石墨烯透明电极在氮化镓基光电器件中的应用

刘鑫^①, 郭伟玲^{①*}, 许坤^①, 徐晨^①, 孙捷^{①②*}

^① 北京工业大学电子信息与控制工程学院, 北京 100124;

^② Department of Microtechnology and Nanoscience, Chalmers University of Technology, Gothenburg 41296, Sweden

* 联系人, E-mail: guoweiling@bjut.edu.cn; jie.sun@chalmers.se

2013-06-24 收稿, 2013-09-06 接受

北京工业大学大面积可控层数石墨烯碳纳米电子学教学科研基地建设项目“211”专款资助

摘要 二维材料石墨烯因其优异的特性或将在下一代纳米电子器件中发挥核心作用. 其用作光电器件上的透明电极是目前公认的短期内最有可能实现产品化的领域. 本文结合实验室的工作, 综述了石墨烯应用作氮化镓(GaN)基光电器件(特别是发光二极管)透明电极的国内外最新研究进展, 并对未来发展方向作了展望.

关键词

石墨烯
透明电极
氮化镓
光电器件

自 2004 年以来^[1], 石墨烯以其优良的性能(如高透明度、高电导率、高迁移率、高热导率和高机械强度等), 在纳米电子学、能源、化学和生物医学等领域显示出巨大的应用潜力. 石墨烯或将成为下一代发光元件、触摸面板、太阳能电池、高速晶体管等器件的核心材料. 自近年一系列影响较大的事件之后(2010 年 Geim 和 Novoselov 获诺贝尔物理奖、2011 年麻省理工学院欲制造 1 km² 的石墨烯、2013 年查尔摩斯工学院牵头欧盟石墨烯旗舰等), 石墨烯引起了人们更大的关注. 不过, 目前石墨烯走出实验室还有不少困难, 除无禁带等本征性问题外, 另一方面是石墨烯的制备^[1~7]和转移技术不成熟^[8~10]、不能有效钝化等. 因此, 短期内石墨烯全面取代硅基 CMOS 逻辑芯片技术是不现实的, 而用作透明电极等被动元件则可行性较强. 据预测^[11], 石墨烯最早可能于 2015~2020 年在触摸屏、电子纸、柔性 OLED (organic light-emitting diodes) 中实用化. 因此, 本文选择石墨烯透明电极在氮化镓(GaN)基光电器件中的应用这一领域, 通过对近年来发表文章的分析, 对最新成果进行了综述, 并对应用前景作了展望.

第三代半导体 GaN 是一种直接带隙化合物, 室温下禁带宽度为 3.4 eV, 载流子带间跃迁产生的辐射

在近紫外波段, 对其适当掺杂后可至可见光区域. GaN 所具有的特点如宽禁带、高发光效率、低能耗、耐高温、抗腐蚀、抗辐射等, 使其成为制备各种高亮度蓝、绿光 LED (light-emitting diode) 和激光器等器件的重要材料^[12~15]. 但 GaN 基光电器件的一个技术难点是 p-GaN 的掺杂非常困难, 目前主要通过 Mg 掺杂和激活实现^[16~18], 这导致 p-GaN 层的电阻率偏大, 妨碍了载流子(空穴)有效注入到整个 pn 结有源区, 发光区域仅局限在电极附近(亦即电流拥挤问题), 而且在 p-GaN 上制作欧姆接触电极也比较困难. 所以, 为了有效地扩展电流、降低正向工作电压, 同时不影响正面出光, 在 p-GaN 上需要附加一个透明导电层, 称为透明电极.

目前在光电器件中, 主流透明电极材料是氧化铟锡(ITO). 该材料性能很好, 但是其中的铟元素在地壳中含量非常有限, 这必将导致其制造成本剧增. 此外, ITO 还有透明波段狭窄、不柔韧、化学稳定性差等缺点, 石墨烯基本上不存在此类问题, 而且制备工艺较简单, 成本廉价. 因此, 石墨烯很有可能成为 ITO 的替代品^[19], 其性能整体上优于其他备选材料, 例如金属网格、金属纳米线、碳纳米管等. 当前, 我国是世界上铟的主产国, 2012 年产量为 390 t, 远远高

引用格式: 刘鑫, 郭伟玲, 许坤, 等. 石墨烯透明电极在氮化镓基光电器件中的应用. 科学通报, 2014, 59: 1087–1093

Liu X, Guo W L, Xu K, et al. Application of graphene as transparent electrodes in gallium nitride based optoelectronic devices (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 1087–1093, doi: 10.1360/972013-740

于第二位的加拿大(70 t). 所以, 出于战略考虑, 寻找 ITO 的替代品对我国的迫切性更是近在咫尺.

