

## Электролюминесценция наногетероструктур $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ через прозрачный электрод, сформированный из CVD-графена

© А.В. Бабичев<sup>\*,†,¶</sup>, В.Ю. Бутко<sup>\*,†</sup>, М.С. Соболев<sup>\*</sup>, Е.В. Никитина<sup>\*</sup>, Н.В. Крыжановская<sup>\*,†</sup>, А.Ю. Егоров<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup> Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 декабря 2011 г. Принята к печати 19 декабря 2011 г.)

Представлены результаты экспериментальных работ по созданию светодиодных наногетероструктур твердых растворов  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$  с новым типом прозрачного электрода на основе CVD-графена и исследованию их электролюминесцентных свойств. Продемонстрирована высокая стабильность длины волны излучения (около 2–3 нм) при увеличении температуры (от 12 до 60 °С) и инжекционном токе (вплоть до 1 А).

### 1. Введение

Графен представляет собой двумерную гексагональную структуру из атомов углерода. Начиная с 2004 г., после опубликования К.С. Новоселовым и А.К. Геймом основополагающих результатов исследования графена, научное сообщество практически каждый месяц открывает новые области потенциального применения данного материала. Благодаря своим механическим, электрическим и оптическим свойствам графен может применяться в качестве альтернативы обычным прозрачным электродам из индий-оловянного оксида, легированного титаном, (ITO), применяющегося в дисплеях, источниках света и солнечных батареях. Прозрачные электроды обеспечивают равномерное растекание тока по поверхности полупроводника и позволяют использовать всю поверхность полупроводниковых наногетероструктур для излучения света. Прозрачные электроды на основе ITO подвержены деградации по причинам электромиграции, термической и химической нестабильности [1]. Использование ITO в качестве *p*-контакта к GaN приводит к формированию барьера Шоттки [2]. Неомичность контактов является основной причиной, препятствующей использованию ITO в качестве *p*-контакта для ряда практических применений. Необходимо отметить, что ITO существенно поглощает свет как в ближней инфракрасной (ИК) [3], так и в синей (ультрафиолетовой) областях спектра (УФ) [4]. Графен, помимо высокой прозрачности, обладает рядом преимуществ по сравнению с ITO, таких, как гибкость, химическая стабильность и более низкая цена. Большая теплопроводность графена одновременно облегчает решение проблемы отвода тепла от светоизлучающего прибора.

Химическое осаждение графена из газовой фазы (CVD-метод) на подложках из переходных металлов (Cu, Ni и др.) является одним из наиболее перспективных методов для практических применений в качестве прозрачных электродов. Достоинствами данного метода

являются: высокая скорость осаждения графена, возможность получения больших по площади образцов, вплоть до метровых размеров, а также малая себестоимость. В настоящее время с помощью CVD-метода созданы проводящие листы на основе графена с диагональю 40 дюймов. В 2012 году компания Samsung планирует внедрение такого графена в массовое производство сенсорных панелей взамен ITO. Таким образом, последние разработки позволяют формировать достаточно большие по площади листы графена и переносить их непосредственно на поверхность полупроводниковых наногетероструктур в процессе создания реальных устройств, что, естественно, представляет интерес и для создания эффективных светодиодов. Прозрачные электроды, покрывающие всю поверхность излучающей структуры, обеспечивают равномерное растекание тока (носителей заряда), уменьшая плотность тока в области контактов. Это приводит к росту эффективности люминесценции и надежности светодиодов [5], что особенно актуально для мощных светодиодов. Благодаря высокой проводимости (подвижность носителей заряда при  $T = 25^\circ\text{C}$  достигает  $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для концентраций носителей  $n \geq 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) слои графена обеспечивают оптимальное растекание тока по поверхности.

