

# 新型电极材料石墨烯在 LED 中的应用

吴才川<sup>1</sup> 刘斌<sup>1</sup> 谢自力<sup>1</sup> 修向前<sup>1</sup> 陈鹏<sup>1</sup> 韩平<sup>1</sup> 张荣<sup>1</sup> 孔月婵<sup>2</sup> 陈辰<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 南京大学电子科学与工程学院, 江苏 南京 210093  
<sup>2</sup> 微波毫米波单片集成和模块电路国家级重点实验室, 江苏 南京 210016)

**摘要** 石墨烯具有独特的力学、热学和光电学性能, 良好的热稳定性与化学稳定性, 是制备高性能导电薄膜的理想材料之一。主要介绍了石墨烯薄膜的制备和表征技术以及石墨烯导电薄膜作为电极应用在 GaN 基 LED 中的研究进展和存在的问题, 并对石墨烯电极的应用前景进行了展望。

**关键词** 光电子学; 石墨烯; 氧化铟锡; 发光二极管

**中图分类号** TN364 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.080018

## Applications of a New Electrode Material Graphene in LED

Wu Caichuan<sup>1</sup> Liu Bin<sup>1</sup> Xie Zili<sup>1</sup> Xiu Xiangqian<sup>1</sup> Chen Peng<sup>1</sup> Han Ping<sup>1</sup>  
Zhang Rong<sup>1</sup> Kong Yuechan<sup>2</sup> Chen Chen<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China  
<sup>2</sup> National Key Laboratory of Science and Technology on Circuits and Modules,  
Nanjing, Jiangsu 210016, China)

**Abstract** Graphene has unique mechanical, thermal, electrical and optical properties, excellent thermal stability and chemical stability. It is one of the most promising materials for fabricating high conductive films in LED industry. This article mainly introduces the fabrication and characterization of graphene, as well as the research progress for graphene as conductive electrodes used in GaN-based light emitting diodes (LEDs). In addition, the application prospect of graphene electrodes is also discussed.

**Key words** optoelectronics; graphene; indium tin oxide; LED

**OCIS codes** 230.3670; 250.5590; 310.7005; 160.6000

## 1 引言

近年来, 氮化镓基发光二极管(LED)迅猛发展<sup>[1-2]</sup>, 它具有高亮度、低能耗、长寿命的优良特点<sup>[3]</sup>, 是发展固态照明技术的关键元器件。目前在 GaN 基 LED 中, 氧化铟锡(ITO)由于其高电导率和高透光率, 已成为 LED 生产工艺中透明导电薄膜的主要材料<sup>[4-5]</sup>。然而 ITO 在使用过程中也存在一些缺点, 包括: 1) 铟源材料的价格持续上涨, ITO 变得日益昂贵<sup>[6]</sup>, 并且制备方法费用高昂; 2) ITO 薄膜的柔韧性比较差, 弯曲时容易破碎和断裂, 限制了器件的应用范围; 3) ITO 对酸性环境敏感; 4) ITO 尽管在可见光区域有高达有 85% 的透射率, 但是在紫外(UV)区域(波长小于 350 nm)有很强的光吸收, 光透射率降低到 40% 以下, 导致

**收稿日期**: 2013-04-14; **收到修改稿日期**: 2013-05-19; **网络出版日期**: 2013-07-11

**基金项目**: 国家 973 计划(2011CB301900, 2012CB619304, 2010CB327504)、国家 863 计划(2011AA03A103)、国家自然科学基金(60990311, 61274003, 60936004, 61176063)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0229)、江苏省自然科学基金(BK2011010)、江苏高校优势学科建设工程资助项目、南京大学扬州光电研究院研发基金

**作者简介**: 吴才川(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事 III 族氮化物半导体器件方面的研究。

E-mail: wucaichuan@163.com

**导师简介**: 刘斌(1980—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事宽禁带半导体异质结构和器件方面的研究。

E-mail: bliu@nju.edu.cn(通信联系人)

紫外 LED 的光提取效率大幅降低。研究表明,ITO 的透射率在紫外波段从 80% 下降至约 10%<sup>[7]</sup>。

石墨烯自 2004 年由英国曼彻斯特大学首次成功制备并报道后<sup>[8]</sup>,以其新奇的结构和性能引起了科学家的广泛关注。石墨烯独特的二维平面结构赋予了它优良的力学、热学、电学、光学性质。研究发现,石墨烯具有良好的机械性能,杨氏模量约为 1000 GPa,载流子迁移率达到  $2.1 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,热导率约为  $5000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,从紫外到近红外范围内具有高达 97% 的透射率<sup>[9]</sup>。同时,自然界碳元素丰富,原料成本不到 ITO 的 1%,且无毒无害,对环境友好。另外,与 ITO 薄膜比较,石墨烯具备较好的柔韧性,已有研究报道利用石墨烯制备出可折叠的无机 LED 阵列,这将扩展无机 LED 器件的应用市场。尽管这方面研究尚处于初级阶段,部分实验显示,以石墨烯为电极制备的 LED 电极导电性及透明度与 ITO 相比有一定差距,但是,随着石墨烯电极制备工艺的不断完善,石墨烯可望取代 ITO 成为下一代电极材料。本文介绍了石墨烯薄膜的制备和表征技术,对将石墨烯导电薄膜用作 GaN 基 LED 电极的研究进展和有待的问题进行了总结。

