

高质量大面积石墨烯的化学气相沉积制备方法研究*

王文荣¹⁾ 周玉修¹⁾ 李铁^{1)†} 王跃林¹⁾ 谢晓明²⁾

1) (中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 微系统技术重点实验室, 传感技术联合国家重点实验室, 上海 200050)

2) (中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

(2011年3月28日收到; 2011年6月1日收到修改稿)

石墨烯因其奇特的能带结构和优异的物理性能而成为近年来研究的热点, 但是目前单层石墨烯的质量与尺寸制约了其实际应用的发展. 本文采用常压化学气相沉积 (CVD) 方法, 基于铜箔衬底, 利用甲烷作为碳源制备了高质量大面积的单层与多层石墨烯. 研究发现: 高温、稀薄的甲烷浓度、较短的生长时间以及合适的气体流速是制备高质量、大面积石墨烯的关键. Raman 光谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等表征结果表明: 制备的石墨烯主要为单层, 仅铜箔晶界处有少量多层石墨烯. 电学测试表明 CVD 制备的石墨烯在低温时呈现出较明显的类半导体特性; 薄膜电阻随外界磁场的增大而减小.

关键词: 石墨烯, 化学气相沉积, Raman 光谱, 电学性能

PACS: 87.64.kp, 82.33.Ya, 68.37.Hk, 68.37.Lp

1 引言

石墨烯 (graphene) 是仅有一层原子的二维碳原子晶体, 自 2004 年 Geim 和 Novoselov^[1] 在实验上发现以来, 因其优异的物理性能和在未来碳电子学的潜在应用而成为国际研究的热点. 现今石墨烯的弛豫性能^[2]、电学性能^[3]、纳米带性能^[4,5]等已经被广泛研究, 石墨烯也被认为可应用于晶体管^[6,7]、储氢材料^[8]、传感器^[9]、光电子^[10,11]等领域, 但是目前石墨烯的晶体质量与尺寸制约了其在应用中的发展, 如何制备高质量大面积的石墨烯仍是研究者面临的难题. 目前国际上制备单层和多层石墨烯的主要方法有: 机械剥离法、氧化还原法、碳化硅裂解法、化学气相沉积 (CVD) 方法等. 其中, 机械剥离法是通过胶带连续剥离高定向热解石墨来获得石墨烯, 英国曼彻斯特大学的 Geim 教授研究组^[12]首次通过这种方法得到单层的石墨烯, 这种方法得到的石墨烯质量高, 但是面积不大, 产率也很低. 氧化还原法通常采用石墨为原料, 通过氧化处理, 超声分离, 再将分离后的氧化石墨烯还原获得石墨烯, 这是目前低成本大

量制备石墨烯的主要方法, 但是在剧烈的氧化还原过程中会导致石墨烯一些物理化学性能的缺失, 所得到的石墨烯尺寸也很小^[13]. 碳化硅裂解法是将 6H-SiC 在超高真空的环境下高温裂解, 由于 Si 原子被蒸发掉, 表面的 C 原子发生重构, 形成石墨烯, 2006 年, Berger 等^[14]首次在 SiC 单晶片上获得超薄的外延石墨烯, 这种方法可以得到大面积的石墨烯, 但是石墨烯的质量受 SiC 衬底影响很大, 生长成本也较高, 需要超高温真空环境. CVD 是通过将碳氢气体吸附于具有催化活性的非金属或金属表面, 通过加热使碳氢气体脱氢在衬底表面形成石墨烯结构. 目前研究较多的非金属衬底有 MgO^[15], ZnS^[16], h-BN^[17] 等, 利用这类衬底制得的石墨烯不会掺入金属杂质, 但是获得的石墨烯尺寸小, 也很难以衬底分离. 研究较多的金属衬底有 Ni(111)^[18], Ru(0001)^[19], Ir(111)^[20] 等. 由于这些金属衬底可在硅片上蒸发, 因此这种方法在制作大面积石墨烯方面颇具潜力, 也是最有希望应用于微电子技术的方法, 但这些金属对碳的固溶度较大, 难以控制石墨烯形成的层数和均匀性. 最近 Ruoff 等^[21]以及 Su 等^[22]利用固溶度较小的 Cu 衬底在低压下也成功

* 国家科技重大专项 (批准号: 2011ZX02707)、中国科学院知识创新工程重要方向项目 (批准号: KGCX2-YW-23)、国家自然科学基金创新团队 (批准号: 61021064) 和国家自然科学基金 (批准号: 60936001, 60876037) 资助的课题.