Данная работа посвящена формированию прозрачных электродов на основе графена на поверхности полупроводниковых наногетероструктур твердых растворов  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$  и исследованию их электролюминесцентных свойств. Новый класс твердых растворов  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$  имеет огромный потенциал для создания оптоэлектронных приборов, способных к интеграции с кремниевой электроникой. Во-первых твердые растворы  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$  могут быть псевдоморфно выращены на подложке Si с сохранением высокого структурного качества [6]. Во-вторых, добавление в GaP даже относительно небольшого количества азота приводит к формированию прямой структуры зон и открывает возможность для создания эффективных приборов оптоэлектроники, в том числе на кремнии [7,8].

<sup>¶</sup> E-mail: scientific.ocean@gmail.com

По сравнению с коммерческими светодиодами на основе квантовых ям AlInGaP светодиоды на основе  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$  потенциально должны отличаться повышенной стабильностью длины волны излучения при увеличении инжекционного тока и температуры [9].

Таким образом, светодиодные наногетероструктуры класса твердых растворов  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$  с новым типом прозрачного электрода основе CVD-графена перспективны для промышленных применений. Благодаря важности и новизне эти наногетероструктуры были выбраны объектом исследования в данной работе.

## 2. Экспериментальные образцы

Эпитаксиальные образцы наногетероструктур с квантовыми ямами  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ , исследуемые в настоящей работе, были выращены на поверхности подложек GaP с кристаллографической ориентацией, близкой к (100). Образцы представляли собой  $p-i-n$ -диоды с квантовыми ямами  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$  толщиной 5 нм, разделенными барьерными слоями GaP. Проводящий электрод из CVD-графена был сформирован на поверхностном слое наногетероструктур. Поверхностный слой представлял собой GaP с проводимостью  $p$ -типа, легированный до уровня  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

В ходе работы использовались коммерчески доступные образцы CVD-графена. Условия синтеза слоев CVD-графена аналогичны условиям, приведенным в работе [10]. На подложке Si создается окисел толщиной 500 нм, далее методом электронно-лучевого испарения наносится слой никеля толщиной 300 нм. Образцы нагреваются в кварцевой трубке до  $1000^\circ\text{C}$ , и за счет пропускания смеси газов  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$  производится диффузия атомов углерода в слой никеля. Путем быстрого охлаждения на поверхности никеля образуются слои углерода, в среднем 4 монослоя.

Процесс последующего переноса CVD-графена на поверхность полупроводника был проведен нами по технологии, описанной в работе [11]. Образцы со слоем графена, изготовленные по указанной выше технологии, были покрыты слоем раствора полиметилметакрилата (PMMA) толщиной 300 нм и затем отожжены при температуре порядка  $180^\circ\text{C}$  для удаления растворителя. Далее образцы были помещены в раствор  $\text{FeCl}_3$  с целью вытравливания нижележащего слоя никеля. В результате травления в течение 24 ч слои графен/PMMA были отделены от подложки. После промывки в деионизованной воде для удаления остатка  $\text{FeCl}_3$  слои графен/PMMA были перенесены на поверхность квадратного образца полупроводниковой наногетероструктуры GaPNAs/GaP с размерами  $4 \times 4$  мм. Конечный этап переноса состоял в растворении слоя PMMA с помощью ацетона. После формирования омического контакта между графеном и полупроводником и снижения контактного сопротивления был произведен отжиг образцов в атмосфере азота.

Снижение контактного сопротивления в 3 раза достигнуто за счет вакуумного напыления на поверхность полупроводника сверхтонких прозрачных металлических слоев перед процессом переноса графена на гетероструктуру, практически не приводя к уменьшению прозрачности электрода.

## 3. Методика и результаты эксперимента

Вольт-амперные характеристики экспериментальных образцов измерялись на анализаторе полупроводниковых устройств Agilent B1500A при помощи зондовой станции ZUSS MicroTec PM8.

Исследование спектральных характеристик электролюминесценции (ЭЛ) проводилось при помощи монохроматора Spectral Product DK480 и охлаждаемого кремниевого детектора. Для стабилизации температуры в ходе измерения и исследования влияния температуры на спектральные характеристики ЭЛ образцы монтировались на теплоотводящий электрод, температура которого контролировалась модулем Пельтье.

