

文章编号 1004-924X(2016)增-0162-07

蓝光辐照对 PET 和 SiO₂ 基石墨烯导电性能的影响

刘显明*, 曹雪颖, 李相迪, 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: 石墨烯透明电极在光照下可能会产生电学性能变化, 对于 LED 背光源, 蓝光成分比重较大。为了研究石墨烯在蓝光辐照下的电学性能, 以不同基底的石墨烯电极为样品, 包括分别代表柔性和硬质应用的 PET 和 SiO₂ 基石墨烯, 介绍了这两种基底的石墨烯透明电极在不同功率蓝光辐照下, 在不同环境气氛中的导电性能变化, 并分析了掺杂对石墨烯导电稳定性的影响。实验结果表明: 不同基底石墨烯样品的导电性能在蓝光辐照下均会发生变化, 其变化程度和速度受光照时间、环境气氛、掺杂和辐照功率的共同影响。SiO₂ 基、PET 基在 9 mW 光源的长期照射下, 未掺杂真空环境辐射 10 h 时相对电阻的变化分别为 29.5% 和 10.1%, 掺杂后降至 13.0% 和 4.6%, 大气环境中降至 7.1% 和 2.7%。可见气体分子和 AuCl₃ 掺杂剂的吸附作用会减小电导变化, 提高石墨烯的电阻稳定性。该研究结果可为改善石墨烯透明电极长期应用的稳定性提供参考。

关键词: 石墨烯透明电极; PET 基底; SiO₂ 基底; 导电性能; 电阻稳定性; 蓝光辐照

中图分类号: TN29 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20162413.0162

Electrical conductivity of graphene film electrodes on PET and SiO₂ substrate under blue light irradiation

LIU Xian-ming*, CAO Xue-ying, LI Xiang-di, 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)

* Corresponding author, E-mail: xianming65@163.com

Abstract: Light irradiation could result in the decline of electric property of transparent graphene electrodes, which was dominated by blue light for LED backlight. In order to study the stability of the electric properties under blue light irradiation, graphene electrodes with different substrates were taken as the samples, including the flexible PET-based and inflexible SiO₂-based graphenes. Then the conductivity of the graphenes under blue light irradiation of different powers and different environmental atmospheres were investigated, and the impact of doping on the conductivity stability was analyzed. The results indicate that the conductivity of graphene with different substrates, changes in blue light, with the amplitude and speed of the variation subjected to the irradiation time, environmental atmosphere, doping and irradiation power. Under the 10 h long-term irradiation, the relative resistances of the PET-based and SiO₂-based graphenes without dopants in vacuum decrease by 29.5% and 10.1%

收稿日期: 2016-05-28; 修订日期: 2016-06-16.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 61405019); 重庆市基础与前沿研究计划项目(No. cstc2014jcyjA50023); 中央高校基本科研业务费专项(No. 106112015CDJXY120006)

respectively. After doping, those values drop to 13.0% and 4.6% respectively in the same environment while decline to 7.1% and 2.7% respectively in the ambient environment. The absorption of gas molecules and AuCl₃ dopant can reduce such conductivity change and improve the resistance stability of graphene. The research provides significance reference for the stability enhancement of the long-term application of transparent graphene electrodes.

Key words: graphene transparent electrode; PET substrate; SiO₂ substrate; electrical conductivity; resistance stability; blue light irradiation