† E-mail: tli@mail.sim.ac.cn

实现了单层石墨烯的 CVD 生长, 与 Ni, Ru 等金属衬底的生长模式不同, Cu 衬底上的石墨烯生长是一种自限制生长模式, Cu 中较低的 C 固溶度限制了高温下 C 析出的过程. 虽然利用 CVD 法在 Cu 衬底上可以较容易地得到石墨烯, 但是如何得到高质量大面积的单层石墨烯仍是一个挑战. 对此, 我们提供了一种低成本的常压 CVD 方法, 利用甲烷作为碳源, 铜箔 (99.9%) 作为衬底制备单层与多层石墨烯. 在这种制备方法中, 石墨烯的质量和面积主要受生长温度、碳源甲烷的浓度、生长时间以及气体流速的影响, 通过调节这四个主要因素探索了制备高质量、大面积石墨烯的最佳条件, 得到了大面积的单层石墨烯, 为石墨烯今后的实际应用提供了一种有效、低成本、简便的制备方法.

2 实验

2.1 单层与多层石墨烯的制备

整个石墨烯制备在自制的常压 CVD 系统中完成. 实验过程如下: 用丙酮和酒精处理后的铜箔被切割成 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}^2$ 大小, 放置在管式炉的石英管内; 在 Ar 气气氛下常压升温到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ — $1000\text{ }^\circ\text{C}$, Ar 气流量保持 600 sccm ($1\text{ sccm} = 1\text{ mL/min}$), 升温速率为 $8\text{ }^\circ\text{C/min}$; 当铜箔达到目标温度后, 通入 H 气还原退火, 流量为 60 sccm, Ar 气流量与温度保持不变; 20 min 后, 通入 10—50 sccm 甲烷、100 sccm H 气和 1000 sccm Ar 气; 生长 5—15 min 后, 关闭甲烷和 H 气, 在 Ar 气气氛下随炉降温.

2.2 石墨烯的表征

生长结束后采用光学显微镜、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 以及 Raman 光谱对石墨烯进行表征. 其中, 光学显微镜为 Leica DM 4000 M; SEM 为 Hitachi S-4700; TEM 为 Philips CM-200FEG, 场发射电压为 160 kV; Raman 光谱为 Renishaw in Via, 激光波长为 514 nm.

3 结果与讨论

3.1 温度对石墨烯制备的影响

图 1 是在铜箔上不同温度下生长的石墨烯的 Raman 光谱图以及 SEM 图. 从 Raman 光谱可以看出: 生长温度在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ — $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时都有石墨烯