## 2 石墨烯的光电性质

石墨烯是一种呈蜂巢状的六角型平面薄膜,碳原子以  $sp^2$  方式杂化,剩下的一个 p 轨道电子形成大  $\pi$  键。 $\pi$  电子可以自由移动,在移动时,不会因晶格缺陷或引入外来原子而发生散射,电子的运动速度达到了光速的 1/300,远远超过了电子在常规导体中的运动速度。研究发现,石墨烯中的载流子迁移率在室温下约为  $2.1 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,比硅半导体高 100 倍,电阻值却只有铜(Cu)的 2/3,约  $1.04 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ ,理论薄层方块电阻  $31 \Omega$ 。研究者还发现,石墨烯可承受  $(1\sim 2) \times 10^9 \text{ A}/\text{cm}^2$  的电流密度,是铜耐受量的 100 倍左右。其传热率与金刚石相当,再加上其薄片形状,所以,石墨烯作为划时代的电极材料备受期待<sup>[10]</sup>。

理想单层石墨烯只有一个碳原子层,厚度约为 0.34 nm。因为石墨烯在面方向上具有非常高的迁移率,所以即使载流子密度较低,导电性也不容易下降,并且低载流子密度有利于大波长范围的光透过。石墨烯在法线方向上仅为单原子厚度,因此透射率极高,且对波长依赖性很小。研究表明,单原子层的石墨烯仅吸收大约 2.3% 的可见光,可透过大部分红外线,反射率小于 0.1%,可忽略不计;当石墨烯为 10 个原子层的时候,反射率上升为约 2%,透射率随着薄膜的厚度增加而减少,每增加一个原子层石墨烯减少 2.3% 的透射率<sup>[11]</sup>。图 1 给出了双层(2L)和四层(4L)石墨烯以及 150 nm ITO 薄膜的透射率曲线。

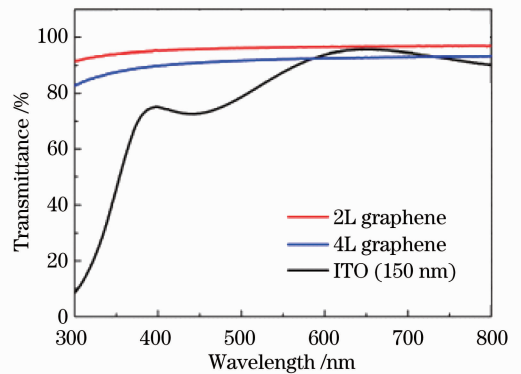


图 1 双层、四层石墨烯以及 ITO(150 nm)的透射率与波长关系<sup>[6]</sup>

Fig. 1 Transmittance from 300 nm to 800 nm for ITO (150 nm), 2L and 4L graphene<sup>[6]</sup>

## 3 石墨烯的制备与表征

石墨烯最初是采用“胶带撕扯”,即微机械剥离的方法制得的,所得石墨烯质量高、成本低,但面积较小,适合于实验室研究。目前,已经发展出多种制备石墨烯的技术方法,如化学气相沉积法(CVD)、液相剥离法、氧化还原石墨法、热分解 SiC 法<sup>[11]</sup>。此外,还有电化学方法、溶剂热法等。在这些方法中,用于制备 LED 电极材料的石墨烯通常采用 CVD 法,也是最适宜的方法。从 LED 的大规模工业生产来看,当前只有 CVD 法能够提供大面积、高质量、导电性和透光性均好、层数可控的石墨烯,且这种方法合成的石墨烯可以转移至任意衬底上。这种方法所需要的理想基片材料单晶镍价格昂贵且制备工艺复杂,目前大部分都采用铜作为基片材料。石墨烯转移到 p 型 GaN 上的技术通常采用的是利用有机材料聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为转移介质的腐蚀基体法<sup>[12]</sup>。

石墨烯的常用表征手段包括光学显微镜、拉曼散射光谱和原子力显微镜(AFM)。由于单层石墨烯厚度只有 0.335 nm,在扫描电子显微镜(SEM)中很难观察到,因此原子力显微镜是确定石墨烯结构最直接的工

具。单层石墨烯附着在表面覆盖着约 300 nm 的  $\text{SiO}_2$  的 Si 晶片上,可在光学显微镜下观测到。这是因为受空气/石墨烯/ $\text{SiO}_2$  的界面影响,对光产生的干涉有一定的对比度。拉曼光谱的峰形、宽度和位置能够精确反映石墨的结构,为测量石墨烯层数提供了一个高效率、无破坏的表征手段。石墨烯在  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G 峰)和  $2700\text{ cm}^{-1}$  (2D 峰) 处有 2 个比较明显的吸收峰,相比石墨本体,石墨烯在  $1580\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度较低,而在  $2700\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度较高,并且不同层数的石墨烯在  $2700\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰位置略有移动。此外,石墨烯还存在  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D 峰) 的吸收峰,这是由碳原子排列的无序、石墨烯边缘的缺陷、褶皱、电荷漩涡等引起的<sup>[11]</sup>。