1 引言

石墨烯具有良好的导电性、透光性和柔韧性等特点,是透明导电薄膜的优良材料,可用做触摸屏、电子纸、柔性屏等器件的透明电极^[1-4],成为 ITO 等传统透明电极的替代材料。透明电极的主要作用在于通光导电,应用时将长期在光照状态下进行导电。因此,研究石墨烯在光照下的导电性能非常重要。Iqbal 等人在自然空气条件下,用紫外光照射 Si/SiO₂基底石墨烯,发现石墨烯电阻的变化量会随着光照时间的不同而不同^[5]。Shi 等人发现光照会减小石墨烯的电阻,光照后遮光石墨烯电阻会增加^[6]。Lin 等人在不同的气压条件下光照石墨烯样品,发现石墨烯除了在自然空气条件下电阻会随光照发生变化,在真空条件下电阻也会变化^[7]。这些实验都在紫外光照射下完成,与透明电极的实际应用条件不符,其导电性能变化主要因紫光破坏 C-C 键导致^[5-10]。还有人在部分可见光辐照下进行了相关实验。Kim 等人利用光致变色分子对硅/二氧化硅基底石墨烯进行改性,并用钨灯对其进行照射,发现在钨灯照射下电导会增大^[11]。但研究对象并非针对透明电极应用的石墨烯材料,且仅有单一条件的结果,无助于了解石墨烯产生辐照特性变化的原因。

分析目前透明电极的实际应用条件可知,触摸屏等应用透明电极的器件主要采用白光 LED 作为背光源,而白光主要利用蓝光芯片激发荧光粉的方法产生^[12],蓝光在其发光光谱中占有很大比重,且属于可见光波段中光子能量最大的部分。此外,作为透明电极应用时必须采用大面积的石墨烯。目前,主要利用化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 生长的方式制备^[13-14]大面积石墨烯,并进行掺杂以改善其导电性^[15]。石墨烯电极的基底也必须是透明材料,常见的基底

包括硬质和柔性两类,典型代表材料有 SiO₂ 和 Polyethylene Terephthalate (PET)。因此,要了解石墨烯作为透明电极应用时的导电性能,必须针对材料本身及其实际条件进行研究。针对以上问题,本文实验研究了不同掺杂条件和不同基底的石墨烯透明电极在不同环境气氛和光功率蓝光辐照下的导电性能变化,包括周期光照和长期光照的导电性能变化,并对其变化机理进行了分析。

2 实验样品与系统

2.1 样品制备

实验样品为 CVD 生长的铜基单层石墨烯,转移时,将铜基石墨烯涂上 PMMA 胶(聚甲基丙烯酸甲酯),再放入铜刻蚀液里得到 PMMA/石墨烯薄膜,用去离子水清洗后浸入 AuCl₃ 水溶液中 3 min 进行掺杂,再用去离子水清洗,得到掺 Au³⁺ 石墨烯样品。接着用基底材料 SiO₂ 和 PET 将 PMMA 薄膜捞起并加热,再去除 PMMA 胶,得到 PET/SiO₂ 基石墨烯。实验中所用石墨烯样品为 3 mm×15 mm 的矩形条状, PET 基石墨烯实验样品通过直接裁剪的方式得到; SiO₂ 基石墨烯实验样品则经过掩模曝光、显影方式,再用磁增强反应离子刻蚀机将超出尺寸外的石墨烯刻蚀后得到。

2.2 实验系统

光照对石墨烯导电特性影响的实验系统如图 1 所示。样品置于可通光的真空腔内,真空实验时的最小气压为 0.1 Pa。样品通过银浆与银线相连,其电阻由与银线相连的阻抗分析仪直接测量。光源采用中心波长为 450 nm 的蓝光激光二极管,由电流源控制功率,利用孔阑控制光斑直径为 5 mm,腔内样品的受光照功率分别为 6, 9 和 12 mW。每组实验时光源始终开启以保持功率稳定,做周期光照实验时光路通断由电控机械开关自动执行。时间周期为 600 s (光照 300 s, 遮光

300 s), 实验持续 3 个周期。

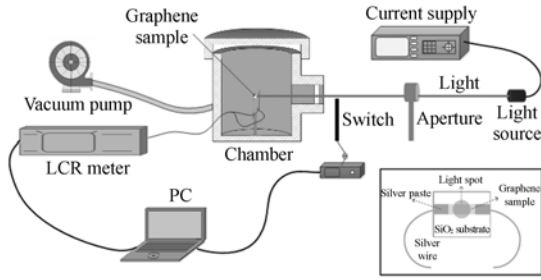


图 1 光照对石墨烯导电性影响的实验系统示意图
Fig. 1 Schematic diagram of experimental system for electrical conductivity analysis of graphene under illumination