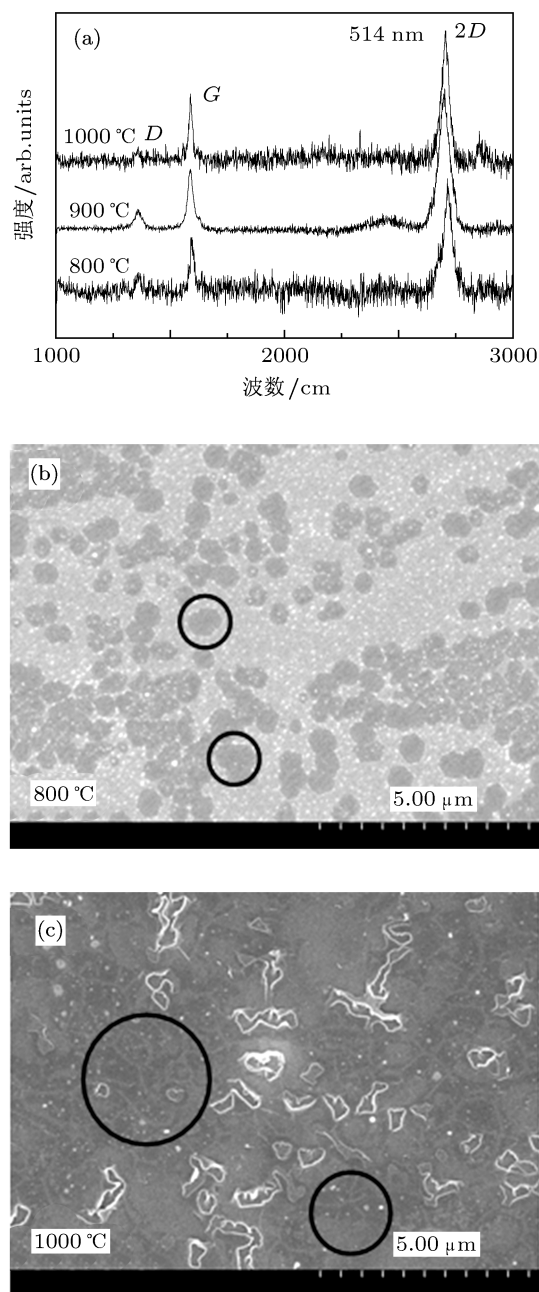


图 1 (a) 不同温度下生长所得石墨烯的 Raman 光谱图; (b) 铜箔在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 生长所得石墨烯的 SEM 图; (c) 铜箔在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 生长所得石墨烯的 SEM 图. (b), (c) 中黑圆标识区域为长有石墨烯区域

生成; 在较低的温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 出现了 2D 峰, 但 D 峰较大, 信噪比较低, 表明此时石墨烯晶格缺陷较多, 石墨烯数量较少; 随着温度的升高, D 峰逐渐变小, 2D 峰逐渐增强, 表明石墨烯质量变好 [23,24]; $900\text{ }^\circ\text{C}$ — $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 获得的石墨烯晶体质量较高. 图 1(b) 和图 1(c) 是不同生长温度下铜箔上生长石墨烯的 SEM 图, 黑圆标识区域为石墨烯. 图中可以看出, 生长温度较高时, 得到的石墨烯面积越大、

均匀性越好,且在铜箔表面覆盖率高.由此可见,温度越高,越有利于石墨烯在铜箔表面结晶质量提高和生长面积扩大,生长最佳温度为 1000 °C.

3.2 甲烷浓度对石墨烯制备的影响

图 2(a) 是生长温度为 1000 °C 时,不同甲烷浓度(甲烷占总混合气体的流量比值)条件下生长的石墨烯 Raman 光谱,对比这些光谱可以看出:随着甲烷浓度的增加,2D 峰与 G 峰的比值减小,说明石墨烯的层数变厚,当甲烷浓度为 1/20 时,得到的石墨烯的 Raman 光谱已接近于石墨.图 2(b) 是 2D 峰的对比,2D 峰的峰位同样可以反映石墨烯的层数.2D 峰的峰位会随着石墨烯层数的减少而发生蓝移 [23].图 2(b) 中 2D 峰的峰位随甲烷浓度的降低而逐渐蓝移,表明石墨烯的层数随甲烷浓度的减少而减少,这与之前 2D 峰与 G 峰的比值是一致的.

