

SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上石墨烯的制备与结构表征\*康朝阳 唐军 李利民 闫文盛 徐彭寿<sup>†</sup> 韦世强<sup>‡</sup>

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2011年4月13日收到; 2011年6月8日收到修改稿)

在分子束外延设备中, 利用直接沉积 C 原子的方法在覆盖有 SiO<sub>2</sub> 的 Si 衬底 (SiO<sub>2</sub>/Si) 上生长石墨烯, 并通过 Raman 光谱和近边 X 射线吸收精细结构谱等实验技术对不同衬底温度 (500 °C, 600 °C, 700 °C, 900 °C, 1100 °C, 1200 °C) 生长的薄膜进行结构表征. 实验结果表明, 在衬底温度较低时生长的薄膜是无定形碳, 在衬底温度高于 700 °C 时薄膜具有石墨烯的特征, 而且石墨烯的结晶质量随着衬底温度的升高而改善, 但过高的衬底温度会使石墨烯质量降低. 衬底温度为 1100 °C 时结晶质量最好. 衬底温度较低时 C 原子活性较低, 难以形成有序的 C-sp<sup>2</sup> 六方环. 而衬底温度过高时 (1200 °C), 衬底表面部分 SiO<sub>2</sub> 分解, C 原子与表面的 Si 原子或者 O 原子结合而阻止石墨烯的形成, 并产生表面缺陷导致石墨烯结晶变差.

**关键词:** 分子束外延, SiO<sub>2</sub>/Si, 石墨烯薄膜, 同步辐射

**PACS:** 73.22.Pr, 74.25.nd, 78.70.Dm, 72.80.Sk

## 1 引言

石墨烯是近几年发现的由单层或几层碳原子紧密排列成的二维六角结构的一种碳质新材料<sup>[1,2]</sup>. 因其具有许多奇特的物理性质, 如高的载流子迁移率 (约为 200000 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·S<sup>-1</sup>)<sup>[3]</sup>、室温下亚微米尺度的弹道传输特性 (300 K 下可达 0.3 μm)<sup>[4]</sup>、优良的导热性能 (可达 5000 W/m·K<sup>-1</sup>)<sup>[5]</sup> 等, 石墨烯有望成为制作下一代微电子器件的新材料<sup>[1,4]</sup>. 目前在石墨烯的制备方面已经取得积极的进展, 发展了机械剥离<sup>[1]</sup>、晶体外延生长<sup>[6-8]</sup>、化学氧化<sup>[9]</sup>、化学气相沉积<sup>[10]</sup> 和有机合成<sup>[11]</sup> 等多种制备方法. 然而, 这些方法制备的石墨烯通常需要特殊的衬底或需要把制备的石墨烯转移到其他合适的衬底材料上才能进行微电子器件的设计和利用, 不能直接与目前广泛应用的 Si 基半导体工艺相结合, 而且转移过程中会不同程度地破坏石墨烯的结构和性质. 因此,

为了能把石墨烯器件和 Si 基衬底很好地结合起来, 在 Si 基衬底上直接制备出石墨烯材料是一个很好的途径. Hackly 等<sup>[12]</sup> 尝试利用在 Si 衬底上沉积一定厚度的非晶碳膜, 然后用不同的温度退火制备出了多晶石墨薄膜, 但是实验结果显示该薄膜并不具有石墨烯的特征. 为了和之前在 SiC 单晶上外延生长石墨烯的方法相结合, 最近出现了一些先在 Si 衬底上生长 SiC 然后在真空中高温退火生长出石墨烯的报道<sup>[13,14]</sup>, 但是这种方法对 SiC 的生长质量的要求比较苛刻, 为石墨烯的大规模实际应用增加了工艺上的难度.

分子束外延 (MBE) 是一种生长高质量晶体薄膜的技术. 它生长速率极慢, 可以达到原子程度的可控生长, 而且生长是在超高真空中进行, 在外延过程中可避免污染, 另外其生长过程是一个动力学过程, 即将入射的中性粒子 (原子或分子) 一个一个地堆积在衬底上进行生长, 而不是一个热力学过程, 所以它可以生长出普通热平衡生长方法难以生长的薄膜. MBE 的这些特点使得其在石墨烯的生长中很占优势, 然而目前在 MBE 设备中利用直接沉

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50872128) 资助的课题.