Фотография электролюминесценции образца светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP с прозрачным электродом, сформированным из графена, показана на рис. 1. Графен нанесен на большую часть поверхности образца (порядка 75% площади). В свою очередь токопроводящая площадка контакта на поверхности графена имеет размеры порядка  $0.5 \times 0.5$  мм. Токопроводящая площадка обозначена цифрой 1, токопроводящий зонд обозначен цифрой 2. Через прозрачный электрод и с торцов образца наблюдается излучение с максимумом спектральной плотности на 650 нм. Размеры области эмиссии образца составили около  $1.3 \times 1.3$  мм. Оценочная дистанция растекания носителей заряда от края токопроводящей площадки 300–400 мкм. Толщина поверхностного контактного слоя GaP составляет 0.8 мкм. Согласно оценкам [12,13], дистанция растекания носителей заряда в таком слое не должна превышать 10 мкм. Таким образом, в исследованных структурах растекание

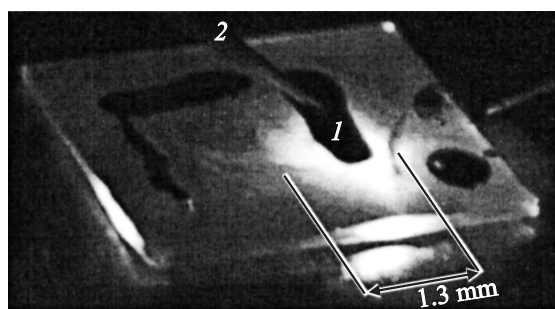
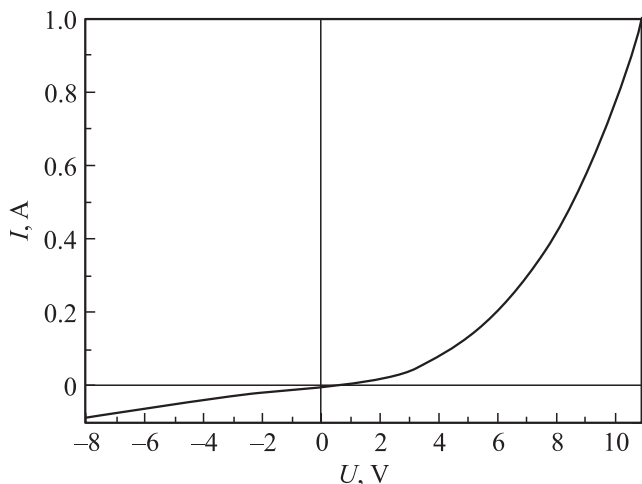


Рис. 1. Фотография электролюминесценции образца светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP с прозрачным электродом, сформированным из графена.



**Рис. 2.** Вольт-амперная характеристика образца гетероструктуры GaPNAs/GaP с электродом из сверхтонких прозрачных металлических слоев и графена, сформированных на поверхности контактного слоя гетероструктуры с проводимостью *p*-типа.

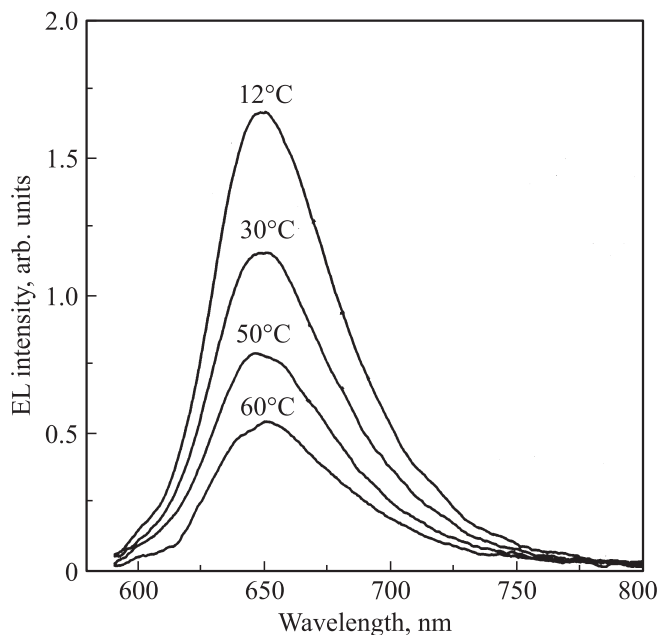
носителей заряда от края токопроводящей площадки происходит в слое графена.

