

doi:10.3788/gzxb20184705.0516002

# 石墨烯透明导电薄膜电阻的环境稳定性研究

李相迪, 刘显明, 曹雪颖, 王家庆, 雷小华, 陈伟民

(重庆大学 光电工程学院 光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

**摘 要:**将石墨烯薄膜置于不同环境气氛中,探究其在不同波长和功率密度可见光辐照下的导电特性.结果表明,石墨烯薄膜在不同条件光照下电阻缓慢上升,光照停止后电阻缓慢下降.氮气环境下石墨烯导电性能最稳定,真空下变化最大,在相同功率密度红光辐照下,样品在氮气、大气和真空下相对电阻变化分别为 0.09%、0.22%、0.4%.相同环境下,波长越短,光子能量越大,对样品影响越大,在大气环境下,相同功率密度的蓝光、绿光和红光对样品相对电阻的影响分别为 20%、3%、0.22%.

**关键词:**二维材料;可见光;电阻稳定性;石墨烯;光致脱附;透明电极;光热效应

中图分类号:TB383

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2018)05-0516002-6

## Research on Environmental Stability of Graphene Transparent Conductive Film Resistance

LI Xiang-di, LIU Xian-ming, CAO Xue-ying, WANG Jia-qing, LEI Xiao-hua, CHEN Wei-min

(College of Opto-electronic Engineering, the Key Laboratory for Opto-electronic Technology & Systems of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** In order to study the stability of graphene transparent conductive film under light irradiation and the mechanism of its stability change, the electrical conductivity of graphene under different atmosphere, wavelength and power density of visible light irradiation were introduced. Results show that resistance of graphene film increase slowly under irradiation, and decrease after light off. The resistance of graphene film is most stable under nitrogen, and most unstable under vacuum. Under the irradiation of red light with the same power density, the relative resistance changes of samples under nitrogen, air and vacuum is 0.09%, 0.22% and 0.4% respectively. In the same environment, the shorter the wavelength, the higher the photon energy of the light source has the greater impact on the samples. In the atmosphere, with the same power density, the relative resistance of the sample changes 20% under blue light, compared to 3% for green and 0.22% for red.

**Key words:** Two dimensional material; Visible light; Resistance stability; graphene; Photo-desorption; Transparent electrode; Photothermal effect

**OCIS Codes:** 160.4760; 160.4236; 310.6870

## 0 引言

自 2004 年 Andre Geim 发现石墨烯以来,因其独特优异的物理与化学性质,在传感器、电子、能源、光电显示等领域受到广泛关注<sup>[1]</sup>.石墨烯是一种由碳原子以 sp<sup>2</sup> 杂化形式构成的蜂窝状二维材料,单层石墨烯厚度为 0.34 nm,在可见光范围内透过率达 97.7%,在室温下载流子迁移率为 15 000 cm<sup>2</sup>/(V·s).高的透过率与强的导电性,使石墨烯成为制备透明电极的优良材料<sup>[2-4]</sup>.近年来,石墨烯薄膜技术逐渐成熟,促进了基于

基金项目:国家自然科学基金(No.61405019)资助

第一作者:李相迪(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为石墨烯透明电极. Email: lxd1181127858@outlook.com

导师(通讯作者):刘显明(1984-),男,副教授,博士,主要研究方向为石墨烯透明薄膜导电性能. Email: xianming65@163.com

收稿日期:2017-11-08;录用日期:2018-01-26

<http://www.photon.ac.cn>

石墨烯终端器件的发展,一些基于石墨烯透明电极的触摸屏产品接连面世<sup>[5]</sup>.

