

文章编号: 1000-7032(2012)10-1127-05

# AgO<sub>x</sub> 界面插入层对 GZO 电极 LED 器件性能的影响

顾 文<sup>1,2</sup>, 石继锋<sup>2</sup>, 李喜峰<sup>2</sup>, 张建华<sup>1,2\*</sup>

(1. 上海大学 机电工程与自动化学院, 上海 200072;

2. 上海大学 新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072)

**摘要:** 采用磁控溅射的方法在 p-GaN 上制备了 GZO 透明导电薄膜, 通过在 p-GaN 和 GZO 界面之间插入 AgO<sub>x</sub> 薄层来改善 LED 器件的接触性能。研究表明: 氮气退火后, 采用界面插入层的 AgO<sub>x</sub>/GZO 薄膜电阻率为  $5.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 在可见光的透过率超过 80%。AgO<sub>x</sub> 界面插入层有效地降低了 GZO 与 p-GaN 之间的接触势垒, 表现出良好的欧姆接触特性, 同时使 LED 器件的光电性能获得了显著的提高。在 50 mA 的注入电流下, 相比于常规的 GZO 电极 LED 器件, AgO<sub>x</sub>/GZO 电极 LED 器件的正向电压由 9.68 V 降至 6.92 V, 而发光强度提高了 13.5%。

**关键词:** LED; 界面插入层; GZO 电极; 欧姆接触

中图分类号: TN301

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123310.1127

## Effect of AgO<sub>x</sub> Interface Insertion Layer on The Performance of LEDs with Ga-doped ZnO Electrode

GU Wen<sup>1,2</sup>, SHI Ji-feng<sup>2</sup>, LI Xi-feng<sup>2</sup>, ZHANG Jian-hua<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Mechatronics Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Key Laboratory of Advanced Display and System Applications of Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

\* Corresponding Author, E-mail: jhzhang@shu.edu.cn

**Abstract:** GZO transparent conductive layers were deposited on p-GaN surface by magnetron sputtering. AgO<sub>x</sub> thin films were inserted between p-GaN and GZO to improve the performance of LED devices. The AgO<sub>x</sub>/GZO thin film exhibited low resistivity ( $5.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) and high transmittance (above 80% in visible range) after nitrogen annealing. The AgO<sub>x</sub> interface insertion layer could effectively reduce the contact barrier, leading to good Ohmic contact characteristics of GZO/p-GaN and improved photoelectric performance of LEDs. With 50 mA injection current, the forward voltage reduced from 9.68 V to 6.92 V and the luminous intensity increased by 13.5% compared with conventional GZO electrode LEDs.

**Key words:** LED; insertion layer; GZO electrode; Ohmic contact

收稿日期: 2012-07-11; 修订日期: 2012-08-07

基金项目: 国家自然科学基金(51072111); 973 计划(2011CB013100)资助项目

作者简介: 顾文(1984-), 男, 江苏淮安人, 主要从事蓝光 LED 器件 GZO 透明电极的研究。

E-mail: guwen@shu.edu.cn, Tel: (021)56331844

# 1 引 言

近些年来,LED 获得了长足的发展,越来越多的研究单位和企业投入到 LED 的研发和生产中。通过表面粗化、分散布拉格反射(DBRs)、图形化衬底(PSS)和透明导电薄膜层(TCL)等方法可以有效地提高 LED 器件的光输出效率。其中 TCL 的研究是当今的一个热点,由于电阻率较高,电流很难在 p-GaN 表面扩散开,从而影响 LED 器件的发光性能。这就需要在 p-GaN 表面制备一层 TCL,它既要有较高的光透过率和导电性,同时又要和 p-GaN 之间形成较好的欧姆接触。如何在 p-GaN 上制备高质量的 TCL 对于 LED 的发展至关重要。在过去很长一段时间内,人们对 Ni/Au 透明导电层进行了深入的研究<sup>[1-3]</sup>。虽然 Ni/Au 层具有优良的导电性,同时和 p-GaN 也能形成良好的欧姆接触<sup>[3]</sup>,但是由于 Ni-Au 层的光透过率较低,可见光区域小于 60%,限制了它的应用。为了进一步提高 LED 器件的发光效率,具有较高透过率和电导率的 ITO 材料被提了出来。ITO 和 p-GaN 很难直接形成欧姆接触,但研究者认为在 p-GaN 上生长一层  $n^+$ -InGaN/InGaIn 超晶格,欧姆接触便可形成,此时 LED 器件的透过率可以达到 90%<sup>[4]</sup>。还有一种方案就是向 ITO 层下面插入金属或金属氧化层,这样也可以提高与 p-GaN 的接触性能,如 Ni/Au/ITO、Ni/ITO 和  $\text{NiO}_x/\text{ITO}$  导电层等<sup>[5-7]</sup>。