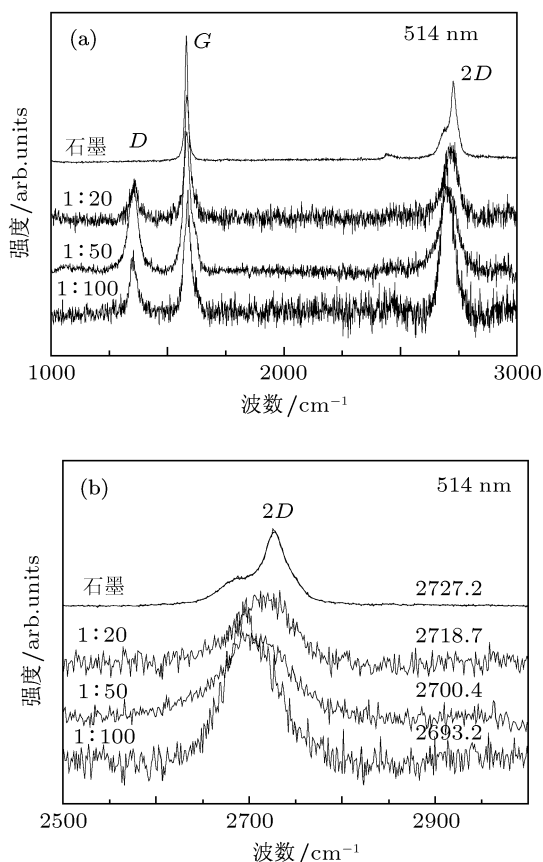


图 2 (a) 不同甲烷浓度条件下生长所得石墨烯的 Raman 光谱图; (b) 2D 峰对比

3.3 生长时间对石墨烯制备的影响

图 3 是不同生长时间条件下石墨烯的 Raman 光谱图.随着生长时间的增加,2D 峰与 G 峰的峰

值比值降低,2D 峰峰位红移,表明石墨烯的层数随生长时间的延长而变厚.

由此可以看出,高温度、稀薄的甲烷浓度以及较短的生长时间是得到高质量大面积的石墨烯的关键.当生长温度为 1000 °C,甲烷浓度为 1/110,生长时间为 5 min 时,我们得到了高质量、大面积的单层石墨烯.

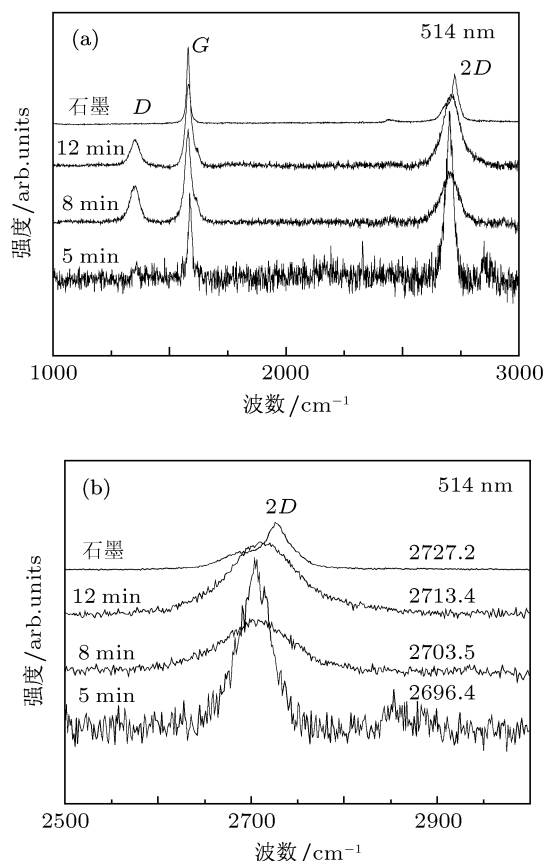


图 3 (a) 不同生长时间所得石墨烯的 Raman 光谱图; (b) 2D 峰对比

3.4 高质量石墨烯的生长模式分析

对石墨烯在铜箔上的生长机理,目前普遍接受的观点是:CH₄ 在铜箔表面发生解离吸附,经脱氢反应后产生表面 C 原子,在较高的温度下,表面吸附的 C 原子在铜箔表面成核长大生成石墨烯结构,当铜衬底表面被石墨烯完全覆盖后,CH₄ 的解离过程将受到抑制,从而抑制石墨烯的生长,表现出自限制生长模式.在我们这种常压 CVD 制备方法中,石墨烯的质量与面积除了受生长温度、甲烷浓度以及生长时间的影响外,气体的流速对石墨烯的生长也有一定影响:当甲烷流速一定,载气(H₂气与 Ar 气的混合气体)流速过小时,容易得到较厚的石墨烯;载气流速过大时,不利于石墨烯生长过程中均

匀全面覆盖铜箔表面, 但可以适当通过延长生长时间来弥补. 实验结果表明总体气流在 950—1150 sccm 的范围内最有利于石墨烯的生长.

