

[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201907004

www.whxb.pku.edu.cn

Graphene-Based LED: from Principle to Devices

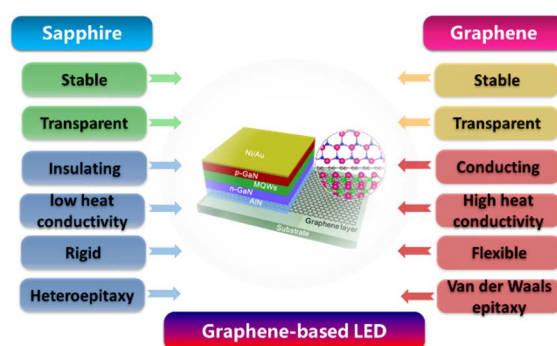
Zhaolong Chen^{1,2}, Peng Gao^{2,3,*}, Zhongfan Liu^{1,2,*}¹ Center of NanoChemistry, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.² Beijing Graphene Institute (BGI), Beijing 100095, P. R. China.³ Electron Microscopy Laboratory and International Center for Quantum Materials, Peking University, Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, P. R. China.

Abstract: Group-III nitride (III-N) films have numerous applications in LEDs, lasers, and high-power/high-frequency electronic devices because of their direct wide band gap, high breakdown voltage, high saturation velocity of electrons, and high stability. Commercial III-N films are usually heteroepitaxially grown on c-sapphire substrate by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). However, relatively large mismatches occur in the in-plane lattice and thermal expansion between the III-N films and sapphire substrates, which lead to high stress and high dislocation density in epilayers that reduce the performance of the LED. Moreover, the poor thermal conductivity of sapphire substrate also hinders many applications. Recently, graphene was used as a buffer layer to overcome the mismatch between III-N films and substrates by utilizing van der Waals epitaxy and improving heat dissipation. In this review article, we consider the recent progress in the development of a new type of epitaxial substrate, the so-called “graphene/sapphire substrate” for III-N film growth and LED applications. The growth mechanisms are summarized and future prospects are proposed. The article is divided into three parts.

1. The synthesis of graphene/sapphire substrate. High-quality monolayer graphene is directly synthesized on sapphire substrates (flat substrate and nanopatterned substrate) by metal-catalyst-free CVD method. The method does not depend on the metal catalyst nor involve a complex and highly technical transfer process, and is compatible with the MOCVD and molecular beam epitaxy process.

2. Growth of high-quality III-N films on graphene/sapphire substrates. The nucleation of III-N on graphene can be tuned by the density of defects in the graphene film. N₂ plasma treatment of the graphene/sapphire substrate can increase the nucleation sites for III-N growth by introducing pyrrolic nitrogen doping. Epitaxial lateral overgrowth of the III-N is promoted on the graphene/sapphire substrate owing to the relatively lower diffusion barrier of atoms on graphene. Consequently, the biaxial stress in group-III nitride is significantly decreased while the dislocation density is reduced even without a low-temperature buffer layer. Moreover, vertically-oriented graphene nanowalls can effectively improve the heat dissipation in AlN films.

3. High-performance LEDs on graphene/sapphire substrate. High-quality III-N films obtained on graphene/sapphire substrates enable LED fabrication. The as-fabricated LEDs on graphene/sapphire substrate deliver much higher light output power compared with that on bare sapphire substrate. The as-fabricated LEDs have low turn-on voltage, high output power, and good reliability. Graphene can also be utilized as transfer medium or transparent conductive electrode to boost LED performance.



Received: July 1, 2019; Revised: August 26, 2019; Accepted: August 27, 2019; Published online: September 3, 2019.

*Corresponding authors. Emails: zliu@pku.edu.cn (Z.L.); p-gao@pku.edu.cn (P.G.). Tel.: +86-10-62758600 (Z.L.); +86-10-62745365 (P.G.).

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2016YFA0200103), the National Natural Science Foundation of China (51432002, 51290272) and the Beijing Municipal Science and Technology Planning Project, China (Z161100002116020).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2016YFA0200103), 国家自然科学基金(51432002, 51290272)和北京市科学技术委员会(Z181100004818002)资助

Key Words: Graphene; Chemical vapor deposition; Sapphire; Group-III nitride films; LED; Van der Waals epitaxy

新型石墨烯基 LED 器件：从生长机理到器件特性

陈召龙^{1,2}, 高鹏^{2,3,*}, 刘忠范^{1,2,*}

¹ 北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家研究中心, 北京大学纳米化学研究中心, 北京 100871

² 北京石墨烯研究院, 北京 100095

³ 北京大学电子显微镜实验室, 北京大学量子材料研究中心, 量子物质科学研究中心, 北京 100871

摘要: III族氮化物因具有禁带宽度大、击穿电压高、电子饱和漂移速度大、稳定性高等优异特性而广泛应用在发光二极管(LED)、激光器以及高频器件中。目前III族氮化物薄膜通常是异质外延生长在蓝宝石衬底表面,但是由于蓝宝石与III族氮化物之间存在较大的晶格失配与热失配,使得外延生长的III族氮化物内部存在较大的应力与较高的位错密度,严重影响了器件性能;与此同时,蓝宝石衬底热导率差,限制了其在大功率器件方面的应用。近年来研究发现,石墨烯作为外延生长缓冲层,能够有效解决蓝宝石衬底与外延III族氮化物薄膜之间由于晶格失配和热失配导致的高应力与高位错密度等问题,进而获得了高品质薄膜,并提升了器件的性能。本文综述了石墨烯/蓝宝石衬底上III族氮化物生长与LED器件构筑的研究现状,着重介绍了本课题组提出的一种新型外延衬底—石墨烯/蓝宝石衬底的特点,阐明了III族氮化物在该新型衬底上的生长机理,总结了其对III族氮化物质量提升的作用,并对其发展前景进行了展望。

关键词: 石墨烯; 化学气相沉积; 蓝宝石; III族氮化物; LED; 准范德华外延

中图分类号: O649

1 引言

以氮化镓(GaN)、氮化铝(AlN)为代表的III族氮化物体系,具有禁带宽度大、击穿电压高、电子饱和和漂移速度大、稳定性高等优异特性¹⁻⁵。并且,III族氮化物及其合金体系(AlGaInN)具有连续可调的直接带隙,范围从0.7 eV (InN)到3.4 eV (GaN)再到6.2 eV (AlN),对应发光波长横跨近红外至深紫外波段⁶。因此,III族氮化物被广泛应用于光电子、微电子等领域,特别是发光二极管(light emitting diode, LED)。LED具有体积小、效率高、寿命长久、环境友好等特点,正逐渐取代白炽灯、荧光灯,被称为第三代光源⁷⁻⁹。其中,赤崎勇(Akasaki Isamu)、天野浩(Amano Hiroshi)和中村修二(Nakamura Shuji)因发明出蓝色发光二极管被授予了2014年诺贝尔物理学奖。目前, GaN、AlN薄膜的制备主要是在蓝宝石上外延生长得到。虽然蓝宝石稳定性高、制备工艺技术成熟、价格低廉,

但是蓝宝石与GaN、AlN之间存在较大的晶格失配($\approx 13\%$)和热失配,会导致薄膜中存在较大的应力与较高的密度位错,并延伸至量子阱有源区,从而降低器件性能^{10,11}。同时,蓝宝石的导热性能很差(热导率约为 $25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),会导致器件能耗增加、发光效率降低、寿命减少,严重制约了大功率LED器件的应用^{12,13}。因此,近年来随着人们对可穿戴设备需求的日益增加,如何把氮化物薄膜器件与蓝宝石衬底剥离、转移至柔性衬底上等问题也成为该领域研究的重点¹⁴。目前用于蓝宝石去除的激光剥离技术,成品率不高,因此难以实现大规模应用¹⁵。

石墨烯是由碳原子 sp^2 杂化成键得到的二维原子晶体,具有超高的载流子迁移率¹⁶⁻¹⁸、超高的热导率¹⁹、优异的机械性能²⁰和良好的透光性(单层透过率可达97.7%)²¹,在场效应晶体管²²、能量存储器件^{23,24}、超润滑²⁵等领域表现出了极大的应用前



刘忠范, 1962年出生。1990年获东京大学博士学位; 现为北京大学教授, 博士生导师, 北京石墨烯研究院院长, 中国科学院院士。主要研究方向为石墨烯的CVD生长方法与应用。



高鹏, 北京大学物理学院研究员, 博士生导师。2005年获中国科学技术大学物理学学士, 2010年获中国科学院物理研究所凝聚态物理学博士学位。主要研究方向为电子显微学、晶体与低维材料的界面结构。

景^{26,27}。与此同时,石墨烯化学稳定性高,可以承受较高的生长温度;表面原子级平整,是理想的薄膜外延生长缓冲层^{10,28,29}。近年来研究表明,在石墨烯上准范德华外延生长III族氮化物薄膜,可有效降低界面相互作用,缓解晶格失配和热失配带来的高应力与高密度位错,提升散热能力;甚至可以借助于石墨烯实现器件的机械剥离与转移^{9,14,28,30-33}。同时,反应前驱体在石墨烯表面具有更低的迁移势垒,有利于薄膜的横向外延生长,可以在短时间内获得高品质薄膜,有效降低材料的生长成本^{34,35}。

目前在III族氮化物薄膜外延生长中所采用的石墨烯主要有两种:其一是采用液相剥离石墨烯或还原氧化石墨烯作为原料,将其液相涂膜至衬底表面^{31,36};其二是以金属基底上化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)生长得到的石墨烯薄膜为原料,将其转移至衬底表面^{14,37-39}。液相涂膜法所采用的石墨烯存在畴区尺寸小、缺陷多、层数不均匀等问题,导致所获得石墨烯薄膜的均匀性和质量较差,与理论预期存在很大差距^{40,41}。在金属表面上生长的石墨烯具有畴区尺寸大、结晶质量高、层数均匀的优点,但是在将其转移至衬底表面时,繁琐的转移过程不仅耗时费力,还会不可避免地引入褶皱、破损、污染、金属残留等,降低石墨烯性能⁴¹⁻⁴³。而且,此过程无法与半导体制备工艺相兼容,这也是限制石墨烯应用的一个关键。