1 氮化镓(GaN)基发光二极管中的石墨烯透明电极

石墨烯透明电极在 GaN 基光电器件中的应用是一个新课题, 在 2010 年以前几乎未见任何文献报道. 一方面是由于石墨烯本身是一种新材料; 而更重要的一个原因是石墨烯制备在 2009 年才取得重大进展^[5]. 石墨烯的制备最早是用胶带机械解理块体石墨^[1]; 随后出现了溶液化学方法^[2]和碳化硅热解法^[3]. 第一种方法得到的石墨烯面积小、重复性差, 仅适用于基础研究; 第二种虽可量化生产但石墨烯质量差、层数难以控制、不连续; 而第三种则成本过高且局限于碳化硅基器件中(石墨烯难以从碳化硅上转移). 相比之下, 化学气相沉积法(CVD)与传统半导体工艺兼容, 可生产高质量、大面积、连续的石墨烯, 且价格适中, 是石墨烯在高端电子学领域公认的最好生产方法, 特别是 2009 年使用铜作催化剂以来^[5], 解决了石墨烯层数不均匀的难题. 目前, 世界上最大的单层石墨烯长达 100 m, 是日本 Sony 公司用冷壁 CVD 生长的^[7].

CVD 技术的发展使得石墨烯的大规模电子学应用成为可能, 大大促进了它在 GaN 基光电器件中的研究. 当前, LED 器件是石墨烯与 GaN 半导体联合应用的主要领域. 下面从几个主要技术参数和要点入手进行阐述.

1.1 石墨烯透明度

p-电极的透明度直接决定着器件的出光效率、功耗等性能. 在 LED 的透明电极材料中, ITO 一直占有绝对优势. 需要注意, ITO 是一种 n 型半导体, 但由于在这里用作 p-GaN 的电极, 故称为 p-电极或阳极. ITO 的一个缺点是在短波段的透光率很低, 而石墨烯则从紫外至近红外都广谱透明^[19], 且理论上每增加一层, 透明度仅下降 2.3%. 由于在 GaN 上使用的石墨烯基本在 5 层以内, 所以透明度通常很高. Jo 等人^[20]以 Ni 为催化剂用 CVD 方法制备了方块电阻(方阻)约 620 $\Omega/\square$ 的多层石墨烯, 转移至蓝光 LED 的 GaN 上用作 p 电极, 研究了其光输出特性并与 ITO 进行了对比. 实验发现, 石墨烯电极在波长 400~800 nm 范围内透光率超过 85%, 而 ITO 的透光率则起伏

不定且平均值低于石墨烯. Kim 等人^[21]以 Cu 为催化剂, 采用 CVD 方法生长了石墨烯, 并将其(多层)用作更短波长的 GaN 基紫外 LED 的 p 电极, 对有无石墨烯薄膜电极的 LED 分别测试, 发现石墨烯对电流的扩散效果非常明显. 在 372 nm 波长, 2 层石墨烯的透光率高达 95%, 4 层的亦达 89%, 优于此波段 150 nm 厚的 ITO 68% 的透光率, 如图 1 所示. 而在蓝光及其他更长波段, 二者的透光率则相差不多. 这些结果表明, 石墨烯的透明度完全符合制作 LED 透明电极所需的条件, 且在紫外波段优势尤其明显, 这种广谱透明的特性是其他透明导电薄膜所不具备的.

1.2 石墨烯方阻

前面石墨烯和 ITO 的透光率对比并不是建立在同一个电学基点上的, 理论上讲应该令具有相同方阻的两种材料相比才更加严格. 但是, 目前石墨烯的方阻与 ITO 仍有较大差距, 这也是限制其发展的一大阻力. 例如, 商用 ITO 在 550 nm 处(人眼最敏感波段)的透光率大约是 80%, 方阻则低至 10 $\Omega/\square$. 一般为了达到这样低的电阻, 石墨烯的层数必须很大, 其透明度也大打折扣, 甚至不能用来做透明导电薄膜. 所以, 目前在 GaN 基光电器件应用中, 石墨烯的方阻都要比商用 ITO 高 1~2 个数量级.