#### 4 石墨烯制作 GaN 基 LED 电极的工艺流程、研究进展和存在的问题

图 2 显示了采用 CVD 方法制备二维石墨烯层作为 LED 的透明电极的制备工艺流程<sup>[13]</sup>: 1) 利用  $\text{FeCl}_3$  去除 Ni 基底后,CVD 合成的石墨烯漂浮在溶液表面; 2) 石墨烯转移到 LED 外延片的 p 型 GaN 表面形成电学接触; 3) 利用光刻技术实现图形化; 4) 采用感应耦合等离子体 (ICP) 刻蚀技术使得 LED 的 n 型 GaN 层暴露出来; 5) 清除光刻胶 (PR); 6) 电子束蒸发 p 型电极与 n 型电极。尽管石墨烯具有很高的载流子迁移率和透光性,但是把石墨烯应用到 LED 器件中制作高性能的电极,仍然面临诸多困难,比如石墨烯与 p 型 GaN 直接接触会在界面形成势垒<sup>[14]</sup>,导致高工作电压和低光输出功率。石墨烯中的缺陷显著影响石墨烯薄膜电阻,进而影响 LED 的性能。

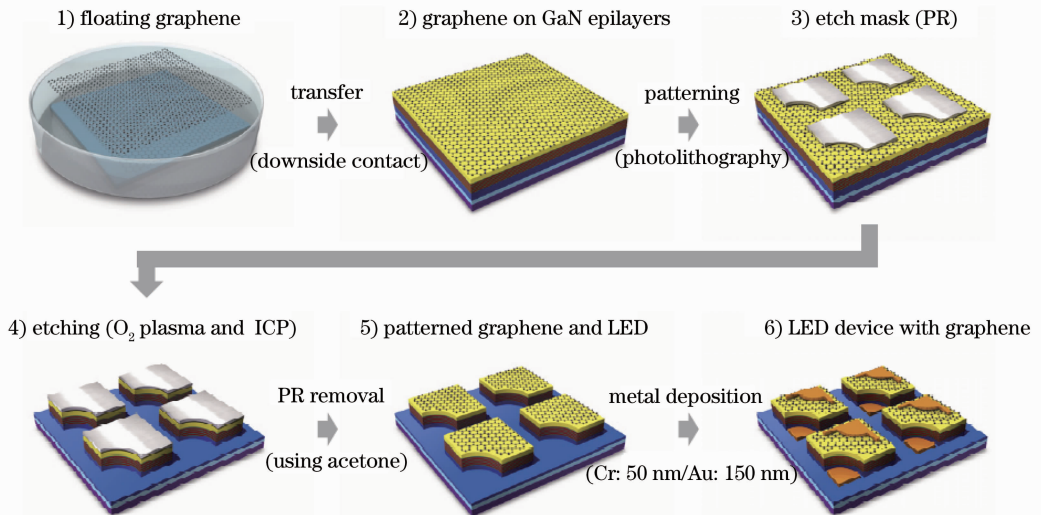


图 2 采用石墨烯制作 LED 电极的工艺流程图<sup>[13]</sup>

Fig. 2 Processes of batch fabrication for GaN-based LEDs with patterned monolayer graphene electrodes<sup>[13]</sup>

##### 4.1 石墨烯与 p 型氮化镓之间的接触电阻

石墨烯的功函数约为 4.21 eV, p 型氮化镓的功函数约为 7.5 eV, 因此石墨烯与氮化镓紧密接触时,电子将从石墨烯转移到 p 型氮化镓,使 p 型氮化镓表面形成一个负的空间电荷区,电场方向由表面指向体内,能带向下弯曲,造成空穴的势垒。在势垒中,空间电荷主要由电离受主形成,空穴浓度比体内小得多,因此它是一个高阻的区域,即为 p 型阻挡层,如图 3 所示。据此分析,石墨烯与 p 型氮化镓的接触应具有典型的整流特性,当给 LED 施加正向电压时,对石墨烯-半导体接触而言施加的则是反向电压,能带弯曲会被加大,空穴势垒增高,空穴注入更难,这会增加 LED 器件的开启电压及接触电阻,导致功率损失和低光效。

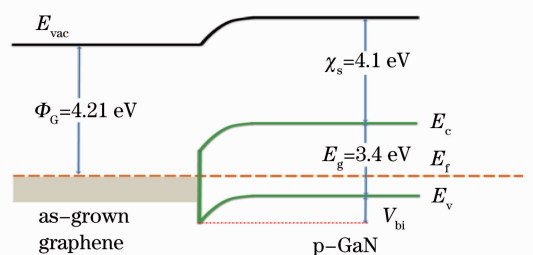


图 3 石墨烯与 p-GaN 接触的能带图<sup>[14]</sup>

Fig. 3 Schematic illustration of the energy band diagram at the graphene/p-GaN interface<sup>[14]</sup>