近年来,采用 Ga、Al、In 等掺杂的 ZnO 导电薄膜受到了越来越多的关注。ZnO 与 ITO 薄膜具有类似的光学和电学性能,甚至某些方面还优于传统的 ITO 材料:高光透过率、热导率、与 GaN 晶格更为匹配、较好的化学稳定性以及制备方法多样化<sup>[8]</sup>。从环境保护角度来说,ZnO 不含 In 材料,对环境不会造成污染。但是由于 p-GaN 的功函数较大(7.5 eV)和空穴浓度低( $\leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ),所以难以和 ZnO 形成良好的欧姆接触<sup>[9]</sup>。如何实现 ZnO 和 p-GaN 欧姆接触是实现 ZnO 基电极 LED 器件的关键点和难点<sup>[10]</sup>。Zhang 等<sup>[11]</sup>研究了 p-GaN 表面处理对于 ZnO 和 p-GaN 接触性能的影响,发现碱性溶液处理有利于降低接触势垒。此外,他们还研究了 ITO 中间界面调制层对于改善 ZnO 基电极和 p-GaN 之间的接触,通过退火处理显著地提高了 LED 器件的电学和光学性能<sup>[10]</sup>。Song 等<sup>[12]</sup>通过在 ZnO 和 p-GaN 之间插

入薄层 Ni 获得了欧姆接触性能,同时在 400 ~ 550 nm 波长的光透过率超过了 76%。

为了和 p-GaN 之间形成低电阻的欧姆接触,本文通过在 GZO 与 p-GaN 层之间插入薄层的  $\text{AgO}_x$  来改善它们的接触性能。同时,对采用 GZO 和  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  两种电极的 LED 器件进行了对比研究。

## 2 实 验

### 2.1 衬底表面清洗

使用有机溶剂对氮化镓外延片进行清洗,先在异丙醇溶液中超声清洗 10 min,用去离子水清洗干净;再在丙酮溶液中超声清洗 10 min,用去离子水清洗干净。然后,用 10% 的 KOH 溶液在常温下浸泡外延片 20 min,对氮化镓蓝光 LED 外延片表面进行氧化层的表面处理,用去离子水清洗干净外延片表面的碱溶液,最后用氮气吹干。

### 2.2 薄膜制备与测试

Ag 薄膜通过真空热蒸发的方法沉积到外延片或玻璃表面,沉积速度为 0.1 nm/s,真空度为  $4 \times 10^{-4}$  Pa,厚度约为 3 nm。随后样品在 700 °C 空气中退火 3 min,以此来形成透明性更好的  $\text{AgO}_x$  薄膜。GZO 透明导电薄膜是在 SME-200E 磁控溅射系统上采用射频源溅射的,功率为 350 W,溅射气氛为氩气,真空度为 0.55 Pa,生长时间 25 min,电极厚度约为 180 nm。

薄膜的表面形貌在 NanoNavi SPI 4000 上通过 DFM 模式测试得到,薄膜的透过率采用 U-5000 紫外可见分光光度计测量(薄膜沉积在玻璃表面,测试薄膜相对于玻璃的透过率)。

