

發光二極體 綠光新能源

文・圖／陳俊維、陳學禮、陳敏璋

近年來由於人們已意識到石油能源的短缺與匱乏，使得綠色能源逐漸受到廣泛重視，其中，發光二極體（Light Emitting Diodes；LED）因具有高亮度、低耗能以及相對較短的反應時間等優點，被視為新一代的固態照明元件。要取代傳統的照明設備，目前LED的發光效率和材料性質仍有待改進，因此許多研究重點皆專注在提升元件效率及改善材料性質。臺大材料系電子組近來在LED技術研究上已有一定成果，本期請陳俊維、陳學禮與陳敏璋教授等3位教授分享。

一、利用石墨烯（Graphene）材料在有機LED及太陽能電池之應用（陳俊維教授）^[1]

陳俊維教授實驗室致力於利用石墨烯（Graphene）相關材料於有機光電元件之應用。石墨烯為一種二維之碳奈米材料，只有一個原子厚度（ $<1\text{nm}(10^{-9}\text{m})$ ），具有高穿透度及高導電度，是一種非常適用於透明導電電極的材料；此外，它具有許多獨特的二維奈米材料之傳輸特性。故在2004年被發現後不久，於2010年獲諾貝爾物理獎。

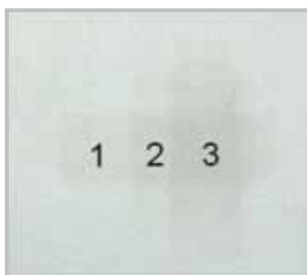


圖1：石墨烯電極。

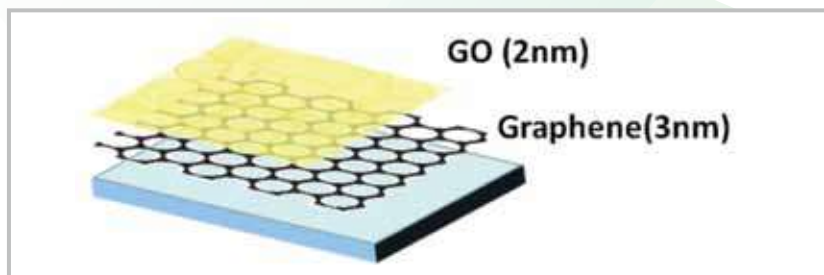


圖2：“超薄”透明電極。

有機光電元件是新一代非常有潛力之光電元件，具有大面積、可撓性、及低製作成本之特性，可運用於LED發光或太陽能電池之應用。陳俊維教授實驗室最近的研究，即利用石墨烯（Graphene）做成透明導電電極，而石墨烯氧化物（Graphene oxide）做成元件之電洞傳輸層（hole transport layer）[A1]結合有機導電高分子，製作成可撓式LED及太陽能電池，此電極包含大約3奈米(nm)之graphene電極和約2奈米(nm)之graphene oxide，與傳統ITO電極大約100奈米(nm)，電洞傳輸層PEDOT:PSS大約30奈米(nm)相比較，為一“超薄”之可撓式電極，可運用於諸多光電元件中。



圖3：可撓式LED元件。



圖4：可撓式太陽能電池。

二、利用奈米材料及奈米結構增進固態照明元件之光萃取效率（陳學禮教授）^{[2]-[6]}

影響LED元件效率的因素可由圖5表示，當外加電流通入元件內時，電子與電洞將有機會於 p -type GaN（氮化鎵）與 n -type GaN介面再結合，經由再結合方式所釋放的能量可能以發光式再結合放出光（圖5a），其放出的光並沒有特定的方向，因此會以再結合點為發光中心而向四面八方發射，也可能以非發光式再結合而放出熱能（圖5b）。

當以發光式再結合放出光之後，由於GaN的折射率約為2.5，若要穿透至空氣中，必先經過材料與空氣介面，其折射率差在此介面會造成反射發生，使得可穿透至空氣中的光僅為一部分。另一方面，由於光是由折射率大的材料入射至折射率小的空氣中，也會在入射角超過臨界角入射後，發生全反射現象，造成大量的光沒有辦法穿透至空氣中而發光，進而影響到LED元件實際輸出光的效率。

