

化学气相沉积法制备石墨烯的铜衬底预处理研究*

王浪¹⁾²⁾ 冯伟¹⁾²⁾ 杨连乔^{1)†} 张建华¹⁾

1)(上海大学, 新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072)

2)(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

(2014年3月15日收到; 2014年4月29日收到修改稿)

铜作为一种在化学气相沉积法制备石墨烯中被广泛采用的衬底材料, 其表面形貌和质量对石墨烯的品质有较大的影响. 提出了一种简单有效的铜衬底预处理方法, 在生长石墨烯前, 将铜衬底在浓度为 1 mol/L 的硝酸铁水溶液中进行预刻蚀, 研究了不同刻蚀时间的影响. 发现当预刻蚀时间为 90 s 时, 经石墨烯生长后得到了相对平整且无杂质颗粒的表面; 与盐酸预刻蚀及电化学抛光方法进行了比较, 实验结果表明, 硝酸铁溶液预刻蚀的效果优于盐酸处理, 可与电化学抛光效果比拟, 且操作更为简单快捷. 经过不同型号铜衬底实验验证, 此方法具有普遍适用性.

关键词: 石墨烯, 铜, 预处理, 化学气相沉积

PACS: 68.37.Hk, 68.65.Pq, 82.33.Ya

DOI: 10.7498/aps.63.176801

1 引言

石墨烯是一种由碳原子构成的二维晶体, 自 2004 年被发现以来^[1], 由于其独特的理化性能而引起了广泛关注, 已被应用于包括高速器件^[2]、透明导电^[3,4]、能量存储^[5]等多个领域. 目前, 石墨烯的主要制备方法包括机械剥离法^[1,6]、氧化还原法^[7,8]、SiC 外延法^[9]、化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法^[10,11]等. 其中, CVD 法可以制备出高质量、大面积且均匀的石墨烯, 能够满足多数应用的要求, 被认为是最有前景的一种石墨烯制备方法.

在 CVD 法制备石墨烯中, 有多种衬底可供选择, 包括镍^[12]、铂^[13]、铷^[14]、铱^[15]、铜^[10]等, 铜是目前应用较为广泛的一种, 这主要是因为铜衬底上更容易得到高质量的单层石墨烯, 并且从成本角度来看比较经济. 近年来, 提高铜上所生长石墨烯的质量成为了研究热点. 其中, 多数研究集中于对生长参数的控制, 并取得了一定成果^[16-18]. 然而, 作

为生长衬底, 铜箔的表面形貌和质量很大程度上决定了所制备石墨烯的品质, 生长参数的优化并不能完全消除其影响, 且商用铜箔不同批次之间的质量也有一定差异, 故有必要对铜箔进行预处理, 以改善其表面质量. 目前常用的铜衬底的预处理方法主要为电化学抛光法^[19], 也见化学机械抛光法^[18]. 但都存在需要特定设备, 操作不够简便等缺点. 针对以上问题, 本文提出了一种快速有效的铜箔预处理方法, 通过在石墨烯生长前对所用铜箔进行硝酸铁水溶液的刻蚀, 在去除表面杂质层的同时, 改善了铜箔的表面形貌, 提升了所得石墨烯的质量.

2 实验

2.1 仪器与试剂

CVD-80 型化学气相沉积设备, 北京泰科诺科技有限公司; 铜箔 (厚度 25 μm , 纯度 99.8%, 货号 46365), Alfa Aesar 公司; 硝酸铁 (九水, 纯度 98%) 国药集团化学试剂有限公司.

* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (批准号: 2011CB013100) 和国家科技支撑计划 (批准号: 2011BAE01B14) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yanglianqiao@shu.edu.cn

2.2 铜衬底的预处理

首先将铜箔依次经过丙酮, 乙醇和去离子水超声清洗, 清洗过的铜箔浸入 1 mol/L 硝酸铁水溶液刻蚀一定时间后取出, 置于去离子水中超声清洗 5 min, 重复 3 次, 随后采用高纯氮气吹干.

2.3 石墨烯的制备与转移

生长所用铜箔置于 CVD 管式炉内, 在氢氩混合气气氛 ($H_2:Ar = 1:9$), 流速 100 sccm (mL/min, standard-state cubic centimeter per minute) 下升温至 1000 °C, 保持温度和气体流量不变, 退火 30 min, 随后通入 5 sccm 乙炔, 15 min 后, 关闭乙炔, 在氢氩混合气气氛下降温至室温.