中国科学院半导体研究所 Zhang 等<sup>[15]</sup>研究了石墨烯与 p 型 GaN 的电学接触,将多层石墨烯转移到发光波长为 498 nm 的 GaN 基 LED 上做电极,经过退火工艺处理后,测量到的接触电阻在  $0.22\sim 0.53\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  范围内。

#### 4.2 石墨烯生长缺陷与薄膜电阻

由于工艺的限制,人工制备的石墨烯不可能具有理想的二维周期结构,结构中存在各种缺陷和杂质原子,常见的有 Stone-Wales 缺陷、单空位缺陷、双空位缺陷等<sup>[16]</sup>。缺陷和杂质的出现破坏了石墨烯完整的周期性结构,使得石墨烯能带结构不再是零带隙,而是带隙打开,呈现半导体的特性。这些缺陷能使电子发生偏转并导致反向散射,从而使薄膜电阻增大、光反射系数增大、吸收系数减小。

韩国的 Jo 等<sup>[13]</sup>研究了石墨烯的薄膜电阻性质。他们将石墨烯转移到玻璃衬底上,利用霍尔效应范德堡四点法测量了两种材料的薄膜电阻。图 4 给出了波长为 450 nm 时,石墨烯透射率、方块电阻与生长时间的关系。从图 4 可以看出,石墨烯的薄层方块电阻为  $500\sim 850\ \Omega$ ;生长时间越长,层数越多,电阻越小,与石墨烯理论值  $31\ \Omega$  相比<sup>[9]</sup>,实验测得的石墨烯方块电阻一个数量级。值得指出的是,与 150 nm 厚的 ITO 的方块电阻 ( $180\ \Omega$ ) 相比,目前获得的石墨烯方块电阻依然偏大,这说明石墨烯的制备工艺仍需进一步优化,以降低缺陷密度。

#### 4.3 刻蚀工艺对石墨烯的损伤

Joo 等<sup>[17]</sup>研究发现,在 LED 制备过程中,石墨烯被 ICP 刻蚀过程严重损坏而分裂成亚微米级的岛状片块。图 5 显示了在已转移过石墨烯的 LED 表面测得的拉曼散射谱的两个特征峰(2D 峰和 G 峰)的强度比 ( $I_{2D}/I_G$ )。图 5(a)中用虚线圈出的微米尺寸区域说明石墨烯分裂成亚微米级的岛状片块,从而导致片块之间导电性差,即增加了薄膜电阻。因此,他们提出 ICP 刻蚀后再进行石墨烯转移,使得 LED 在 20 mA 的注入电流时工作电压下降到 3.03 V,输出功率达到 9.36 mW。由于先进行 ICP 工艺刻蚀,石墨烯没有受到刻蚀损坏,该 LED 的性能非常接近 ITO 电极的 LED 器件。值得指出的是,在转移过程中,石墨烯也有可能被损坏,因此石墨烯转移技术的研究也至关重要。

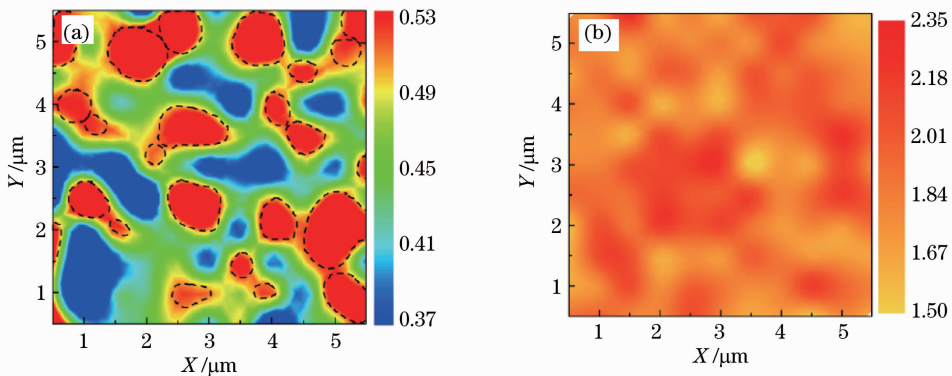


图 5 LED 表面拉曼散射谱特征峰强度比  $I_{2D}/I_G$  图像。(a)先转移石墨烯后 ICP 刻蚀;(b)先 ICP 刻蚀后石墨烯转移<sup>[17]</sup>

Fig. 5 Raman map of  $I_{2D}/I_G$  from graphene in LED. (a) Transferring graphene before ICP etching; (b) transferring graphene after ICP etching