因此LED元件的效率主要決定於：第一，電子電洞對以發光式再結合形式結合的比例，

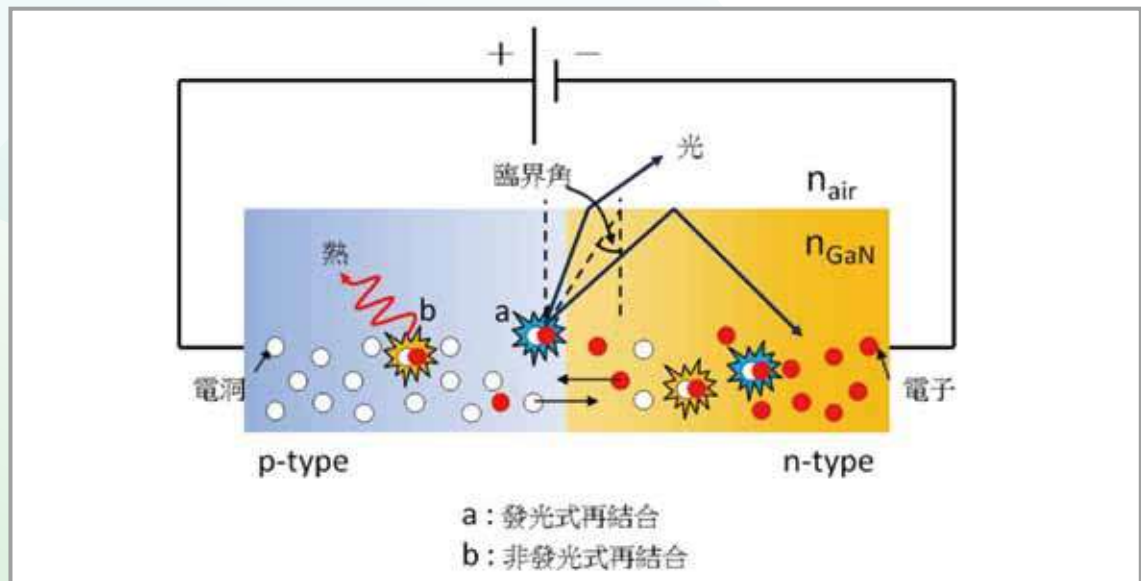


圖5：影響LED元件效率因素示意圖。

此與材料的磊晶有關，目前的技術已能製作出超過90%的元件。第二，產生的光能夠穿過Ga_N與空氣介面至空氣中的比例，根據研究指出，其能穿透至空氣中的比例不到10%，由此可知，若想提升LED元件的效率，最重要的即為增加光能穿透至空氣中的比例，稱之為光萃取效率（light extraction efficiency）。

一般研究中提升光萃取效率的方法有很多種類，如在Ga_N表面透過蝕刻方法製作出粗糙化結構以降低介面反射和破壞全反射，然而此種方法並不容易控制所製作出來的結構形貌。部分研究團隊則採用乾式蝕刻製作出具有週期性的奈米柱結構，透過週期性結構的繞射性，將入射角在臨界角以外的光繞射至空氣中而增加光萃取效率。

陳學禮教授實驗室主要研究的方向為：利用近場光學最佳化設計結構的週期、深度和形狀，計算出所設計結構的光學行為已達到最佳光萃取效率的目的。例如結構形貌為週期性角錐狀結構，此類型角錐狀結構可等效為具有漸變折射率的多層薄膜，使得在臨界角以內介面的反射降低，同時其週期性亦可將原本沒有辦法入射到空氣中之臨界角以外的光繞射到空氣中（如圖6），因而可大幅提升光萃取效率。

除了利用表面奈米結構增進光萃取效率以外，過去許多團隊也利用金屬奈米粒子的局限性表面電漿共振現象（Localized Surface Plasmon Resonance；LSPR）來提升LED元件效率。此種方式主要是透過將金屬粒子的LSPR共振波長調整至與LED發光波長接近，利用LSPR所