石墨烯薄膜作为透明电极应用时,在透光状态下担负导电载体,但石墨烯独特的零带隙结构容易受外界因素影响,例如外电场,表面吸附等,从而改变其导电性能,影响工作时的稳定性<sup>[6-8]</sup>.研究表明,石墨烯在光照时,其电阻会发生缓慢变化<sup>[9-11]</sup>.Shi 等使用 400 nm 的光源对石墨烯场效应管进行辐照,发现其电流在光照下有一定的下降<sup>[12]</sup>;Kim 等使用紫外与白光对石墨烯器件进行交替光照,也发现其导电性能产生了一定的变化,白光下电导率增加,紫外光下电导率减小<sup>[8]</sup>;Zheng 等发现在 254 nm 波长的紫外与 500 nm 波长的可见光下,石墨烯器件内部电流在光照情况下会有明显的变化<sup>[12]</sup>.因此,石墨烯作为透明电极应用时,光照可能对其导电性能产生作用,并可能影响其在终端器件上的应用.

然而,已有研究并非采用透明电极应用时对应的光源,如用于触摸显示屏时,背光源为可见光范围内的红、绿、蓝三色光及其组合.为系统了解可见光光源辐照下石墨烯薄膜的导电性能,本文研究了不同光环境和不同气氛环境下石墨烯电阻测量实验,包括:采用化学气相沉积法(Cheical Vapor Deposition, CVD)制备的大面积单层石墨烯薄膜为样品,置于透明电极工作的可见光波段(红光,绿光,蓝光)辐照下进行电阻测量,通过改变样品的气氛环境以及受照面的光功率密度,分析气氛环境和光照条件对样品电阻的影响,最后结合实验结果对引起此变化现象的物理机理进行了分析.

## 1 样品制备与表征

实际应用的透明导电薄膜往往具有较大工作面积,CVD法是目前制备大面积石墨烯的主要方法<sup>[1]</sup>.实验所用石墨烯样品来源于CVD生长的铜基石墨烯,并通过转移工艺将其转移至透明基底上<sup>[13-14]</sup>,样品制备流程见图1.在石墨烯薄膜表面旋涂质量比为4%的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA);然后将样品置于溶铜混合液( $H_2O_2 : HCl : H_2O = 1 : 1.5 : 20$ )中 20 min;待铜全部溶解后,用  $SiO_2$  将石墨烯捞起并加热烘干;最后使用丙酮将多余的 PMMA 去掉.

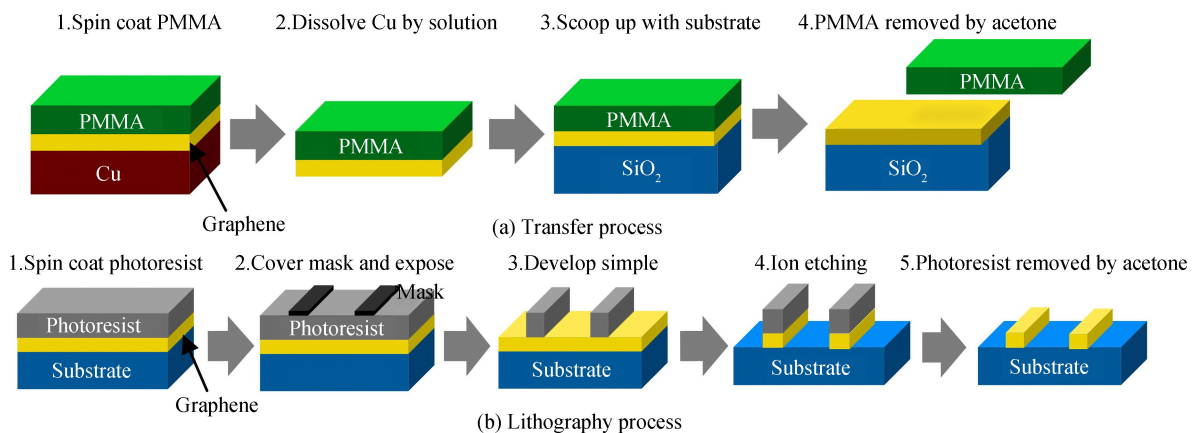


图1 样品的制备

Fig.1 Preparation of samples

样品转移完成后,结合后续辐照光斑大小,采用标准光刻工艺对实验所用石墨烯样品进行图形化处理,最终在基底上形成了尺寸为  $3\text{mm} \times 15\text{mm}$  的长条矩形石墨烯.图形化流程包括:1)在石墨烯薄膜表面涂上光刻胶;2)在光刻胶表面放上掩模版;3)进行紫外光曝光,通过显影液进行显影;4)利用等离子刻蚀机进行刻蚀;5)用丙酮溶解多余的光刻胶.