#### 4.4 石墨烯的氧化

Kim 等<sup>[6]</sup>研究发现,若采用石墨烯制作电极,当 LED 工作在 20 mA 条件下时,随着时间的推移,LED

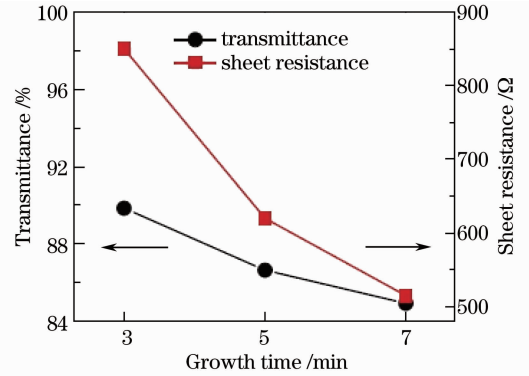


图 4 石墨烯透射率和方块电阻与生长时间的关系<sup>[13]</sup>  
Fig. 4 Transmittance and sheet resistance of monolayer graphene films as functions of growth time<sup>[13]</sup>

发光区域逐渐减小,约 60 s 后发光区域主要集中在电极周围,这说明石墨烯被逐渐氧化。一般地,随着石墨烯层数的增加,2D 峰强度减小,半峰全宽(FWHM)增加,并且峰位蓝移;对单层石墨烯而言,2D 峰尖锐,相对强度几乎是 G 峰的两倍。图 6(a)显示,30s 后拉曼光谱中最明显的变化是 G 峰与 2D 峰强度比例变小,说明石墨烯层数减少,证实了石墨烯被氧化。石墨烯氧化的原理如图 6(b)所示。为了进一步证明石墨烯的氧化,该组又在石墨烯上生长了一层  $\text{SiN}_x$  保护层,以隔绝空气。结果显示,有了保护层的 LED 能够在 10 V 的电压下长时间工作,发光区域和电流-电压( $I$ - $V$ )曲线几乎没有变化<sup>[18]</sup>。

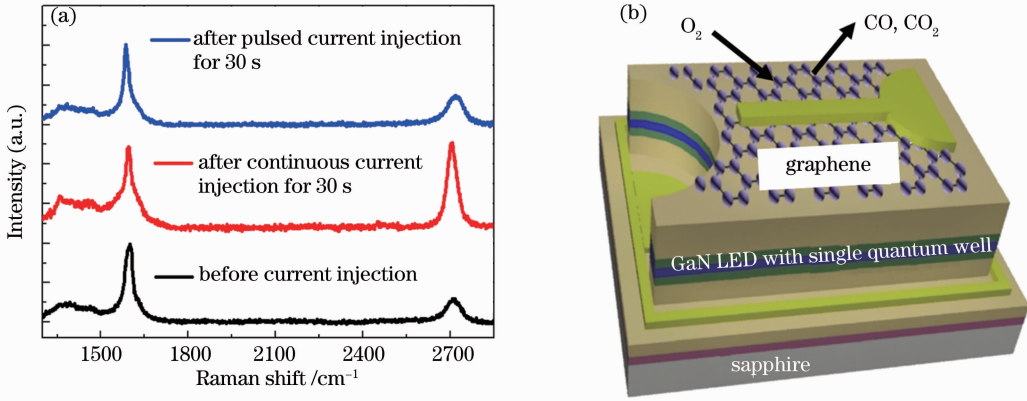


图 6 (a)石墨烯氧化前后的拉曼对比图和(b)石墨烯氧化原理示意图<sup>[18]</sup>

Fig. 6 (a) Micro-Raman spectra before/after continuous/pulsed current injection for 30 s; (b) schematic image of the degradation of UV-LED under operation<sup>[18]</sup>

## 5 石墨烯电极应用于 GaN 基 LED 的研究进展

2010 年, Kim 等<sup>[19]</sup>首次将石墨烯应用到 GaN 基的紫外 LED 中做透明电极,制备方法是微机械剥离法。尽管制备的 GaN 基 LED 在 1 mA 的注入电流下工作电压高达 26.5 V,性能与采用 ITO 透明电极材料的 LED 相比仍有相当差距,但是这一成功依然掀起了石墨烯应用于 GaN 基 LED 的研究热潮。

### 5.1 石墨烯应用于常规 GaN 基 LED 结构

随着石墨烯制备技术的发展,CVD 技术目前已可制备大面积、高质量的石墨烯薄膜,适合于大规模集成,逐渐受到研究者的青睐。目前,在以石墨烯为电极的 GaN 基 LED 制备工艺中,大部分研究者都采用 CVD 合成的石墨烯薄膜,也有一部分研究者采用液相剥离和氧化还原方法。表 1 列出了在常规 GaN 基 LED 中采用石墨烯电极的典型研究结果。当注入 20 mA 电流时,采用石墨烯制作电极的 LED 的工作电压均高于 5 V,而一般采用 ITO 电极的 LED 工作电压约为 3.4 V。综合分析文献报道可知,目前在可见光范围内基于石墨烯电极的 LED 的电学性能还无法与基于 ITO 电极的 LED 媲美,这是由于 CVD 合成的石墨烯含有各种缺陷和杂质,增加了石墨烯的薄膜电阻,还有石墨烯与 p 型 GaN 之间的接触电阻,增加了工作电压,耗损了光输出功率。但是,在紫外或近紫外发光波长范围,由于石墨烯的高透光性,目前报道的基于石墨烯电极的 LED 整体性能已经超过了基于 ITO 电极的 LED。

