

文章编号:1007-2780(2011)03-0296-05

# 石墨烯在半导体光电器件中的应用

庞渊源

(东南大学 信息科学与工程学院, 江苏 南京 211189, E-mail: yypangjinling@126.com)

**摘 要:** 基于石墨烯透明、软性、能带结构连续可调、电子迁移率高等一系列优点,着眼于石墨烯与其他半导体光电功能材料的复合,对石墨烯在有机和无机发光二极管、太阳能电池、纳米发电机等方面的应用和研究进展进行了介绍。

**关 键 词:** 石墨烯;发光二极管;太阳能电池;纳米发电机

**中图分类号:** TN304.1      **文献标识码:** A      **DOI:** 10.3788/YJYXS20112603.0296

## Application of Graphene in Semiconductor Optoelectronic Devices

PANG Yuan-yuan

(School of Information Science and Engineering, Southeast University,  
Nanjing 211189, China, E-mail: yypangjinling@126.com)

**Abstract:** Graphene, as a multifunctional two-dimensional nanomaterial, has inspired the considerable interests on its application in novel nanodevices. In this paper, the optoelectronic function of the complexes of typical semiconductors and graphene was reviewed based on the graphene's advantages of transmission, flexibility, turnable energy bandgap, and high electron mobility. It presented the representative application of graphene in inorganic and organic light-emitting diodes, solar cells, and nanogenerators. It is expected that graphene would play an important role for further nanometer sized electronic and photonic devices in the post-Mole era.

**Key words:** graphene; light-emitting diode; solar cell; nanogenerator

## 1 引 言

硅基集成电路芯片技术正在逼近摩尔定律的物理极限,于是半导体纳米材料与技术成了纳米科技中研究最为活跃、应用最为广泛的前沿领域。二维纳米材料石墨烯的发现为新型纳米器件的设计与制备注入了新活力。科学家预言石墨烯可望替代硅材料成为后摩尔时代电子器件发展的重要角色<sup>[1]</sup>。2010 年诺贝尔物理学奖更是将石墨烯推成了纳米材料新贵<sup>[2]</sup>。近年来,与石墨烯相关的材料制备、表征、功能器件设计等一系列理论与

实验研究工作蓬勃开展,进展迅速。有关石墨烯自身的制备与特性,目前已有不少文章进行了综述<sup>[3-6]</sup>。本文将着眼于石墨烯与其他半导体纳米材料构成的复合体系,综述它们的材料特性与器件功能,展现石墨烯带来的神奇魅力。

## 2 石墨烯的基本特性与应用

### 2.1 石墨烯的基本特性

石墨烯是传统石墨材料中层状结构中的一层或几层,它是由碳原子组成的具有六边形点阵的规则网络结构,如图 1(a)所示。这种规则的二维

收稿日期: 2011-04-06; 修订日期: 2010-04-14

作者简介: 庞渊源(1990—),女,江苏南京人,大学本科,现主要从事信息工程专业的研究与学习。

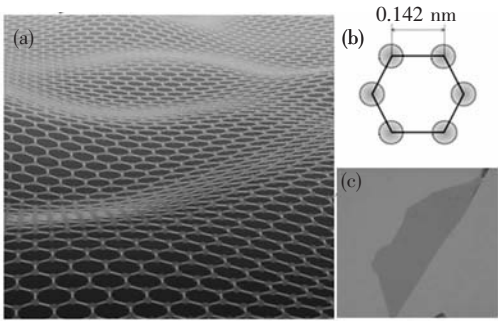


图 1 石墨烯的二维原子结构(a)、晶格单元(b)、及 SEM 照片(c).

Fig. 1 (a)2-dimensional atom structure of graphene, (b) lattice unit, and (c)SEM image.

平面网络结构,显示出了非常奇特的物理性能,并预示了若干重要的应用前景。诺贝尔奖网站在介绍获奖的科学背景时简要提炼了石墨烯以下的基本性质<sup>[7]</sup>:

密度:从图 1(a)可以看出,石墨烯中一个碳原子被 3 个如图 1(b)所示的正六边形碳环所共用,一个结构单元中实际包含 2 个碳原子。六边形的链长为 0.142 nm,由此可算出其面积为 0.052 nm<sup>2</sup>,并进一步推出石墨烯的面密度为 0.77 mg/m<sup>2</sup>。这样一张面积为 1 m<sup>2</sup> 的石墨烯吊床,其质量仅为 0.77 mg。