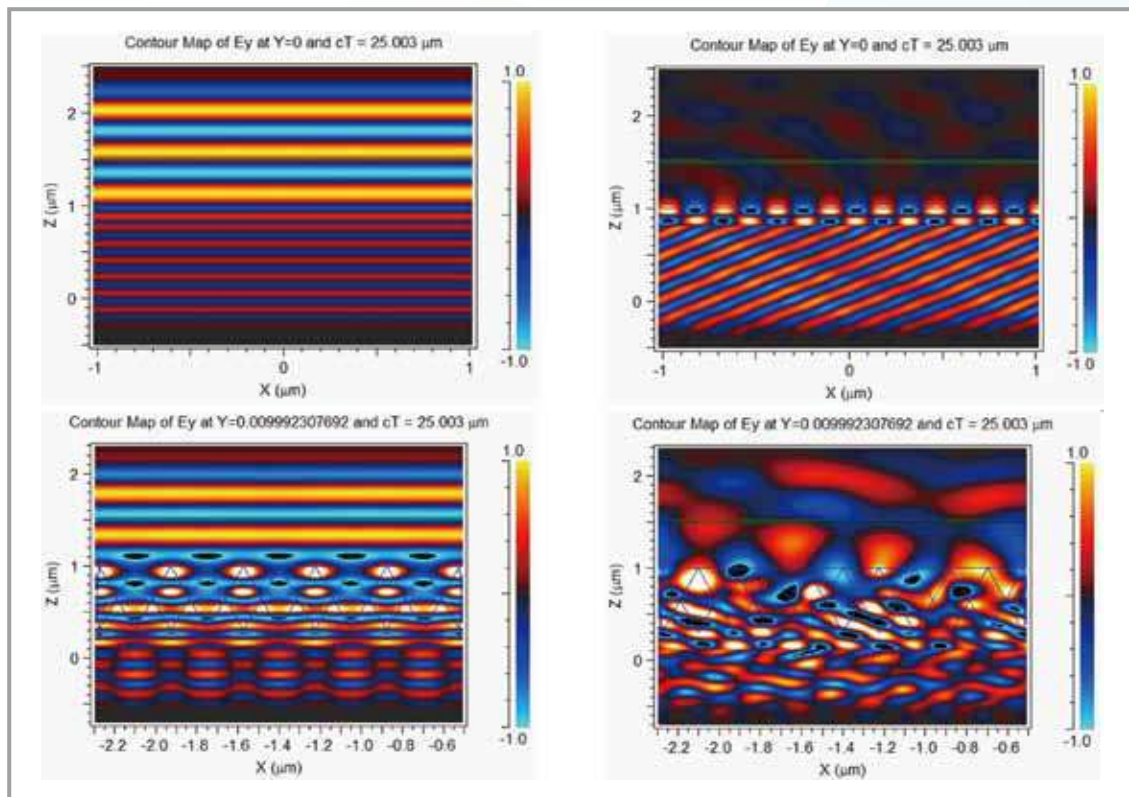


圖6：平行光入射至Ga_N與空氣介面之電場分布圖，其中介面最頂端位於Z = 1 μm處，光的前進方向為向上
(a) 垂直入射無結構Ga_N表面 (b) 40° 入射至無結構Ga_N表面 (c) 垂直入射角錐狀結構，穿透光些微提升
(d) 40° 入射至角錐狀結構，大幅增加臨界角以外穿透光的強度。

具有的能量轉換現象（Energy Transfer）提升電子電洞對結合的速率因而增加元件效率，除了能量轉換之外，金屬奈米粒子在表面電漿共振時的強散射，亦可能使得入射角在臨界角以外的光散射至空氣中而增進光萃取效率。陳學禮教授實驗室主要的研究在於將金屬奈米粒子應用於具有表面結構的LED上，希望未來能夠進一步提升LED元件的整體元件效率。

三、使用原子層沉積（Atomic Layer Deposition, ALD）技術成長高品質氧化鋅（ZnO）磊晶薄膜與*n*-ZnO/*p*-GaN紫外光發光二極體（陳敏璋教授）^{[7]~[15]}