制备决定未来,合适的制备工艺是实现石墨烯应用于氮化物薄膜外延生长与LED器件的前提。在蓝宝石衬底上直接生长石墨烯可以避免涂膜或转移过程所带来的问题,保证石墨烯的品质、减少杂质引入,同时大大简化了器件制备过程,有助于实现石墨烯规模化应用。基于此,我们研究组实现了蓝宝石衬底上石墨烯的直接生长,并提出了“石墨烯/蓝宝石”新型衬底,将其应用于III族氮化物薄膜生长与高性能LED器件构筑中,均表现出了极佳的性能^{34,35,44-46}。本文将系统地综述石墨烯/蓝宝石衬底上III族氮化物生长与LED器件构筑的研究现状,着重介绍石墨烯/蓝宝石新型衬底的特点,分析石墨烯层数、掺杂等因素和氮化物外延生长质量之间的关系,并深入探讨氮化物在石墨烯上的生长机理。

2 石墨烯/蓝宝石新型衬底

蓝宝石制备工艺技术成熟,可以批量化生产,机械强度高,并且其稳定性较高,熔点在1700 °C左右,可以承受较高的生长温度,满足石墨烯和氮化物的生长要求。如图1所示,在蓝宝石衬底上直

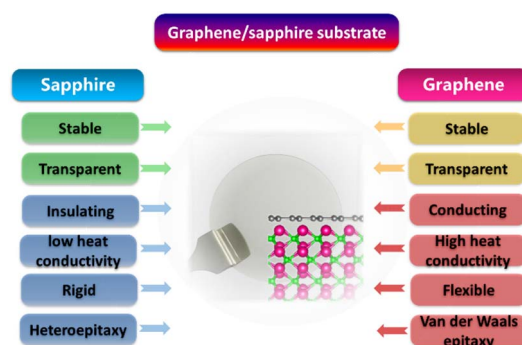


图1 石墨烯/蓝宝石新型外延衬底的性质

Fig. 1 The properties of graphene(Gr)/sapphire substrate for epitaxial growth.

接生长石墨烯可获得石墨烯/蓝宝石新型衬底。在保持蓝宝石原有特性的基础上,可以将石墨烯优异的特性赋予蓝宝石衬底。石墨烯和蓝宝石都具有优异的稳定性和透明性,满足氮化物薄膜外延生长要求。同时石墨烯和蓝宝石在导电性、导热性和柔性等方面形成互补,可改善蓝宝石热导率差、绝缘不导电等问题。更为重要的是,在石墨烯上生长III-N薄膜属于准范德华外延,氮化物薄膜与蓝宝石衬底之间不再形成强化学键,界面相互作用变弱,因此蓝宝石衬底与氮化物外延层之间的晶格失配和热失配的影响极大地被削弱,从而能获得高品质半导体薄膜。

相比于金属衬底而言,蓝宝石作为绝缘衬底,在石墨烯的生长过程中对碳源的催化效果十分有限,因此热裂解是碳源裂解的主要方式,生长温度通常在1000 °C以上⁴⁷。为保证充足的活性碳物种浓度,通常采用常压化学气相沉积(CVD)体系⁴⁸。裂解后的活性碳物种会吸附至蓝宝石衬底表面,当浓度超过临界成核浓度时,就会在能量较高的活性位点处成核、生长。由于碳物种在氧化物表面上的迁移势垒很高(≈ 1 eV)⁴⁹,横向迁移受到限制,使得石墨烯在蓝宝石上生长速度缓慢。进一步延长生长时间,石墨烯小晶畴互相拼接,最终形成完整的薄膜。图2a是在2 inch蓝宝石晶圆上生长完石墨烯的实物照片,相比于生长之前衬度加深,证明有石墨烯包覆。通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),可以看出石墨烯完整的覆盖平面蓝宝石衬底(图2b)和纳米图形化蓝宝石衬底(图2c)表面。采用拉曼光谱进一步表征石墨烯的质量与均匀性,在石墨烯/蓝宝石晶圆的不同位置处收集的拉曼光谱均表现出石墨烯的特征峰(图2d): 1348 cm^{-1} (D峰)、1586 cm^{-1} (G峰)和2680 cm^{-1} (2D峰)。而且从不同点采集的数据具有相似

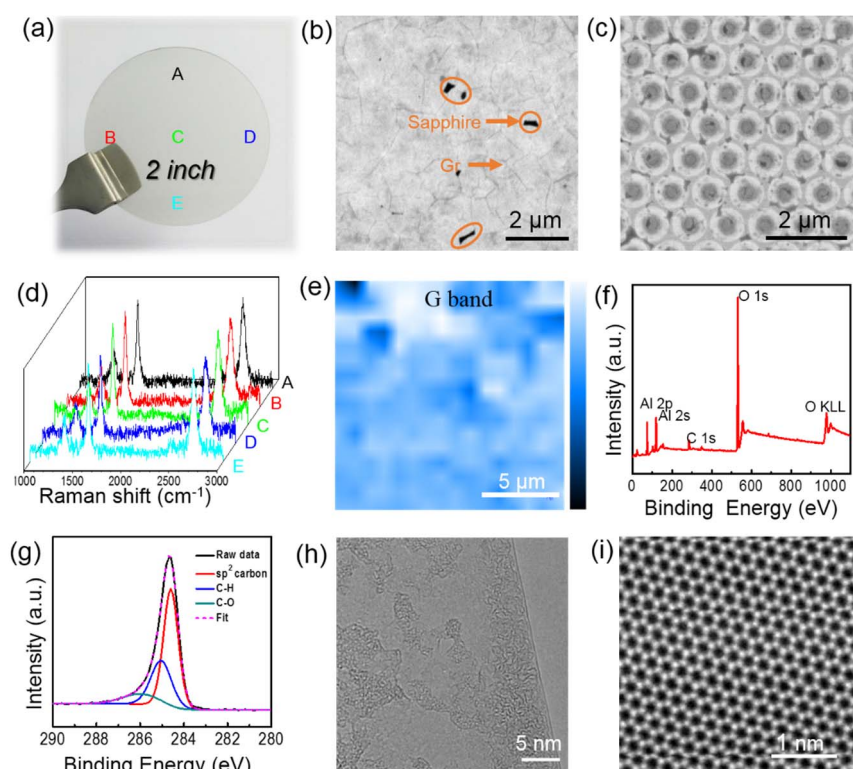


图2 石墨烯/蓝宝石新型外延衬底的表征

Fig. 2 Characterizations of Gr/sapphire substrate.

(a) Photographs of as-grown 2-inch Gr/sapphire substrate⁴⁴; (b) SEM image of the as-grown Gr films on flat sapphire substrates⁴⁴; (c) SEM image of the as-grown Gr films on nanopatterned sapphire substrate³⁵; (d) Raman spectra measured from representative positions in figure (a)⁴⁴; (e) G band Raman mapping of as-grown Gr film on sapphire³⁴; (f) Full-range XPS spectrum of the directly grown Gr on sapphire substrate³⁴; (g) The C 1s XPS spectrum of the directly grown Gr on sapphire substrate³⁴; (h) TEM image on the edge of the Gr film showing its monolayer feature³⁴; (i) Atomically resolved Z-contrast image of Gr³⁴.

的峰强和半高宽，证明石墨烯在整个蓝宝石晶圆上分布均匀。拉曼光谱面扫描结果显示，石墨烯的G峰强度在微米尺度内几乎一致，结果如图2e所示。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析表明，C 1s XPS谱具有典型的石墨烯特征峰，C sp^2 峰(~284.8 eV)，C-H峰(285.0 eV)和较宽的C-O峰(图2g)，证明石墨烯具有相当高的结晶质量。此外，全谱中仅有C, Al, O元素(图2f)，证明该石墨烯生长过程不会引入其他金属残留，获得的石墨烯/蓝宝石衬底可直接适用于金属有机化学气相沉积(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)体系，不会污染腔室。借助透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)通过石墨烯的边缘判断直接生长的石墨烯薄膜层数大部分为单层(图2h)。在球差校正扫描透射电子显微镜(spherical aberration corrected transmission electron microscope, STEM)下，可以看到完美的石墨烯原子相，再次表明在蓝宝石衬底上直接生长的石墨烯具有较高的结晶性(图2i)。另外电镜数据也表明

石墨烯的畴区尺寸较小，晶界密度较高。综上，在蓝宝石衬底上直接生长的石墨烯，非常均匀，结晶性良好，层数以单层为主，无金属残留，可作为新型外延衬底，满足氮化物外延生长需求。

为了提升蓝宝石表面上生长石墨烯的质量，研究人员也尝试在更高温度(≥ 1400 °C)下生长石墨烯薄膜^{50,51}。温度的提升有助于促进甲烷的热裂解，提高碳源利用效率，增加活性碳物种的有效浓度；同时，温度升高有助于活性碳物种克服在蓝宝石表面上的迁移势垒，增加迁移速率，提升石墨烯的横向生长速度。因此，在高温下生长的石墨烯畴区尺寸变大，缺陷浓度明显降低， I_D/I_G 可低至0.06，质量得到明显提升⁴⁸。但1400 °C以上的高温，需要采用特殊设备，目前此高温工艺生长的样品尺寸小，难以满足衬底的批量生长需求。