透光性和颜色:石墨烯高度透明。在可见光区的透过率为 97.7%,且与波长无关。

强度:石墨烯的抗拉强度极限为 42 N/m,比同样厚度(~0.335 nm)的钢的强度高 100 倍。面积为 1 m<sup>2</sup> 的石墨烯片可以作为一个透明的吊床承受 4 kg 猫的质量,而吊床本身的重量仅和猫的一根胡须相当。

电导率:石墨烯的载流子迁移率  $\mu$  高达  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,如果载流子密度  $n = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,可算出此二维材料的方块电阻约为  $31 \Omega/\square$ 。这表明面积为 1 m<sup>2</sup> 的石墨烯电阻仅为 31  $\Omega$ 。

热导率:石墨烯的热导率实验值约为 5 000 W  $\cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,是室温下铜的热导率(401 W  $\cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )的 10 倍多。

基于这些优良的特性,人们已利用石墨烯本身制备了超级电容器<sup>[8]</sup>、超快晶体管<sup>[9]</sup>、超快光子探测器<sup>[10]</sup>、超快锁模激光器等<sup>[11]</sup>。这方面工作已有不少报道与综述<sup>[3-6]</sup>,本文不再赘述。这里重

点介绍石墨烯与其他半导体材料复合以后产生的新的功能及相应器件的研究进展。

### 2.2 石墨烯基发光二极管

发光二极管是半导体器件中的重要成员,它们在照明、显示、通信等领域发挥着重要作用。目前,GaN 在这一领域占据着主导地位。然而,GaN 材料的生长通常需要在与之晶格匹配的蓝宝石衬底上在 1 000  $^{\circ}\text{C}$  以上的高温下生长,而进一步发展柔性器件尚需通过复杂的工艺将 GaN 从外延衬底上剥离。这些不足大大限制了 GaN 器件的发展。而石墨烯这种可从层状结构中简单剥离的材料则为解决这一问题提供了很大的方便。韩国首尔国立大学的研究人员<sup>[12]</sup>在多层石墨烯上密排的 ZnO 纳米棒为过渡层生长了高质量的 GaN 外延薄膜,制备获得了发光二管,并进一步实现了将这些功能器件向玻璃、金属、塑料等不同衬底的转移,如图 2 所示。这种器件既展示了 GaN 半导体的发光特性,同时利用了石墨烯的电学与机械特性,为后续电子学与光电学器件的集成设计提供了灵活的思路。

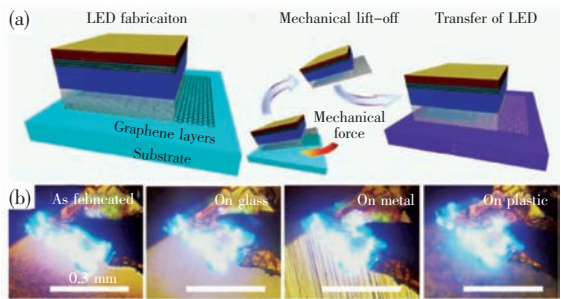


图 2 (a)石墨烯衬底上薄膜 LED 制备与转移示意图,(b)LED 在原衬底和转移到玻璃、金属和塑料衬底上的发光照片。

Fig. 2 (a) Schematic diagram of thin film LED fabrication and transfer from graphene substrate to others, (b) luminescent images of the LED on graphene and transferred to glass, metal and plastic.

基于石墨烯透明、导电的特性,北京大学的研究人员<sup>[13]</sup>将其应用于有机电致发光器件,制备了如图 3 所示的 Al/glass/ multilayered grapheme/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NPB/CBP : (ppy)<sub>2</sub>Ir (acac)/Bphen/Bphen : Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Sm/Au 多层结构的发光二极管,获得了较高的发光效应。这一研究结果表明,石墨烯可作为良好的有机发光的阳极材料,器件的性能可望通过优化石墨烯的导电性、透光性等进一步提

升。利用类似的特性,斯坦福大学、南开大学合作<sup>[14]</sup>用溶液方法将石墨烯制作成有机发光器件的电极,获得 Alq<sub>3</sub> 的发光。此外,国外一些研究组<sup>[15-16]</sup>还制备了电化学发光器件,可望发展为低驱动电压、低成本、高效率的 LED。

