

石墨烯合成及其光电特性

郝秋来,周立庆

(华北光电技术研究所,北京 100015)

摘要:石墨烯因具有高迁移率和光透明性使其在光电子学方面受到了广泛关注,其独特的光学和电子性质的结合可以得到充分利用。最近的一些研究成果显示了石墨烯在光电子学方面的兴起,从太阳能电池和发光器件到触摸屏、光电探测器和超快激光器等应用。本文综述了这一快速发展领域的最新进展。

关键词:石墨烯;合成;光电子;特性;纳米

中图分类号:TN36;O613 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2014.12.001

Synthesis and optical-electrical characteristics of graphene

HAO Qiu-lai, ZHOU Li-qing

(North China Research Institute of Electro-optics, Beijing 100015, China)

Abstract: Graphene has been paid more and more attention in optoelectronics due to its high mobility and optical transparency. Combining its unique optical and electronic properties, its application can be fully exploited. Recent research show that graphene has important application in optoelectronics field, such as solar cell, luminescent device, touch screens, photodetectors and ultrafast lasers etc. The latest developments of graphene are summarized in this paper.

Key words: graphene; synthesis; optoelectronics; characteristics; nano

1 石墨烯简介及主要特性

碳是元素周期表中列第六的元素,是一种令研究者着迷的材料。钻石、石墨、富勒希、碳纳米管和最新发现的石墨烯是被研究最多的碳家族的同素异形体,其结构示意图如图1所示。其中富勒希和石墨烯的发现使发明者分别在1996和2010年获得诺贝尔奖。近年来,出现了大量关于石墨、富勒希、碳纳米管的出版物,而石墨烯自2004年发现以来的出版物更是难以计数。石墨烯是一种平面的单层碳原子紧密组合的二维蜂巢状晶格结构,具有完全的 sp^2 共价杂化极性结构,是其他维数的石墨材料的基本构建素材。它卷起来成为零维的富勒希,一维的碳纳米管或堆垛成三维的石墨。

2004年,Geim等成功获得单层石墨烯并在纳米科学与技术领域取得革命性的发现^[2]。石墨烯

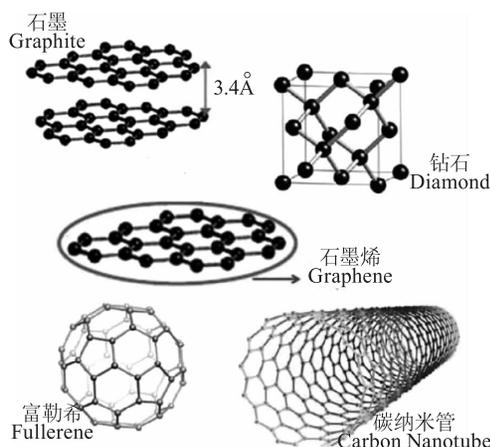


图1 碳的同素异形体 - 石墨烯、钻石、石墨、富勒希和碳纳米管^[1]

基金项目:中国国家留学基金委支持项目。

作者简介:郝秋来(1962-),男,研究员级高级工程师,长期从事光电技术特别是化合物半导体材料与器件研发工作。E-mail: hq1519@gmail.com

收稿日期:2014-05-14

因其所独有的特性,引起了人们对石墨烯研究兴趣的直线上升。最值得关注的石墨烯特性是其载流子表现为无质量的相对论粒子或称迪拉克-费密子,在室温下移动散射较小,这种特有的行为导致石墨烯中许多不一样的现象。首先是石墨烯是一种在导带和价带之间有一点交叠的零带隙 2D 半导体,其能带示意图如图 2 所示;其次是其显示的强的双极电场效应,载流子浓度高达 10^{13} cm^{-2} ,室温下的迁移率测量值达到 $\sim 10000 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$;第三,实验观察表明通过电场效应调节化学势,石墨烯电子和空穴载流子具有半整数量子霍尔效应(half-integer quantum Hall effect, QHE)。此外石墨烯还具有高的热导率,高的可见光透过率,在一定条件下石墨烯表现为半导体,属直接带隙,可以用来制造三极管等。