3 氮化物在石墨烯/蓝宝石新型衬底上的生长

氮化物在石墨烯/蓝宝石新型衬底上的生长遵循范德华外延的模式，与有化学键形成的异质

外延作用相比, 石墨烯与外延层之间的作用力降低2–3个数量级, 可以有效缓解蓝宝石衬底与氮化物外延层的晶格失配和热失配, 降低氮化物薄膜应力⁵²。与此同时, 弱的界面相互作用可以抑制界面处生成的位错延伸, 降低位错密度。而且, 氮化物生长前驱体在石墨烯上的迁移势垒相比于蓝宝石衬底有明显降低, 有利于薄膜的横向外延生长, 缩短成膜时间^{52–54}。石墨烯优异的导热性, 还可以提升氮化物薄膜的散热能力, 将产生的热量及时散出, 提升LED器件性能⁵⁵。除此之外, 石墨烯的层状结构以及与外延层之间弱的范德华相互作用, 有望使得生长的薄膜或器件实现机械剥离与转移¹⁴。

相比于Ga原子, Al原子在石墨烯上具有更大的吸附能, 更易于在石墨烯/蓝宝石衬底上成核、

生长⁴⁴。而且AlN可以直接用于构筑深紫外LED器件, 也可以作为GaN生长的缓冲层, 构筑蓝光LED器件。因此, 本文主要讨论的是AlN在石墨烯/蓝宝石衬底上的生长。

3.1 AlN在石墨烯/蓝宝石衬底上的成核调控

利用MOCVD的方法在石墨烯/蓝宝石衬底上生长AlN, 并控制其在成核阶段, 结果如图3b。经统计比较可以看出, AlN在石墨烯区域和空白蓝宝石区域的成核密度与晶核尺寸存在较大差异(图3c): AlN在空白蓝宝石衬底上的成核密度为41个/ μm^2 , 晶畴尺寸普遍小于200 nm; 而在石墨烯区域, 成核密度降为23个/ μm^2 , 晶畴尺寸大幅提升。这是因为本征石墨烯化学惰性, 表面无悬挂键, Al原子在石墨烯的不同位点处的吸附能均小于1.2 eV, 因此在石墨烯/蓝宝石衬底上AlN的成核密度

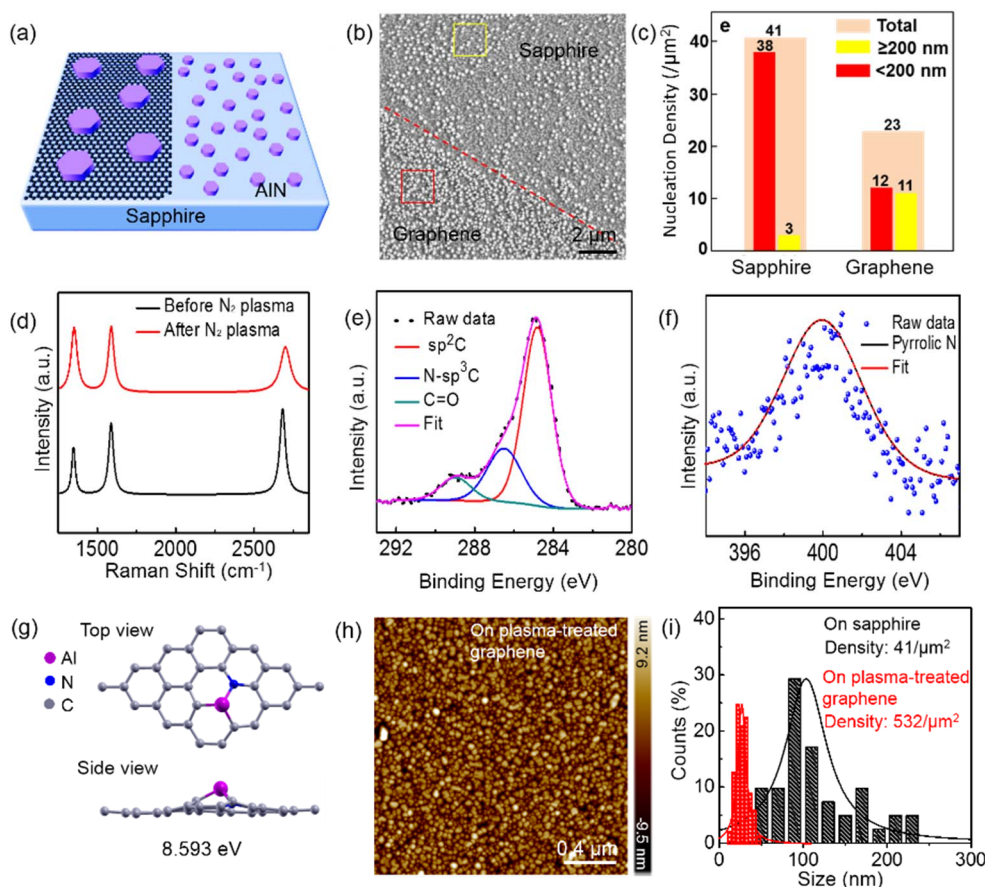


图3 AlN在石墨烯/蓝宝石新型衬底上的成核调控

Fig. 3 Tunable nucleation of AlN on Gr/sapphire substrate.

(a) Schematic illustration of the nucleation of AlN on bare sapphire and Gr/sapphire⁴⁵; (b) SEM image of the nucleation of AlN on bare sapphire and pristine Gr-buffered sapphire⁴⁵; (c) Statistics of the density and size of the AlN nuclei on sapphire and pristine Gr/sapphire⁴⁵; (d) Raman spectra of Gr/sapphire substrate before N₂ plasma treatment (black) and after N₂ plasma treatment (red)³⁴; (e) C 1s XPS spectrum of N₂-plasma-treated Gr/sapphire³⁴; (f) N 1s XPS spectrum of N₂-plasma-treated Gr/sapphire³⁴; (g) DFT calculations of the bonding of one Al adatom on pyrrolic N in Gr³⁴; (h) AFM height image of AlN nucleation on plasma-treated Gr/sapphire substrate³⁴; (i) Density and size distribution analysis of AlN nucleation on bare sapphire and plasma-treated Gr/sapphire substrate³⁴.

相比于空白蓝宝石衬底有所降低, 而金属原子在石墨烯表面的迁移势垒降低, 有助于横向外延, 有利于晶畴长大, 如示意图3a所示。然而, 成核密度的降低, 使得生长平整的AlN薄膜更加困难, 导致融合厚度增加, 需要更长的MOCVD生长时间, 成本增加。

研究表明, 利用氮等离子体处理石墨烯, 可以向石墨烯中引入氮掺杂, 增加石墨烯的化学活性⁵⁶⁻⁵⁸。为提升石墨烯与氮化物之间的浸润性, 提高AlN在石墨烯/蓝宝石衬底上的成核能力, 研究人员提出了对石墨烯进行N₂等离子体预处理的方法。图3d为石墨烯/蓝宝石衬底在经过N₂等离子体处理前后的拉曼谱图, 可以看出经过N₂等离子体处理后, 石墨烯的拉曼D峰强度明显提高, 证明石墨烯内部的缺陷密度增加⁵⁹。通过XPS进一步研究石墨烯内部组分与成键类型的变化。由图3e石墨烯的C 1s谱可以看出, 处理后的样品依旧保留了石墨烯的典型sp² (~284.8 eV)峰, 并出现了新的N-sp³ (~286.5 eV)峰, 表明经过氮等离子体处理后, N原子可以掺入到石墨烯的骨架中并成键。为验证掺入的N类

型, 进一步对N 1s XPS谱图进行了分析, 结果表明主要是吡咯氮⁵⁶⁻⁵⁸, 其浓度为5.6%, 而没有处理的本征石墨烯, 没有N的信号(图3f)。

密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算表明, Al原子与石墨烯中吡咯N的吸附能高达8.593 eV(图3g)。这证明经过吡咯氮掺杂, 石墨烯更易于吸附Al原子, 极大增加了石墨烯对AlN的成核能力。实验结果如图3h, i所示, 在经过等离子体处理的石墨烯/蓝宝石衬底上, AlN成核密度相比于空白蓝宝石衬底提升了10倍之多, 且AlN核分布均匀, 表明氮等离子体处理可以非常有效地增加石墨烯的活性, 促进AlN的成核。因此, 可以通过调控石墨烯中掺杂缺陷的浓度, 来调控AlN在石墨烯/蓝宝石衬底上的成核密度。

3.2 石墨烯/蓝宝石衬底促进AlN横向外延

Al在石墨烯上的迁移势垒(< 0.1 eV)相比于在蓝宝石衬底(≈ 1.02 eV)上要低得多, 有助于AlN横向外延生长; 而且AlN在等离子体预处理的石墨烯/蓝宝石衬底上的成核密度大大增加, 在短时间内就可以得到平整的AlN薄膜, 如示意图4a所示。当

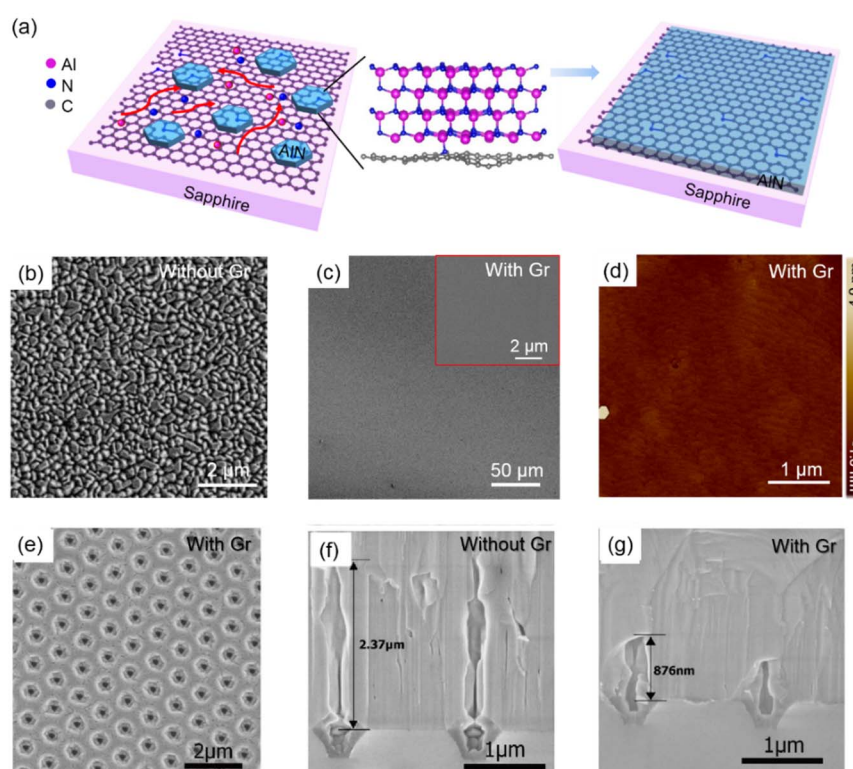


图4 AlN在石墨烯/蓝宝石新型衬底上的快速横向外延生长

Fig. 4 Fast epitaxial lateral overgrowth of AlN on Gr/sapphire substrate.