† E-mail: psxu@ustc.edu.cn

‡ E-mail: sqwei@ustc.edu.cn

积固源 C 原子生长石墨烯的报道还很少 [12,15].

我们已经开展了利用固源分子束外延技术直接在 Si 衬底上制备石墨烯薄膜的工作 [16]. 为了制备多种结构的硅器件, 如 graphene/SiO<sub>2</sub>/Si 结构, 本文探索在表面覆盖有氧化层的 Si 衬底 (SiO<sub>2</sub>/Si) 上通过直接沉积 C 原子的方法生长石墨烯, 并利用 Raman 光谱、近边 X 射线吸收精细结构谱 (NEXAFS) 等技术研究了薄膜的结构, 得到了一些有意义的结果.

## 2 实验

样品是在自建的固源分子束外延 (SSMBE) 设备上制备的. 碳源由装有石墨棒的固源碳电子束蒸发器提供, 石墨纯度为 99.99%. 生长室和预处理室本底真空可达到  $6.0 \times 10^{-8}$  Pa, 样品架温度可达到 1300 °C. 蒸发速率和薄膜厚度通过石英晶振膜厚监测仪原位测量并经过台阶仪校准, 膜厚监测仪型号为 MAXTEK 公司的 TM-350.

衬底选择表面氧化的 n 型 Si(100), 氧化层厚度为 540 nm. 放入真空室前, 衬底经过如下处理: 1) 使用分析纯的四氯化碳、丙酮、乙醇、去离子水超声清洗以去除油污; 2) 去离子水冲洗数次并用高纯氮气吹干. 样品的制备步骤如下: 1) 衬底温度升高至 800 °C, 退火除气 30 min; 2) 在衬底温度分别为 500, 600, 700, 900, 1100 和 1200 °C 的 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上利用固源碳电子束蒸发器直接沉积 C 原子, C 源的蒸发速率约为 0.1 nm/30 s, 沉积时间为 15 min.

生长后的样品, 分别进行了 Raman 光谱和 NEXAFS 测试. Raman 光谱利用美国 SPEX 公司的 RAMANLOG 6 激光 Raman 仪在室温下采集, 使用波长为 514.5 nm 的氩离子激光器激发, 波数精度为  $\pm 1$  cm<sup>-1</sup>. 样品中 C 的 K 边 NEXAFS 谱的采集是在合肥国家同步辐射实验室 (NSRL)U19 光束线软 X 射线磁性圆二色实验站完成的, 光子能量扫描范围从 280 到 320 eV, 入射光与衬底的夹角为 40°, 采用全电子产额 (TEY) 模式收集信号.

## 3 结果与讨论

Raman 光谱是碳材料的标准表征技术, 也是一种高效率、无破坏的石墨烯检测手段. Raman 谱的形状、宽度和位置与外延层的层数和

外延层与衬底界面信息等有着紧密的联系 [17,18]. 图 1 给出了不同衬底温度 (500, 600, 700, 900, 1100 和 1200 °C) 的 SiO<sub>2</sub>/Si 表面生长的碳薄膜及高定向热解石墨 (HOPG) 的 Raman 全谱图.