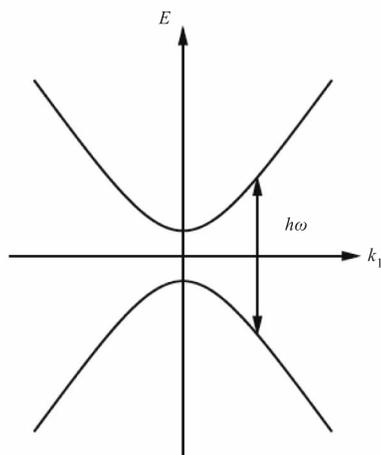


图2 石墨烯能带示意图

最近的研究表明,石墨烯可以用来替代柔性显示及触摸屏中使用的化学不稳定的氧锡锡(indium tin oxide),其在聚合物复合材料的制备时,呈现更好的机械、热学和电学特性。所有的石墨烯超群的特性都与其单层结构有关^[3]。

2 石墨烯合成方法概述

在室温下制备单层石墨烯是相对困难的,因此持续努力开发批量合成高质量的石墨烯在研究上和应用上都十分重要。制备石墨烯的方法可以分为两大类,自上而下 top-down 和由下而上 bottom-up 的方法。目前石墨烯的合成方法如图 3 所示。

石墨烯最早是由石墨的微机械剥离得到^[4]。考虑到纯度、缺陷、可移动性和光电特性,通过这种途径可得到最好的样品。然而为了广泛应用这种材料,很明显需要大规模的制备。为了大规模应用,已经发展出了一些能提供质量稳定的大面积的石墨烯的制备途径。包括通过化学气相沉积(CVD)的生

长^[5]、含碳衬底的热处理隔离^[6]以及液相剥落^[7]。目前在石墨烯方面的研究推动这些早期的方法走向高产出、可控生长和大面积等方面,使得在仅几年间就实现了近于大规模的层数可控的样品制备。

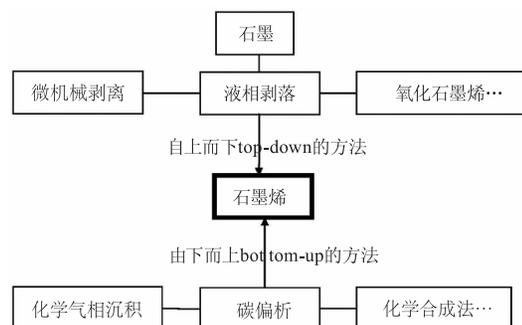


图3 石墨烯合成方法框图

2.1 自上而下 top-down 方法

微机械剥离法包括用胶带剥下一片石墨。经优化后可用于生产优良的结构和电子质量的毫米级单层石墨烯(SLG)。虽然这种方法是基础研究的选择,从这些薄片上得到了单独的单层石墨烯关键的大部分结果,但由于产量不高等一些缺点,不适于大规模的应用。

液相剥落(LPE)包括化学湿法分散,之后是水溶液或非水溶液中的超声波降解。高达 70% 的单层石墨烯可以通过在水中轻微的超声波来得到。通过超速离心沉淀法,当与密度梯度离心相结合时,表面活性剂也可用于可控厚度薄片的分离。石墨烯间化合物和膨胀石墨的剥离也有报道。液相剥落也可用于制备宽度小于 10 nm 的石墨烯纳米带,其具有诸如可伸缩性以及不需要昂贵的生长衬底等优点。此外,它还是制备薄膜和复合物的一种理想方法。

氧化石墨烯法是根据 Hummers 方法,用石墨氧化物的超声波降解来制备石墨烯氧化物。在酸和氧化剂存在下的石墨具有氧化反应,这使石墨烯氧化物片容易分散在水和一些其他溶剂中。可以得到大量的薄片,但其有内在的缺陷而且是电绝缘的。因此将分散加工的保有石墨烯电特性的石墨烯薄片与绝缘石墨烯氧化物区别开来是很十分重要的。

2.2 由下而上 bottom-up 的方法

化学气相沉积是通过在适宜温度下引入烃类,可使单层石墨烯和极少层石墨烯生长在各种衬底上。用 CVD 生长的样品已达到 60 cm。等离子增强的 CVD 可用于无催化剂的衬底的条件下。大部分原生的 CVD 样品是多层的。