На рис. 2 приведена вольт-амперная характеристика (ВАХ) образца гетероструктуры GaPNAs/GaP размером 4 × 4 мм с *p*-электродом из сверхтонких прозрачных металлических слоев и графена, сформированным на поверхности контактного слоя гетероструктуры. Используемая технология формирования прозрачного электрода посредством последовательного нанесения на поверхность полупроводника сверхтонких прозрачных металлических слоев и графена и последующего отжига позволила сформировать омический контакт к полупроводнику. Наблюдается отклонение от ВАХ идеального светодиода (рис. 2), обусловленное разогревом образца за счет непрерывного пропускания тока в ходе измерения. Отметим также, что напряжение пробоя светодиода превышает значение –8 В.

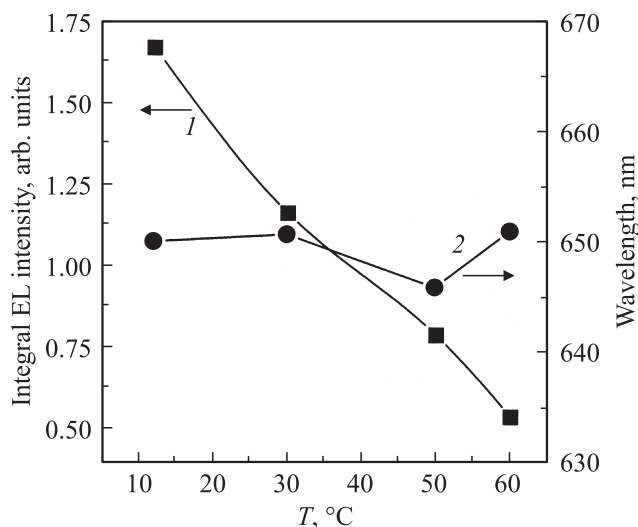
Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена при различных температурах теплоотвода, показаны на рис. 3. Спектры зарегистрированы при токе накачки 0.1 А и температурах теплопроводящего электрода 12–60 °С. Во всем диапазоне температур была получена электролюминесценция с максимумом интенсивности вблизи длины волны 650 нм. С увеличением температуры наблюдается постепенное уменьшение интенсивности люминесценции, при этом спектральное положение и полуширина линии электролюминесценции практически не изменяются. Зависимость интегральной интенсивности электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена, при токе накачки 0.1 А и различных температурах теплоотвода, 12–60 °С, приведена на рис. 4. В исследованном

диапазоне температур наблюдается линейное падение интегральной интенсивности электролюминесценции с ростом температуры (от 12 до 60 °С интегральная интенсивность электролюминесценции уменьшается в 3 раза).