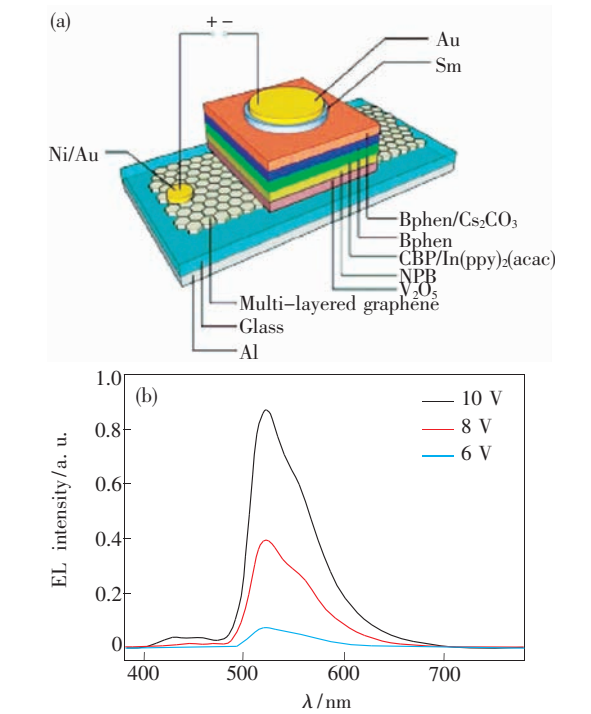


图 3 以石墨烯为阳极的有机发光二极管。(a)结构示意图,(b)电致发光光谱。  
Fig. 3 (a) Schematic diagram of OLED with graphene as anode, and (b) its EL spectra.

### 2.3 石墨烯基太阳能电池

石墨烯在能量转换方面的应用是目前石墨烯研究中最活跃的方向之一。基于石墨烯与无机半导体、纳米线、有机小分子染料与聚合物等复合材料,在不同的器件结构中均展现了较好的光电转换特性<sup>[17-22]</sup>。现列举几个代表性的材料组合与器件结构,阐述如下:

石墨烯作为一个二维结构的薄膜电极具有不少优点:导电特性与光学特性可通过层数变化、掺杂等进行调控,非常平整的表面有利于功能层的组装。作为一个有益的尝试,清华大学的研究人员,以石墨烯作阳极,在 n-Si 上制备肖特基结太阳能电池,如图 4 所示。

从图 4 的  $I$ - $V$  曲线可看出,石墨烯-硅异质结构具有很好的整流特性,计算可得整流比在  $10^4 \sim 10^6$ 。系统的研究表明,这种太阳能电池的开路电

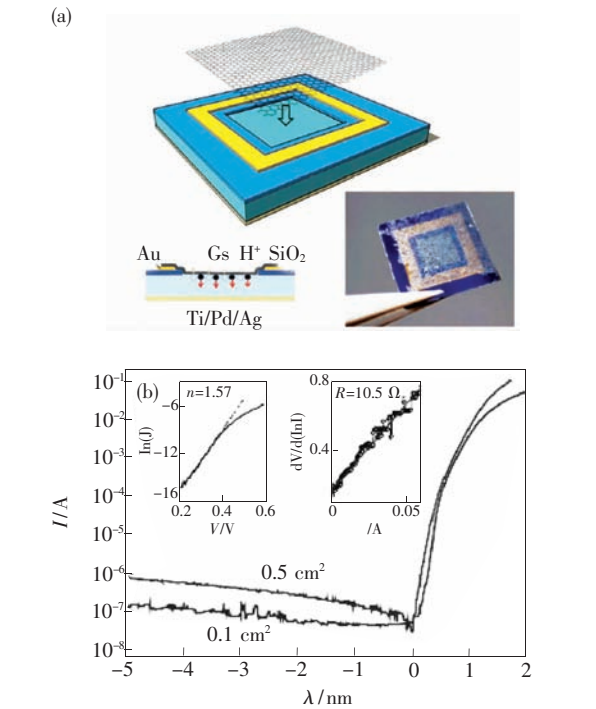


图 4 石墨烯-硅太阳能电池结构示、器件照片及光电流-电压曲线。  
Fig. 4 (a) Schematic diagram of graphene-Si solar cell and device image, and (a) photovoltaic response.