所得石墨烯的转移采用 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯) 辅助的刻蚀衬底方法, 首先在生长有石墨烯的铜箔一面旋涂一层 PMMA (40 mg/mL, 溶剂为氯苯, 2000 r/min), 150 °C, 3 min 烘干. 随后在 1 mol/L 硝酸铁水溶液中刻蚀去除铜衬底, 将附有石墨烯的 PMMA 薄膜捞出, 在去离子水中漂洗 3 遍, 用目标衬底捞取后, 室温下自然干燥. 最后在丙酮中浸泡将 PMMA 去除.

2.4 样品表征分析

铜箔表面的形貌分析采用日本 HITACHI 公司

S-4800 型高分辨率场发射扫描电子显微镜; 光学显微镜图片采用德国 Leica 公司 DM2500 型金相显微镜拍摄; 拉曼光谱测试采用法国 Jobin Yvon 公司 XploRA 型拉曼光谱仪, 激光波长 532 nm.

3 结果与讨论

图 1 为原始铜衬底表面 (图 1 (a)) 及生长石墨烯后的铜衬底表面 (图 1 (b), (c)) 的扫描电子显微镜 (SEM) 图像. 可以看到, 原始的铜衬底表面比较粗糙, 并且由于生产工艺的原因 (延压型) 而具有规律的条状突起, 生长石墨烯后, 可见密集的多层区域, 如图 1 (b) 所示. 这证明未经处理的铜衬底表面质量比较差, 缺陷较多, 容易成为石墨烯的成核点. 更重要的是, 经过退火及石墨烯生长后, 铜衬底表面出现了呈规律条状分布的白色颗粒 (图 1 (c)). EDS (Energy Dispersive Spectrometer, 能量色散谱仪) 分析发现, 无颗粒区域只存在 Cu 和 C 元素 (图 1 (d)), 而颗粒处则还存在 Ca, O, Si 等元素 (图 1 (e)), 可初步确定此白色颗粒为杂质. 图 1 (c) 插图 of 杂质颗粒处的高分辨率图像, 从杂质颗粒附近的形貌我们推测, 杂质颗粒是高温条件下, 由存在于铜衬底表面浅层的杂质粒子在铜晶粒长大的过程中析出的, 且杂质可能是生产过程中由外部引入, 故对不同厂家的铜箔, 杂质颗粒的分布

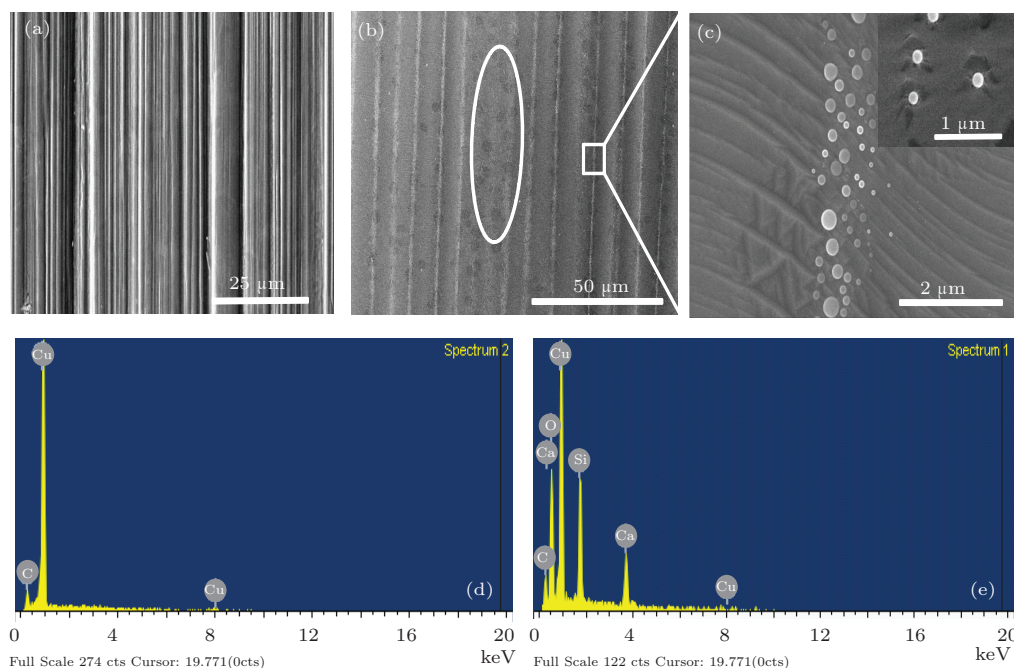


图 1 (网刊彩色) (a) 原始铜箔表面 SEM 图; (b) 生长石墨烯后的铜箔表面 SEM 图 (圆圈所圈示部分可见较多多层点); (c) 图 (b) 中方框所标示部分放大后的 SEM 图 (插图为杂质颗粒处的高分辨率 SEM 图); (d) 无颗粒分布处的 EDS 结果; (e) 有颗粒分布处的 EDS 结果

也有不同(见图1(b), (c)和图3(a), (c)对比). 杂质粒子的析出破坏了铜衬底的表面微观形貌, 不利于石墨烯在铜表面的连续覆盖, 此外, 杂质颗粒还会在转移后残留在石墨烯的表面, 严重影响了石墨烯的表面洁净度.