表 1 石墨烯电极的 GaN 基 LED 的发光峰位、工作电压和光相对输出功率

Table 1 Luminescence peak position, operating voltage and light output power of LED with transparent MLG electrodes

Research group	Injected current /mA	Luminescence peak /nm	Operating voltage /V	Relative light output power
Jo <i>et al.</i> <sup>[14]</sup>	20	444	5.6	63% of the ITO(150 nm) LED
Zhang <i>et al.</i> <sup>[15]</sup>	20	503	5.38	Lower than ITO LED
Seo <i>et al.</i> <sup>[20]</sup>	20	460	5.87	75% higher than the ITO(250 nm) LED
Kim <i>et al.</i> <sup>[6]</sup>	5	372	10	Higher than ITO LED

为了减小接触电阻,研究者已采用了很多办法,例如 Choe 等<sup>[21]</sup>报道了利用金纳米颗粒来提高石墨烯的功函数,降低空穴势垒高度,减小接触电阻,Zhang 等<sup>[22]</sup>则是在石墨烯与 p-GaN 界面生长 1~2 nm 的  $\text{NiO}_x$

缓冲层。这些方法在减小了接触电阻的同时,也降低了透射率,对 LED 整体性能的提升有限<sup>[23]</sup>。

## 5.2 石墨烯与纳米结构结合制作 LED 器件

为了提高 LED 的发光效率,研究者在 GaN 基 LED 结构中引入了一维纳米柱结构。如图 7(a)所示,在这种纳米柱阵列结构的 LED 中,如果采用 ITO 做透明电极,必须在纳米柱状阵列间隙中填充绝缘材料,并用 ICP 二次刻蚀至 p-GaN 层,然后淀积 ITO,工艺难度相当大。由于其优良的柔韧性和可转移特性,石墨烯可以直接转移到纳米柱阵列的表面,成为 p 型电极。Lee 等<sup>[24]</sup>研究证实,转移到纳米柱阵列表面的石墨烯,由于良好的柔韧性,几乎不会破裂,保持很好的完整性。Jeon 等<sup>[25]</sup>制备出垂直结构纳米柱状的蓝光 LED,并用多层石墨烯作电流扩展层,获得了均匀的大面积发光,发光波长为 451 nm,如图 7(b)所示。

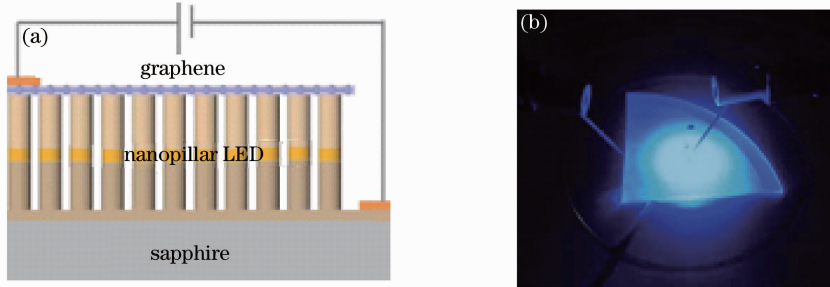


图 7 (a)纳米柱阵列 LED 的结构,纳米柱表面有一层石墨烯电极;(b)该结构 LED 在 100 mA 注入电流下的电致发光照片<sup>[25]</sup>

Fig. 7 (a) Schematic illustration of the nanopyllar LED with a monolayer graphene electrode layer; (b) photograph of current-driven nanopyllar LEDs showing bright luminescence under injection current of 100 mA<sup>[25]</sup>

Seo 等<sup>[20]</sup>则是在石墨烯薄膜与 p-GaN 之间插入 ITO 量子点,使得在注入电流 20 mA 时,工作电压降低至 3.66 V,其光输出功率也非常接近平面 ITO 电极结构的 LED。他们分析原因指出,石墨烯与 ITO 的功函数(4.4~4.5 eV)接近,接触电阻很小。同时,电流在石墨烯面内传输比在垂直方向传输更容易,从而 ITO 量子点为电流的扩展提供了路径,使得电流有效地通过 p-GaN 扩展到整个有源层,如图 8 所示。该研究组同时将这种方法应用在 UV-LED 中,获得很好的效果。与平面 ITO 电极相比,石墨烯电极 UV-LED 电学性质与光学性质均大幅改善。

## 5.3 采用石墨烯制备柔性 LED 阵列

长期以来,柔性 LED 阵列被认为是有机物半导体 LED 器件的优势,可折叠及低成本的特点使有机 LED 在显示领域有相当好的应用前景。石墨烯的出现,使得无机 LED 也能够获得柔性 LED 阵列,为实现可折叠的大面积全彩色显示器提供了另一种技术选择。Chung 等<sup>[26]</sup>和 Lee 等<sup>[27]</sup>先后报道了以石墨烯为衬底制备柔性 GaN 基 LED 阵列的方法。具体步骤是:1)将 CVD 合成的石墨烯转移到 SiO<sub>2</sub>/Si 表面上,然后在石墨烯表面上直接生长 ZnO 纳米棒,随后在整个 ZnO 纳米棒表面异质外延生长 n 型 GaN、InGaN/GaN 多量子阱和 p 型 GaN;2)在 ZnO 纳米棒之间填充绝缘材料,然后淀积金属电极,最后将 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底剥离。由于石墨烯层与层之间的键非常微弱,这使得剥离很容易实现,从而容易将制备的器件转移到金属、玻璃、塑料等衬底上。如果将制备的 LED 转移到铜薄膜覆盖的聚对苯二甲酸类塑料(PET)上,就可以制备出柔韧性极好的 GaN 基 LED 阵列。工光流程如图 9 所示。