(a) Schematic diagram of the fast growth of AlN film on N₂-plasma-treated Gr/sapphire substrate³⁴; (b, c) SEM image of as-grown AlN on bare sapphire substrate and plasma-treated Gr/sapphire substrate with increasing growth time to 1 h, respectively³⁴; (d) AFM height image of as-grown AlN film on plasma-treated Gr/sapphire substrate³⁴; (e) SEM image of the initial 10 min growth of AlN on Gr/nano-patterned sapphire substrate³⁵; (f) and (g) show the cross-sectional SEM images of AlN films grown on nano-patterned sapphire and Gr/nano-patterned sapphire substrate, respectively³⁵.

生长时间为1 h时, 在空白蓝宝石衬底上生长的AlN依旧为岛状团簇, 没有融合的趋势(图4b); 而在等离子处理的石墨烯/蓝宝石衬底上, AlN已经连续成膜(图4c)。进一步通过原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)表征, AlN薄膜表面原子级平整, 粗糙度仅为0.27 nm(图4d)。在石墨烯/纳米图形化蓝宝石衬底上, 石墨烯的存在同样能加速AlN薄膜的横向外延, 促进薄膜融合。仅需10 min, 在石墨烯/纳米图形化蓝宝石衬底的c面部分, AlN就已经融合完毕(图4e)。进一步延长生长时间, 可获得平整薄膜。借助石墨烯, AlN在纳米图形化蓝宝石衬底上的生长效率得到明显提升, 融合高度降低至小于1 μm (见图4g), 然而采用传统低温缓冲层工艺需要2 μm 多的融合高度(图4f)。因此, 经过等离子体处理的石墨烯/蓝宝石衬底, 可以有效促进AlN的二维生长, 在短时间内得到原子级平整的薄膜, 相比于传统工艺可以节省接近50%的生长时间, 从而降低材料的生长成本。

3.3 石墨烯/蓝宝石衬底释放AlN应力

在传统蓝宝石衬底上外延生长AlN的体系中, 由于两者之间存在较大的晶格失配与热失配(晶格常数: $a_{\text{AlN}} = 0.3112 \text{ nm}$, $a_{\text{sapphire}} = 0.4758 \text{ nm}$; 沿 a 轴的平均热膨胀系数: $\alpha_{\text{AlN}} = 5.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{sapphire}} = 7.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), 使得外延层中产生很大的应力, 影响薄膜质量。而在石墨烯/

蓝宝石衬底上生长AlN的体系中, 石墨烯作为缓冲层的插入使得AlN薄膜与蓝宝石之间的相互作用明显变弱, 从而可以有效地释放薄膜中的应力, 示意图如图5a所示。图5b, c为在AlN/石墨烯/蓝宝石及AlN/蓝宝石沿[001]方向采集的选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)花样。在传统AlN/蓝宝石外延体系中, 沿[001]方向只有一组AlN的衍射斑点(图5c), 说明AlN与蓝宝石衬底之间形成化学键, 晶格匹配。在AlN/石墨烯/蓝宝石体系中, 沿[001]方向的SAED, 可以观察到明显的卫星斑点, 这是因为AlN和蓝宝石具有不同的晶格常数, 电子穿过二者发生了二次衍射(图5b), 说明石墨烯的引入极大地削弱了AlN与蓝宝石之间的相互作用, 释放了界面的应力, 使得AlN的晶格常数更接近于其体材料。

AlN薄膜中的应力可以通过拉曼光谱评估, 其中AlN在 657 cm^{-1} 附近的 $E_2(\text{high})$ 振动模式对薄膜内的双轴应力非常灵敏⁶⁰⁻⁶²。图5d对比给出了AlN在传统蓝宝石衬底和不同石墨烯/蓝宝石衬底上获得的AlN薄膜的 $E_2(\text{high})$ 峰的拉曼位移统计结果。对无应力AlN块体材料, $E_2(\text{high})$ 特征峰在 657 cm^{-1} , 在蓝宝石衬底上直接外延生长的AlN的 $E_2(\text{high})$ 特征峰位于 659.2 cm^{-1} , 存在较大的压应力。而在石墨烯/蓝宝石衬底上生长的AlN $E_2(\text{high})$ 特征峰位于 658.6 cm^{-1} , 应力得到明显释放。尤其采用具有

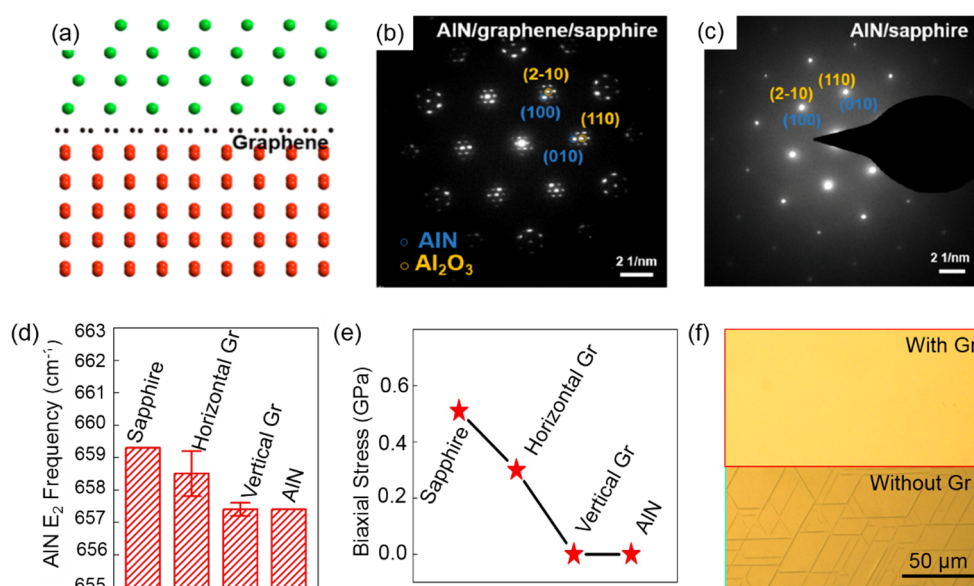


图5 AlN在石墨烯/蓝宝石新型衬底上的应力释放

Fig. 5 The stress relaxation of AlN film grown on Gr/sapphire substrate.

(a) Schematics for the AlN/Gr/sapphire interface⁴⁵; (b, c) SAED patterns of the AlN/Gr/sapphire (b) and the AlN/sapphire (c)⁴⁵; (d) The $E_2(\text{high})$ Raman frequency of AlN obtained on sapphire, horizontal Gr/sapphire, VG nanowall/sapphire, and bulk AlN substrates⁴⁶; (e) The corresponding biaxial stress for bulk AlN (657.4 cm^{-1}) and AlN films on sapphire substrates with different types of Gr layers⁴⁶; (f) Optical microscopy images of the surface of the as-grown AlN film at the edge of the sapphire wafer with (top panel) and without (bottom panel) Gr⁴⁶.

一定高度的垂直石墨烯时，外延生长的AlN $E_2(\text{high})$ 峰位于 657.4 cm^{-1} ，几乎与体材料一致。根据经验公式可以推断出薄膜中的应力大小如图5e所示，可以看出石墨烯的引入有效释放了薄膜中的应力。应力释放的一个宏观表现为，蓝宝石衬底上通过标准两步法工艺得到的AlN薄膜当温度降到室温时在晶圆的边缘处存在大量的裂痕，而在石墨烯/蓝宝石衬底上生长的AlN薄膜无任何裂痕产生(图5f)。

3.4 石墨烯/蓝宝石衬底降低AlN位错密度

除生长效率外，氮化物生长质量也是人们最为关注的因素。在石墨烯/蓝宝石衬底上一步高温法生长的AlN薄膜，通过电子背散射衍射可证明其为单晶薄膜。薄膜的质量可以通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)峰的半高宽来判断，其中AlN(0002)面和(10 $\bar{1}2$)面XRD摇摆曲线的半高宽数值可以直接反映外延层中的螺位错和刃位错密度⁶³。如图6a, b)所示，在石墨烯/蓝宝石衬底上生长的AlN薄膜相比于在空白蓝宝石上直接生长的AlN具有更小的半高宽。(0002)面半高宽从698.6 arcsec降为315.5 arcsec, (10 $\bar{1}2$)半高宽由884.2 arcsec降为518 arcsec。通过经验公式计算得出⁶³，在石墨烯/蓝宝石衬底上生长的AlN薄膜螺位错和刃位错密