3 实验结果与分析

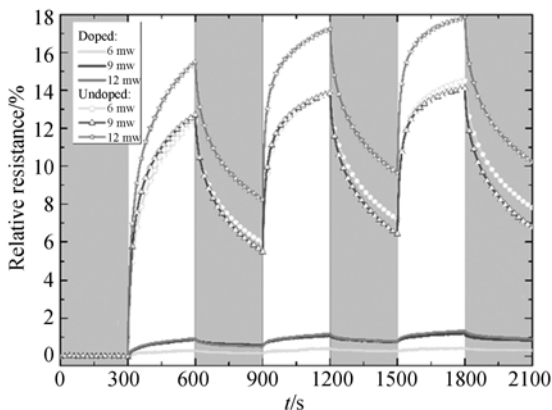
利用上述实验样品和系统,进行了辐照对石墨烯导电特性影响的实验。由于绝对电阻 R 与样品的尺寸相关,为减小由样品形状差异导致的测量误差,本文采用电阻的相对变化 ΔR 进行比较分析:

$$\Delta R = (R - R_0) / R_0 \times 100\%, \quad (1)$$

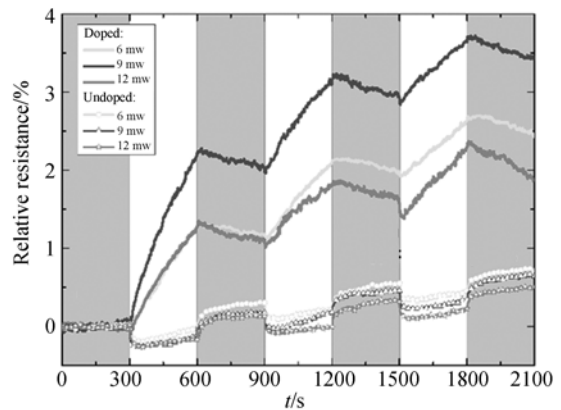
其中 R_0 为光照前暗态稳定状态下的电阻平均值。周期光照实验时 R_0 取前 300 s 的暗态电阻数据的平均值,长期持续光照实验时 R_0 取前 1 000 s 的暗态电阻数据的平均值。

3.1 大气环境下周期光照

实验中,将未掺杂/掺杂 AuCl_3 的 SiO_2 基和 PET 基石墨烯样品至于大气环境氛围中,分别用不同光功率的光源进行周期光照,得到样品相对电阻随时间的变化关系,如图 2 所示。



(a) SiO_2 基石墨烯样品
(a) Graphene on SiO_2 substrate



(b) PET 基石墨烯样品
(b) Graphene on PET substrate

图 2 在大气环境下,石墨烯电阻的相对变化随时间变化的周期光照关系图

Fig. 2 Relative resistance of graphene versus time in atmosphere under periodic illumination

从图 2 可以看出, SiO_2 基石墨烯在每一光照-遮光周期,受光照后电阻迅速增加,但增速逐步变缓;光照停止后电阻迅速减小,同样减速逐步放缓,一个周期后电阻最终比光照开始时要大。PET 基石墨烯样品与 SiO_2 基石墨烯有相似的变化趋势,但电阻相对变化值较小,且电阻增加或下降速度比较稳定。此外, PET 基石墨烯在光照瞬间其电阻有短时间的迅速降低,而停止光照时则先迅速增加而后缓慢降低。

对于不同基底,掺杂对其电阻变化的影响不同。相对未掺杂的样品,掺杂后的 SiO_2 基石墨烯电阻变化受光照的影响大幅降低,实验结束后 9 mW 光源照射下样品的电阻相对变化值由 6.8% 降至 0.8%;而对于 PET 基石墨烯,掺杂反而导致石墨烯电阻受光照影响的变化更大,对应的变化值由 0.6% 增至 3.5%。