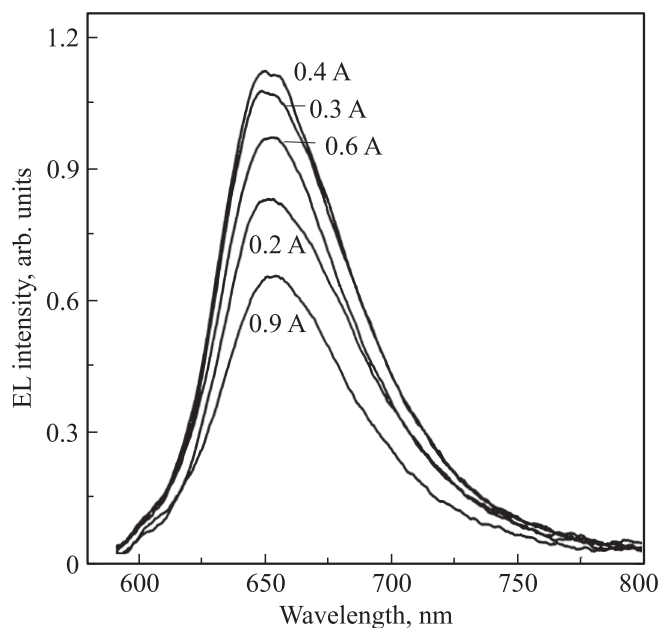
Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена, при различных токах накачки показаны на рис. 5. Спектры зарегистрированы при температуре теплоотводящего электрода 12 °С и



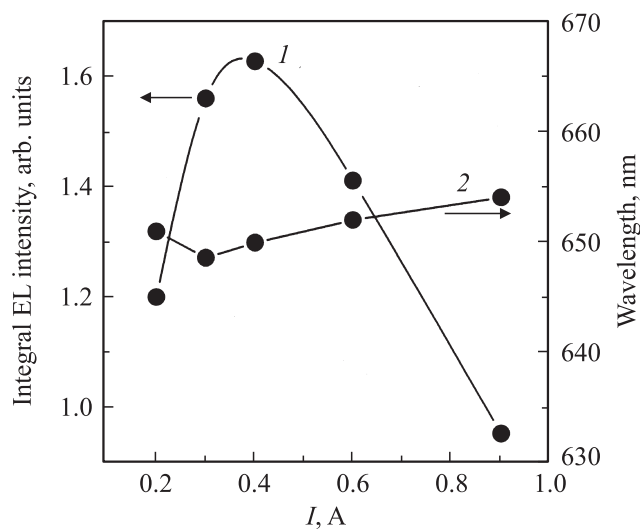
**Рис. 3.** Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена при различных температурах теплоотводящего электрода.



**Рис. 4.** Зависимости интегральной интенсивности электролюминесценции при различных температурах теплоотводящего электрода.



**Рис. 5.** Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена, при различных токах накачки.



**Рис. 6.** Зависимости интегральной интенсивности электролюминесценции (кривая 1) и спектрального положения максимума линии электролюминесценции (кривая 2) от тока накачки.

токе накачки в диапазоне 0.2–0.9 А. С увеличением тока накачки наблюдается увеличение интенсивности люминесценции. Однако при превышении значения тока 0.4 А наблюдается спад интенсивности люминесценции, при этом спектральное положение и полуширина линии электролюминесценции практически не изменяются. Зависимости интегральной интенсивности электролюминесценции (кривая 1) и спектрального положения максимума линии электролюминесценции (кривая 2) светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP через прозрачный

электрод, сформированный из графена, от тока накачки изображены на рис. 6. При токах накачки в диапазоне 0.2–0.4 А обнаружены увеличение интенсивности люминесценции и незначительный коротковолновый сдвиг максимума линии электролюминесценции, при токах накачки в диапазоне 0.4–0.9 А наблюдаются уменьшение интенсивности люминесценции и длинноволновый сдвиг максимума линии электролюминесценции. Коротковолновый сдвиг максимума линии электролюминесценции, вероятно, обусловлен заполнением вышележащих состояний активной области гетероструктуры при увеличении накачки, при этом интенсивность сигнала растет. Длинноволновый сдвиг обусловлен разогревом активной области, при этом интенсивность сигнала падает, что наблюдалось и ранее при исследовании влияния температуры образца на его электролюминесцентные свойства (рис. 3, 4). При высоких токах накачки последний механизм начинает доминировать. Тем не менее максимальный сдвиг спектрального положения максимума линии электролюминесценции в диапазоне токов накачки 0.2–0.9 А не превышает 2 нм. Для сравнения, коммерческие светодиоды на основе AlInGaP демонстрируют сдвиг положения максимума спектра электролюминесценции на 13 нм (с 500 до 603 нм) при увеличении тока накачки с 10 до 60 мА [12]. Оценочные расчеты, основанные на сопоставлении зависимостей, приведенных на рис. 4 и 6, дают значение температуры образца 80–90 °С при токе накачки 0.9 А.