度分别为 2.67×10^8 和 $2.45 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ，相比于在蓝宝石衬底上的结果有大幅度降低，接近在蓝宝石衬底上采用两步法得到的薄膜质量(螺位错和刃位错密度分别为 1×10^8 和 $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)⁶⁴。掠入射X射线衍射(图6c)和截面SAED(图6d)证明AlN与蓝宝石衬底之间的外延关系是： $[010] \text{ AlN} \parallel [1\bar{1}0] \text{ Al}_2\text{O}_3$ ； $(001) \text{ AlN} \parallel (001) \text{ Al}_2\text{O}_3$ ，表明AlN与衬底 Al_2O_3 存在 30° 扭转角，与在蓝宝石衬底上直接外延生长AlN的结果一致^{56,57}。表征结果表明，单层石墨烯的引入并不会影响衬底对外延层的取向诱导作用。除此之外，实验过程中发现当石墨烯/蓝宝石衬底的石墨烯层数超过两层时，外延AlN薄膜的质量随之下降。这是因为厚层石墨烯屏蔽了衬底对外延层的取向诱导作用，使得AlN成核取向随机，晶界增多，难以形成单晶薄膜。

在蓝宝石衬底上直接生长的石墨烯难以实现单层均匀覆盖，会存在部分双层以及少量多层区域，而且等离子处理也会刻蚀石墨烯，导致部分区域裸露，但依旧可以生长出低应力单晶AlN薄膜，其生长机理如示意图7所示。成核阶段：在蓝宝石裸露区域，AlN与衬底之间形成强化学键，成核密度中等，倾向于三维岛状生长，受大晶格失配度的影响存在较大应力；在单层石墨烯区域，AlN在完

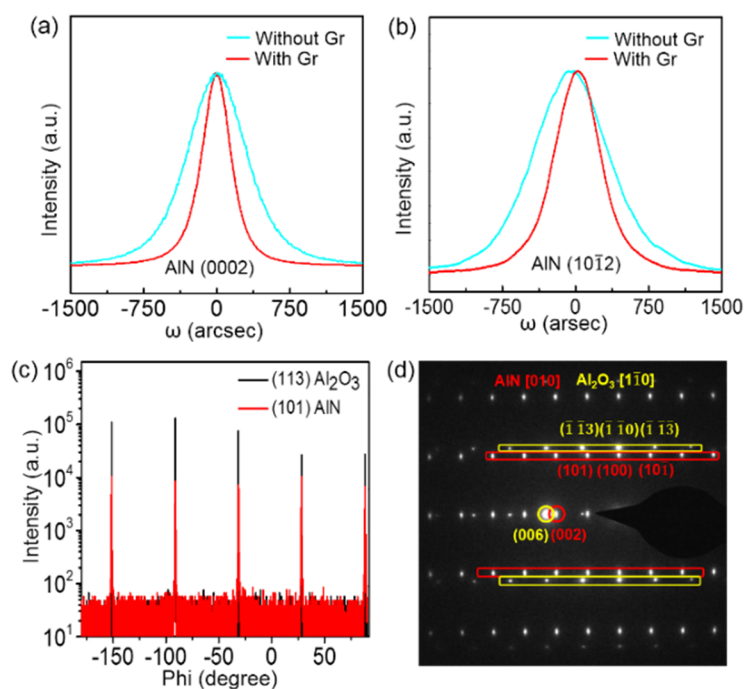


图6 AlN在石墨烯/蓝宝石新型衬底上的位错密度降低³⁴

Fig. 6 The reduced dislocation density of AlN epilayer grown on Gr/sapphire substrate³⁴.

(a) X-ray rocking curves of (0002) AlN grown on sapphire (cyan line) and Gr/sapphire substrate (red line); (b) X-ray rocking curves of (10 $\bar{1}2$) AlN grown on sapphire (cyan line) and Gr/sapphire substrates (red line); (c) Grazing-incidence X-ray diffraction azimuthal off-axis phi scan for Al_2O_3 (113) and AlN (101); (d) Selected-area electron diffraction pattern taken at an AlN/Gr/sapphire interface.

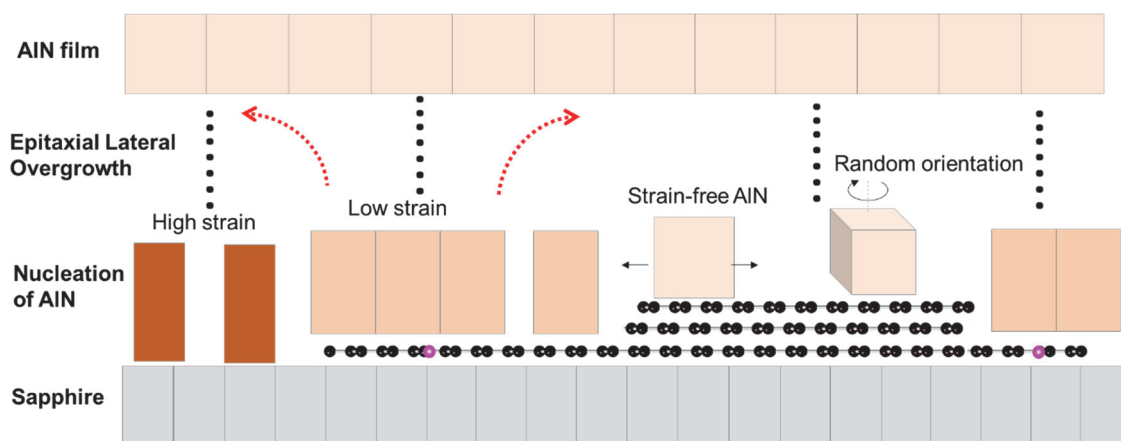


图7 AlN 在石墨烯/蓝宝石新型衬底上的生长模型

Fig. 7 The growth mode of AlN grown on Gr/sapphire substrate.

美石墨烯处由于吸附能降低导致成核密度下降，而在缺陷位置处，AlN成核密度相比于空白蓝宝石衬底大幅度提升，与此同时，AlN生长依旧受衬底的调控，成核取向一致但应力得到部分释放，而且反应前驱体在石墨烯上迁移势垒降低，AlN倾向于横向二维生长；在厚层石墨烯区域，石墨烯完全屏蔽掉衬底的作用，使得AlN成核取向随机，应力得以完全释放。成膜阶段：延长生长时间，石墨烯上的AlN由于倾向于横向外延，优先融合成平整薄膜，并向无石墨烯区域横向生长，使得最终生长为

单晶AlN膜，应力得到有效释放，位错密度降低。

3.5 石墨烯/蓝宝石衬底促进AlN薄膜散热

石墨烯具有优异的导热性，其中，垂直石墨烯由于特殊的垂直取向结构被广泛应用于薄膜散热研究中。垂直石墨烯可以借助于等离子体增强CVD系统在蓝宝石衬底上直接生长得到，用于提升AlN薄膜的散热性能⁴⁶。在AFM图中(图8a)，可以看到垂直石墨烯纳米片随机分布在蓝宝石衬底上，其高度大致为20 nm。从TEM图中(图8b)，可以看出石墨烯纳米片的微观结构为多层石墨烯堆

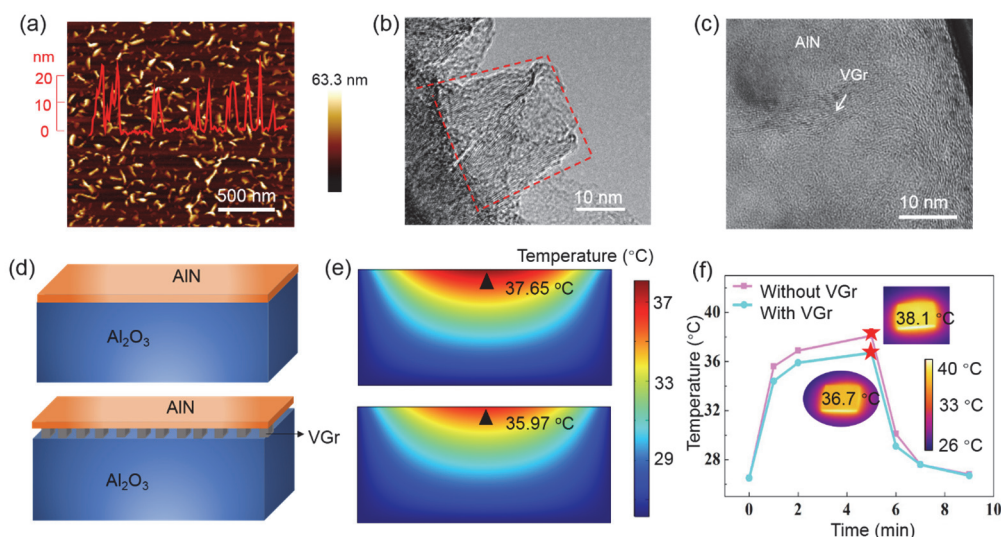

 图8 石墨烯/蓝宝石衬底促进 AlN 薄膜散热⁴⁶

 Fig. 8 Enhanced heat dissipation of AlN film on vertical Gr/sapphire substrate⁴⁶.

- (a) AFM height image of vertical Gr/sapphire substrate; The inset shows a height profile of the AFM image with an average height ≈ 20 nm;
 (b) A representative cross-sectional TEM image of a vertical Gr nanosheet; (c) The cross-section TEM image of AlN/vertical Gr/sapphire, showing obvious VG nanowall structures; (d) Schematic illustrations of an AlN/sapphire and an AlN/vertical Gr/sapphire structure;
 (e) Simulated 2D distributions of the heat mapping of an AlN/sapphire and an AlN/vertical Gr/sapphire structure cross-section;
 (f) The measured temperatures of AlN/sapphire and an AlN/vertical Gr/sapphire are plotted as a function of the time as detected by an infrared thermal imaging camera. The insets show the temperature distributions of AlN under laser irradiation for 5 min.