### 2.3 LED 器件制备与光电测试

光刻使用的设备为 OAI-500 型曝光机,曝光的图案(芯片尺寸)是直径为 1 mm 的圆。刻蚀设备为 LKJ-1C-150I 型离子束光刻系统,刻蚀时间为 55 min,刻蚀深度约为 1 200 nm,误差为  $\pm 20$  nm。退火实验在 RTP-300 快速退火炉上进行,氮气退火条件为 700 °C,退火时间为 3 min。芯片光电性能测试在 KEITHLEY 2400 型通用型源表和 PR-650 光谱光度计测试系统上进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 薄膜特性研究

#### 3.1.1 表面形貌

图 1(a)、(b)显示的是通过真空热蒸发法沉

积的 Ag 薄膜以及空气中高温氧化形成的  $\text{AgO}_x$  薄膜的 AFM 形貌图。Ag 薄膜均方根粗糙度为 0.701 nm, 而  $\text{AgO}_x$  薄膜为 0.783 nm。从表面平整度上来说, 空气氧化后的 Ag 薄膜略有增大。通过图 1(b) 可以看出此时晶粒明显地变大饱满, 说明 Ag 已经和空气中的氧发生了化学反应, 而氧化后的  $\text{AgO}_x$  薄膜在光透过率方面要明显优于

Ag 薄膜(3 nm 的 Ag 薄膜在蓝光区域的透过率只有 65% 左右)。图 1(c) 显示了氮气退火后的  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  薄膜形貌图, 均方根粗糙度达到了 1.383 nm, 薄膜电阻率约为  $5.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。而同样氮气退火后的 GZO 薄膜电阻率约为  $8.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 薄膜电阻率的下降更有利于界面欧姆接触的形成。

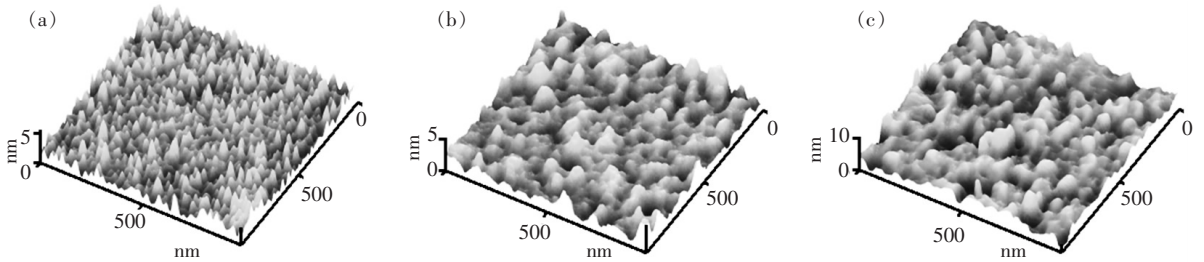


图 1 (a) 所沉积的 Ag 薄膜形貌; (b) 空气氧化后的  $\text{AgO}_x$  薄膜形貌; (c) 氮气退火后的  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  复合薄膜形貌。

Fig. 1 AFM images of as-deposited Ag films(a), oxidized  $\text{AgO}_x$  films(b), and AFM images of  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  films after nitrogen annealing(c), respectively.

### 3.1.2 薄膜透过率

图 2 显示的是 GZO 和  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  两种薄膜的光透过率曲线, 光透过率直接影响 LED 器件的出光效率。在可见光区域, 两种薄膜的透过率都超过了 80% (相对于透明玻璃基板)。由于我们采用的是蓝光 LED 器件, 其发光波长在 460 nm 左右, 所以重点分析薄膜在 460 nm 波长的透过率性能。采用氮气退火的 GZO 和  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  薄膜在 460 nm 波长的光透过率分别为 91.8% 和 90.2%。虽然  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  是复合薄膜, 但在光透过率方面和 GZO 薄膜相比下降并不明显。