理论上, 本征石墨烯的方阻约为 6 $k\Omega/\square$ ^[19]. 实际的石墨烯在生产工艺中都不可避免地会被掺杂, 所以方阻将低于此值, 例如典型 CVD 单层石墨烯的方阻在几百到上千欧姆. 通过增加层数(一般不超过 5 层), 在不过分牺牲透明度的前提下, 电阻可以进一步降低, 不过即使如此, 阻值仍然明显偏大. Seo 等人^[22]用化学溶液法制备的石墨烯电极(合并有 ITO 纳

图 1 石墨烯与 ITO 透明电极的透光率比较^[21]

米点的网络)的方阻约为 $2 \text{ k}\Omega/\square$, 在 550 nm 的透光率为 85% . Zhang 等人^[23]用铜催化 CVD 生长的多层石墨烯的方阻也在千欧量级. Seo 等人^[24]用同样方法生长的石墨烯方阻要更低一些, 为 $290 \Omega/\square$, 但仍比 ITO 高 1 个数量级. 但是, 如前所述, 它的优势是广泛光谱波段的高透明度($400\sim 800 \text{ nm}$, 95% ^[24]).

1.3 石墨烯掺杂

石墨烯的方阻相对较大主要是由于目前制备技术的局限使其存在大量晶格缺陷和晶界. 解决此问题的一个重要方法是掺杂, 例如杂质原子进入石墨烯晶格的替位式掺杂和表面化学吸附掺杂等. Lherbier 等人^[25]通过理论计算发现硼原子或氮原子可取代碳原子进入石墨烯晶格形成有效的 p 型或 n 型的替位式掺杂. 实验上, Wei 等人^[26]用 CVD 法以 CH_4 和 NH_3 等为气源在 800°C 的 Cu 薄膜上成功制备了氮掺杂的多层(大约 2~6 层)石墨烯, X 射线光电子能谱显示 N 元素含量在 8.9% 左右, 且大部分已经通过替位原子的形式进入了石墨烯的晶格. 但这种技术尚未发展成熟, 难获得很高的掺杂浓度. Kasry 等人^[27]利用硝酸作为石墨烯的 p 型掺杂剂, 使电子转移至硝酸中改变石墨烯的特性来进行表面化学吸附掺杂. 他们设计了两种方案(图 2), 第一种是石墨烯每层都掺杂后再叠加起来; 另一种是先把石墨烯叠加起来再在最上面那一层掺杂. 实验发现第一种掺杂得到的石墨烯的方阻降低了 3 倍, 达到 $90 \Omega/\square$. 由于硝酸有效清除了石墨烯各层在生长、转移过程中所吸附的杂质, 其光学特性优于第二种结构, 在 550 nm 波长的透光率约为 80% . Bae 等人^[6]也发现经硝酸处理后石墨烯中载流子浓度显著提高(未处理时约 $4.3\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 处理后为 $9.4\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), 由于材料的载流子迁移率也高, 故 4 层石墨烯的方阻已降低至 $30 \Omega/\square$, 而可见光透光率仍近 90% , 其整体性能已优于标准 ITO 透明电极. 但尽管硝酸掺杂石墨烯掺杂浓度高, 其稳定性仍较差, 原因是其基于表面化学吸

图 2 利用硝酸掺杂石墨烯的两种结构示意图^[27]

附的原理, 一段时间后方阻会有很大的回升^[28].