碳偏析法是指石墨烯也可通过碳化硅 SiC 的碳偏析或高温热处理金属衬底来制备。在氩气氛中,

可以用 SiC 制备出高质量的石墨烯层,通过氢处理可以实现 SiC 衬底的电子去耦。

化学合成法是将石墨烯通过化学合成来制备。借助有机物合成可产生石墨烯,例如多环芳烃。这些合成的石墨烯可组装形成更大的片,或者是得到自下而上加工的原子精度的纳米带。超分子相互作用也可用于多环芳烃制备单层石墨烯。纳米石墨烯形成了有序的层状结构,方向和间隔得到了精确地控制。这些石墨烯可以调控光电特性^[8]。

3 石墨烯及纳米复合膜的光电特性

自从石墨烯发现以来,这种单层原子的石墨就成为了物理、化学以及材料科学的具有吸引力的领域。到目前为止,石墨烯不仅是已知的自然界中测量出的最薄的和最强壮的材料,更因为其超群的电学、热学、光学特性以及高的表面积等性能,已被认为是一种将来最具可行的纳米电子和光电子材料。

最近,许多研究项目关注于在石墨烯层上生长纳米材料,这种生长由于与石墨烯衬底的相互作用产生了一些新的纳米材料特性。

3.1 石墨烯的光电特性

石墨烯因其高迁移率和光透明性使其在光学和电子学方面受到了广泛关注。尽管目前的研究重点仍然是其基础物理和电子器件方面。但是真正的潜力在于光子学和光电子学应用,其独特的光学和电子性质的结合可以得到充分利用。最近的一些研究成果显示了石墨烯在光子学和光电子学方面的兴起,从太阳能电池和发光器件到触摸屏、光电探测器和超快激光器等应用。

电子在石墨烯二维结构中运动时,其能量和动量之间满足线性关系,从而表现为无质量的狄拉克费米子。因此,石墨烯的二维带电粒子气的电子特性可由相对论狄拉克方程来描述(而不是有着有效质量的非相对论薛定谔方程),其类似于粒子的载流子具有零质量和约为等效的“光速”。

石墨烯具有各种二维狄拉克费米子所特有的输运现象,如特定整数和分数量子霍尔效应^[9]。将石墨烯特性与室温下的近弹道输运相结合,石墨烯在纳米电子材料方面将有潜在的应用^[10]。石墨烯具有显著的光学特性。例如,尽管它仅有单原子厚度,但具有光学可视性^[11]。狄拉克电子的线性色散带来了宽带方面的应用。化学和物理处理也能导致发光^[12]。上述这些性质使石墨烯成为了理想的光子和光电材料。拉曼散射对纳米线微结构非常的敏感,可以作为研究纳米材料和分子的有效工具。

3.2 极少层氧化石墨烯(Few-layered Graphene Oxide FGO)光电特性

氧化石墨烯(GO)在很多学科引起研究者的注意,并且变成在许多潜在应用中的可行的材料。这种纳米片由于廉价,容易获取和大面积转化成石墨烯而受到极大关注。实验中多采用化学方法制备极少层氧化石墨烯,作为石墨烯的前置物来构建纳米结构材料和纳米复合物。极少层氧化石墨烯光电特性主要有其光吸收及发光来表述。光学图像上的对比可用于辨认衬底上的石墨烯。其与层数成比例,是干涉的结果。通过调整间隔物的厚度和光波长,可以增加对比度。在可见光频段,石墨烯仅反射 0.1% 的入射光,双层时约反射 0.2%。因此,可以认为石墨烯层的光吸收与层数成比例,在可见光区,每一层反射在极少层石墨烯样品中,可以认为每一层都是二维电子气,受临近层的扰动极小,使其在光学上等效为几乎互不作用的单层石墨烯的叠加。单层石墨烯在 300 ~ 2500 nm 间的吸收谱平坦,在紫外区有吸收峰,其吸收光谱如图 4 所示。在极少层石墨烯中,低能区有与带间跃迁相关的其他的吸收特性^[13]。