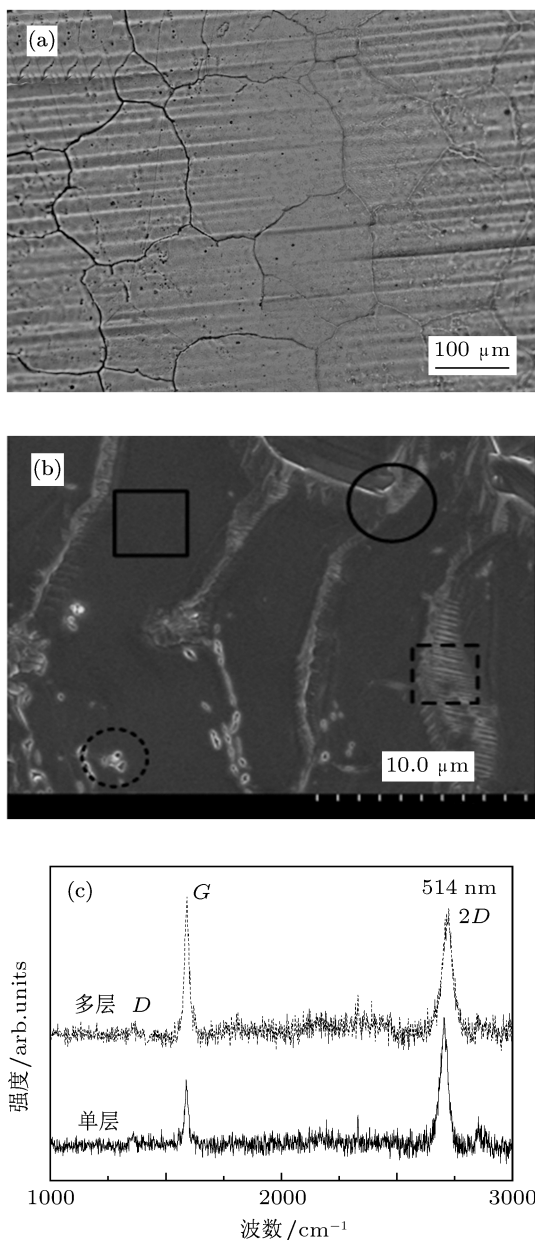


图 4 (a) 铜箔生长上石墨烯后的光学图像; (b) 铜箔生长上石墨烯后的 SEM 图(圆圈标识区域为石墨烯褶皱, 黑实框区域为单层石墨烯, 黑虚框区域为多层石墨烯); (c) 单层与多层石墨烯的 Raman 光谱图

铜箔在高温退火过程中会在表面形成晶界和非平整区域, 这些区域 C 的固溶度与晶体中会有很大不同, 从而影响石墨烯的生长. 图 4(a) 和 4(b) 是

铜箔生长石墨烯后的光学图和 SEM 图: 光学图像显示铜箔在高温退火后产生明显的晶界; SEM 图显示生长后石墨烯在铜箔上有褶皱产生. 铜箔晶界上的石墨烯褶皱(图 4(b) 黑实圈标识)表明石墨烯可以跨过晶粒间的晶界, 膜是连续的. 铜箔表面的石墨烯褶皱可能由两个原因造成: 铜箔和石墨烯的热膨胀系数不同, 在退火的时候产生; 小面积石墨烯薄膜随着时间的延长逐渐覆盖铜箔表面而发生交叠. 由此可见, 连续的单层石墨烯的面积受铜箔晶界、铜箔和石墨烯的热膨胀系数以及生长时间的影响. 图 4(c) 是石墨烯薄膜上不同区域的 Raman 光谱, 对应于图 4(b) 中方框所标识的区域. 黑实框区域为单层石墨烯: G 峰峰位约 1586 cm^{-1} , $2D$ 峰约 2696 cm^{-1} , $I_{2D}/I_G > 2$; 黑虚框区域为多层石墨烯. Raman 光谱结果表明铜箔表面的石墨烯主要为单层, 但是还是存在少量的多层区域, 尤其是在石墨烯褶皱区域.