陳敏璋教授所領導的研究團隊致力於ALD相關技術的開發與應用。ALD技術基本上為化學氣相沉積的一種，在ALD薄膜沉積的過程中，兩種化學反應物（precursor）交替導入反應槽中，吸附於基板表面後經由化學反應生成薄膜，其材料成長機制如圖7所示，在一次的原子層沉積反應循環（ALD cycle）中，第一反應物會在基板表面進行化學吸附，但只能於基板表面形成單一原子層的吸附，多餘的反應物會被carrier gas移除；因此當第二反應物導入反應槽後，只能與此單一吸附層反應；換言之，一次ALD cycle恰好在基板表面成長單一原子層之薄膜，此特性稱為『自限成膜』（self-limiting），使得控制薄膜厚度之精準度可達單一層原子層（ $\sim 1\text{\AA}$ ）。

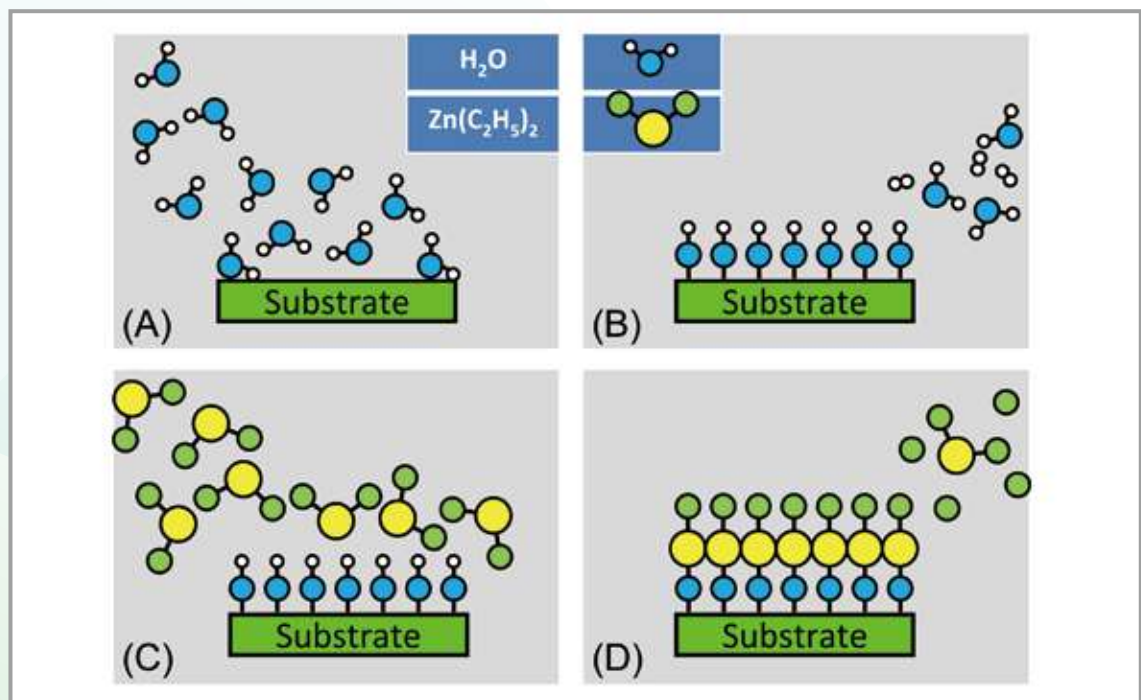


圖7：ALD 成長ZnO薄膜之示意圖：

步驟A：水蒸氣導入反應槽，OH基吸附於表面；

步驟B：以carrier gas移除多餘的水蒸氣；

步驟C：有機金屬化合物Zn(C₂H₅)₂導入反應槽，與OH基反應形成ZnO薄膜；

步驟D：以carrier gas移除多餘的有機金屬化合物與化學反應之生成物，至此完成一ALD cycle，形成單一原子層ZnO薄膜。

ALD技術具有以下優點：

- (1) 可以精準控制薄膜厚度。
- (2) 可形成較緻密的薄膜、平坦的表面與高品質的界面，並且缺陷密度低、無孔洞結構。
- (3) 薄膜具有極高的均勻度，適合大面積之均勻鍍膜。
- (4) 藉由通入各種不同順序的precursor，可以設計出各種奈米等級之夾層堆疊（nanolaminate）材料。
- (5) 具有良好的披覆能力與高階梯覆蓋度，適合在具有高深寬比結構之表面沉積均勻的薄膜。
- (6) 製程穩定度與重複度良好。