叠而成的片状结构。垂直石墨烯纳米片边缘存在较多的缺陷，可以为AlN生长提供足够的成核位点，进而促进AlN融合成膜。因此，同样仅需一步高温成膜就可以得到高品质AlN薄膜。AlN/垂直石墨烯/蓝宝石的截面TEM图可以看出，垂直石墨烯被包埋入AlN薄膜中(图8c)。通过有限元分析方法，对AlN/蓝宝石样品和AlN/垂直石墨烯/蓝宝石的截面温度分布进行二维模拟，用以分析石墨烯在散热中的效果，如图8d, e所示。在模拟激光照射5 min之后，垂直石墨烯/蓝宝石衬底上的AlN薄膜表面最高温度为35.97 °C，相比于空白蓝宝石衬底上AlN薄膜表面最高温度(37.65 °C)有明显降低。与此同时，进行辐照实验，结果如图8f所示，AlN/蓝宝石样品和AlN/垂直石墨烯/蓝宝石表面温度都会随着激光辐照时间的增加而升高。当辐照5 min后，垂直石墨烯/蓝宝石上的AlN薄膜温度为36.7 °C，低于蓝宝石衬底上AlN薄膜的温度(≈ 38.1 °C)，表明垂直石墨烯纳米片在散热方面起到了很好的效果，可以及时地将热量向四周扩散出去，使得AlN薄膜表面的温度降低。

4 基于石墨烯/蓝宝石新型衬底的高性能LED

石墨烯/蓝宝石衬底可以实现高品质AlN薄膜

的一步高温法制备，可以有效促进AlN横向外延，缩短成膜时间，降低生长成本；石墨烯作为缓冲层能够有效释放由于衬底和AlN薄膜之间大晶格失配和热失配产生的内应力与高位错密度；还可以有助于AlN薄膜散热。因此在石墨烯/蓝宝石衬底上可以构筑出高性能LED器件。

在获得的AlN薄膜上继续生长u-GaN、n-GaN量子阱、p-GaN就可以构筑蓝光LED，如示意图9a所示。在石墨烯/蓝宝石衬底上生长的量子阱具有更高的质量，表现为XRD中存在较强的卫星峰，TEM暗场相中基本无位错。在STEM高角环形暗场像中，可以看到11对均匀的量子阱，其中亮部为 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ，暗部为GaN(图9b)。从图9c中，可以看出 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 量子阱界面清晰，测得的GaN和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的原子间距分别为0.525和0.549 nm，与GaN(0001)面的晶格常数基本一致^{65,66}，证明量子阱处的应力也得到释放。在石墨烯/蓝宝石衬底上构筑的蓝光LED开启电压约为2.5 V，在-4 V的漏电流低至2 mA。如图9d，在光输出功率(light-out power, LOP)曲线中，LOP值随注入电流的增加而增加，证明光是由量子阱处的载流子注入复合而产生的。在石墨烯/蓝宝石衬底上生长的氮化物薄膜与量子阱具有更低的应力和位错密度，与在蓝宝石衬底上采用低温缓冲层标准工艺得到的器件

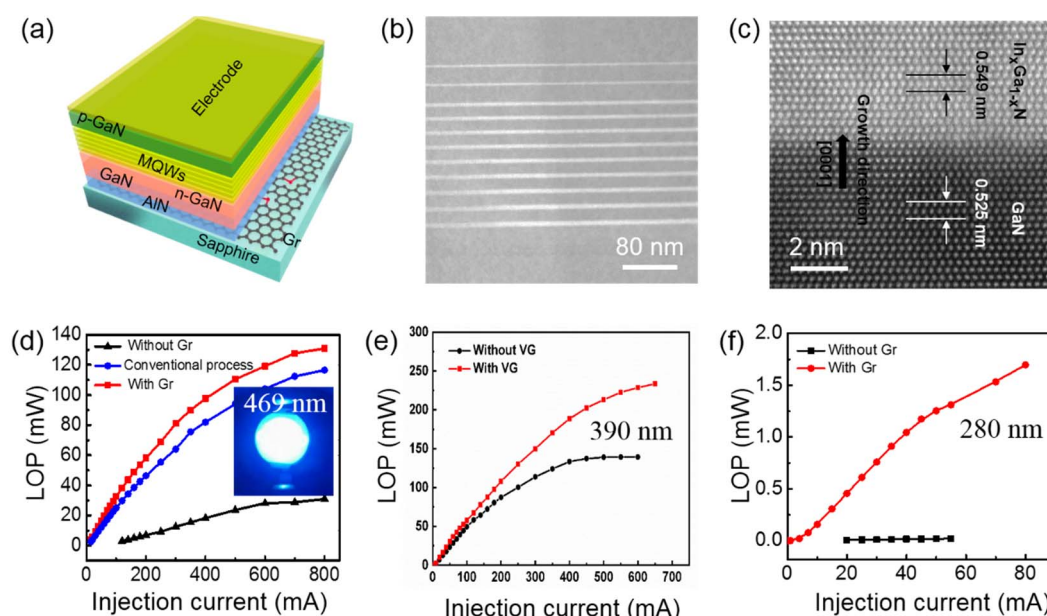


图9 基于石墨烯/蓝宝石新型衬底的高性能LED

Fig. 9 Fabrication of high-brightness LED on Gr/sapphire substrate.

- (a) Schematic illustration of the as-fabricated blue LED structure ⁴⁴; (b) Cross-sectional STEM image of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ MQWs in the as-fabricated blue LED ⁴⁴; (c) Atomic-resolution STEM image of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ QW lattice ⁴⁴; (d) Light-out power of the as-fabricated blue LED on Gr/sapphire and bare sapphire substrate ⁴⁴; (e) Light output power of the UV-LED fabricated on vertical Gr/sapphire and bare sapphire substrate ⁴⁶;
- (f) Light output power of the as-fabricated DUV-LED with and without Gr interlayer as a function of injection current ³⁴.

相比, 其LOP值提升了19.1% (350 mA标准注入电流下)。图9d中的插图是350 mA注入电流下, 石墨烯/蓝宝石衬底上构筑的LED实物照片。

同样还可以在石墨烯/蓝宝石衬底上构筑紫外LED (UV-LED)。AlN薄膜中包埋的垂直石墨烯可以有效的将热量散出, 提升器件性能。垂直石墨烯/蓝宝石衬底上构筑的UV-LED光输出功率要比无垂直石墨烯的情况提升约37% (图9e)。在石墨烯/蓝宝石衬底上得到的深紫外LED开启电压仅为5.6 V, 并且在-4 V下测量的漏电流约为3 mA, 此结果接近甚至超过前期文献报道的结果^{67,68}。在光输出功率曲线上, 石墨烯/蓝宝石上的LED的LOP值与注入电流呈线性关系, 斜率约为 $20 \mu\text{W}\cdot\text{mA}^{-1}$ (图9f, 红线), 而在没有石墨烯的样品中基本无深紫外光发出。

除此之外, 在石墨烯/蓝宝石衬底上获得的不同发光波长的LED, 在不同大小的注入电流下, 均没有明显的峰值位置偏移, 表明石墨烯有效地释放了薄膜的应力, 提升器件稳定性。因此, 石墨烯/蓝宝石衬底有助于获得高亮度、高功率、高稳定性的LED。

石墨烯上外延生长氮化物薄膜属于准范德华外延, 利用石墨烯与外延层之间弱的范德华相互作用以及石墨烯的层状结构, 还可以实现器件的机械剥离与转移^{14,30}。首尔国立大学Chung等人转移获得的石墨烯薄膜上生长了GaN薄膜与蓝光LED, 并在此基础上借助石墨烯实现了LED器件的机械剥离, 如示意图10a所示¹⁴。剥离下来的LED器件可以转移至金属、塑料、玻璃等任意基底上, 均表现出了优异的性能 (图10b)。其中, 金属衬底具有优异的散热能力, 有助于构筑大功率LED器件; 而塑料、玻璃等衬底则可以实现大面积、全彩无机LED显示屏与柔性器件的构筑。IBM的Kim等人⁶⁹在4H-SiC外延的石墨烯上也实现了高质量GaN的外延, 并通过在GaN上溅射一层金属Ni, 在热释放胶带的协同作用下实现了GaN薄膜与石墨烯/SiC衬底的剥离, 并可以转移至其他衬底上³⁰。基于此, 在厚层石墨烯/蓝宝石衬底上也有望实现LED器件的剥离与转移, 推进LED产业化升级。

石墨烯还具有优异的透明导电性, 可以作为透明电极使用。挪威科技大学研究人员将石墨烯同时作为LED外延衬底与透明电极, 实现了倒装紫外LED的构筑⁶⁹。他们首先利用分子束外延技术在双层石墨烯上生长了AlGaIn纳米柱, 再以石墨烯为透明电极, 构筑倒装紫外LED, 使得光直接从石英玻璃一侧发出 (图10c, d)。在电致发光谱中,

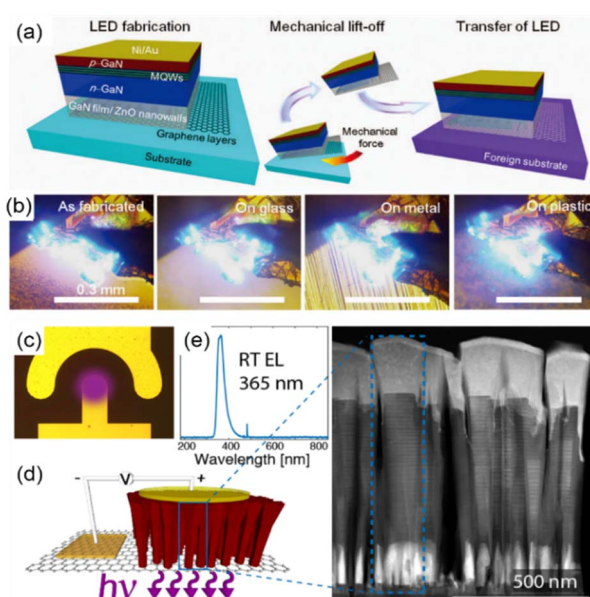


图 10 石墨烯作为 LED 器件转移媒介与透明电极

Fig. 10 Fabrication and transfer processes for LED grown on graphene-layer substrates by utilizing graphene as transfer medium or transparent conductive electrode.