另外, 我们对 CVD 制备出的石墨烯进行了 TEM 表征. 图 5 是石墨烯的 TEM 图像, 图 5(a) 是石墨烯的低分辨率图像, 图中可以清晰地看到石墨烯的褶皱和台阶; 图 5(b) 是石墨烯较厚的区域, 约 10 层; 图 5(c) 是较薄的区域, 1—3 层; 图 5(d) 是单层石墨烯的电子衍射图样, 电子衍射图样表明石墨烯有良好的石墨结构. 各项表征结果表明, 这种常压 CVD 方法可以制备出高质量、大面积的石墨烯薄膜.

3.5 石墨烯的电学性能

我们将铜箔上的石墨烯转移到绝缘衬底 (SiO_2/Si) 上进行电学测量. 图 6 是在不同磁场下石墨烯电阻随温度的变化, 磁场与样品表面垂直. 当石墨烯置于外界磁场中时, 除石墨烯本身具有手性特性的电子会影响其导电性能外, 转移过程中产生的缺陷、与 SiO_2 衬底的接触作用以及石墨烯的边缘效应等也会影响石墨烯的导电性能. 测量结果表明, 石墨烯电阻随磁场的增大而减小, 与石墨性能相反^[25]. 在不同的磁场下, 石墨烯电阻均随温度的降低而增大. 在较低的温度范围内, 石墨烯中的热激发电子随着温度的降低而减少, 电阻随温度降低而迅速变大, 表现出类半导体特性.