图形化处理后,形成的石墨烯样品见图2(a).为便于电阻特性的直接测量,利用银线和银浆制作样品电极引线.所制备石墨烯样品的喇曼光谱如图2(b).由图可知,经过转移、光刻等处理后,缺陷峰D峰依旧较小,同时G峰与2D峰的比例接近1:2,表明样品为单层石墨烯且缺陷较少<sup>[15]</sup>.

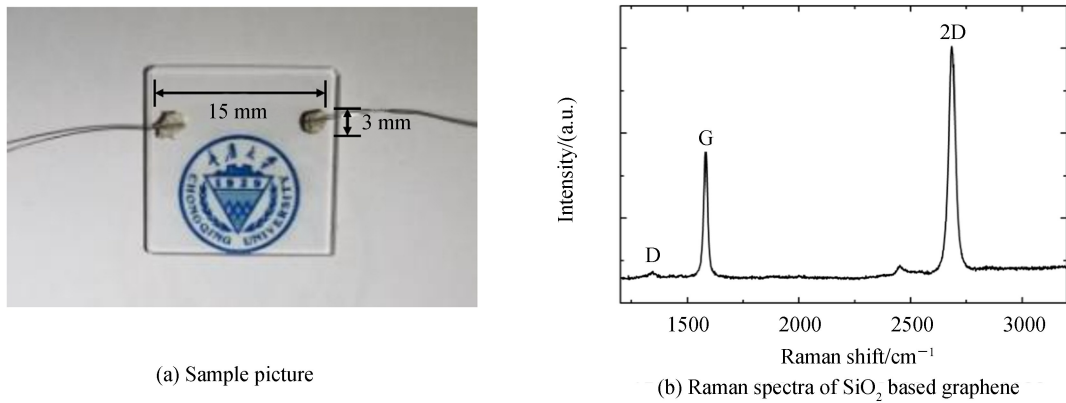


图2 石墨烯样品与喇曼光谱  
Fig.2 Graphene samples and Raman spectra

## 2 实验系统

实验测量系统见图 3.石墨烯样品被置于具有透明窗口的真空腔内,腔内可以是大气环境和真空环境(最小气压为 0.1 Pa),充入氮气后可形成氮气环境.辐照光源为三个可见光波段内功率可调的半导体激光器,波长为 635 nm、520 nm 和 445 nm,分别代表 R、G、B 三种典型的用于背光显示的可见光光源.三路半导体激光先经空间合束后再经由同一光纤及准直镜进行共路准直,最终形成直径为 5 mm 的平行光,经真空腔一侧窗口入射至腔内的样品表面.通过控制光源出光功率,可调节腔内样品表面的辐照光功率密度.实验中,不同波长光照时对应的光功率密度分别被控制为 40 mW/cm<sup>2</sup>、60 mW/cm<sup>2</sup> 和 80 mW/cm<sup>2</sup>,统一以 300 s 为半周期时间进行光照控制,光路中用电控机械挡板对光路进行自动开关控制,分析光照有无对样品的影响,样品电阻利用阻抗分析仪进行实时测量,并利用计算机进行与光照时间同步处理分析.