3.2 真空环境下周期光照

在真空环境下重复上述实验,得到样品相对电阻随时间的变化关系,如图 3 所示。

从图 3 可以看出,两种基底石墨烯在真空环境中与大气环境中的变化趋势相似,且真空氛围中石墨烯样品的电阻变化受光照的影响减弱。在大气和真空环境氛围中,两种基底样品经过一个周期,电阻有一定的增长;随着周期的增加,光照期间对样品电阻相对变化量的影响逐渐减小,遮光期间影响基本相同。

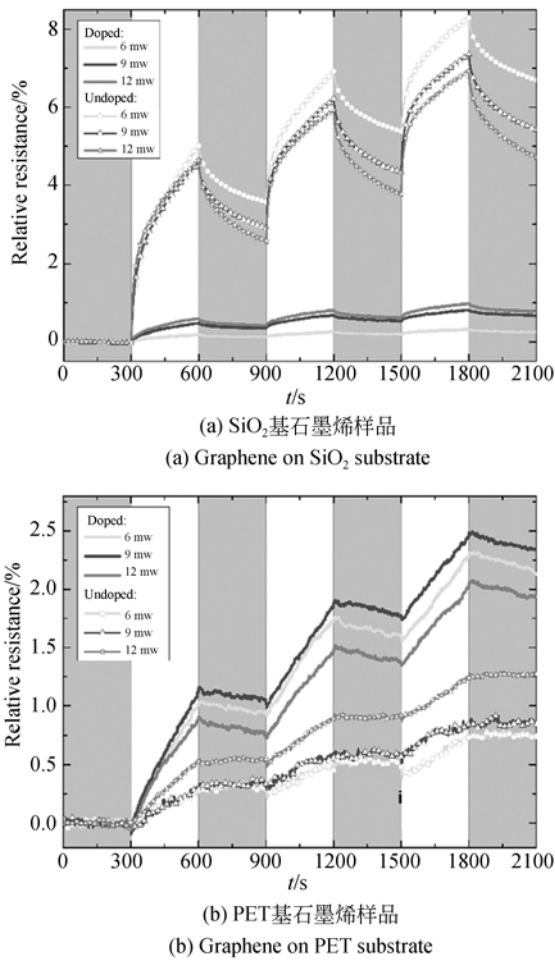


图 3 在真空环境下,石墨烯电阻的相对变化随时间变化的周期光照关系图
Fig. 3 Relative resistance of graphene versus time in vacuum under periodic illumination

同大气环境结果一致,对于不同基底,掺杂对电阻变化的影响不同。相对未掺杂的样品,掺杂后的 SiO₂基石墨烯电阻变化受光照的影响大幅降低,实验结束后 9 mW 光源照射下样品的电阻相对变化值由 5.4% 降至 0.7%;而对于 PET 基石墨烯,掺杂反而导致石墨烯电阻受光照影响的变化更大,对应的变化值由 0.9% 增至 2.3%。对比大气环境,在真空环境氛围中,掺杂对电阻的影响更小。