(a) Schematic illustration of the fabrication and transfer processes for thin-film LED grown on Gr-layer substrates¹⁴; (b) Optical images of light emissions from the as-fabricated LED on the original substrate and transferred LED on the foreign metal, glass, and plastic substrates¹⁴; (c) Optical microscope image from the p-GaN side of LED device (before flip-chip) on Gr/silica glass⁶⁹; (d) Schematic of the fabricated flip-chip UV LED device⁶⁹; (e) Electroluminescence spectrum measured for a 150 μm diameter aperture LED device under a bias of 20 V⁶⁹.

可以看到获得的紫外LED发光波长位于365 nm, 对应于无缺陷的发光波长, 证明在石墨烯上生长的AlGaIn纳米柱结晶性良好, 缺陷较少。但是此方法所采用的石墨烯为转移获得的, 限制了其大面积应用; 与此同时, 转移获得的石墨烯往往存在金属残留, 在氮化物生长条件下, 会催化石墨烯的刻蚀, 产生缺陷, 导致面电阻增大, 降低石墨烯作为透明电极的性能。石墨烯/蓝宝石衬底相比于转移得到的样品, 在此方面应更具有竞争力。此外, 石墨烯对深紫外光的透过率远高于传统的透明电极ITO, 因此将来有望在深紫外器件中发挥更大的作用。

5 结论与展望

本文详细地介绍了石墨烯/蓝宝石新型衬底的特点, 系统地阐述了石墨烯/蓝宝石作为氮化物外延生长新型衬底的优势, 揭示了AlN在石墨烯/蓝宝石衬底上的生长机理, 展示了石墨烯/蓝宝石新

型衬底在高性能LED中的应用。氮化物在石墨烯/蓝宝石衬底上的生长模型为：成核-横向外延-合并成膜。其中氮化物的成核密度与分布可通过控制石墨烯中的缺陷密度来调控，在空白蓝宝石处成核密度中等，应力大；完美石墨烯处成核密度降低，应力低；有缺陷石墨烯成核密度增大。石墨烯还可降低金属原子的迁移势垒，促进横向外延，使得石墨烯上的氮化物快速融合成膜并向无石墨烯区域横向外延，最终获得平整薄膜。相比于传统蓝宝石衬底，石墨烯/蓝宝石新型衬底可以有效缓解衬底与外延层晶格和热失配导致的影响，降低薄膜应力和位错密度，提升薄膜质量与器件量子效率。与此同时，石墨烯/蓝宝石衬底可以缩短氮化物成膜时间，从而降低成本。除此之外，特殊的垂直石墨烯还可以有效增强散热，降低器件温度从而提高器件性能。基于石墨烯/蓝宝石新型衬底构筑的不同发光波长的LED均表现出了优异的稳定性，良好的光输出功率。最后，借助于石墨烯/蓝宝石衬底还有望实现器件的剥离与转移，石墨烯有望作为透明电极应用在深紫外器件中提高深紫外光的透过率。

石墨烯/蓝宝石衬底所表现出的优异性能及其在氮化物外延与LED中应用价值，值得我们继续深入研究。但是目前依旧存在众多问题亟待解决，比如实现蓝宝石衬底上掺杂石墨烯的原位生长，需要精准控制掺杂浓度与类型，实现对氮化物成核位点的精细调控；需要专门的仪器设备和生长方法实现石墨烯/蓝宝石晶圆的批量化、低成本制备；需要进一步优化氮化物的生长工艺(如温度、V/III比、掺杂元素等)，得到石墨烯/蓝宝石基高品质低位错低应力氮化物薄膜；在器件转移和剥离方面，需要兼顾器件质量与转移器件的良品率；透明电极方面，需要同时提高透过率与降低面电阻。机遇与挑战并存。相信通过对这些问题的研究和解决，石墨烯/蓝宝石衬底作为一种新型的外延衬底，必将因其优异的性能迅速被市场所接受，从而为突破石墨烯产业化应用的瓶颈贡献重要的力量，促进LED产业升级。

致谢：感谢北京大学慈海娜博士、倪虹博士、屈可博士在修改语言方面的帮助。

References

- Pimputkar, S.; Speck, J. S.; DenBaars, S. P.; Nakamura, S. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 179. doi: 10.1038/nphoton.2009.32
- Schubert, E. F.; Kim, J. K. *Science* **2005**, *308*, 1274. doi: 10.1126/science.1108712
- Ponce, F. A.; Bour, D. P. *Nature* **1997**, *386*, 351. doi: 10.1038/386351a0
- Kobayashi, Y.; Kumakura, K.; Akasaka, T.; Makimoto, T. *Nature* **2012**, *484*, 223. doi: 10.1038/nature10970
- Choi, J. H.; Zoukarniev, A.; Il Kim, S.; Baik, C. W.; Yang, M. H.; Park, S. S.; Suh, H.; Kim, U. J.; Bin Son, H.; Lee, J. S.; *et al. Nat. Photonics* **2011**, *5*, 763. doi: 10.1038/nphoton.2011.253
- Li, G.; Wang, W.; Yang, W.; Lin, Y.; Wang, H.; Lin, Z.; Zhou, S. *Rep. Prog. Phys.* **2016**, *79*, 056501. doi: 10.1088/0034-4885/79/5/056501
- Nakamura, S.; Krames, M. R. *Proc. IEEE* **2013**, *101*, 2211. doi: 10.1109/jproc.2013.2274929
- Sheu, J. K.; Chang, S. J.; Kuo, C. H.; Su, Y. K.; Wu, L. W.; Lin, Y. C.; Lai, W. C.; Tsai, J. M.; Chi, G. C.; Wu, R. K. *IEEE Photonics Technol. Lett.* **2003**, *15*, 18. doi: 10.1109/lpt.2002.805852
- Fernandez-Garrido, S.; Ramsteiner, M.; Gao, G.; Galves, L. A.; Sharma, B.; Corfdir, P.; Calabrese, G.; Schiaber, Z. D. S.; Pfueller, C.; Trampert, A.; *et al. Nano Lett.* **2017**, *17*, 5213. doi: 10.1021/acs.nanolett.7b01196
- Kim, Y.; Cruz, S. S.; Lee, K.; Alawode, B. O.; Choi, C.; Song, Y.; Johnson, J. M.; Heidelberger, C.; Kong, W.; Choi, S.; *et al. Nature* **2017**, *544*, 340. doi: 10.1038/nature22053
- Choi, J. H.; Zoukarniev, A.; Kim, S. I.; Baik, C. W.; Yang, M. H.; Park, S. S.; Suh, H.; Kim, U. J.; Bin Son, H.; Lee, J. S.; *et al. Nat. Photonics* **2011**, *5*, 763. doi: 10.1038/nphoton.2011.253
- Meynard, D. S.; Cho, J.; Schubert, E. F.; Han, S. H.; Kim, M. H.; Sone, C. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 121103. doi: 10.1063/1.4821538
- Yung, K. C.; Liem, H.; Choy, H. S.; Lun, W. K. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 094509. doi: 10.1063/1.3580264
- Chung, K.; Lee, C. H.; Yi, G. C. *Science* **2010**, *330*, 655. doi: 10.1126/science.1195403
- Wong, W. S.; Sands, T.; Cheung, N. W. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 599. doi: 10.1063/1.120816
- Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183. doi: 10.1038/nmat1849
- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666. doi: 10.1126/science.1102896
- Chen, J. H.; Jang, C.; Xiao, S.; Ishigami, M.; Fuhrer, M. S. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 206. doi: 10.1038/nnano.2008.58
- Seol, J. H.; Jo, I.; Moore, A. L.; Lindsay, L.; Aitken, Z. H.; Pettes, M. T.; Li, X.; Yao, Z.; Huang, R.; Broido, D.; *et al. Science* **2010**, *328*, 213. doi: 10.1126/science.1184014
- Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385. doi: 10.1126/science.1157996