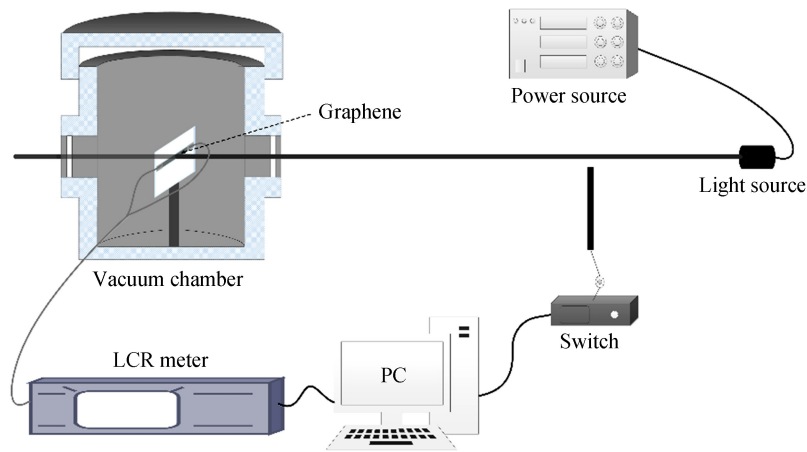


图3 测量系统  
Fig.3 Measurement system

## 3 实验结果

采用相对电阻变化率  $\Delta R = (R - R_0) / R_0$  来表征石墨烯的电阻变化,  $R_0$  为初始 300 s 内无光照时石墨烯电阻的平均值,  $R$  为当前时刻的石墨烯电阻值.图 4~6 分别给出了石墨烯样品在红光、绿光和蓝光辐照下,在不同气氛环境及光功率密度辐照下的相对电阻变化率,前 300 s 对应为无光照实验结果.由图 4~6 可知,石墨烯在受到光照时其电阻会不断缓慢上升,光照结束后,电阻会缓慢下降.与上升阶段相比,下降时电阻的变化相对较小.对比不同光功率下石墨烯电阻变化量可知,无论石墨烯处于什么环境下,其电阻的变化率随光功率密度的增大而增大.例如在大气环境下,在 300~600 s 时间内,40 mW/cm<sup>2</sup> 功率密度红光辐照下,样品相对电阻变化了大约 0.052%,而在 80 mW/cm<sup>2</sup> 功率密度辐照下变化了 0.1%.对比不同环境下相对电阻

的变化情况可知,氮气环境下石墨烯电阻的变化最小,即稳定性最好,而真空下稳定性最差,大气次之.对比图 4~6 可知,无论在什么环境下,蓝光对石墨烯电阻的影响最大,绿光次之,红光最小.例如在大气环境下,80 mW/cm<sup>2</sup> 光功率密度辐照时,红光引起的变化为 0.01%,绿光为 1.5%,蓝光则高达 12%.

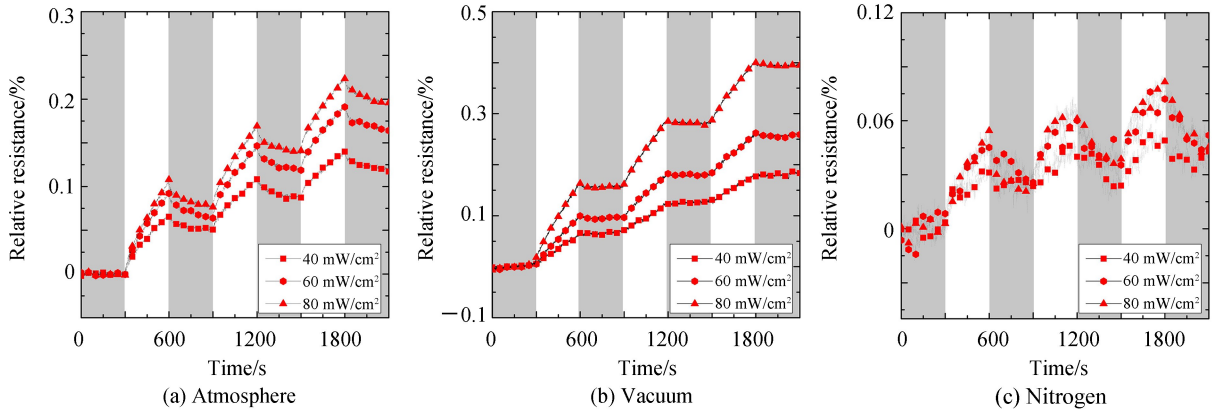


图 4 红光辐射下,石墨烯分别在大气、真空、氮气中的相对电阻变化

Fig.4 Relative changes of graphene under red light irradiation in atmosphere, vacuum and nitrogen