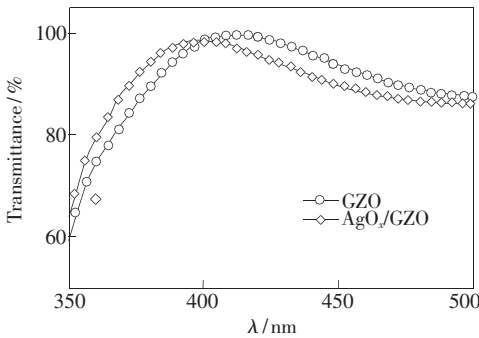


图 2 GZO 和  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  复合薄膜在氮气退火后的光透过率

Fig. 2 The transmittance curves of GZO and  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  films after nitrogen annealing

### 3.1.3 界面接触的 I-V 特性

图 3 显示的是 GZO 与  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  两种不同

的透明导电层和 p-GaN 接触的 I-V 曲线。从图中可以看出, 氮气退火下的 GZO 和 p-GaN 之间未形成欧姆接触。一方面, 采用磁控溅射的制备方法可能会对 p-GaN 表面造成损伤; 另一方面, GZO 薄膜电阻率较高, 和 p-GaN 之间不足以形成欧姆接触, 从而导致了肖特基接触的产生。而通过在界面插入  $\text{AgO}_x$  薄层后, p-GaN 和 GZO 电极之间的接触性能获得了明显的改善, 形成了线性的欧姆接触特征。文献[15-16]认为, 在高温退火条件下, 扩散到 p-GaN 层的 Ag 原子会和 Ga 形成 Ag-Ga 化合物, 这样在 p-GaN 表面会产生 Ga 空位, 从而导致 p-GaN 表面空穴浓度上升。此外,  $\text{AgO}_x$  作为一种 p 型半导体, 本身就具有较高的空穴浓度,

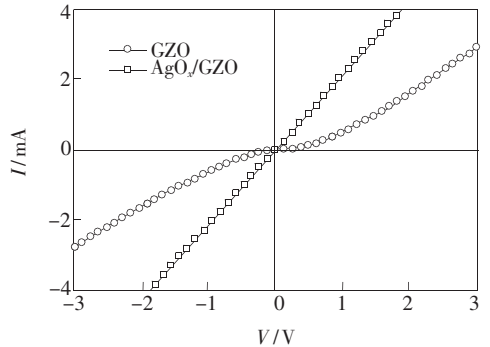


图 3 GZO 和  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  薄膜与 p-GaN 接触的 I-V 特性曲线

Fig. 3 I-V characteristics of GZO and  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  contacts on p-GaN

其功函数根据结构和制备工艺的不同在 4.8 ~ 5.6 eV 之间<sup>[17-18]</sup>。所以我们认为  $\text{AgO}_x$  层在 GZO 和 p-GaN 之间还起到缓冲层的作用,降低了势垒高度,提高了隧穿效率。

### 3.2 LED 器件的光电性能

图 4(a)、(b) 显示的分别是采用 GZO 和  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  两种透明导电层的 LED 器件的  $I$ - $V$  特性曲线和电流-发光强度曲线。当注入电流为 10 mA 时,GZO 电极 LED 器件的电压为 4.58 V;而  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  电极 LED 器件的电压为 3.93 V,相比于 GZO 电极 LED 器件电压低 0.65 V。 $\text{AgO}_x$  中间层的插入有效地降低了器件的正向电压,提高了 LED 器件的电学性能,这主要归因于  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  和 p-GaN 之间接触性能的改善;而 GZO/p-GaN 接触界面上高的肖特基势垒阻碍了电流的传输,从而在相同注入电流下需要更大的电压。而此时在发光强度上,采用 GZO 电极的 LED 器件为 175 mcd,略高于  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  电极的 LED 器件(160 mcd)。通过前面对薄膜光透过率的分析,得知氮气退火的 GZO 和  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  两种薄膜在 460 nm 波长的光透过率分别为 91.8% 和 90.2% ,