通过前文的分析发现, 为了消除杂质颗粒, 需在生长前对铜衬底进行预处理, 以去除铜箔表面的杂质层, 从而避免杂质在高温下析出. 基于这一思路, 在生长石墨烯前, 将铜衬底在1 mol/L硝酸铁水溶液中进行了预刻蚀, 选择硝酸铁水溶液是因为其在CVD法制备石墨烯的转移中作为铜衬底刻蚀液被广泛应用, 并且配制方便, 使用安全. 图2为经不同时间预刻蚀处理的铜衬底在生长石墨烯前后的表面形貌. 从图中可以看出, 当刻蚀时间为30 s时(图2(a)), 铜衬底表面的条状突起仍旧存在, 经退火及石墨烯生长后, 表面形貌改善明显, 未见杂

质颗粒(图2(d)), 说明预刻蚀处理去除了铜衬底表面的杂质层, 进而抑制了杂质颗粒的形成. 但同时可见一些多层区域存在, 说明在相对较短的刻蚀时间中, 铜衬底表面仍有一些存在于相对较深层的缺陷没有被去除掉. 预刻蚀时间为60 s时(图2(b)), 铜箔表面的条状突起已不再连续, 经过石墨烯生长后, 表面无杂质颗粒, 多层区域较30 s刻蚀情况下有明显减少(图2(e)). 延长预刻蚀时间至90 s后(图2(c)), 铜衬底表面条状突起已被基本刻蚀完全, 在经过生长过程后, 得到了平整洁净的表面, 一定范围内未见多层区域存在(图2(f)). 说明经过90 s的预刻蚀, 铜衬底表面的杂质层及大部分缺陷被去除, 结合高温退火, 得到了相对理想的表面. 由于更长时间的预刻蚀会使铜衬底变得更薄, 不利于后续操作, 而90 s预刻蚀的结果已较为理想, 故没有进行更长预刻蚀时间的实验.