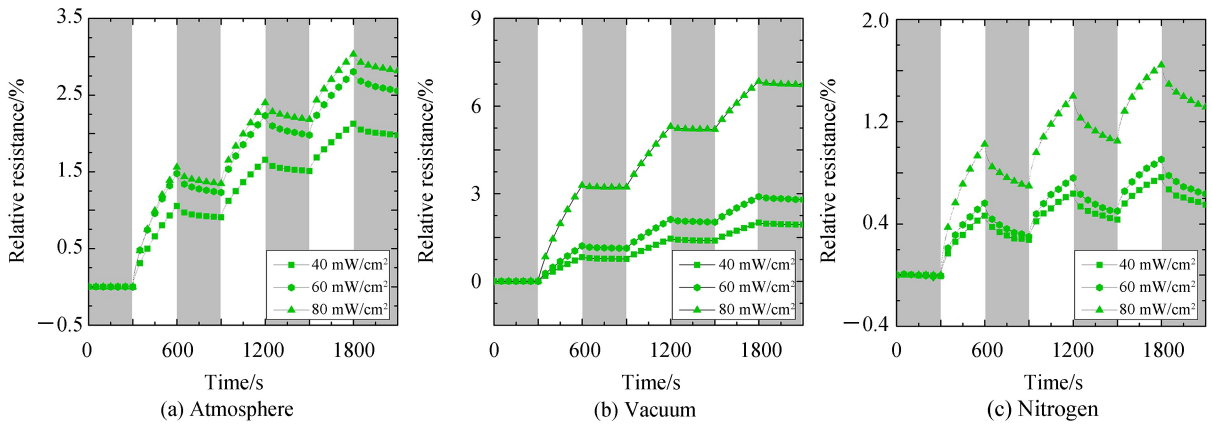


图 5 绿光辐射下,石墨烯分别在大气、真空、氮气中的相对电阻变化

Fig.5 Relative changes of graphene under green light irradiation in atmosphere, vacuum and nitrogen

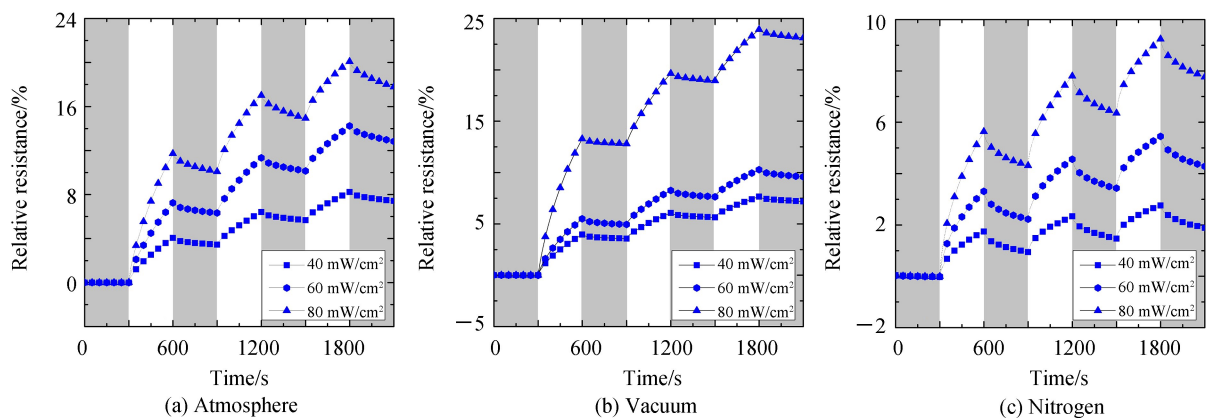


图 6 蓝光辐射下,石墨烯分别在大气、真空、氮气中的相对电阻变化

Fig.6 Relative changes of graphene under blue light irradiation in atmosphere, vacuum, and nitrogen