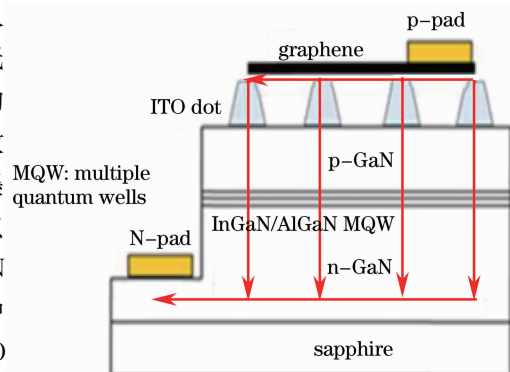


图 8 石墨烯 ITO 量子点复合电极的紫外 LED 结构及电流传输示意图<sup>[20]</sup>

Fig. 8 Schematic current flow diagram for UV-LEDs with graphene network on ITO nanodot nodes<sup>[20]</sup>

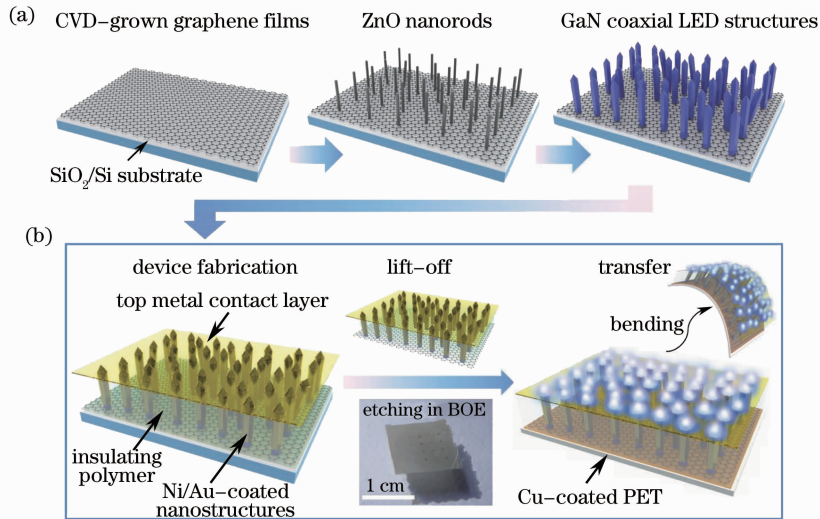


图9 采用石墨烯制备柔性LED阵列的工艺流程<sup>[27]</sup>

Fig. 9 Schematic illustration of the process used to fabricate flexible LEDs using GaN/ZnO coaxial nanorod heterostructures grown on graphene films<sup>[27]</sup>

## 6 结束语

鉴于其优良的透射率、导电性、柔韧性和易于转移的特点,石墨烯有望在未来的光电子器件中发挥越来越重要的作用。我们认为,尽管在部分LED结构中石墨烯已经展现出一定的优势,但在常规GaN基LED结构中,与ITO电极比较,石墨烯电极还没有完全展现出理论上的优势,其原因在于合成石墨烯缺陷密度高,导致石墨烯的方块电阻大,并且石墨烯的无损转移还存在一定难度,进一步增加了石墨烯的缺陷和破损。

为了提高石墨烯的性能,未来可在石墨烯合成与转移技术、掺杂和缺陷控制等方面展开深入研究,开发石墨烯能带结构调制技术,同时发展石墨烯的结构还原与修补技术以及石墨烯片间搭接技术来提高石墨烯的导电性能,并对光电子器件工艺过程进一步优化。相信在不久的将来,石墨烯将会取代ITO成为LED等光电子器件结构中透明导电薄膜的首选材料。