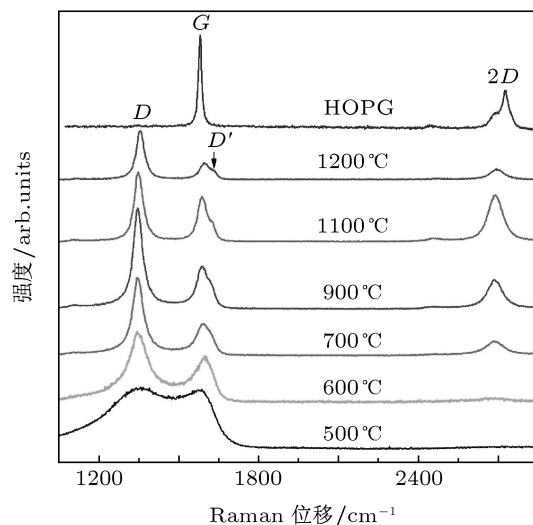


图 1 不同衬底温度下生长的样品及 HOPG 的 Raman 谱图

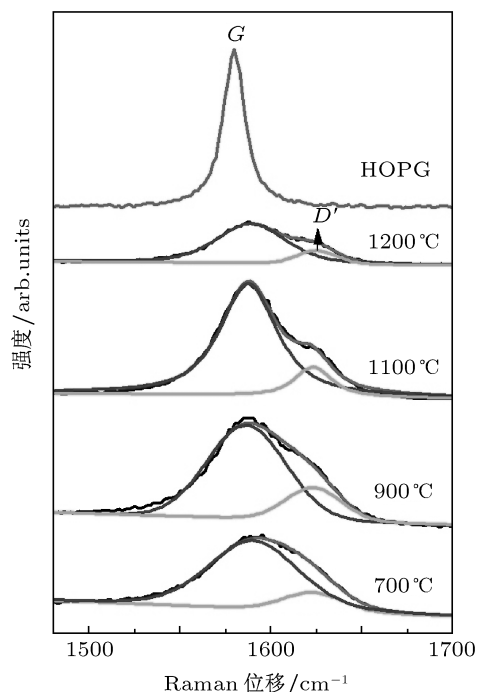


图 2 不同衬底温度下生长的样品及 HOPG 峰 Raman 谱的 G 峰和 D' 峰的拟合

从图 1 中可以看出, 在衬底温度 500 °C 时生长的样品的 Raman 谱只在  $1250$  cm<sup>-1</sup>— $1750$  cm<sup>-1</sup> 之间存在两个鼓包, 而没有清晰的峰出现, 表明此时生长的碳层可能是无定形碳. 而当衬底温度增加到 600 °C 时, Raman 谱中出现两个清晰的 G 峰和 D 峰. 位于  $1580$  cm<sup>-1</sup> 附近的 G 峰, 是 Brill-

lounin 区中心双声子退化模式导致的,它是样品中 C-sp<sup>2</sup> 键的反映,如果在 Raman 中发现 G 峰,就可以说明样品中含有碳的 sp<sup>2</sup> 网状结构 [19,20]. 位于 1350 cm<sup>-1</sup> 附近的 D 峰是由石墨的无序性诱导 (disorder-induced) 与缺陷引起的,对于极为有序、无缺陷的石墨样品的 Raman 光谱观察不到此峰的存在 [21]. G 峰的出现说明 600 °C 时生长的碳膜的有序性改善且沉积的碳原子之间开始成键形成具有 sp<sup>2</sup> 杂化态的碳. 但在 600 °C 时生长的样品中未能观察到位于 2700 cm<sup>-1</sup> 附近的 2D 峰. 2D 峰是由双光子在第一 Brillouin 区中心两个互不等价的 K 点附近双共振 Raman 激发引起的,2D 峰标志着 Dirac-Weyl 色散主导的电子结构,它的出现常常作为石墨烯出现的典型标志 [21],由此说明 600 °C 时生长的样品表面还没有形成石墨烯. 当温度继续升高到 700 °C 后,其 Raman 谱中除了存在较强的 D 峰和 G 峰外,还能观察到 2D 峰,因此可知在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上 700 °C 开始形成石墨烯. 从 700 °C 开始,随着生长温度的不断提高,样品 Raman 谱的 G 峰和 2D 峰的强度逐渐增大,在衬底温度为 1100 °C 时,两峰的强度达到最大值,继续升高温度到 1200 °C 后两峰的强度又减弱了. 为了从 Raman 光谱中得到更丰富的信息,我们分别对 700, 900, 1100 和 1200 °C 衬底温度下生长的样品及 HOPG 的 G 峰进行拟合,如图 2 所示,已将包含在其中的 D' 峰与 G 峰区分开来. D' 峰与 D 峰一样,也是石墨的无序性诱导与缺陷引起的. 我们还给出了 700, 900, 1100 和 1200 °C 衬底温度下生长的样品及 HOPG 分谱 2D 峰拉曼图,如图 3 所示. 另外我们分别对图 2 和图 3 中 G 峰、2D 峰的位置、半高宽进行了统计,并计算了 G 峰和 D 峰的积分比值 ( $I_G/I_D$ ) 及 2D 峰和 G 峰的积分强度比值 ( $I_{2D}/I_G$ ),列于表 1 中.

