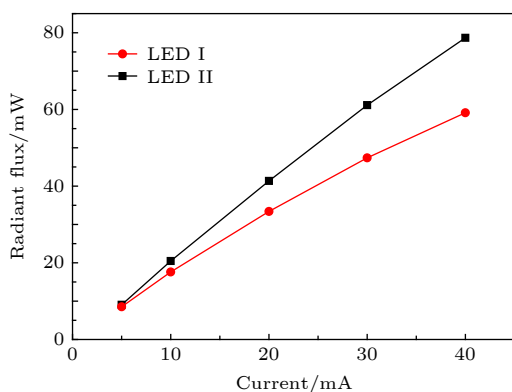


图 6 LED I 与 LED II 辐射通量随电流变化对比图  
Fig. 6. Comparison of radiant flux of LED I and LED II.

## 4 结 论

设计制备了以 ITO 为插入层的石墨烯/ITO 复合透明电极 GaN LED, 并对透明电极的方块电阻、与 p-GaN 的比接触电阻率进行了表征, 结果表

明 ITO 插入层降低了方块电阻, 改善了与 p-GaN 的欧姆接触, 透明电极与 p-GaN 接触电阻率由  $1.92 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$  降低至  $1.01 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ; 所制备的复合透明电极 LED 在 20 mA 电流下的工作电压由 4.84 V 降低至 2.8 V, 器件工作电压降低了 42%, 同时其发光强度、辐射通量也有所提高, 这是由于 ITO 较石墨烯具有更高的功函数, ITO 的插入降低了石墨烯与 p-GaN 界面处肖特基势垒高度, 同时复合透明电极方块电阻的降低, 使得器件的电流扩展更均匀.

## 参考文献

- [1] Dupuis R D, Krames M R 2008 *J. Lightwave Technol.* **26** 1154
- [2] Guo D Y, Li P G, Chen Z W, Wu Z P, Tang W H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 078501 (in Chinese) [郭道友, 李培刚, 陈政委, 吴真平, 唐为华 2019 *物理学报* **68** 078501]
- [3] Li Z C, Chen Z M, Zou G R X, Ye X L, Cao Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158505 (in Chinese) [黎振超, 陈梓铭, 邹广锐兴, 叶轩立, 曹镛 2019 *物理学报* **68** 158505]
- [4] Kim B J, Yang G, Kim H Y, Baik K H, Mastro M A, Hite J K, Eddy C R, Ren F, Pearton S J, Kim J 2013 *Opt. Express* **21** 29025
- [5] Lee J M, Jeong H Y, Choi K J, Park W 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 41115
- [6] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari A C 2010 *Nature Photon.* **4** 611
- [7] Pu X Q, Wu J, Guo Q, Cai J Z 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 217301 (in Chinese) [蒲晓庆, 吴静, 郭强, 蔡建臻 2018 *物理学报* **67** 217301]
- [8] Seo T H, Kim S J, Kim M J, Kim H S, Suh E K 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 215103
- [9] Wu C, Liu F, Liu B, Zhuang Z, Dai J P, Tao T, Zhang G, Xie Z L, Wang X R, Zhang R 2015 *Solid State Electron.* **109** 47
- [10] Xun K, Xie Y Y, Ma H L, Du Y X, Zeng F G, Ding P, Gao Z Y, Xu C, Sun J 2016 *Solid State Electron.* **126** 5
- [11] Youn D H, Yu Y J, Chio H K, Kim S K, Chio S Y, Chio C G 2013 *Nanotechnology* **24** 075202
- [12] Xu K, Xu C, Deng J, Zhu Y X, Guo W L, Mao M M, Zheng L Sun J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 162102
- [13] Zhen C M, Li X L, Pan C F, Nie C F, Wang Y Y 2005 *College Phys.* **06** 10 (in Chinese) [甄聪棉, 李秀玲, 潘成福, 聂向富, 王印月 2005 *大学物理* **06** 10]
- [14] Ma X Y, Chen X, Liao Y F, Xiao Q Q, Chen Q, Yao Z W, Xie Q 2017 *Low Temp. Phys. Lett.* **39** 16 (in Chinese) [马新宇, 陈茜, 廖杨芳, 肖清泉, 陈庆, 姚紫祎, 谢泉 2017 *低温物理学报* **39** 16]
- [15] Yan G M, Li C, Tang M R, Huang S H, Wang C, Lu W F, Huang W, Lai H K, Chen S Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167304 (in Chinese) [严光明, 李成, 汤梦饶, 黄诗浩, 王尘, 卢卫芳, 黄巍, 赖虹凯, 陈松岩 2013 *物理学报* **62** 167304]
- [16] Wu D F, Yang B D 1989 *Principle, Test and Process of Ohmic Contact at Metal-semiconductor Interface* (Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press) pp36-39 (in Chinese) [吴鼎芬, 颜本达 1989 *金属-半导体界面欧姆接触的原理、测试与工艺* (上海: 上海交通大学出版社) 第36—39页]