所以薄膜的光透过率在一定程度上影响了两者的发光强度。

通过图 4(b) 可以看到,当注入电流进一步增大时,在发光强度上  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  电极 LED 器件逐渐反超了 GZO 电极 LED 器件。当注入电流为 50 mA 时,GZO 电极 LED 器件的正向电压达到了 9.68 V,发光强度为 672 mcd;  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  电极 LED 器件的电压为 6.92 V,发光强度为 763 mcd,相比于 GZO 电极 LED 器件的电压下降了 2.76 V,发光强度反而提高了 13.5%。表 1 给出了两种电极的 LED 器件在不同电流驱动下的光电性能。GZO 电极 LED 器件的光强随着注入电流增大而变缓的趋势是由于其高串联电阻引起了严重的焦耳发热,提高了结温,导致器件内量子效率降低<sup>[11]</sup>;而  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  电极 LED 器件的发光强度随着电流增大呈现线性增长的良好趋势是由于接触性能的改善,使得器件获得了更好的光电性能。

**表 1 GZO、 $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  电极 LED 器件在 10 mA 和 50 mA 电流下的电压和发光强度**

Table 1 The forward voltage and luminous intensity of LEDs at 10 mA and 50 mA injection current fabricated on GZO and  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  TCLs

透明导电层	10 mA		50 mA	
	电压/ V	发光强度/ mcd	电压/ V	发光强度/ mcd
GZO	4.58	175	9.68	672
$\text{AgO}_x/\text{GZO}$	3.93	160	6.92	763

## 4 结 论

研究了  $\text{AgO}_x$  界面插入层对 GZO 透明导电薄膜和 LED 器件性能的影响。从薄膜性能来说,氮气退火后的 GZO 薄膜电阻率约为  $8.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,460 nm 波长的光透过率为 91.8%;而有界面插入层的  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  薄膜电阻率约为  $5.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,460 nm 波长的光透过率为 90.2%。从界面接触来说,GZO 和 p-GaN 之间是肖特基接触,但  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  和 p-GaN 之间形成了欧姆接触。从器件性能来说,在 10 mA 的注入电流下, $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  电极 LED 器件的电压为 3.93 V,比 GZO 电极 LED 器件的电压低 0.65 V,表明有  $\text{AgO}_x$  界面插入层的 LED 器件具有更好的电学性能。当注入电流为 50 mA 时, $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  电极 LED 器件的电压

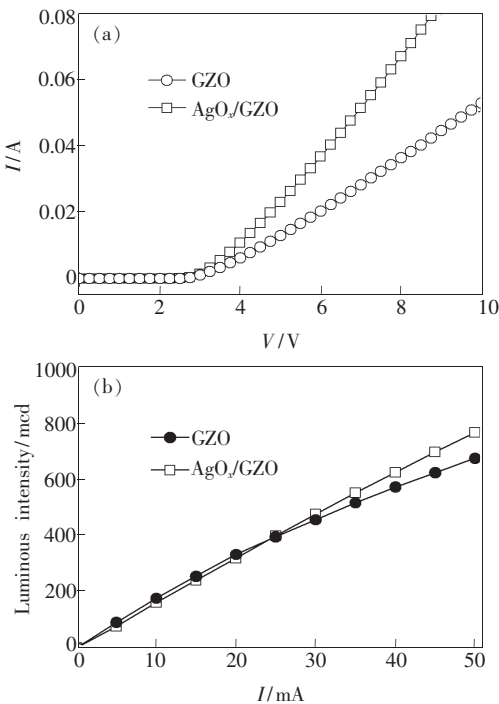


图 4 GZO 和  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  电极 LED 器件的  $I$ - $V$  特性曲线 (a) 和电流-发光强度曲线 (b)

Fig. 4 The current-voltage characteristics (a) and luminous intensity curves (b) of LEDs fabricated on GZO and  $\text{AgO}_x/\text{GZO}$  TCLs