- (21) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. *Science* **2008**, *320*, 1308. doi: 10.1126/science.1156965
- (22) Meric, I.; Han, M. Y.; Young, A. F.; Ozyilmaz, B.; Kim, P.; Shepard, K. L. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 654. doi: 10.1038/nnano.2008.268
- (23) Raccichini, R.; Varzi, A.; Passerini, S.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 271. doi: 10.1038/nmat4170
- (24) Liu, Z. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2017**, *33*, 853. [刘忠范. 物理化学学报, **2017**, *33*, 853.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201703171
- (25) Liu, S. W.; Wang, H. P.; Xu, Q.; Ma, T. B.; Yu, G.; Zhang, C.; Geng, D.; Yu, Z.; Zhang, S.; Wang, W.; *et al.* *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 839. doi: 10.1038/ncomms14029
- (26) Xia, F.; Mueller, T.; Lin, Y. M.; Valdes-Garcia, A.; Avouris, P. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 839. doi: 10.1038/nnano.2009.292
- (27) Nayak, T. R.; Andersen, H.; Makam, V. S.; Khaw, C.; Bae, S.; Xu, X.; Ee, P. L. R.; Ahn, J. H.; Hong, B. H.; Pastorin, G.; *et al.* *ACS Nano* **2011**, *5*, 4670. doi: 10.1021/nn200500h
- (28) Kong, W.; Li, H.; Qiao, K.; Kim, Y.; Lee, K.; Nie, Y.; Lee, D.; Osadchy, T.; Molnar, R. J.; Gaskill, D. K.; *et al.* *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 999. doi: 10.1038/s41563-018-0176-4
- (29) Tan, X.; Yang, S.; Li, H. *Acta Chim. Sin.* **2017**, *75*, 271. [谭晓宇, 杨少延, 李辉杰. 化学学报, **2017**, *75*, 271.] doi: 10.6023/a16100552
- (30) Kim, J.; Bayram, C.; Park, H.; Cheng, C. W.; Dimitrakopoulos, C.; Ott, J. A.; Reuter, K. B.; Bedell, S. W.; Sadana, D. K. *Nat. Commun.* **2014**, *5*. doi: 10.1038/ncomms5836
- (31) Nam, H.; Tran Viet, C.; Han, M.; Ryu, B. D.; Chandramohan, S.; Park, J. B.; Kang, J. H.; Park, Y. J.; Ko, K. B.; Kim, H. Y.; *et al.* *Nat. Commun.* **2013**, *4*. doi: 10.1038/ncomms2448
- (32) Gupta, P.; Rahman, A. A.; Hatui, N.; Gokhale, M. R.; Deshmukh, M. M.; Bhattacharya, A. *J. Cryst. Growth* **2013**, *372*, 105. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2013.03.020
- (33) Mohseni, P. K.; Behnam, A.; Wood, J. D.; Zhao, X.; Yu, K. J.; Wang, N. C.; Rockett, A.; Rogers, J. A.; Lyding, J. W.; Pop, E.; *et al.* *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3755. doi: 10.1002/adma.201305909
- (34) Chen, Z.; Liu, Z.; Wei, T.; Yang, S.; Dou, Z.; Wang, Y.; Ci, H.; Chang, H.; Qi, Y.; Yan, J.; *et al.* *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807345. doi: 10.1002/adma.201807345
- (35) Chang, H.; Chen, Z.; Li, W.; Yan, J.; Hou, R.; Yang, S.; Liu, Z.; Yuan, G.; Wang, J.; Li, J.; *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *114*, 091107. doi: 10.1063/1.5081112
- (36) Zhang, L.; Li, X.; Shao, Y.; Yu, J.; Wu, Y.; Hao, X.; Yin, Z.; Dai, Y.; Tian, Y.; Huo, Q.; *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 4504. doi: 10.1021/am5087775
- (37) Yoo, H.; Chung, K.; Choi, Y. S.; Kang, C. S.; Oh, K. H.; Kim, M.; Yi, G. C. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 515. doi: 10.1002/adma.201103829
- (38) Li, Y.; Zhao, Y.; Wei, T.; Liu, Z.; Duan, R.; Wang, Y.; Zhang, X.; Wu, Q.; Yan, J.; Yi, X.; *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017**, *56*. doi: 10.7567/jjap.56.085506
- (39) Yoo, H.; Chung, K.; Park, S. I.; Kim, M.; Yi, G. C. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 051908. doi: 10.1063/1.4790385
- (40) Paton, K. R.; Varrla, E.; Backes, C.; Smith, R. J.; Khan, U.; O'Neill, A.; Boland, C.; Lotya, M.; Istrate, O. M.; King, P.; *et al.* *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 624. doi: 10.1038/nmat3944
- (41) Chen, X. D.; Liu, Z. B.; Zheng, C. Y.; Xing, F.; Yan, X. Q.; Chen, Y.; Tian, J. G. *Carbon* **2013**, *56*, 271. doi: 10.1016/j.carbon.2013.01.011
- (42) Liang, X.; Sperling, B. A.; Calizo, I.; Cheng, G.; Hacker, C. A.; Zhang, Q.; Obeng, Y.; Yan, K.; Peng, H.; Li, Q.; *et al.* *ACS Nano* **2011**, *5*, 9144. doi: 10.1021/nn203377t
- (43) Lin, Y. C.; Jin, C.; Lee, J. C.; Jen, S. F.; Suenaga, K.; Chiu, P. W. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2362. doi: 10.1021/nn200105j
- (44) Chen, Z.; Zhang, X.; Dou, Z.; Wei, T.; Liu, Z.; Qi, Y.; Ci, H.; Wang, Y.; Li, Y.; Chang, H.; *et al.* *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1801608. doi: 10.1002/adma.201801608
- (45) Qi, Y.; Wang, Y.; Pang, Z.; Dou, Z.; Wei, T.; Gao, P.; Zhang, S.; Xu, X.; Chang, Z.; Deng, B.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11935. doi: 10.1021/jacs.8b03871
- (46) Ci, H.; Chang, H.; Wang, R.; Wei, T.; Wang, Y.; Chen, Z.; Sun, Y.; Dou, Z.; Liu, Z.; Li, J.; *et al.* *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901624. doi: 10.1002/adma.201901624
- (47) Chen, Z.; Qi, Y.; Chen, X.; Zhang, Y.; Liu, Z. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1803639. doi: 10.1002/adma.201803639
- (48) Sun, J.; Chen, Y.; Priyadarshi, M. K.; Chen, Z.; Bachmatiuk, A.; Zou, Z.; Chen, Z.; Song, X.; Gao, Y.; Ruemmeli, M. H.; *et al.* *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5846. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01936
- (49) Kohler, C.; Hajnal, Z.; Deak, P.; Frauenheim, T.; Suhai, S. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 085333. doi: 10.1103/PhysRevB.64.085333
- (50) Fanton, M. A.; Robinson, J. A.; Puls, C.; Liu, Y.; Hollander, M. J.; Weiland, B. E.; LaBella, M.; Trumbull, K.; Kasarda, R.; Howsare, C.; *et al.* *ACS Nano* **2011**, *5*, 8062. doi: 10.1021/nn202643t
- (51) Hwang, J.; Kim, M.; Campbell, D.; Alsalmán, H. A.; Kwak, J. Y.; Shivaraman, S.; Woll, A. R.; Singh, A. K.; Hennig, R. G.; Gorantla, S.; *et al.* *ACS Nano* **2013**, *7*, 385. doi: 10.1021/nn305486x
- (52) Alaskar, Y.; Arafin, S.; Wickramaratne, D.; Zurbuchen, M. A.; He, L.; McKay, J.; Lin, Q.; Goorsky, M. S.; Lake, R. K.; Wang, K. L. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6629. doi: 10.1002/adfm.201400960
- (53) Sun, M.; Tang, W.; Ren, Q.; Wang, S.; JinYu, Du, Y.; Zhang, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 668. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.102
- (54) Al Balushi, Z. Y.; Miyagi, T.; Lin, Y. C.; Wang, K.; Calderin, L.; Bhimanapati, G.; Redwing, J. M.; Robinson, J. A. *Surf. Sci.* **2015**, *634*, 81. doi: 10.1016/j.susc.2014.11.020
- (55) Nam, H.; Tran Viet, C.; Han, M.; Ryu, B. D.; Chandramohan, S.; Park, J. B.; Kang, J. H.; Park, Y. J.; Ko, K. B.; Kim, H. Y.; *et al.* *Nat.*

- Commun.* **2013**, *4*, 1452. doi: 10.1038/ncomms2448
- (56) Moon, J.; An, J.; Sim, U.; Cho, S. P.; Kang, J. H.; Chung, C.; Seo, J. H.; Lee, J.; Nam, K. T.; Hong, B. H. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3501. doi: 10.1002/adma.201306287
- (57) Shao, Y.; Zhang, S.; Engelhard, M. H.; Li, G.; Shao, G.; Wang, Y.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Lin, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7491. doi: 10.1039/c0jm00782j
- (58) Jafri, R. I.; Rajalakshmi, N.; Ramaprabhu, S. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7114. doi: 10.1039/c0jm00467g
- (59) Cancado, L. G.; Jorio, A.; Martins Ferreira, E. H.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3190. doi: 10.1021/nl201432g
- (60) Trodahl, H. J.; Martin, F.; Mural, P.; Setter, N. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 061905. doi: 10.1063/1.2335582
- (61) Prokofyeva, T.; Seon, M.; Vanbuskirk, J.; Holtz, M.; Nikishin, S. A.; Faleev, N. N.; Temkin, H.; Zollner, S. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 125313. doi: 10.1103/PhysRevB.63.125313
- (62) Sarua, A.; Kuball, M.; Van Nostrand, J. E. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1426. doi: 10.1063/1.1501762
- (63) Srikant, V.; Speck, J. S.; Clarke, D. R. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 4286. doi: 10.1063/1.366235
- (64) Wu, Y.; Hanlon, A.; Kaeding, J. F.; Sharma, R.; Fini, P. T.; Nakamura, S.; Speck, J. S. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 912. doi: 10.1063/1.1646222
- (65) Ra, Y. H.; Navamathavan, R.; Park, J. H.; Lee, C. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2111. doi: 10.1021/am303056v
- (66) Goldberger, J.; He, R. R.; Zhang, Y. F.; Lee, S. W.; Yan, H. Q.; Choi, H. J.; Yang, P. D. *Nature* **2003**, *422*, 599. doi: 10.1038/nature01551
- (67) Yasan, A.; McClintock, R.; Mayes, K.; Shiell, D.; Gautero, L.; Darvish, S. R.; Kung, P.; Razeghi, M. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 4701. doi: 10.1063/1.1633019
- (68) Yasan, A.; McClintock, R.; Mayes, K.; Darvish, S. R.; Kung, P.; Razeghi, M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 801. doi: 10.1063/1.1497709
- (69) Hoiias, I. M.; Liudi Mulyo, A.; Vullum, P. E.; Kim, D. C.; Ahtapodov, L.; Fimland, B. O.; Kishino, K.; Weman, H. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1649. doi: 10.1021/acs.nanolett.8b04607