3.3 长期光照稳定性实验

实验中,将样品分别至于大气/真空环境氛围中,用光功率为 9 mW 的光源进行长期光照,得到不同样品相对电阻随时间的变化关系,如图 4 所示。

从图 4(a)看出,长期光照中,SiO₂基石墨烯

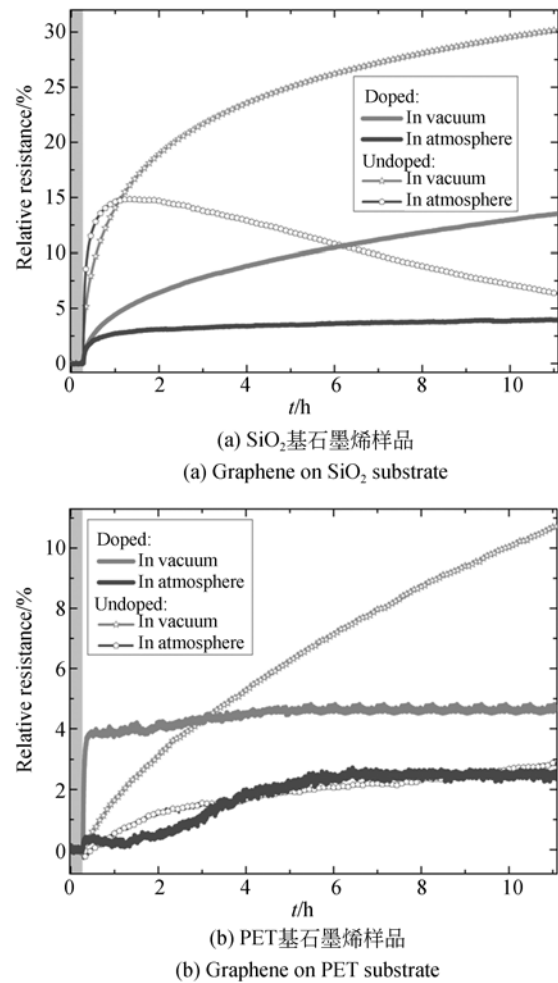


图 4 石墨烯电阻的相对变化随时间变化的长期光照关系图
Fig. 4 Relative resistance of graphene versus time under long-term illumination

样品的电阻先迅速增加再缓慢增长,最终趋于平稳(未掺杂 SiO₂基石墨烯样品在大气环境中,电阻增长后再缓慢下降)。光照后短期内,大气环境中的样品电阻相对变化更多,经过一段时间后,电阻增加变慢,相对电阻变化更小。从图 4(b)看出,PET 基石墨烯样品受光照后,电阻瞬间减小后缓慢增长,最终趋于平稳。光照后短期内,大气环境中的掺杂样品电阻相对变化最多,经过一段时间后,电阻增加变慢,相对电阻变化反而最小;真空环境中的未掺杂样品经过一段光照时间后,相对电阻变化反而最大。

长期光照,掺杂对电阻变化的影响不相同。对于两种基底样品,无论处于真空氛围还是大气氛围,掺杂后的样品受光照后重建电阻平稳的时

间短,更快趋于平稳状态,电阻相对变化值小,受光照影响小。9 mW光照射 10 h,掺杂后的样品在真空环境中, SiO_2 基石墨烯样品的电阻相对变化值由29.5%降至13.0%;对于PET基石墨烯,对应的变化值由10.1%降至4.6%。

长期光照,环境氛围对电阻变化的影响不相同。对于两种基底样品,无论掺杂与否,处于大气环境中的样品在光照后电阻发生变化到重建平稳过程中,电阻相对变化值小,受光照影响小。9 mW光照射 10 h,从真空环境到大气环境,未掺杂的 SiO_2 基石墨烯样品的电阻相对变化值由29.5%降至7.1%;对于未掺杂的PET基石墨烯,对应的变化值由10.1%降至2.7%。不同氛围中样品受光照后重建电阻平稳的时间不同, SiO_2 基石墨烯样品在大气环境下所需时间短、速度快,更快趋于平稳状态;而PET基石墨烯样品则在真空环境下所需时间短、速度快,更快趋于平稳状态。

4 分析与讨论

由实验结果可知,光照对电阻的影响分为两个阶段,即瞬间降低和缓慢上升,部分样品在光照瞬间的电阻降低现象并不明显,呈现缓慢上升的趋势。本征石墨烯为零带隙结构,很容易受到表面吸附、掺杂等影响而改变从而打开带隙,形成与半导体类似的结构^[16]。因此在受到光照瞬间产生光电导效应,即产生附加光电导,电阻迅速降低。与半导体材料光电导效应不同,光照对电阻的影响相对微弱。而在后一阶段,电阻变化缓慢,其原因有两种:一方面,光辐照在样品上会引起温度的变化,进而导致电阻变化;另一方面,石墨烯所处环境氛围中的气体分子、微粒和石墨烯薄膜所依附的基底会因光照而产生光致吸附/脱附作用^[17-18],使石墨烯薄膜表面的载流子浓度发生变化,进而导致电阻变化。由于本实验中光源未进行聚焦,且大部分光能量均透过表面石墨烯电极和透明基底,有限元分析计算表明其温升小于1 mK,因此可完全忽略光热效应导致的温升影响。