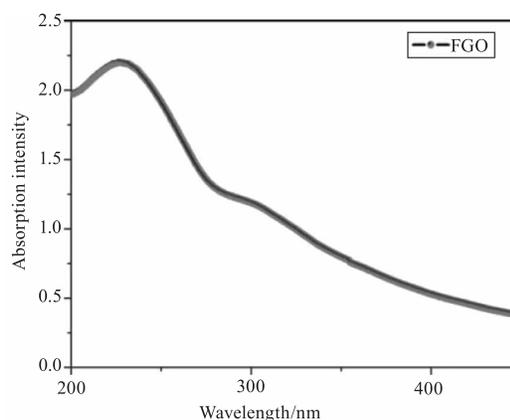


图4 FGO 紫外到近红外光谱

通过引入带隙可使石墨烯发光,这主要有两种途径。一是将其切成带状和量子点;二是通过化学和物理处理来减小电子网络的连接性。有报道石墨烯氧化物分散体有宽带的光致发光。通过轻微的氧等离子处理,单独的石墨烯薄片也能产生明亮的光致发光,其光谱如图 5 和图 6 所示。光致发光在整个大面积上是均匀的,光致发光和导电层的结合,可用于三明治式的发光二极管。基于石墨烯的红外、可见光和蓝光谱区的发光材料目前已经实现。荧光有机混合物对于低廉的光电器件的发展有重要的意义。来自芳香族或烯烃分子的蓝光致发光在显示和

照明方面发挥了重要作用。发光量子点被广泛用于生物标记和生物成像。红外和近红外区的荧光物在生物应用方面更有价值,有人研究了无背景下光致发光石墨烯氧化物在近红外频段的活细胞成像。有人报道了可调带隙高达 250meV 的门控双层石墨烯。这有可能用于新的远红外光产生、放大和探测的光子器件。

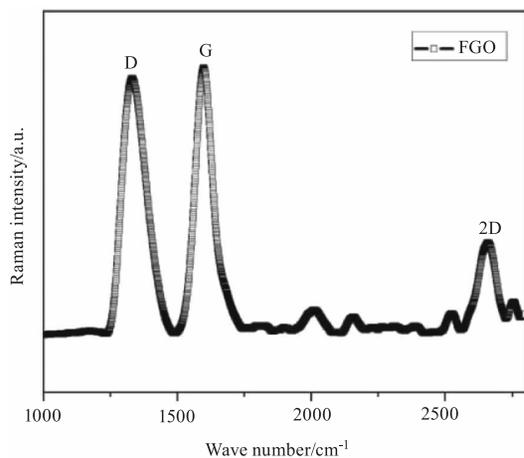


图5 FGO 拉曼光谱

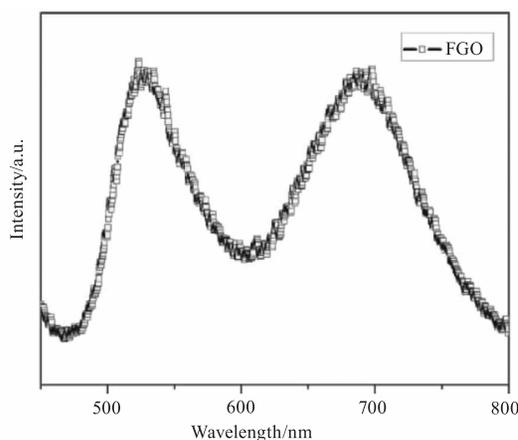


图6 FGO 荧光光谱

3.3 ZnO/石墨烯纳米棒复合物(Graphene Nanorod Composite)光电特性

白色荧光在多种辐射光应用的重要性以及石墨烯的光电特性和纳米结构的氧化锌已是众人皆知。进一步,ZnO 和石墨烯可以结合形成新的纳米结构而具有许多更重要的应用特点,如大面积的白光就是这一工作的证明。ZnO 是一种能带宽度在 3.37 eV 的宽带半导体,可以在室温条件下激发辐射。基于其电学、光电子学和光化学等特性,它已经被广泛应用,这些特性在其纳米体系中变得越来越重要。一维的 ZnO 纳米线因为量子效应而具有较低的阈值持续能量。结果导致带边的大的态密度和量子局限产生的辐射复合,进而产生了许多光电

应用。一个有前途的应用领域是低电压纳米晶短波光电器件,如光辐射二极管(LEDs)。水热法合成 ZnO 单晶已获得成功,这种方法制备的纳米材料有较好的形貌,而且生长温度和成本低,易于控制纳米和微米结构的规模工艺,前景看好。通过水热法大尺寸制备极少层石墨烯/氧化锌复合材料已作为白光荧光应用的辐射来源。这种复合材料可以提高能量转换效率,并可以终结白光辐射的成本高和复杂的局面。