另一方面，ZnO是II-VI族化合物半導體，能帶結構為直接能帶，能隙（bandgap）能量約為3.37 eV，發光範圍在紫外光的波段。ZnO擁有極高的激子（exciton）束縛能（binding energy），高達60 meV，遠比GaN來的大（28 meV），所以理論上ZnO的發光效率會比GaN來的高，因此一般認為ZnO是非常良好的發光材料，可用來製作高效率紫外光發光二極體。

由於ALD技術是以一層一層（layer by layer）的方式成長ZnO，所以ZnO薄膜內的缺陷密度較低，具有良好的結晶品質，並且容易達到高濃度的摻雜。此外，ALD技術尚有優異的均勻度、材料成分與厚度的控制極精準等良好特性，因此陳敏璋教授的研究團隊成功的利用ALD技術在sapphire基板上成長高品質ZnO磊晶薄膜，其X-ray diffraction的量測結果如圖8所示，顯示其具有良好的結晶品質。圖9為ZnO磊晶薄膜在雷射光激發的狀態下，發生stimulated emission的頻譜，以及發光強度與激發強度的關係圖，顯示其threshold非常低，約為33 kW/cm²，遠低於氮

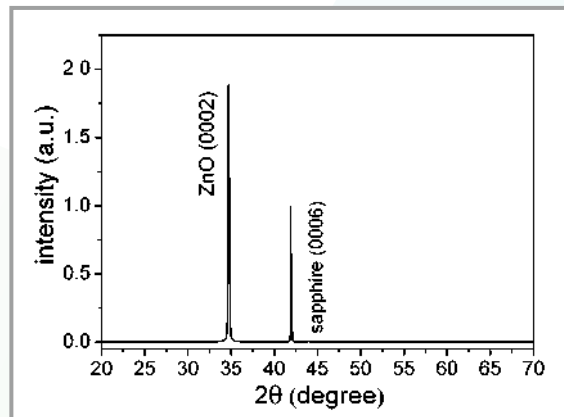


圖8：ZnO磊晶薄膜之X ray diffraction，顯示其具有良好的結晶品質。

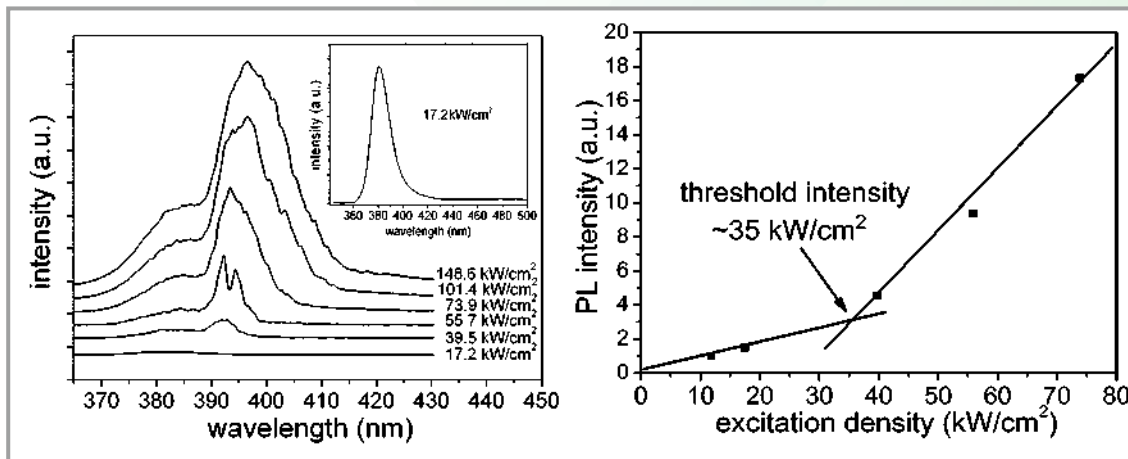


圖9：ZnO磊晶薄膜發生stimulated emission的發光頻譜，以及其發光強度與激發強度的關係圖。

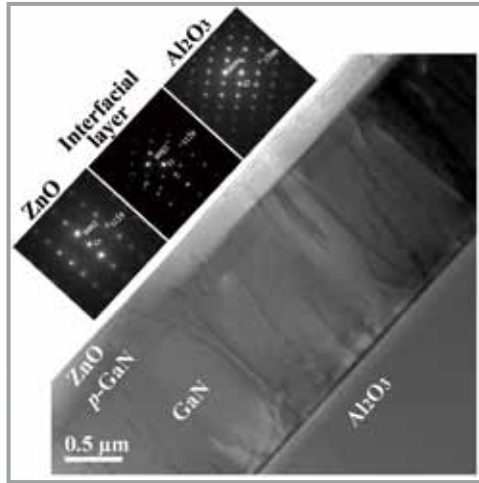


圖10：n-ZnO/p-GaN異質界面紫外光發光二極體之TEM的剖面圖。