#### 4 机理分析

由实验结果可知,光照引起石墨烯电阻变化速度非常缓慢,与半导体材料的光电导效应相比,两者的变

化速度相差甚远,因此排除半导体材料的光电导效应.此变化机理可能包括光热效应和光致吸附作用.由于实验光照并未对光源进行聚焦处理,且大部分光能均透过了石墨烯薄膜和透明基底,从而产生的温度变化非常有限.为了解光照在样品表面产生的温升情况,采用激光量热计测量样品受光照后所导致的温度变化<sup>[16]</sup>,如图7所示.测量时整个试验系统置于绝热的腔内,通过高精度的温度探头测量光照处的实际温度.为采用300 mW,450 nm波长的蓝光与120 mW,637 nm波长的红光进行大功率辐照实验,此时样品表面受照功率密度分别为1 528 mW/cm<sup>2</sup>与611 mW/cm<sup>2</sup>,结果表明石墨烯温升只有4 mK与几十μK量级,温升十分有限.而在腔内温度变化时,测量不同温度下石墨烯电阻的变化,如图8所示,对数据进行线性拟合,拟合曲线为 $\rho = -0.14T + 4.77$ , $T$ 为温度, $\rho$ 为相对电阻,式中的斜率即每变化一摄氏度所对应的相对电阻变化率,4 mK所引起的变化为0.005 6%,因此可排除光热效应影响,光照引起表面环境分子的脱附以及随之产生的能带结构改变可能是引起以上变化的主因.

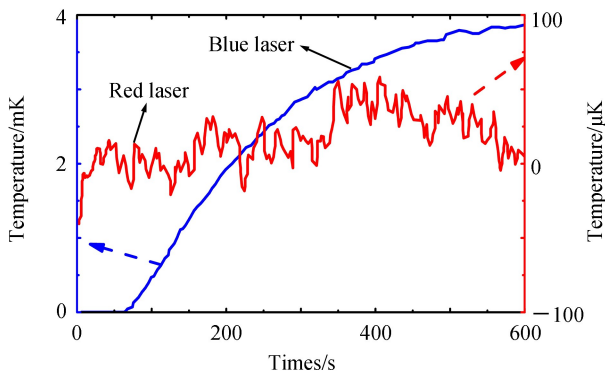


图7 450 nm 蓝光,637 nm 红光激光器辐射的温升  
Fig.7 Temperature rise at 450 nm,637 nm laser irradiation

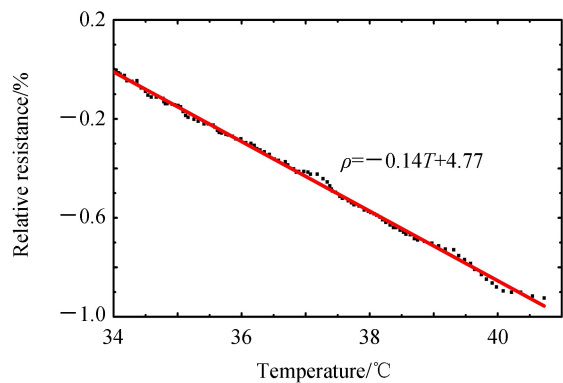


图8 石墨烯样品相对电阻随温度变化曲线  
Fig.8 Relative resistance of sample varies with temperature