从所获得的极少层石墨烯/氧化锌纳米结构中测试显示,有强烈的紫外 UV 到红色荧光。淀积在常规玻璃衬底上的极少层石墨烯/氧化锌辐射明显的蓝光、黄光和红光,在整个可见谱段产生清晰的白色荧光。通过直到紫外波段宽带的荧光和拉曼谱可以了解这种纳米结构的相互作用及机制。

4 展望及结束语

石墨烯薄膜及其复合物具有理想的光电特性^[14-20]。石墨烯可以替代目前在用的透明导体。在许多情况下,除经济优势之外,石墨烯还具有制造的灵活性。目前的液晶器件面临着高制造成本,以及大透明电极的需求。基于石墨烯的技术倾向会使其更为可行。太阳能电池中新型的柔性衬底上的石墨烯基透明电极,带来了目前的透明导体和硬玻璃衬底所不具备的灵活性。目前在石墨烯生长方面的进展,加快了工业上的应用。这包括高速、透明,以及实现化学传感的柔性感光系统。在非线性光器件方面的研究重点是充分利用石墨烯的超宽带性能来实现不同的波长。石墨烯薄膜及其复合物产生的宽带辐射,可构成清晰的低成本结构简化的白色光源。

致谢:本工作得到了合作单位美国奥本大学张新宇教授、张麟博士的帮助,谨此致谢。

参考文献:

- [1] Farzad, et al. Nanocomposites-new trends and developments[M]. Rijera: InTech, 2012.
- [2] GEIM A K, et al. The rise of graphene[J]. Nature Material, 2007, (6):83.
- [3] A Rashid, et al. Graphene optoelectronics synthesis, characterization, properties, and applications[M]. Berlin: Wiley-VCH Verlag, 2014.
- [4] Novoselov, K S, et al. Two-dimensional atomic crystals[J]. Proc. Natl Acad. Sci. USA, 2005, 102:10451 - 10453.
- [5] Obraztsov, et al. Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness[J]. Carbon, 2007, 45:

- 2017 – 2021.
- [6] Emtsev K V, et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide[J]. *Nature Mater.* 2009, 8:203 – 207.
- [7] Hernandez Y, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. *Nat Nanotechnol.* 2008, 3(9):563 – 568.
- [8] Wu J, Pisula W, Mullen K. Graphenes as potential material for electronics[J]. *Chem. Rev.* 2007, 107:718 – 747.
- [9] Du X I, et al. Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene[J]. *Nature.* 2009, 462:192 – 195.
- [10] Khenfouch M, Baitoul M, Maaza M. Raman study of graphene/nanostructured oxides for optoelectronic applications[J]. *Opt. Mater.* ,2013, 36 (1):27 – 30.
- [11] Rani, J R et al. , Controlling the luminescence emission from palladium grafted graphene oxide thin films via reduction[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12):5620.
- [12] Cowan T. Ultralow emittance, multiMeV proton beams from a laser virtual-cathode plasma accelerator[J]. *Phys. Rev. Lett.* , 2013, 92:204801 – 204804.
- [13] Henig A. Radiation-pressure acceleration of ion beams driven by circularly polarized laser pulses[J]. *Phys. Rev. Lett.* , 2013, 103(24):245003 – 245006.
- [14] E L Wolf. Applications of graphene an overview[M]. New York:Springer, 2014.
- [15] Hideo Aoki, Mildred S, Dresselhaus. Physics of graphene [M]. New York:Springer, 2014.
- [16] Subbiah, Alwarappan, Ashok Kumar. Graphene-Based Materials Science and Technology [M]. London: Taylor & Francis Group, LLC, 2014.
- [17] Hassan Raza. Graphene Nanoelectronics Metrology, Synthesis, Properties and Applications [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2012.
- [18] Viera Skákalová, Alan B Kaiser. Graphene Properties, preparation, characterisation and devices [M]. Oxford: Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [19] Luis E F, Foa Torres, Stephan Roche, et al. Introduction to Graphene-Based Nanomaterials [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- [20] E L Wolf. Graphene a new paradigm in condensed matter and device physics[M]. Oxford:Oxford University Press, 2014.