1.4 石墨烯与 GaN 的电学接触以及器件工作电压

在 GaN 半导体材料上使用石墨烯需要考虑一些特别的问题. 石墨烯的功函数理论上约为 4.5 eV , 但 p-GaN 的功函数却高约 7.5 eV . 因此, 二者接触时, 由于费米能级需要对齐, 将产生很大的接触电势差, 导致大的接触电阻, 阻碍载流子的有效注入并使工作电压增大. 图 3 示意性地阐述了这一情况. 目前主要通过石墨烯掺杂和引入界面插层来缓解此困难. 其实质都是通过调节材料的功函数来降低接触势垒. 掺杂的实质是改变石墨烯中的载流子数目, 由于石墨烯的电子态密度很小, 会使其费米能级产生浮动, 如同量子电容, 事实上起到了调节功函数的作用. Bae 等人^[6]用 HNO_3 处理石墨烯时, 发现石墨烯的功函数有 130 meV 的变化. Chandramohan 等人^[29]使用 AuCl_3 溶液对石墨烯进行 p 型掺杂, 发现石墨烯的功函数最大可以提高至 4.93 eV . Choe 等人^[30]也进行了类似的研究, 并指出三氯化金掺杂会在石墨烯表面产生吸附的纳米金颗粒. 在他们的研究中, 多层石墨烯由镍催化 CVD 合成, 经 5 mmol/L AuCl_3 处理后其功函数可提高至 4.77 eV , 20 mmol/L AuCl_3 处理后可提至 5.12 eV . 虽然掺杂可调节功函数, 改进石墨烯与 GaN 的接触, 但是它的副作用是降低了透光率(未处理与 5 mmol/L AuCl_3 , 20 mmol/L AuCl_3 处理的石墨烯在 400 nm 波长处的透光率分别为 89% , 85% , 78%). 另外, 掺杂纳米金颗粒使器件的成本显著提高, 且可靠性较差.

在石墨烯与 GaN 之间引入与 GaN 接触相对较好的插层材料, 也可以达到改善接触、降低工作电压的目的. 该材料的功函数一般应介于石墨烯与 GaN 之间, 可对载流子注入起到台阶的作用. 例如, Shim 等人^[31]在石墨烯上沉积 3 nm 厚的镍薄膜, 经 500°C 退

图 3 石墨烯与 GaN pn 结接触前的能带示意图

火后,部分镍通过石墨烯的缺陷扩散至其与 p-GaN 的界面处.使用这种透明电极的 GaN 紫外 LED 相比于仅用石墨烯电极的器件,在 20 mA 电流下,其工作电压由 13.2 V 下降至 7.1 V,电极的方阻约 690 $\Omega/\square$,在 365~700 nm 波长的透光率近 75%. Lee 等人^[32]用 1 nm Ni/1 nm Au 作为插层,获得了低于 4 V 的工作电压(20 mA),可见光区透明度约 78%.

不难看出,上述提高电学接触性能、降低工作电压的手段均是以牺牲透光率为代价的.本课题组设计了一种新结构^[33],即在石墨烯和 p-GaN 之间插入一层超薄 ITO (功函数 4.8 eV).之前,ITO 纳米点界面材料曾被报道过^[22],但降低工作电压的效果不是非常突出,且工艺复杂,所以提出了使用薄膜插层.3 层石墨烯由铜催化 CVD^[4]并依次转移到 p-GaN 表面制成.图 4(a)~(c)中的透明电极分别是 3 层石墨烯,10 nm ITO,10 nm ITO+3 层石墨烯.显然,没有石墨烯的 LED 有电流拥挤问题.图 5 中可以看到,使用带 7~10 nm ITO 插层的石墨烯电极 GaN LED 的工作电压(20 mA)为 3.9 V,仅比标准的 240 nm ITO 器件高 0.3 V.由于这样薄的 ITO 透光率在 99%以上(460 nm),故可以在获得如此低的工作电压同时也保持了高透明度,是目前同类研究中的一个突破.数据显示,器件可见光区的透光率达到了 240 nm ITO 标准器件的水平,而在紫外区则过之(79%相比于 59%).

2 太阳能电池及激光器中的石墨烯透明电极

石墨烯用作 GaN 基光电器件的透明电极,除了在 LED 方面取得了重要突破以外,在太阳能电池、激光器等方面也有一些进展,但总的来说,研究尚处于起步阶段. Choe 等人^[30]利用金纳米颗粒修饰的石墨烯作为太阳能电池的透明电极,发现在 AM 1.5 G 照射强度下(100 mW/cm² 的太阳模拟器所产生),20

mmol/L AuCl₃ 处理后的石墨烯太阳能电池器件的短路电流密度为 0.67 mA/cm²,开路电压为 2.25 V,填充因子为 0.77,得到的 PCE (peak-to-correlation energy)值为 1.2%(未用 AuCl₃ 处理的 PCE 为 0.9%),在 380 nm 处外量子效率约为 28%(未用 AuCl₃ 处理的约 24%). 可以看到,通过使用金纳米颗粒修饰(亦即 AuCl₃ 掺杂),石墨烯太阳能电池的功率转换效率得到了一定的提高.