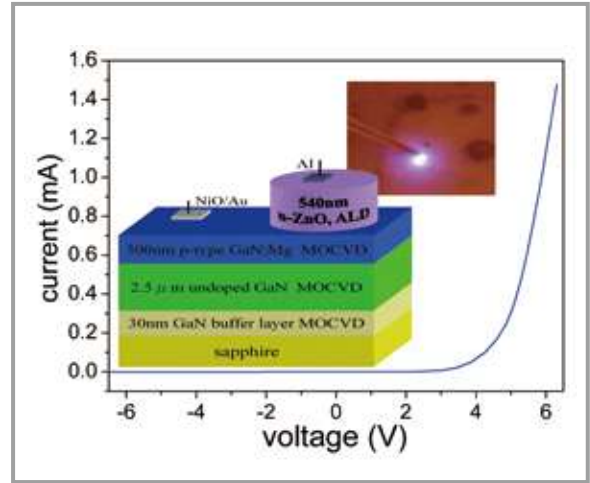


圖11：n-ZnO/p-GaN異質界面紫外光發光二極體之電流-電壓關係，以及紫外光發光影像。

化鎵(GaN)發生stimulated emission的threshold ($\sim 800 \text{ kW/cm}^2$)，表示使用ALD技術所成長的高品質ZnO磊晶薄膜，具有非常優良的結晶與發光性質，適合用來作為下個世代紫外光發光二極體的材料^[7]。

另一方面，由於ZnO中存在較多的施體 (donor) 缺陷，此缺陷會對摻雜的受體 (acceptor) 產生補償作用，並且由於受體雜質在ZnO內的固態溶解度不高，所以難以製造出高品質的p型ZnO。然而，由於ZnO的晶體結構與GaN相似，其晶格常數之mismatch只有1.8%，因此陳敏璋教授實驗室使用p型GaN來取代p型ZnO，使用ALD技術在p型GaN上成長高品質之n型ZnO磊晶薄膜，製作n-ZnO/p-GaN異質界面紫外光發光二極體^[8]。從圖10之穿透式電子顯微鏡 (TEM) 的剖面圖可以看出，ZnO完全沿著GaN的晶格方向成長，呈現磊晶關係，並且在界面處只有少數的dislocation產生。圖11顯示n-ZnO/p-GaN異質界面發光二極體被點亮後的紫外光影像，以及其呈現出整流特性的電流-電壓關係。圖12為n-ZnO/p-GaN異質界面發光二極體之發光譜圖，隨著注入電流的上升，發光波長的峰值由p-GaN($\lambda=425\text{nm}$)逐漸轉移至n-ZnO($\lambda=390\text{nm}$)。此研究成果顯示，利用ALD技術所成長之ZnO磊晶薄膜可應用於下世代短波長之光電元件當中。(本專題策畫／材料系莊東漢教授&電機系林茂昭教授&植微系林長平教授)