- [17] Hao Y, Marc S, Tom S, Erik R, Koen M, Steven D, Naoto H, Kathy B, Nadine C, Kristin D M 2015 *IEEE Electron Device Lett.* **36** 1
- [18] Shah J M, Li Y L, Gessmann T, Schubert E F 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2627
- [19] Liu J P, Zhu Y X, Guo W L, Yang W W, Wu G Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 137303 (in Chinese) [刘建朋, 朱彦旭, 郭伟玲, 闫微微, 吴国庆 2012 物理学报 **61** 137303]
- [20] Guo X, Schubert E F 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3337
- [21] Wu C C, Guo X D, Hu H, Yang X X, Dai Q 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 148103 (in Chinese) [吴晨晨, 郭相东, 胡海, 杨晓霞, 戴庆 2019 物理学报 **68** 148103]

## GaN-based light emitting diode with graphene/indium antimony oxide composite transparent electrode\*

Guo Wei-Ling<sup>†</sup> Deng Jie Wang Jia-Lu Wang Le Tai Jian-Peng

(*Optoelectronics Technology Lab. Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

(Received 26 June 2019; revised manuscript received 4 October 2019)

### Abstract

In recent years, graphene has received wide attention due to its excellent optoelectronic properties and has been applied to transparent electrodes of light-emitting diodes to replace the scarce and expensive indium antimony oxide (ITO), which is a typical current spreading layer in lateral GaN LED. However, there are some problems in graphene transparent electrode, such as the mismatch between graphene work function and p-GaN work function, and difficult-to-form good Ohmic contact with p-GaN, resulting in poor current expansion and high voltage of devices. In this paper, a thin ITO layer is used as an insertion layer between a three-layer graphene transparent electrode and p-GaN, thereby improving the Ohmic contact between them. And a three-layer graphene/ITO composite transparent electrode LED is prepared and also compared with the pristine three-layer graphene LED. The thickness of ITO is only 50 nm, which is much thinner than the thickness of ITO in conventional LED. The sheet resistance of the prepared three-layer pristine graphene transparent electrode is 252.6  $\Omega/\square$ , and the sheet resistance of the three-layer graphene/ITO composite transparent electrode is reduced to 70.1  $\Omega/\square$ . The specific contact resistance between the three-layer pristine graphene transparent electrode and the p-GaN layer is  $1.92 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}^2$ , after the ITO being inserted, the specific resistance is reduced to  $1.01 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}^2$ . Based on the three-layer graphene transparent electrode LED, the forward voltage is 4.84 V at an injection current of 20 mA, while the forward voltage of the three-layer graphene/ITO composite transparent electrode LED is reduced to 2.80 V; under small currents, the ideal factor of the three-layer graphene/ITO composite transparent electrode LED is less than that of the three-layer graphene transparent electrode LED. In addition, with the current increasing, the luminous intensity of the three-layer graphene/ITO composite transparent electrode LED increases, so does the radiant flux, which is because the addition of the ITO thin layer reduces the barrier height at the interface between the three layers of graphene and p-GaN, and the sheet resistance of the composite transparent electrode is also reduced, thereby improving the Ohmic contact between graphene and p-GaN. At the same time, the current spread is more uniform. The composite transparent electrode uses the much less ITO and obtains better optoelectronic performance, and thus providing a feasible solution for the LED transparent electrode.

**Keywords:** transparent electrode, graphene, indium antimony oxide, specific contact resistivity

**PACS:** 73.61.Ey, 73.40.-c, 71.20.Mq, 85.30.-z

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190983

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2017YFB0403100, 2017YFB0403102).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [guoweiling@bjut.edu.cn](mailto:guoweiling@bjut.edu.cn)