作为典型的二维材料,石墨烯具有上下两个表面。本实验中石墨烯上表面为大气或真空环境气氛,下表面为基底材料。光照作用会引起材料

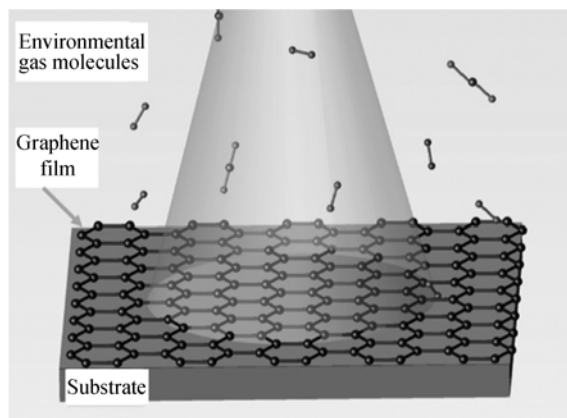


图 5 石墨烯薄膜样品的光照示意图

Fig. 5 Sketch of graphene film sample under illumination

表面力场的改变,使得材料表面吸附或脱附表面附近的环境分子(或环境中的微粒),这些分子与石墨烯作用,可能改变其能带结构并导致其导电性能的变化。石墨烯薄膜处于气体环境时,薄膜附近的环境气体分子、微粒和基底分子会在表面力场作用下吸附于石墨烯表面,如图5所示。这些分子和微粒作为施主或者受主可提供或者接受电子,并与石墨烯之间发生电荷转移,使载流子电子或空穴密度发生变化,进而改变石墨烯的电导率。在无外场作用时,吸附分子与表面间的引力和斥力处于平衡,导电性能稳定。外加光场后,原有力场改变,吸附于表面的分子浓度发生变化,导致载流子浓度变化,石墨烯的电导率也随之变化。在真空环境下,只存在下表面基底作用,而在空气环境下则存在上下表面分子作用。对比两者可知,真空环境下,电阻增大的程度相对更大,表明光照时,下表面基底分子产生脱附,使载流子浓度减小,导电率减小,阻值增加;上表面分子发生吸附作用,使载流子浓度增大,导电率增加,阻值下降,且下表面基底的脱附作用大于上表面分子。

不同的光源光功率会使石墨烯表面的力场强度不一致,进而分子吸附/解吸附的作用强度也会发生变化。当石墨烯掺杂有 AuCl_3 时, AuCl_3 会吸附于石墨烯上并与其发生电荷转移,从而改变石墨烯的电学性能,增加导电率^[19]。由长期稳定性实验结果可知,上表面分子和 AuCl_3 掺杂剂的吸附作用会降低电导的变化,从而提高石墨烯的电阻稳定性。

5 结 论

本文针对用于透明电极的 CVD 法生长的大面积石墨烯,介绍了不同基底石墨烯样品分别在真空和大气环境氛围中,受到不同功率蓝光辐照时其导电性能的变化情况。实验结果表明:不同基底的石墨烯透明电极的导电性能在蓝光辐照下都会发生变化,其变化程度和速度受光照时间、掺杂、环境气氛和辐照功率的共同影响。在光照瞬间,石墨烯会产生类似半导体的光电导效应,电阻迅速降低;随后在光场持续

作用下,石墨烯与基底分子产生的脱附作用大于与环境气体分子及微粒产生的吸附作用,导致电阻增加,且该作用过程比较缓慢,直至平衡状态。SiO₂基、PET 基未掺杂石墨烯在真空环境中 10 h 光照导致的相对电阻变化分别为 29.5% 和 10.1%,而在大气环境中分别降至 7.1% 和 2.7%;样品掺杂后在同环境中分别降至 13.0% 和 4.6%。由此可见,在相同条件光照下,PET 基石墨烯比 SiO₂基石墨烯的导电特性更稳定。气体分子(微粒)和 AuCl₃ 掺杂剂的吸附作用会降低电导的变化,提高石墨烯的电阻稳定性,从而提高终端器件的长期工作性能。