压为 0.42~0.48 V,短路电流为 4~6.5 mA,填充因子为 45%~56%,功率效率为 1.0%~1.7%。

### 2.4 石墨烯基纳米发电机

近年来,王中林教授研究组基于纳米结构 ZnO 的压电效应实现了纳米发电机,且它的性能不断得到提高<sup>[23-24]</sup>。人们可望借助于许多自然的运动(如微风吹拂、身体摆动)等实现对若干功能器件驱动。对于这样的应用需求,软性器件的设计与制备就成了人们关注的热点,而石墨烯的光电及机械特性则可很好地满足这些要求。韩国的研究人员在这方面报道了一些很有代表性的工作。他们采用化学气相沉积技术制备了大面积的石墨烯,并通过掺杂等方法实现了电学特性(如功函数、电阻率等)的调控<sup>[25-27]</sup>。在此基础上,他们进一步将石墨烯用于纳米发电机的制备,基本过程如图 5 所示。首先在镀 Ni 的硅片衬底上采用 CVD 技术生长了面积达 5.08 cm(2 in)的石墨烯,再将其剥离并转移到软性的聚合物衬底上,形成一个电极,然后在石墨烯电极上用水热法生长定向排列的 ZnO 阵列,再覆盖一层石墨烯形成另

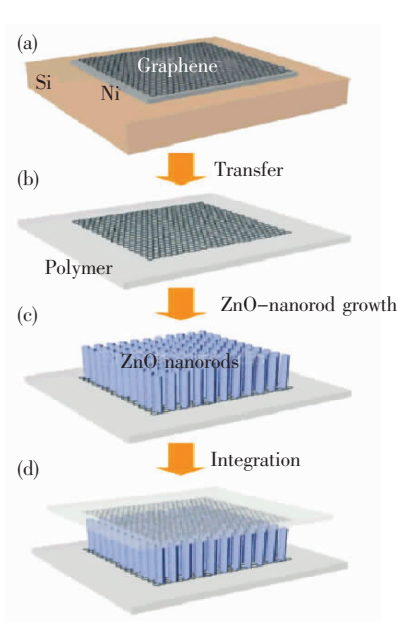


图 5 可完全卷曲的纳米发电机制备过程示意图。(a) 镀 Ni 硅片上生长石墨烯;(b) 石墨烯转移至柔性聚合物衬底;(c) 生长 ZnO 纳米棒阵列;(d) 与另一层石墨烯集成。

Fig. 5 Fabrication process of a fully rollable nanogenerator. (a) graphene growth on Ni coated Si substrate; (b) transferring graphene onto a flexible polymer substrate; (c) growth of ZnO nanorod arrays; (d) integrating another graphene film.

一电极。这就构成了一个可完全卷曲的纳米发电机的原型器件。图 6 给出了这个纳米发电机输出电流的极性,并比较了卷曲前后的电流输出情况,可以看出这种可软性的纳米发电机在卷曲后仍具有很好的电流输出。

### 3 结 论

石墨烯具有透明、软性、能带结构连续可调、

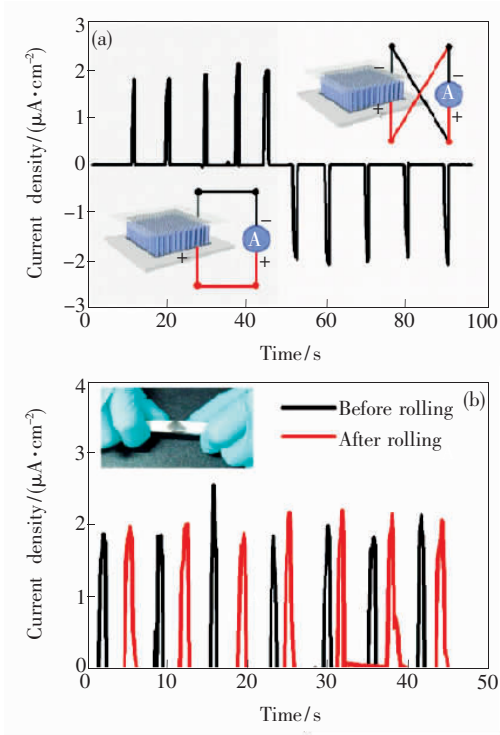


图 6 可完全卷曲的纳米发电机的输出特性。(a) 发电机的输出极性与电流大小;(b) 卷曲与非卷曲时的输出电流。

Fig. 6 Output characteristics of the fully rollable nanogenerator. (a) Polarity of the output current and intensity, and (b) current response before and after rolling.