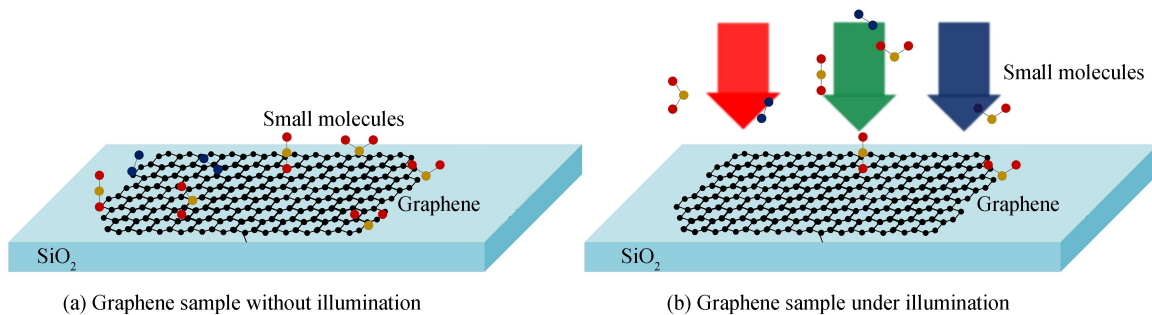


图9 有无光照下石墨烯样品  
Fig.9 Graphene sample with or without illumination

对于二维材料石墨烯而言,由于其独特的零带隙结构,容易受到外界因素的影响,从而改变石墨烯载流子浓度,影响其导电性能<sup>[17-19]</sup>.本研究中主要的外界因素包括光照参数与石墨烯所处的环境氛围.如图9(a)所示,无光照时,石墨烯表面吸附环境周围的气体分子,作为掺杂中心并引入载流子并参与导电<sup>[20]</sup>(b)所示,当光照射到石墨烯表面时,表面所吸附的小分子会在光照影响下脱离石墨烯表面,导致其载流子数目下降,电阻增加.实验中,300 s时开始对石墨烯进行光照,导致气体分子脱离石墨烯表面,用于导电的载流子浓度降低,样品电阻上升.一旦光照停止后,周围的气体分子又会重新吸附在石墨烯表面,从而降低石墨烯电阻.随着光照强度的增加,光照对石墨烯表面气体分子的脱附作用就会变大,使得表面分子更加容易脱离石墨烯,从而引起的电阻变化更大.在不同环境下,石墨烯电阻相对变化率不同,氮气下电阻变化最小,真空下变化最大.主要原因在于真空条件下,表面环境分子浓度极低,光照使气体分子更加容易脱离石墨烯表面.而光照停止后,气体分子比较少,重新回到石墨烯表面的分子也比较少,导致光照结束后其导电性能变化也相对较弱.对比空气与氮气,尽管都为气体环境,但石墨烯对空气中氧分子的吸附是引起其变化的主因<sup>[21]</sup>,因此石墨烯在氮气环境下更加稳定.对于不同波长光源的辐射,蓝光影响最大,主要原因在于蓝光波长短,光子能

量相比于红光与绿光更大,更易促进表面分子的脱附作用,从而对电阻变化的影响也就更大。

## 5 结论

本文针对可见光辐照引起石墨烯电极导电特性缓慢变化的现象进行了研究,通过设计不同光照环境和不同气氛环境下的石墨烯电阻实时测量实验,获得了辐照波长、光功率密度、表面环境气氛等参数对石墨烯导电稳定性影响的实验结果.最后,结合电阻测量和量热测量实验结果的分析,得出光致脱附引起的载流子浓度变化是导致石墨烯电阻发生变化的主因.此结论可为石墨烯器件研发提供参考,如采用石墨烯作为透明电极应用时,应充分考虑其所处环境的影响,减少辐照蓝光能量和增强石墨烯与上表面材料及环境分子的吸附能力,是提升其环境稳定性的有效途径。