参考文献:

- [1] PERREAULT F, FARIA A F D, ELIMELECH M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(16): 5861-5896.
- [2] WANG X L, SHI G Q. Flexible graphene devices related to energy conversion and storage[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8(3):790-823.
- [3] LIU J H, YI Y H, ZHOU Y H, *et al.*. Highly stretchable and flexible graphene/ITO hybrid transparent electrode[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1):108-105.
- [4] SONG Y, FANG W J, BREBES R, *et al.*. Challenges and opportunities for graphene as transparent conductors in optoelectronics [J]. *Nano Today*, 2015, 10(6): 681-700.
- [5] IQBAL M Z, SIDDIQUE S, W IQBAL M, *et al.*. Formation of p-n junction with stable p-doping in graphene field effect transistors using deep UV irradiation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2013, 1(18):3078-3083.
- [6] SHI Y M, FANG W J, ZHANG K K, *et al.*. Photoelectrical response in single-layer graphene transistors. [J]. *Small*, 2009, 5(17):2005-2011.
- [7] LIN J, ZHONG J B, KYLE JR. Molecular absorption and photodesorption in pristine and functionalized large-area graphene layers. [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(35):355701-355706.
- [8] SUN P Z, MA R Z, OSADA M, *et al.*. The formation of graphene-titania hybrid films and their resistance change under ultraviolet irradiation[J]. *Carbon*, 2012, 50(12):4518-4523.
- [9] LI W, LIANG Y R, YU D M, *et al.*. Ultraviolet/ozone treatment to reduce metal-graphene contact resistance[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(18): 183110-183110-5.
- [10] LIN Y J, ZENG J J. Tuning the work function of graphene by ultraviolet irradiation [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(18):183120-183120-4.
- [11] KIM M, SAFRON N S, HUANG C H, *et al.*. Light-driven reversible modulation of doping in graphene. [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 182-187.
- [12] SONG H, CHUNHUA L, GUOHONG Z, *et al.*. Transparent YAg:Ce ceramics for WLEDs with high CRI: Ce³⁺ concentration and sample thickness effects [J]. *Ceramics International*, 2016, 6(42): 6935-6941.
- [13] VERGUTS K, VERMEULEN B, VRANCKEN N, *et al.*. Epitaxial Al₂O₃ (0001)/Cu(111) template development for CVD graphene growth[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(1): 297-304.
- [14] LI X, COLOMBO L G, RUOFF R S. Synthesis of graphene films on copper foils by chemical vapor deposition [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(29): 6247-6252.
- [15] ABDULLAHALGALIB M, HOU B, SHAHRAD T, *et al.*. Stability of few layer graphene films doped with gold (III) chloride[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366:78-84.
- [16] ZHANG S J, LIN S S, LI X Q, *et al.*. Opening the band gap of graphene through silicon doping

for the improved performance of graphene/GaAs heterojunction solar cells[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 226-232.

[17] 彭进明. 基底对物理法制备石墨烯形貌的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

PENG J M. *Effect of the Substrate on the Morphology of the Graphene Prepared by Physical Method*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011. (in Chinese)

[18] WANG Q H, JIN Z, KIM K K, *et al.*. Understanding and controlling the substrate effect on graphene electron-transfer chemistry via reactivity imprint lithography[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(9): 724-732.

[19] OH S, YANG G, KIM J. AuCl₃ chemical doping on defective graphene layer[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, 2015, 33(2): 021502-021502-5.

通讯作者:



刘显明(1984—),男,湖北洪湖人,博士,副教授,2005年于山东大学获得学士学位,2010年于中国科学院光电技术研究所获得博士学位,主要从事石墨烯与 OLED 集成、石墨烯改性、LED 光电测量方法、半导体薄膜材料光电特性检测等方面的研究。E-mail: xianming65@163.com



曹雪颖(1989—),女,四川筠连人,硕士研究生,2014年于海南大学获得学士学位,主要从事石墨烯透明薄膜导电性能方面的研究。E-mail: cxueying192@163.com