从表 1 中也可以看出,1100 °C 时生长样品

的 G 峰和 2D 峰的半高宽最小. 所有样品的 G 峰位置都在约 1588 cm<sup>-1</sup> 附近,比 HOPG 的 G 峰 (1580 cm<sup>-1</sup>) 向高频方向移动,表明薄膜内存在应力 [22]. Cancado 等 [23] 给出了一个利用 D 峰和 G 峰强度的比值 ( $I_D/I_G$ ) 结合测试 Raman 谱图所用激光能量 ( $E_{\text{laser}}$ ) 定量估计所生长石墨烯面内晶粒尺寸  $L_a$  的经验公式:

$$L_a(\text{nm}) = \frac{560}{E_{\text{laser}}^4} \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}. \quad (1)$$

通过以上公式我们计算了不同温度下制备的石墨烯薄膜内石墨烯晶粒的面内尺寸  $L_a$ ,其中在 1100 °C 条件下样品的石墨烯晶粒的面内尺寸最大约为 24.4 nm. 以上实验结果表明,我们在 SiO<sub>2</sub> 表面生长出了石墨烯,而且石墨烯的晶体质量随着衬底温度的升高先提高后降低,在衬底温度为 1100 °C 时生长出了最好质量的石墨烯. 根据 2D 峰与 G 峰积分强度的比值 ( $I_{2D}/I_G$ ) 可以

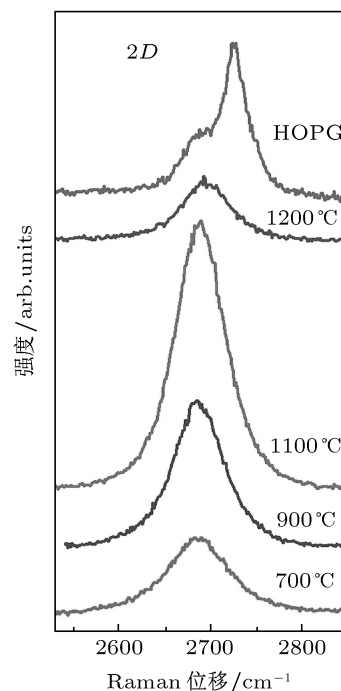


图 3 不同衬底温度下生长的样品及 HOPG 的 2D 峰 Raman 谱图

表 1 对图 1 中 Raman 谱峰的统计结果

温度 /°C	G 峰		2D 峰		$I_G/I_D$	$I_{2D}/I_G$	$L_a/\text{nm}$
	位置 /cm <sup>-1</sup>	半高宽 /cm <sup>-1</sup>	位置 /cm <sup>-1</sup>	半高宽 /cm <sup>-1</sup>			
700	1590	58	2684	70	0.26	0.95	10.37
900	1586	50	2686	67	0.38	1.08	15.15
1100	1587	37	2688	59	0.61	1.67	24.32
1200	1588	42	2687	63	0.33	0.94	13.16

粗略地估计出石墨烯的层数<sup>[24–26]</sup>, Gupta等<sup>[26]</sup>结合原子力显微镜 (AFM) 得到了 1—20 层石墨烯及 HOPG 的 Raman 谱图, 表 1 给出了我们在不同衬底温度下所生长石墨烯的  $I_{2D}/I_G$ , 结合他们的数据, 可以粗略地估计出我们所生长石墨烯层数在 4—8 层.