本课题组^[34]目前正在将石墨烯用作 GaN 基垂直腔面发射激光器(VCSEL)的透明电极的探索性研究,发现单层 CVD 石墨烯可以承载的电流密度接近 300 A/cm²,双层则达到 1 kA/cm²,虽然仍显著低于理论预期值(由于石墨烯与 GaN 的界面接触不佳,过大的电流会导致其击穿),但是已经接近于 GaN 基 VCSEL 透明电极的门限要求(大约为 3 kA/cm²).

3 总结与展望

当前,传统 ITO 透明电极正面临资源枯竭、光谱狭窄等诸多困难.石墨烯由于其优异的性能,非常有望在将来替代 ITO,特别是在近期大面积高质量石墨烯的 CVD 量产技术日益成熟的背景下,这种趋势尤为明显.不过,石墨烯在 GaN 基光电器件中用作电极的研究历史只有 3 年左右,已报道的成果均是原理性实验,综合性能尚不足以与传统器件竞争.已发表的论文较少,主要集中在 LED 上,绝大多数出自韩、中、美、日等国.由于石墨烯电极是一种表层被动元件,对它的研发设计与具体器件的有源区关系不大,只在提高载流子注入效率的时候需要考虑衬底接触层(一般是 p-GaN)的情况.例如,提高透明度、降低方阻是对任何透明电极的通用要求,并不因 GaN 基底而异.本文之所以专题讨论 GaN 基器件是因为相比于其他(如砷化镓基)器件,它对透明电极的依赖性更强,而且这也是石墨烯最可能率先走出实验室的

图 4 使用 3 层石墨烯(a), 10 nm ITO (b)及 10 nm ITO+3 层石墨烯(c)透明电极的 GaN 发光二极管的电致发光照片^[33]

图5 具有不同的透明电极的 GaN LED 的 $I-V$ 特性^[33]

领域之一(作为对比,有机光电器件技术不够成熟,载流子从石墨烯中注入有源区的势垒高,对电极柔韧性还有要求,技术门槛更高)。下面对此领域尚存在的问题和改进办法加以点评和展望。

石墨烯的光学性质非常优良。一般来说,5层以内石墨烯的透明度即使考虑到掺杂、缺陷等因素仍然至少大于80%,可满足LED的基本要求。特别需要强调的是石墨烯的广谱透明性质,由于GaN器件的一个主要应用领域是短波长波段(包括紫外),所以石墨烯在这一点上与ITO相比具有极大的优势。而另一方面,尽管理论上石墨烯的整体光电性能优于ITO^[19],但由于其应用尚不成熟,一些技术指标在实际中还需提高。例如,石墨烯的方块电阻明显逊于ITO,在相同透光率下,一般会低1个数量级以上。由于石墨烯的层数增加太多会影响透明度,解决这一问题的最终方法只有掺杂。有效的掺杂不仅可降低石墨烯的方阻而且还可提高其功函数,但难点是要保持效果稳定且不过分牺牲透明度。Wei等人^[26]提出的CVD过程中的替位掺杂很有潜力,但目前对其机理、效果都知之甚少。最近报道的在真空中对石墨烯进行 FeCl_3 插层技术^[35],虽然不是替位掺杂,但由于 FeCl_3 进入石墨烯层间,稳定性得到提高。目前这种方法获得的数据显示,84%透光度时的石墨烯方阻仅 $8.8 \Omega/\square$,下一步应该将其试用于GaN基光电器件中。

不论石墨烯电极自身的性能如何高,如果与衬底的接触势垒过大,注入载流子将非常困难。石墨烯与p-GaN的功函数差约3 eV,由此产生的势垒使器件工作电压升高,有时甚至大于10 V。由于石墨烯用于GaN器件尚在起步阶段,大多数研究旨在解决电流拥挤问题即可,并未关注高电压,但要真正实用