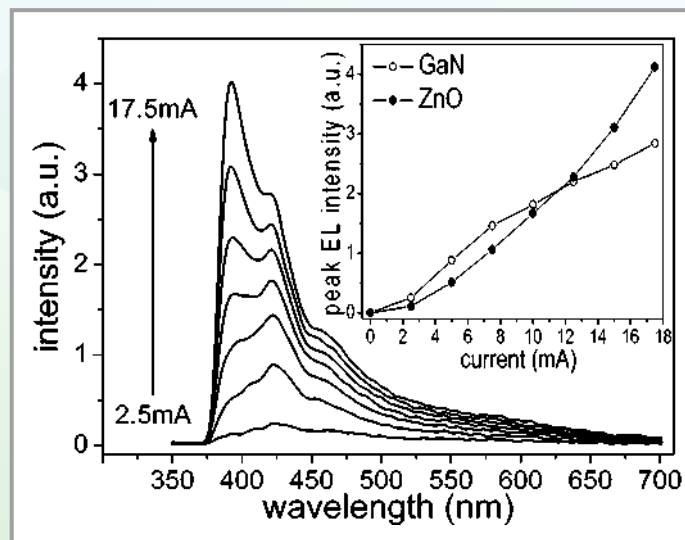


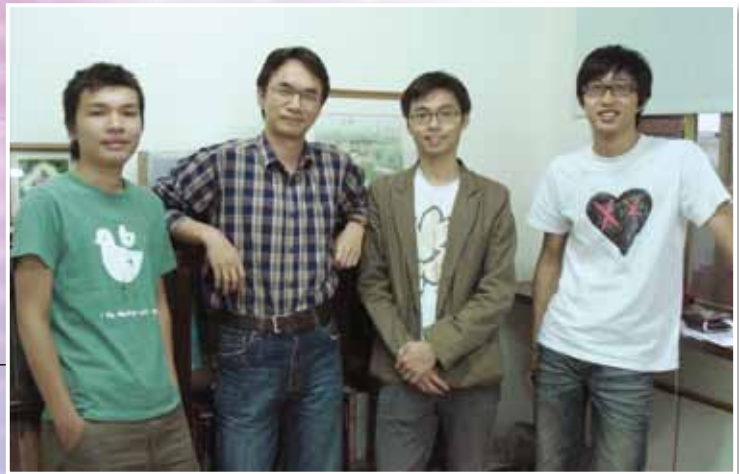
圖12：n-ZnO/p-GaN異質界面紫外光發光二極之發光譜圖。

深度閱讀資料：

- [1] Shao-Sian Li, Kun-Hua Tu, Chih-Cheng Lin, Chun-Wei Chen and Manish Chhowalla, “Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells”, *ACS Nano*, 4, 3169 – 3174 (2010).
- [2] 李仰淳，利用奈米壓印技術與表面微透鏡結構增進白光固態照明元件效率之研究，國立臺灣大學材料所碩士論文。
- [3] D. H. Wan, H. L. Chen, Y. T. Lai, C. C. Yu, and K. F. Lin, “Use of Reversal Nanoimprinting of Nanoparticles to Prepare Flexible Waveguide Sensors Exhibiting Enhanced Scattering of the Surface Plasmon Resonance”, *Adv. Fun. Mat.* 20, 1742–1749 (2010).
- [4] A. David, T. Fujii, R. Sharma, K. McGroddy, S. Nakamura, S. P. DenBaars, E. L. Hu, C. Weisbuch, and Henri Benisty, “Photonic-crystal GaN light-emitting diodes with tailored guided modes distribution”, *App. Phys. Lett.* 88, 061124 (2006).
- [5] J. J. Wierer, A. David, and M. M. Megens, “III-nitride photonic-crystal light-emitting diodes with high extraction efficiency”, *Nature Photonics* 3, 163–169 (2009).
- [6] J. H. Sung, B. S. Kim, C. H. Choi, M. W. Lee, S. G. Lee, S. G. Park, E. H. Lee, and O. B. Hoan “Enhanced luminescence of GaN-based light-emitting diode with a localized surface plasmon resonance”, *Microelectronic Engineering* 86, 1120–1123 (2009).
- [7] H. C. Chen, M. J. Chen, M. K. Wu, Y.C. Cheng, F. Y. Tsai, “Low-threshold stimulated emission in ZnO thin films grown by atomic layer deposition”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 14, 1053–1057 (2008).
- [8] H. C. Chen, M. J. Chen, M. K. Wu, W. C. Li, H.L Tsai, J. R. Yang, H. Kuan and M. Shiojiri, “UV electroluminescence and structure of n -ZnO/ p -GaN heterojunction light-emitting diodes grown by atomic layer deposition”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 46, 265–271 (2010) .
- [9] H. C. Chen, M. J. Chen, Y. C. Cheng, J. R. Yang, and M. Shiojiri, “Amplified spontaneous emission from ZnO in n -ZnO/ p -GaN heterojunction light-emitting diodes with an external-feedback reflector”, *IEEE Photonics Technology Letters* 22, 248–250 (2010).