### 参考文献

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon film[J]. *Science*, 2004, **306**(5296): 666-669.
- [2] SONG Y, FANG W J, BRENES R, *et al.* Challenges and opportunities for graphene as transparent conductors in optoelectronics[J]. *Nano Today*, 2015, **10**(6): 681-700.
- [3] PERREAULT F, DE FARIA A F, ELIMELECH M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(16): 5861-5896.
- [4] CHEN Ying-liang, FENG Xiao-bo, HOU De-dong. Optical absorptions in monolayer and bilayer graphene[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, **62**(18):424-429.  
陈英良, 冯小波, 侯德东. 单层与双层石墨烯的光学吸收性质研究[J]. *物理学报*, 2013, **62**(18): 424-429.
- [5] WANG Wen-rong, ZHOU Yu-xiu, LI Tie, *et al.* Research on synthesis of high-quality and large-scale graphene films by chemical vapor deposition[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61**(3):510-516.  
王文荣, 周玉修, 李铁, 等. 高质量大面积石墨烯的化学气相沉积制备方法研究[J]. *物理学报*, 2012, **61**(3): 510-516.
- [6] GUO B, FANG L, ZHANG B, *et al.* Graphene doping: a review[J]. *Insciences Journal*, 2011, **1**(2): 80-89.
- [7] LEE W H, SUK J W, LEE J, *et al.* Simultaneous transfer and doping of CVD-Grown graphene by fluoropolymer for transparent conductive films on plastic[J]. *Acs Nano*, 2012, **6**(2): 1284-1290.
- [8] PINTO H, MARKEVICH A. Electronic and electrochemical doping of graphene by surface adsorbates[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2014, **5**(5): 1842-1848.
- [9] SHI Y, FANG W, ZHANG K, *et al.* Photoelectrical response in single-layer graphene transistors[J]. *Small*, 2009, **5**(17): 2005-2011.
- [10] KIM M, SAFRON N S, HUANG C, *et al.* Light-driven reversible modulation of doping in graphene[J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(1): 182-187.
- [11] ZHANG J, ZHAO C, HU P A, *et al.* A UV light enhanced TiO<sub>2</sub>/graphene device for oxygen sensing at room temperature[J]. *RSC Advances*, 2013, **3**(44): 22185-22190.
- [12] ZHENG K, MENG F, JIANG L, *et al.* Visible photoresponse of single-layer graphene decorated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Small*, 2013, **9**(12): 2076-2080.
- [13] MATTEVI C, KIM H, CHHOWALLA M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper[J]. *Journal of Material Chemistry*, 2011, **21**(10): 3324-3334.
- [14] ALFONSO R, HYUNGBIN S L J, BEN F, *et al.* Transferring and identification of single- and few-layer graphene on arbitrary substrates[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(46): 17741-17744.
- [15] FERRARI A C, MEYER J C, SCARDACI V, *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. *Physical Review Letters*, 2006, **97**(18): 187401-1-187401-4.
- [16] WANG Y, LI B. Simultaneous absorptance and thermal-diffusivity determination of optical components with laser calorimetry technique[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2012, **33**(10-11): 2069-2075.
- [17] LEENAERTS O, PARTOENS B, PEETERS F M. Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: A first-principles study[J]. *Physical Review B*, 2008, **77**(12): 125416.
- [18] PIAZZA A, GIANNAZZO F, BUSCARINO G, *et al.* Effect of air on oxygen p-doped graphene on SiO<sub>2</sub>[J]. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2016, **213**(9): 2341-2344.
- [19] SUL O, KIM K, CHOI E, *et al.* Reduction of hole doping of chemical vapor deposition grown graphene by photoresist selection and thermal treatment[J]. *Nanotechnology*, 2016, **27**(50): 505-205.
- [20] WEHLING T O, NOVOSELOV K S, MOROZOV S V, *et al.* Molecular doping of graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, **8**(1): 173-177.
- [21] DOCHERTY C J, LIN C T, JOYCE H J, *et al.* Extreme sensitivity of graphene photoconductivity to environmental gases[J]. *Nature Communications*, 2012, **3**(6): 1228-1234.