化,这却是一个不可回避的问题。本课题组首次进行了GaN表面非催化直接沉积石墨烯的研究^[36],实验中并没有在这样生长的石墨烯与GaN衬底间观测到肖特基势垒^[36]。究其原因,其一是石墨烯在沉积过程中被掺杂(这是非催化生长的特点),使其功函数与衬底更匹配;其二是石墨烯与衬底的界面非常洁净且经过高温真空处理。也就是说,在GaN上直接生长的石墨烯与衬底的电学接触较好,而且规避了转移这一技术瓶颈,即没有了从催化剂转移至GaN过程中很难避免的石墨烯褶皱、孔洞、杂质等。GaN外延结构本身就是高温生长的,所以石墨烯CVD的高温不会对其造成损坏,最后再进行器件加工。因此,笔者认为这是改善电学接触、最终实现实用化的一条捷径。

硅集成电路取得巨大成功的原因之一是有稳定的绝缘层氧化硅,而相比之下石墨烯的钝化问题还没有很好地解决。由于钝化是生产线下游工艺,目前许多文献尚未涉及,但可以预测,它必将是一个决定石墨烯器件可靠性的关键环节。图6示意了Kim等人^[37]在石墨烯上沉积一层 SiN_x 来防止其被氧化的过程,大大提高了器件的稳定性。这对于大功率、大电流器件至关重要,因为发热会加速石墨烯氧化。目前,最理想的钝化材料尚在寻找之中,而这是石墨烯最终走向实用的必经之路。

截至目前,已报道的石墨烯-氮化镓器件仅限于平面结构。其实,将来许多特殊结构也可与石墨烯结合起来。例如,GaN纳米柱LED可形成光波导结构、增大侧面出光面积进而提高光提取效率。利用石墨烯的超强机械强度,可将其悬浮在纳米柱上用作透

图6 石墨烯电极上无(a)/有(b) SiN_x 钝化层结构的对比及其对石墨烯氧化的影响^[37]

明电极^[38], 而这对 ITO 来说, 若不对纳米柱之间进行填隙是不可能做到的. 如前所述, 石墨烯用在 GaN 基激光器上的电极研究还处在原理论证阶段, 目前主要的困难是电极承载的电流密度过低, 达不到激光器的门槛要求. 而另一方面, 石墨烯却是以能承载大电流著称的, 且长时间使用也没有电迁移现象, 所以它的击穿极可能发生在其与 GaN 的界面处. 此处

更凸显出改善界面电学接触的重要性, 而直接沉积石墨烯是很有前途的解决方案之一^[36].

总之, 作为一种新型透明电极材料, 石墨烯的各种优良性能毋庸置疑. 目前面临的几个困难都不是本征性的, 随着有关技术的进步, 文献[33]中的 ITO 插层将可以被去掉, 石墨烯彻底取代 ITO 或许只是时间上的问题.

致谢 感谢查尔摩斯工学院 A. Yurgens 教授、Å. Haglund 副教授, 北京工业大学邓军副教授、朱彦旭副教授等在稿件撰写过程中提供的帮助.

参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotech*, 2009, 4: 217–224
- Kedzierski J, Hsu P, Healey P, et al. Epitaxial graphene transistors on SiC substrates. *IEEE Trans Electron Devices*, 2008, 55: 2078–2085
- Sun J, Lindvall N, Cole M T, et al. Low partial pressure chemical vapor deposition of graphene on copper. *IEEE Trans Nanotech*, 2012, 11: 255–260
- Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312–1314
- Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 574–578
- Kobayashi T, Bando M, Kimura N, et al. Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 023112
- de la Rosa C, Sun J, Lindvall N, et al. Frame assisted H₂O electrolysis induced H₂ bubbling transfer of large area graphene grown by chemical vapor deposition on Cu. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 022101
- Lock E H, Baraket M, Laskoski M, et al. High-quality uniform dry transfer of graphene to polymers. *Nano Lett*, 2012, 12: 102–107
- Reina A, Jia X T, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2009, 9: 30–35
- Novoselov K S, Fal V I, Colombo L, et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, 490: 192–200
- Kung P, Saxler A, Zhang X, et al. High-quality AlN and GaN epilayers grown on (00·1) sapphire, (100), and (111) silicon substrates. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 2958–2960
- Morkoc H, Strite S, Gao G B, et al. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor-device technologies. *J Appl Phys*, 1994, 76: 1363–1398
- Fasol G. Room-temperature blue gallium nitride laser diode. *Science*, 1996, 272: 1751–1752
- Nakamura S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes. *Science*, 1998, 281: 956–961
- Amano H, Kito M, Hiramatsu K, et al. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron-beam irradiation (LEEBI). *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28: L2112–L2114
- Nakamura S, Mukai T, Senoh M, et al. Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: L139–L142
- Neugebauer J, Vandewalle C G. Role of hydrogen in doping of GaN. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 1829–1831
- Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, et al. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat Photon*, 2010, 4: 611–622
- Jo G, Choe M, Cho C Y, et al. Large-scale patterned multi-layer graphene films as transparent conducting electrodes for GaN light-emitting diodes. *Nanotechnology*, 2010, 21: 175201
- Kim B J, Lee C, Jung Y, et al. Large-area transparent conductive few-layer graphene electrode in GaN-based ultra-violet light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 143101
- Seo T H, Lee K J, Oh T S, et al. Graphene network on indium tin oxide nanodot nodes for transparent and current spreading electrode in InGaN/GaN light emitting diode. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 251114
- Zhang Y Y, Wang L C, Li X, et al. Annealed InGaN green light-emitting diodes with graphene transparent conductive electrodes. *J Appl Phys*, 2012, 111: 114501