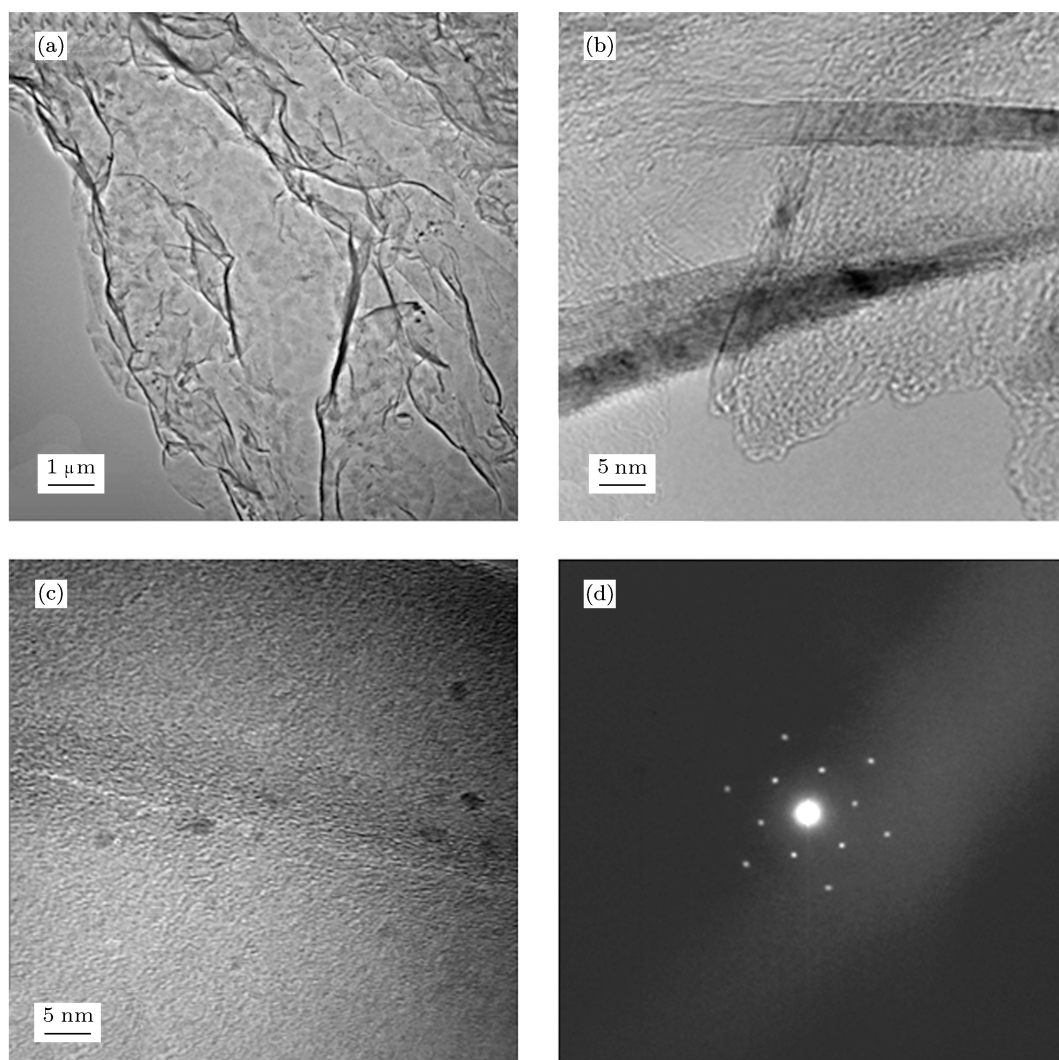


图5 石墨烯的透射电子显微镜图像 (a) 低分辨率透射电镜图像; (b), (c) 高分辨率透射电镜图像; (d) 选区电子衍射图像

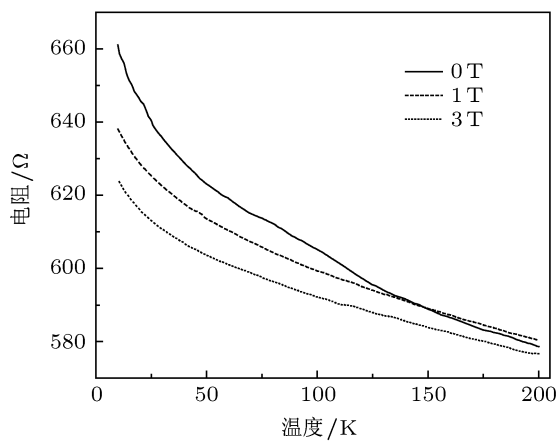


图6 石墨烯电阻随温度的变化

4 结论

本文提供了一种利用铜箔为衬底、甲烷为碳源的制备高质量、大面积石墨烯的常压 CVD 方法. 通过研究生长温度、甲烷浓度、生长时间以及气体流速对石墨烯的影响给出了制备石墨烯的最佳条件, 为石墨烯的大规模制备和应用提供了一种低成本、工艺简单的制备方法. 电学性能表明, CVD 制备的石墨烯在低温下具有类半导体效应, 对外界磁场的变化有敏感响应, 显示出石墨烯在传感器件中的潜在应用前景.

感谢上海微系统与信息技术研究所信息功能材料国家重点实验室汪鸣峰的建议与讨论.