## 参 考 文 献

- 1 Fang Zhilie, Liu Muqing. Technology status of light emitting diodes [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(6): 062502.  
方志烈, 刘木清. 半导体照明光源的技术进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(6): 062502.
- 2 Lang Jiahong, Gu Biao, Xu Yin, *et al.*. Research progress of the GaN-based semiconductor materials [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2003, 40(3): 45-49.  
郎佳红, 顾彪, 徐茵, 等. GaN基半导体材料研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2003, 40(3): 45-49.
- 3 Huei-Min Huang, Chiao-Yun Chang, Yueh-Shan Hsu, *et al.*. Enhanced internal quantum efficiency in graphene/InGaN multiple-quantum-well hybrid structures [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(6): 061905.
- 4 Liu Xiaofei, Wang Xiaoping, Wang Lijun, *et al.*. Research progress in transparent conducting films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(10): 100003.  
刘晓菲, 王小平, 王丽军, 等. 透明导电薄膜的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(10): 100003.
- 5 Zhang Yonghui, Guo Weiling, Qin Yuan, *et al.*. Effects of ITO on properties of novel AlGaInP red LED [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(8): 2401-2405.  
张勇辉, 郭伟玲, 秦园, 等. ITO对新型AlGaInP红光LED特性的影响 [J]. *光学学报*, 2010, 30(8): 2401-2405.
- 6 Byung-Jae Kim, Chongmin Lee, Younghun Jung, *et al.*. Large-area transparent conductive few-layer graphene electrode in GaN-based ultra-violet light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(14): 143101.
- 7 C M Weber, D M Eisele, J P Rabe, *et al.*. Graphene-based optically transparent electrodes for spectroelectrochemistry in the UV-Vis region [J]. *Small*, 2010, 6(2): 184-189.

- 8 K S Novoselov, A K Geim, S V Morozov, *et al.*. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- 9 Pang Yuanyuan. Application of graphene in semiconductor optoelectronic devices [J]. *Chinese J Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(3): 296–300.  
庞渊源. 石墨烯在半导体光电器件中的应用 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26(3): 296–300.
- 10 Zhong Yan, Guanxiong Liu, Javed M Khan, *et al.*. Graphene quilts for thermal management of high-power GaN transistors [J]. *Nature Commun*, 2012, 3(5): 827.
- 11 Xiao Huang, Zhiyuan Zeng, Zhanxi Fan, *et al.*. Graphene-based electrodes [J]. *Adv Mater*, 2012, 24(45): 5979–6004.
- 12 Ji Won Suk, Alexander Kitt, Carl W Magnuson, *et al.*. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 6916–6924.
- 13 Gunho Jo, Minhyeok Choe, Chu-Young Cho, *et al.*. Large-scale patterned multi-layer graphene films as transparent conducting electrodes for GaN light-emitting diodes [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(17): 175201.
- 14 S Chandramohan, Ji Hye Kang, Y S Katharria, *et al.*. Work-function-tuned multilayer graphene as current spreading electrode in blue light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(2): 023502.
- 15 Yiyun Zhang, Liancheng Wang, Xiao Li, *et al.*. Annealed InGaN green light-emitting diodes with graphene transparent conductive electrodes [J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(11): 114501.
- 16 Florian Banhart, Jani Kotakoski, Arkady V Krasheninnikov, *et al.*. Structural defects in graphene [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(1): 26–41.
- 17 Kisu Joo, Sahng-Kyoon Jerng, Yong Seung Kim, *et al.*. Reduction of graphene damages during the fabrication of InGaN/GaN light emitting diodes with graphene electrodes [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(42): 425302.
- 18 Byung-Jae Kim, Chongmin Lee, Michael A Mastro, *et al.*. Buried graphene electrodes on GaN-based ultra-violet light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(3): 031108.
- 19 Byung-Jae Kim, Michael A Mastro, Jennifer Hite, *et al.*. Transparent conductive graphene electrode in GaN-based ultra-violet light emitting diodes [J]. *Opt Express*, 2010, 18(22): 23030–23034.
- 20 Tae Hoon Seo, Kang Jea Lee, Ah Hyun Park, *et al.*. Enhanced light output power of near UV light emitting diodes with graphene/indium tin oxide nanodot nodes for transparent and current spreading electrode [J]. *Opt Express*, 2011, 19(23): 23111–23117.
- 21 Minhyeok Choe, Chu-Young Cho, Jae-Phil Shim, *et al.*. Au nanoparticle-decorated graphene electrodes for GaN-based optoelectronic devices [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(3): 031115.
- 22 Yiyun Zhang, Xiao Li, Liancheng Wang, *et al.*. Enhanced light emission of GaN-based diodes with a NiO<sub>x</sub>/graphene hybrid electrode [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(19): 5852–5855.
- 23 Chen Libai, Guo Zhenning, Lin Jieben, *et al.*. Research progress of photonic crystal light-emitting diode [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, 45(4): 62–66.  
陈丽白, 郭震宁, 林介本, 等. 光子晶体发光二极管的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2008, 45(4): 62–66.
- 24 Chongmin Lee, Byung-Jae Kim, Fan Ren, *et al.*. Large-area suspended graphene on GaN nanopillars [J]. *J Vac Sci Technol B*, 2011, 29(6): 060601.
- 25 Dae-Woo Jeon, Won Mook Choi, Hyeon-Jin Shin, *et al.*. Nanopillar InGaN/GaN light emitting diodes integrated with homogeneous multilayer graphene electrodes [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(44): 17688–17692.
- 26 Kunook Chung, Chul-Ho Lee, Gyu-Chul Yi, *et al.*. Transferable GaN layers grown on ZnO-coated graphene layers for optoelectronic devices [J]. *Science*, 2010, 330(6004): 655–657.
- 27 Chul-Ho Lee, Yong-Jin Kim, Young Joon Hong, *et al.*. Flexible inorganic nanostructure light-emitting diodes fabricated on graphene films [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(40): 4614–4619.