为 6.92 V,发光强度为 763 mcd,相比于 GZO 电极 LED 器件的电压下降了 2.76 V,发光强度提高了 13.5%。 $\text{AgO}_x$  界面插入层使 LED 器件拥有更好的光电性能,同时器件在稳定性方面也获得了提高。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Ishikawa H, Kobayashi S, Koide Y, *et al.* Effects of surface treatments and metal work functions on electrical properties at p-GaN/metal interfaces [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(3):1315-1322.
- [ 2 ] Koide Y, Maeda T, Kawakami T, *et al.* Effects of annealing in an oxygen ambient on electrical properties of Ohmic contacts to p-type GaN [J]. *J. Electron. Mater.*, 1999, 28(3):341-346.
- [ 3 ] Kim H, Kim D J, Park S J, *et al.* Effect of an oxidized Ni/Au p contact on the performance of GaN/InGaN multiple quantum well light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 89(2):1506-1508.
- [ 4 ] Lee S H, Son H K, Kim S J, *et al.* High brightness GaN-based LEDs using ITO/ $n^+$ -InGaN/InGaN superlattice/ $n^+$ -GaN/p-GaN tunneling junction [J]. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 2004, 201(12):2726-2729.
- [ 5 ] Horng R H, Wu D S, Lien Y C, *et al.* Low-resistance and high-transparency Ni/ITO Ohmic contacts to p-type GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(18):2925-2927.
- [ 6 ] Kim S Y, Jang H W, Lee J L. Effect of an indium-tin-oxide overlayer on transparent Ni/Au Ohmic contact on p-type GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(1):61-63.
- [ 7 ] Pan S M, Tu R C, Fan Y M, *et al.* Enhanced output power of InGaN-GaN light-emitting diodes with high-transparency nickel-oxide-indium-tin-oxide ohmic contacts [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2003, 15(5):646-648.
- [ 8 ] Igasaki Y, Kanma H. Argon gas pressure dependence of the properties of transparent conducting ZnO: Al films deposited on glass substrates [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, 169(170):508-511.
- [ 9 ] Nakahara K, Tamura K, Sakai M, *et al.* Improved external efficiency InGaN-based light-emitting diodes with transparent conductive Ga-doped ZnO as p-electrodes [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 43(2A):L180-L182.
- [ 10 ] Wang W J, Li X F, Zhang J H. Effect of ITO interface modulation layer on the performances of LEDs with Ga-doped ZnO electrode [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2012, 33(2):211-215 (in Chinese).
- [ 11 ] Wang S F, Li X F, Zhang J H. Effects of surface and chemical treatment and annealing on p-GaN/ZnO: Ga contact [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2010, 31(6):848-853 (in Chinese).
- [ 12 ] Song J O, Kyong K, Seong J P, *et al.* Highly low resistance and transparent Ni/ZnO Ohmic contacts to p-type GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(3):479-481.
- [ 13 ] Byung D A, Sang H O, Choong H L, *et al.* Influence of thermal annealing ambient on Ga-doped ZnO thin films [J]. *J. Crystal Growth*, 2007, 309(2):128-133.
- [ 14 ] Kim H K, Yi M S, Lee S N. Low-resistance and highly transparent Ag/IZO Ohmic contact to p-type GaN [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(14):4039-4042.
- [ 15 ] Song J O, Kwak J S, Park Y, *et al.* Ohmic and degradation mechanisms of Ag contacts on p-type GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(6):062104-1-3.
- [ 16 ] Tian M M, Fan Y, Liu X Y. Fabrication and characteristics of transparent conducting bismuth-doped thin indium oxide film [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2010, 31(4):605-608 (in Chinese).
- [ 17 ] Raju N, Kumar K J, Subrahmanyam A. Physical properties of silver oxide thin films by pulsed laser deposition: Effect of oxygen pressure during growth [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42(13):135411-1-5.
- [ 18 ] Yang G H, Li X Y. Effect of the electrode layout on the silicon LED properties [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2011, 32(4):374-377 (in Chinese).