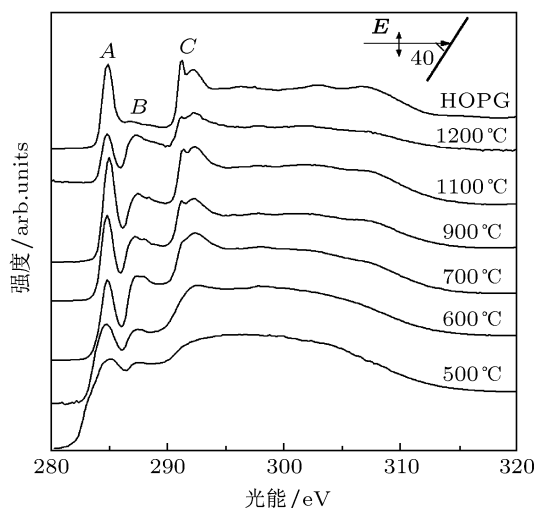


图 4 不同衬底温度下生长的样品及 HOPG 的 NEXAFS 谱图

利用机械剥离方法制备的石墨烯和在 6H-SiC 或者 4H-SiC 的 Si 极性面通过高温热退火制备的石墨烯及 HOPG 具有典型的 AB Bernal 堆垛结构, 即原子按照  $\dots ABAB\dots$  堆叠而成<sup>[27]</sup>. 具有 AB Bernal 堆垛 (AB Bernal stacking) 结构的石墨烯其 2D 峰经过 Lorentzian 拟合之后, 单层石墨烯是一个单峰, 且半高宽约为  $30\text{ cm}^{-1}$ , 双层石墨烯可以分为四个峰, 三层石墨烯可分为六个峰, 四层石墨烯可分为三个峰, 五层以上的石墨烯与体相的高定向热解石墨一样, 可以分为两个峰. 而 Faugeras 等<sup>[28]</sup>的研究表明在 6H-SiC 或者 4H-SiC 的 C 极性面通过高温热退火制备的多层石墨烯的 Raman 光谱的 2D 峰只有一种 Lorentz 成分, 其半高宽约为  $60\text{ cm}^{-1}$ , 并不具有 AB Bernal 堆垛结构, 而是具有面内旋转无序的乱层堆垛结构 (turbostratic stacking structure). 从图 3 中可以看出我们生长的样品中, 所有样品的 2D 峰位置大都在约  $2686\text{ cm}^{-1}$  附近, 都处在 HOPG 的 2D 峰 (约  $2627\text{ cm}^{-1}$ ) 低频位置, 并且所有样品的 2D 峰都为单峰结构且其半高宽在  $65\text{ cm}^{-1}$  左右, 这与碳化硅 C 极性面通过高温热退火的方法制备的石墨烯结果比较一致<sup>[28]</sup>, 表明我们制备的石墨烯可能具有类似于 C 极性面碳化硅制备的石墨烯的乱层堆垛结构.

NEXAFS 是一种同步辐射特有的电子结构和原子局域结构的研究方法, 是研究各种材料的强有力的工具<sup>[29]</sup>. 石墨烯晶格主要是由 C-sp<sup>2</sup> 杂化态的 C 原子组成的. 每个 C 原子在晶格平面内通过 3 个很强的  $\sigma$  键和其他三个 C 原子相连接, 构成了石墨烯片层具有刚性结构的骨架. 每个 C 原子都有四个价电子, 这样每个 C 原子贡献出一个未成键的  $\pi$  电子, 在垂直石墨烯晶格平面方向形成  $\pi$  轨道, 且  $\pi$  电子在晶体内部可以自由移动赋予石墨烯良好的导电性. 利用 NEXAFS 技术可以清楚地描述石墨烯中 C 原子的两种键的电子状态. 为了研究不同温度对 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上外延生长 C 薄膜的成键状态和电子结构的影响, 对不同衬底温度下 (500, 600, 900, 1100 和 1200 °C) 生长的样品及 HOPG 进行了 C 的 K 边 NEXAFS 测试, 如图 4 所示.