- 24 Seo T H, Lee K, Park A, 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. *Opt Exp*, 2011, 19: 23111–23117
- 25 Lherbier A, Blase X, Niquet Y M, et al. Charge transport in chemically doped 2D graphene. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 036808
- 26 Wei D C, Liu Y Q, Wang Y, et al. Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Lett*, 2009, 9: 1752–1758
- 27 Kasry A, Kuroda M A, Martyna G J, et al. Chemical doping of large-area stacked graphene films for use as transparent, conducting electrodes. *ACS Nano*, 2010, 4: 3839–3844
- 28 Kim K K, Reina A, Shi Y M, et al. Enhancing the conductivity of transparent graphene films via doping. *Nanotechnology*, 2010, 21: 285205
- 29 Chandramohan S, Kang J H, Katharria Y S, et al. Work-function-tuned multilayer graphene as current spreading electrode in blue light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 023502
- 30 Choe M, Cho C Y, Shim J P, et al. Au nanoparticle-decorated graphene electrodes for GaN-based optoelectronic devices. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 031115
- 31 Shim J P, Seo T H, Min J H, et al. Thin Ni film on graphene current spreading layer for GaN-based blue and ultra-violet light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 151115
- 32 Lee J M, Jeong H Y, Choi K J, et al. Metal/graphene sheets as p-type transparent conducting electrodes in GaN light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 041115
- 33 Xu K, Xu C, Deng J, et al. Graphene transparent electrodes grown by rapid chemical vapor deposition with ultrathin indium tin oxide contact layers for GaN light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 162102
- 34 Stattin M, de la Rosa C, Sun J, et al. Metal-free graphene as transparent electrode for GaN-based light emitters. *Jpn J Appl Phys*, 2013, 52: 08JG05
- 35 Khrapach I, Withers F, Bointon T H, et al. Novel highly conductive and transparent graphene-based conductors. *Adv Mater*, 2012, 24: 2844–2849
- 36 Sun J, Cole M T, Ahmad S A, et al. Direct chemical vapor deposition of large-area carbon thin films on gallium nitride for transparent electrodes: A first attempt. *IEEE Trans Semicond Manufact*, 2012, 25: 494–501
- 37 Kim B J, Lee C, Mastro M A, et al. Buried graphene electrodes on GaN-based ultra-violet light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 031108
- 38 Xu K, Xu C, Xie Y, et al. GaN nanorod light emitting diodes with suspended graphene transparent electrodes grown by rapid chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 222105

Application of graphene as transparent electrodes in gallium nitride based optoelectronic devices

LIU Xin¹, GUO WeiLing¹, XU Kun¹, XU Chen¹ & SUN Jie^{1,2}

¹College of Electronic Information and Control Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

²Department of Microtechnology and Nanoscience, Chalmers University of Technology, Gothenburg 41296, Sweden

By virtue of the excellent properties, two-dimensional material graphene is expected to be the core of the next generation nanoelectronic devices, where the transparent electrodes on optoelectronic devices are widely acknowledged to be the fastest and most feasible application. In combination with our own work, this paper reviews the most recent domestic and international research progresses on graphene's application as transparent electrodes for gallium nitride (GaN) based optoelectronic devices (especially light emitting diodes). The future trend of development is also discussed.

graphene, transparent electrodes, gallium nitride, optoelectronic devices

doi: 10.1360/972013-740