- [1] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nature Mater.* **6** 183
- [2] Han T W, He P F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3408 (in Chinese) [韩同伟, 贺鹏飞 2010 物理学报 **59** 3408]
- [3] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [4] Hu H X, Zhang Z H, Liu X H, Qiu M, Ding K H 2009 *Acta Phys. Sin.* **59** 7156 (in Chinese) [胡海鑫, 张振华, 刘新海, 邱明, 丁开和 2010 物理学报 **59** 7156]
- [5] Tan C L, Tan Z B, Ma L, Chen J, Yang F, Qu F M, Liu G T, Yang H F, Yang C L, Lü L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5726 (in Chinese) [谭长玲, 谭振兵, 马丽, 陈军, 杨帆, 屈凡明, 刘广同, 杨海方, 杨昌黎, 吕力 2009 物理学报 **58** 5726]
- [6] Ruoff R 2008 *Nature Nanotech.* **3** 10
- [7] Wu Y Q, Lin Y M, Bol A A, Jenkins K A, Xia F N, Farmer D B, Zhu Y, Avouris P 2011 *Nature* **472** 74
- [8] Park N, Hong S, Kim G, Jhi S H 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8999
- [9] Heo C, Yoo J, Lee S, Jo A, Jung S, Yoo H, Lee Y H, Suh M 2011 *Biomaterials* **32** 19
- [10] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari A C 2010 *Nature Photonics* **4** 611
- [11] Loh K P, Bao Q L, Eda G, Chhowalla M 2011 *Nature Chemistry* **2** 1015
- [12] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov 2004 *Science* **306** 666
- [13] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S 2007 *Carbon* **45** 1558
- [14] Berger C, Song Z M, Li X B, Wu X S, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T, Hass J, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, Heer W A 2006 *Science* **312** 1191
- [15] Rummeli M H, Bachmatiuk A, Scott A, Bornert F, Warner J H, Hoffman V, Lin J H, Cuniberti G, Buchner B 2010 *ACS Nano* **4** 4206
- [16] Wei D C, Liu Y Q, Zhang H L, Huang L P, Wu Bin, Chen J Y, Yu G 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 11147
- [17] Ding X L, Ding G Q, Xie X M, Huang F Q, Jiang M H 2011 *Carbon* **49** 2522
- [18] Reina A, Jia X T, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J 2009 *Nano Lett.* **9** 30
- [19] Pan Y, Shi D X, Gao H J 2007 *Chin. Phys.* **16** 3151
- [20] Coraus J, N'Diaye A, Engler M, Busse C, Wall D, Buckanie N, Heringdorf F J M, Gastel R, Poelsema B, Michely T 2009 *New J. Phys.* **11** 023006
- [21] Li X S, Cai W W, An J H, Kim S, Nah J, Yang D X, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [22] Su C Y, Fu D L, Lu A Y, Liu K K, Xu Y P, Juang Z Y, Li L J 2011 *Nanotechnology* **22** 185309
- [23] 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. Rev. Lett.* **97** 187401
- [24] Ni Z H, Wang Y Y, Yu T, Shen Z X 2008 *Nano Res.* **1** 273
- [25] Yutaka K 1982 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** 5425

Research on synthesis of high-quality and large-scale graphene films by chemical vapor deposition*

Wang Wen-Rong¹⁾ Zhou Yu-Xiu¹⁾ Li Tie^{1)†} Wang Yue-Lin¹⁾ Xie Xiao-Ming²⁾

1) (*Science and Technology on Microsystem Laboratory, State Key Laboratories of Transducer Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China*)

2) (*State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China*)

(Received 28 March 2011; revised manuscript received 1 June 2011)

Abstract

Graphene has aroused great interest because of its peculiar band structure and excellent physical properties. But today, the development of graphene is limited to its size and quality. In this paper, single- and multilayer graphene films are synthesized on copper foils by chemical vapor deposition (CVD) using methane at ambient pressure. Experimental results find that the high temperature, low concentration of methane gas, shorter growth time and suitable gas flow are the key to obtaining the high-quality and large-scale graphene films. Raman spectra, scanning electron microscope and transmission electron microscope characterization indicate the graphene films are mostly of single-layer structure, only a few of multilayer graphene films are observed around the copper boundaries. Further electrical tests show that the graphene films grown by CVD method represent semiconductor behavior under low temperature and the sheet resistances of graphene films decrease with the external magnetic field increasing.

Keywords: graphene, chemical vapor deposition, Raman spectra, electrical behavior

PACS: 87.64.kp, 82.33.Ya, 68.37.Hk, 68.37.Lp

* Project supported by the Important National Science and Technology Specific Projects (Grant No. 2011ZX02707), the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. KGXC2-YW-23), the Foundation for Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61021064), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60936001, 60876037).

† E-mail: tli@mail.sim.ac.cn