从图 (4) 中可以看到, C 的 K 边 NEXAFS 谱主要包括三个特征峰: 在 285 eV 处的峰, 285—292.2 eV 间的峰, 以及在 292.2 eV 处的峰, 分别用 A, B 和 C 标记. A 峰和 C 峰分别对应碳的内壳层能级电子被 X 射线激发跃迁到导带上  $\pi^*$  和  $\sigma^*$  轨道所形成的峰 ( $C_{1s} \rightarrow C-C \pi^*$  峰和  $C_{1s} \rightarrow C-C \sigma^*$  峰)<sup>[27]</sup>,  $\sigma^*$  峰存在两个分峰是由于六方对称的石墨烯网格中每个晶胞中含有两个 C 原子, 每个 C 原子与相邻原子之间形成不同的  $\sigma$  键引起的. A 峰和具有分裂结构的 C 峰的出现标志着有序的石墨烯六方网络结构的 sp<sup>2</sup> 杂化的 C 原子的存在<sup>[30]</sup>. 从图中可以看出, 衬底温度 500 °C 的样品 NEXAFS 谱中 A 峰较弱且未出现明显 C 峰, 说明此时的碳原子 sp<sup>2</sup> 杂化很弱, 可能主要以非晶碳原子的形式存在; 到 600 °C 后, A 峰强度增大但仍未出现明显的 C 峰, 表明碳原子 sp<sup>2</sup> 杂化增强但是还没有形成有序的结构; 继续到 700 °C 后, 样品的吸收谱中 A 峰继续增强且出现了具有双峰结构的 C 峰, 但是 C 峰的两个子峰并不能清晰地分辨, 表明在此温度下形成了石墨烯的六元碳环但是有序性不好; 继续升高生长温度 (900 °C) 后, A 峰和 C 峰的强度不断增强且 C 峰的两个子峰  $\sigma_1^*$  和  $\sigma_2^*$  可以完全分辨; 到 1100 °C 后 A 峰和 C 峰的相对吸收强度达到最大, 且 C 峰的两个子峰更能清晰地分辨, 其谱形和 HOPG 的谱形较为类似, 表明在此温度下形成的石墨烯薄膜的质量和有序性都是最好的; 到 1200 °C 后, A 峰和 C 峰的强度减小, 且 C 峰的两个子峰分辨的清晰度也减弱, 这

表明到 1200 °C 后石墨烯薄膜的生长减弱且有序性变差. 通过 NEXAFS 谱的结果可以清楚地知道, 在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上, 沉积的 C 原子只有达到 700 °C 衬底温度才开始形成石墨烯, 并随温度的不断增加, 形成石墨烯的质量和有序性逐渐改善, 到 1100 °C 形成结晶质量最好的石墨烯, 然后再提高衬底温度, 石墨烯的质量开始下降. 这个结果和通过 Raman 光谱得到的结果是一致的. 另外, 对于所有样品 NEXAFS 中都存在的 B 峰, 它应该是对应于样品中 C=O  $\pi^*$  态的吸收<sup>[31-33]</sup>, 其来源可能有两种: 一是在高温下沉积的 C 原子可能与 SiO<sub>2</sub> 中的 O 原子在界面处形成 C=O 态; 二是由于样品表面沾污带来的.

以上的实验结果表明, 生长温度是固态碳原子在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底形成石墨烯的重要因素. 根据薄膜生长原理, 对于一个完善的生长成核, 必须满足表面扩散条件, 因此当衬底温度较低时, 外来的 C 原子表面扩散长度较低而不能迁移到成核位置, 还缺乏足够的活性相互成键形成有序的六方网格结构的石墨烯, 这样获得的薄膜表面粗糙, 结构呈非晶. 随着温度的提高, C 原子的活性增强, 其成键的能力也增大, 形成的石墨烯的质量逐渐提高. 但是太高的衬底温度 (如 1200 °C) 又会使生长的石墨烯质量变差. 这可能是因为温度过高时, 衬底表面受热应力的影响会被破坏, 容易使外来原子与生长薄膜无关的原子发生结合, 导致晶体内引入大量缺陷, 薄膜晶体质量反而下降. 在我们的实验中, 其原因可能是在 Si 衬底表面氧化形成的 SiO<sub>2</sub> 层并不是非常的致密, 存在孔洞等缺陷, 而在高温下衬底 Si 原子也具有很高的活性, 足以通过孔洞穿过 SiO<sub>2</sub> 层扩散到衬底表面, 与沉积的 C 原子化合形成 SiC, 从而减弱石墨烯的形成并使其质量变差. 为了验证此观点, 我们对在 1200 °C 时生长的样品的电子结构和表面形貌进行了测试. 图 5 为 1200 °C 样品的 C 1s 芯能级的 X 射线光电子能谱 (XPS), 插图为样品表面形貌的光学显微镜 50 倍的放大图. 经过

对 XPS 谱图分峰拟合后发现此峰中包括三个成分峰, 结合能位于 284.5 eV 处来自石墨烯中 C—C 键的峰<sup>[34]</sup>, 而结合能位于 283.6 eV 及 285.6 eV 处分别对应于 C—Si 键与 C—O 键的峰<sup>[34,35]</sup>, 因此表明在样品表面除了存在 C—O 键外还存在 SiC 化合物. 图 5 的左上角插入图为样品表面的光学放大形貌图, 可以清楚地看到样品表面出现了圆形缺陷斑点. 这两个结果都表明在 1200 °C 下, Si 衬底表面的 SiO<sub>2</sub> 氧化层已不完整, 从而影响了在 SiO<sub>2</sub> 氧化层上形成的石墨烯的质量.