#### 4. Заключение

Таким образом, в ходе выполнения работы созданы светодиодные наногетероструктуры нового класса твердых растворов  $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$  с новым типом прозрачного электрода на основе CVD-графена и исследованы их электролюминесцентные свойства. Наблюдалась интенсивная электролюминесценция на длине волны вблизи 650 нм. Использование прозрачного электрода на основе CVD-графена позволило существенно увеличить дистанцию растекания носителей заряда от края токопроводящей площадки. Исследованные образцы продемонстрировали повышенную стабильность длины волны излучения при увеличении тока накачки и температуры.

Работа выполнена при поддержке научной программы президиума РАН, проектов РФФИ № 09-02-01444-а, 10-02-00853-а, Collaborative European Project EU-RUNET, научной программы СПбНЦ 2011 года.

#### Список литературы

- [1] X. Wang, L. Zhi, K. Mullen. *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).
- [2] S.J. Chang, C.S. Chang, Y.K. Su, R.W. Chuang, W.C. Lai, C.H. Kuo, Y.P. Hsu, Y.C. Lin, S.C. Shei, H.M. Lo, J.C. Ke, J.K. Sheu. *IEEE Phot. Techn. Lett.*, **16** (4), 1002 (2004).
- [3] X. Wang, L. Zhi, K. Mullen. *Nano Lett.*, **8**, 323 (2007).

- [4] S.-I. Na, S.-S. Kim, J. Jo, D.-Y. Kim. *Adv. Mater.*, **20**, 4061 (2008).
- [5] C.-C. Liu, Y.-H. Chen, M.-P. Houg, Y.-H. Wang, Y.-K. Su, W.-B. Chen, S.-M. Chen. *IEEE Phot. Techn. Lett.*, **16** (6), 1444 (2004).
- [6] H. Yonezu. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 762 (2002).
- [7] W. Shan et al. *Appl. Phys. Lett.*, **76** 3251 (2000).
- [8] I.A. Buyanova et al. *Appl. Phys. Lett.*, **52** 81 (2002).
- [9] M. Kaneko et al. *J. Appl. Phys.*, **101**, 103 707 (2007).
- [10] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B.H. Hong. *Nature*, **457**, 706 (2009).
- [11] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R.D. Piner, L. Colombo, R.S. Ruoff. *Nano Lett.*, **9** (12), 4359 (2009).
- [12] V.A. Odnoblyudov, C.W. Tu. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **24** (5), 2202 (2006).
- [13] E. Fred Schubert. *Light-emitting diodes*. 2nd edn (N.Y., Cambridge, 2006) chap. 8, p. 130.

Редактор Т.А. Полянская

## An electroluminescence in the $GaP_xN_yAs_{1-x-y}$ -based nanoheterostructures with transparent graphene electrode

A.V. Babichev<sup>\*,+</sup>, V.Yu. Butko<sup>\*,+</sup>, M.S. Sobolev<sup>\*</sup>,  
E.V. Nikitina<sup>\*</sup>, N.V. Kryzhanovskaya<sup>\*</sup>, A.Yu. Egorov<sup>\*,+</sup>

<sup>\*</sup> St. Petersburg Academic University,  
Nanotechnology Research and Education Centre,  
Russian Academy of Science,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Science,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** We report here on fabrication of the  $GaP_xN_yAs_{1-x-y}$ -based nanoheterostructures with a transparent CVD graphene electrode and on its experimental electroluminescence study. High stability of the wave length of radiation has been observed (the wave length instability is less than 3 nm in the temperature range 12–60°C while driving a current up to 1 A).