电子迁移率高等一系列重要的光电特性,在下一代纳米光电子器件领域中具有重要的应用前景。本文着眼于石墨烯与其他半导体光电功能材料的复合,以发光二极管、太阳能电池和纳米发电机为例,综述它在柔性器件方面的应用。随着研究的不断深入与技术的不断推进,以石墨烯为基础的光电器件的功能必将得到进一步提升,并将成为未来纳米器件中的重要成员。

### 参 考 文 献:

[ 1 ] Zhu Yanwu, Murali Shanthi, Cai Weiwei, *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, phroperties, and applications [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(35):3906-3924.

[ 2 ] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696):666-669.

[ 3 ] Allen Matthew J, Tung Vincent C, Kaner Richard B. Honeycomb carbon a review of graphene[J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(1):132-145.

[ 4 ] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, *et al.* Graphene photonics and optoelectronics[J]. *Nature, Photo*, 2010, 4:611.

[ 5 ] 袁文明. 石墨烯基电子学研究进展[J]. *微纳电子技术*, 2010, 47(10):589-594.

- [ 6 ] 胡耀娟,金娟,张卉,等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用[J]. *物理化学学报*, 2010, 2(8):2073-2086.
- [ 7 ] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences. Scientific background on the Nobel Prize in physics 2010: GRAPHENE[EB/OL]. [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/sic.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/sic.html).
- [ 8 ] Liu Chenguang, Yu Zhenning, Neff David, *et al.* Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(12):4863-4868.
- [ 9 ] Liao Lei, Lin Yungchen, Bao Mingqiang, *et al.* High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate [J]. *Nature*, 2010, 467(7313):305-308.
- [10] Mueller Thomas, Xia Fengnian, Avouri Phaedon. Graphene photodetectors for high-speed optical communications [J]. *Nature Photo*, 2010, 4(5):297-301.
- [11] Bao Qiaoliang, Zhang Han, Wang Yu, *et al.* Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers[J]. *Adv. Func. Mater.*, 2009, 19(19):3077-3083.
- [12] Chung Kunook, Lee Chulho, Yi Gyuchul. Transferable GaN layers grown on ZnO-coated graphene layers for optoelectronic devices[J]. *Science*, 2010, 330(6004):655-657.
- [13] Sun T, Wang Z L, Shi Z J, *et al.* Multilayered graphene used as anode of organic light emitting devices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(13):133301(1-3).
- [14] Wu Junbo, Agrawal Mukul, Becerril Hector A. Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1):43-48.
- [15] Matyba Piotr, Yamaguchi Hisato, Eda Gokl, *et al.* Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2):637-642.
- [16] Matyba Piotr, Yamaguchi Hisato, Chhowalla Manish, *et al.* Flexible and metal-free light-emitting electrochemical cells based on graphene and PEDOT-PSS as the electrode materials [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(1):574-580.
- [17] Li Xinming, Zhu Hongwei, Wang Kunlin, *et al.* Graphene-on-silicon Schottky junction solar cells[J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(25):2743-2748.
- [18] Jo Gunho, Na Seokin, Oh Seunghwan, *et al.* Tuning of a graphene-electrode work function to enhance the efficiency of organic bulk heterojunction photovoltaic cells with an inverted structure[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(21):213301-03.
- [19] Ye Yu, Dai Yu, Dai Lun, *et al.* High-performance single CdS nanowire (nanobelt) Schottky junction solar cells with Au/graphene Schottky electrodes. [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2(12):3406-3410.
- [20] Wang Yu, Tong Shiwun, Xu Xiangfan, *et al.* Interface engineering of layer-by-layer stacked graphene anodes for high-performance organic solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(13):1514-1518.
- [21] Akhavan Omid. Graphene nanomesh by ZnO nanorod photocatalysts[J]. *ACS Nano.*, 2010, 4(7):4174-4180.
- [22] Roy-Mayhew Joseph D, Bozym David J, Punckt Christian, *et al.* Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10):6203-6211.
- [23] Wang X D, Song J H, Liu J, *et al.* Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves[J]. *Science*, 2007, 316(5821):102-105.
- [24] Qin Y, Wang X D, Wang Z L. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging[J]. *Nature*, 2008, 415(7180):809-813.
- [25] Kim Keun Soo, Zhao Yue, Jang Houk, *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457(7230):706-710.
- [26] Shin Hyeonjin, Choi Wonmook, Choi Dukhyun, *et al.* Control of electronic structure of graphene by various dopants and their effects on a nanogenerator [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(44):15603-15609.
- [27] Choi Dukhyun, Choi Minyeol, Choi Wonmook, *et al.* Fully rollable transparent nanogenerators based on graphene electrodes[J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(19):2187-2192.