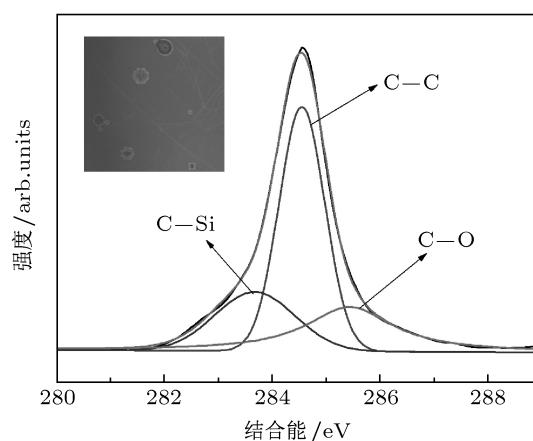


图 5 衬底温度 1200 °C 下生长的样品的 XPS 谱图 (左上侧插图为样品表面放大图像)

## 4 结论

在 MBE 设备中利用直接沉积 C 原子的方法在不同衬底温度下 (500, 600, 700, 900, 1100, 1200 °C) 制备石墨烯薄膜. 利用 Raman 光谱和 NEXAFS 等实验技术研究发现 700 °C 为石墨烯形成的初始温度, 而 1100 °C 为形成石墨烯的最佳温度. 在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备的石墨烯薄膜具有乱层堆垛的石墨烯结构特征. 随着温度的提高, 形成的石墨烯的质量逐渐提高, 但是太高的衬底温度会导致氧化层的局部分解, 使生长的石墨烯质量变差.

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666  
 [2] Xu X G, Zhang C, Xu G J, Cao J C 2011 *Chin. Phys. B* **20** 027201  
 [3] Service R F 2009 *Science* **324** 875  
 [4] Morzov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, Schedin F, Elias D C, Jaszczak J A, Geim A K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 016602  
 [5] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao

- F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902  
 [6] Kang C Y, Tang J, Li L M, Pan H B, Yan W S, Xu P S, Wei S Q, Chen X F, Xu X G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047302 (in Chinese)  
 [康朝阳, 唐军, 李利民, 潘海斌, 闫文盛, 徐彭寿, 韦世强, 陈秀芳, 徐现刚 2011 物理学报 **60** 047302]  
 [7] Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi A Y, Feng R, Dai Z,

- Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, de Heer W 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19912
- [8] Tang C, Ji L, Meng L J, Sun L Z, Zhang K W, Zhong J X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7816 (in Chinese) [唐超, 吉璐, 孟利军, 孙立志, 张凯旺, 钟建新 2009 物理学报 **58** 7816]
- [9] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S 2006 *Nature* **442** 282
- [10] Di C A, Wei D C, Yu G, Liu Y Q, Guo Y L, Zhu D B 2008 *Adv. Mater.* **20** 3289
- [11] Wu J S, Pisula W, Mullen K 2007 *Chem. Rev.* **107** 718
- [12] Hackley J, Ali D, DiPasquale J, Demaree J D, Richardson C J K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 133114
- [13] Ouerghi A, Kahouli A, Lucot D, Portail M, Travers L, Gierak J, Penuelas, Jegou P, Shukla A, Chassagne T, Zielinski M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 191910
- [14] Suemitsu M, Fukidome H 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 374012
- [15] Park J, Mitchel W C, Grazulis L, Smith H E, Eyink K G, Boeckl J J, Tomich D H, Pacley S D, Hoelscher J E 2010 *Adv. Mater.* **22** 4140
- [16] Tang J, Kang C Y, Li L M, Yan W S, Wei S Q, Xu P S 2011 *Physica E* **43** 1415
- [17] Ni Z H, Chen W, Fan X F, Kuo J L, Yu T, Wee A T S, Shen Z X 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115416
- [18] Röhr J, Hundhausen M, Emtsev K V, Seyller T, Graupner R, Ley L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 01918
- [19] Thomsen C, Reich S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5214
- [20] Chen D W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6399 (in Chinese) [陈东猛 2010 物理学报 **59** 6399]
- [21] Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, Cancado L G, Jorio A, Saito R 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 1276
- [22] Ferralis N, Maboudian R, Carraro C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 156801
- [23] Cançado L G, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim Y A, Mizusaki H, Jorio A, Coelho L N, Magalhães-Paniago R, Pimenta M A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 163106
- [24] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S, Geim A K 2006 *Phys. Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [25] Ferrari A C, Robertson J, Tan P H, Li F, Cheng H M translated 2007 *Raman Spectroscopy in Carbons: from Nanotubes to Diamond* pp4–23 (in Chinese) [德里亚·卡罗·费拉里, 约翰·罗伯逊编, 谭平恒, 李峰, 成会明译 2007 碳材料的拉曼光谱——从纳米管到金刚石 (北京: 化学工业出版社), 第 4—23 页]
- [26] Gupta A, Chen G, Joshi P, Tadigadapa S, Eklund P C 2006 *Nano Lett.* **6** 2667
- [27] Malarda L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 2009 *Phys. Rep.* **473** 51
- [28] Faugeras C, Nerrire A, Potemski M, Mahmood A, Dujardin E, Berger C, de Heer W A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 011914
- [29] Tang J, Liu Z L, Ren P, Yao T, Yan W S, Xu P S, Wei S Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 372 (in Chinese) [唐军, 刘忠良, 任鹏, 姚涛, 闫文盛, 徐彭寿, 韦世强 2010 物理学报 **59** 372]
- [30] Batson P E 1993 *Phys. Rev. B* **48** 2608
- [31] Fischer D A, Wentzcovitch R M, Carr R G, Continenza A, Freeman A J 1991 *Phys. Rev. B* **44** 1427
- [32] Abbas M, Wu Z Y, Zhong J, Ibrahim K, Fiori A, Orlanducci S, Sessa V, Terranova M L, Ivan D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 051923
- [33] Jeong H K, Colakerol L, Jin M H, Glans P A, Smith K E, Lee Y H 2008 *Chem. Phys. Lett.* **460** 499
- [34] Emtsev K V, Speck F, Seyller Th, Ley L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 155303
- [35] Konya Z, Vesselenyi I, Kiss J, Farkas A, Oszko A 2004 *Appl. Catalysis A: General* **260** 55

# Growth and characterization of graphene on SiO<sub>2</sub>/Si substrate\*

Kang Chao-Yang Tang Jun Li Li-Min Yan Wen-Sheng Xu Peng-Shou<sup>†</sup>  
Wei Shi-Qiang<sup>‡</sup>

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

(Received 13 April 2011; revised manuscript received 8 June 2011)

## Abstract

Graphene thin films are grown on Si substrates covered by SiO<sub>2</sub> layers (SiO<sub>2</sub>/Si) with the method of directly depositing carbon atoms in the molecular beam epitaxy (MBE) equipment. The structural properties of the samples produced at different substrate temperatures (500 °C, 600 °C, 900 °C, 1100 °C, 1200 °C) are investigated by Raman spectroscopy and near-edge x-ray absorption fine structure. The results indicate that the thin films grown at lower temperatures are amorphous carbon thin films. While the thin films grown above 700 °C exhibit the characteristics of graphene. As the substrate temperature increases, the crystalline quality of graphene is improved. However, very high temperature can reduce the quality of graphene. The best graphene films are obtained at a substrate temperature of 1100 °C. When the substrate temperature is low, the activity of the carbon atoms is not enough to form the ordered six member rings of C-sp<sup>2</sup>. While the substrate temperature is too high, the decomposition of some SiO<sub>2</sub> induces the deposited carbon atoms to bond with decomposed oxygen atoms or silicon atoms, resulting in the defects on the surface, which leads to the poor crystalline quality of graphene films.

**Keywords:** MBE, graphene, SiO<sub>2</sub>/Si, synchrotron radiation

**PACS:** 73.22.Pr, 74.25.nd, 78.70.Dm, 72.80.Sk

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50872128).

<sup>†</sup> E-mail: psxu@ustc.edu.cn

<sup>‡</sup> E-mail: sqwei@ustc.edu.cn