- [10] Y.T. Shih, M.K. Wu, M.J. Chen, Y.C. Cheng, J.R. Yang, and M. Shiojiri, “ZnO-based heterojunction light-emitting diodes on p -SiC(4H) grown by atomic layer deposition”, *Applied Physics B – Lasers and Optics* 98, 767–772 (2010).
- [11] H. C. Chen, M. J. Chen, T.C. Liu, J. R. Yang, and M. Shiojiri, “Structure and stimulated emission of a high-quality zinc oxide epilayer grown by atomic layer deposition on the sapphire substrate”, *Thin Solid Films* 519, 536 – 540 (2010).
- [12] Y. T. Shih, C. Y. Chiu, C. W. Chang, J. R. Yang, M. Shiojiri, and M. J. Chen, “Stimulated emission in highly (0001)-oriented ZnO films grown by atomic layer deposition on the amorphous glass substrates”, *Journal of The Electrochemical Society* 157, H879–H883 (2010) .
- [13] Miin-Jang Chen, Ying-Tsang Shih, Mong-Kai Wu, Hsing-Chao Chen, Hung-Ling Tsai, Wei-Chih Li, Jer-Ren Yang, Hon Kuan, and Makoto Shiojiri, “Structure and Ultraviolet Electroluminescence of n -ZnO/SiO₂-ZnO Nanocomposite/ p -GaN Heterostructure Light-Emitting Diodes”, *IEEE Transactions on Electron Devices* 57, 2195–2202 (2010) .
- [14] Y.T. Shih, M.K. Wu, W.C. Li, H. Kuan, J.R. Yang, M. Shiojiri, and M.J. Chen, “Amplified spontaneous emission from ZnO in n -ZnO/ZnO nanodots-SiO₂ composite/ p -AlGaIn heterojunction light-emitting diodes”, *Nanotechnology* 20, 165201 (8pp) (2009).
- [15] M. K. Wu, Y. T. Shih, M. J. Chen, H. Kuan, J. R. Yang, and M. Shiojiri, “Ultraviolet electroluminescence from n -ZnO/SiO₂-ZnO nanocomposite/ p -GaN heterojunction light-emitting diodes at forward and reverse bias”, *IEEE Photonics Technology Letters* 20, 1772–1774 (2008).

陳俊維小檔案

臺大電機工程學系學士，英國劍橋大學物理學系碩士，英國劍橋大學工程學系博士。於2002年加入新成立之材料系擔任助理教授，並於2009年升為教授。其實驗室之主要研究方向為奈米光電材料及有機太陽能電池相關之材料及技術開發，近年來之主要研究方向為利用石墨烯（graphene）之相關材料應用於太陽能電池及奈米光電元件上之應用。



參與本計畫之人員（左起）：林志誠同學，陳俊維教授，杜昆樺同學，李紹先同學。



陳學禮小檔案

現任臺灣大學材料系教授。臺灣大學光電工程所第一屆博士畢業，曾任臺大材料系副教授、助理教授，國家奈米元件實驗室副研究員、微影蝕刻模組組長，清華大學工程與系統科學所兼任助理教授。

研究專長與興趣為：奈米結構光學薄膜、奈米製造技術、奈米材料光電性質、能源光電元件等。



陳敏璋小檔案

1995年臺大電機工程學系學士，2001年臺大光電工程研究所博士，曾任中央研究院應用科學研究中心博士後研究。於2004年加入臺大材料系擔任助理教授，現任臺大材料系副教授。研究專長為原子層沉積技術、氧化鋅光電元件、High-K/metal gate、矽發光二極體、太陽能電池等。