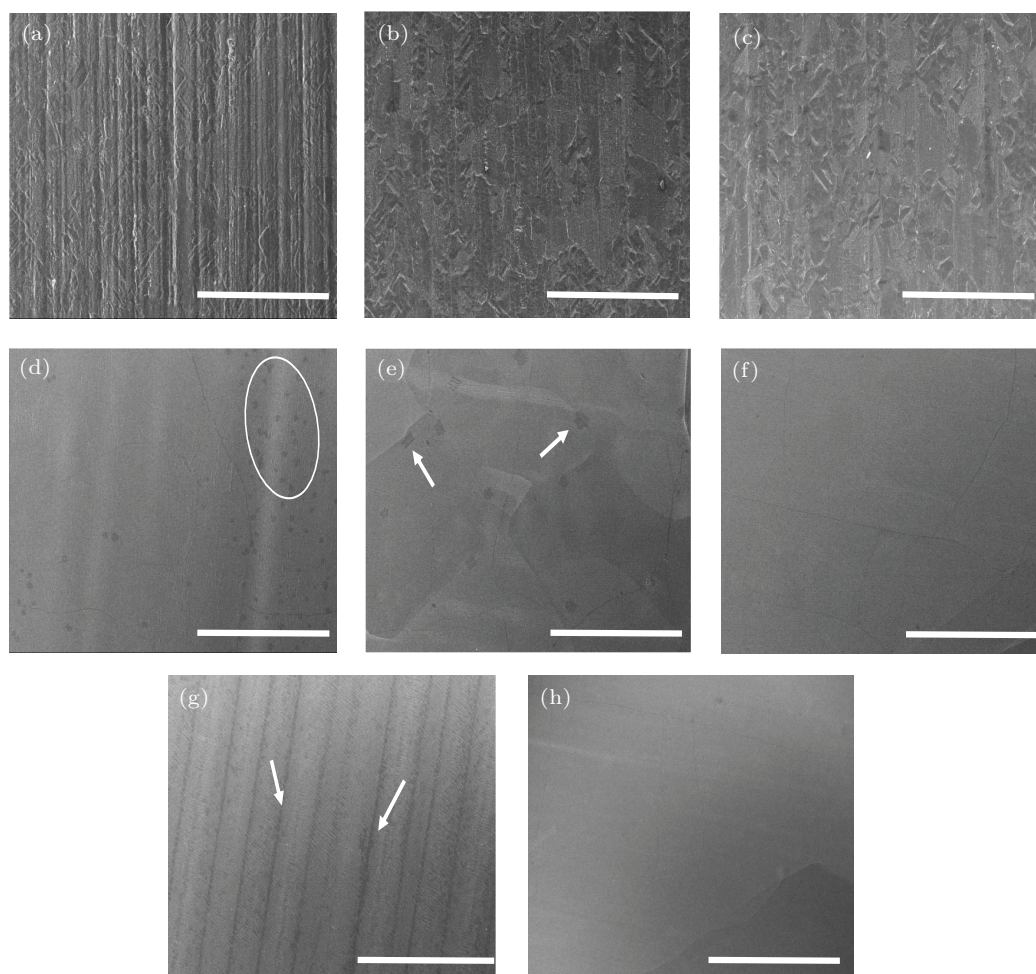


图2 (a), (b), (c) 硝酸铁溶液刻蚀后的铜箔表面形貌, 刻蚀时间依次为30 s, 60 s, 90 s; (d), (e), (f) 分别对应(a), (b), (c) 中所示铜箔在生长石墨烯后的形貌; (g) 采用10% 浓度盐酸预处理10 min后的铜箔在生长石墨烯后的形貌; (h) 采用电化学抛光预处理的铜箔在生长石墨烯后的形貌; (d), (e), (g) 中圆圈及箭头标示出了多层石墨烯点; 图中标尺均为50 μm

作为对比,我们对铜箔进行了盐酸(10%)的预刻蚀处理及电化学抛光处理.其中盐酸处理的时间为10 min,电化学抛光电压5 V,时间70 s.抛光液配比为水:磷酸:乙醇:异丙醇:尿素 = 100 mL:50 mL:50 mL:10 mL:1 g,实验结果如图2(g), (h)所示.采用盐酸预处理时,在石墨烯生长后,也得到了较平整的表面(图2(g)),但存在规律排布且密集的多层点.这说明盐酸预处理通过刻蚀表面的原始氧化层去除了较浅层的杂质,但受限于其不能与铜反应,对更深层的缺陷则无能为力.对经过电化学抛光的样品(图2(h)),其生长后的表面较为理想,无明显杂质颗粒及多层点存在.与硝酸铁预刻蚀的方法相比,电化学抛光从抛光液的配制到抛光过程都较为繁琐,且需要直流稳压电源才可进行,便捷性较差.结合三种预处理方法的结果,验证了前文中推论的正确性,即杂质颗粒来源于铜箔表面较浅层,并可以通过表面预处理来去除.

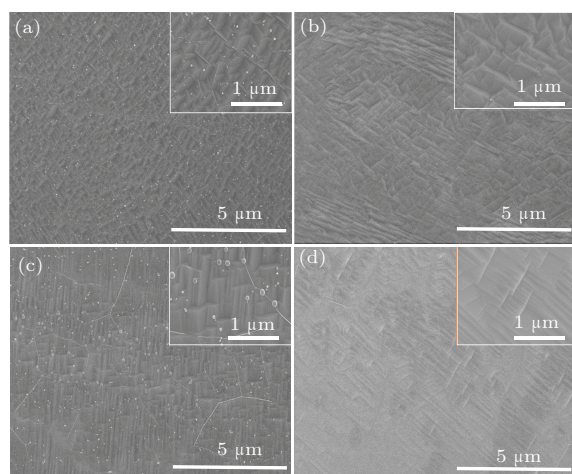


图3 两种原始铜箔(a), (c)及相应的经过硝酸铁溶液预刻蚀后的铜箔(b), (d)在退火后的表面SEM图 (a), (b)为国药产品, (c), (d)为Sigma产品; (a), (b), (c), (d)中的插图均为相应的高分辨率SEM图像

为了验证本方法的通用性,除Alfa公司的铜箔外,还选取了其他两种铜箔作为对比实验,分别来自国药集团化学试剂有限公司(货号: 51008360,厚度100 μm,纯度99.8%)以及Sigma Aldrich公司(货号: 12816,厚度100 μm,纯度99.8%).预刻蚀时间为120 s,退火温度为1000 °C,退火时间30 min,实验结果如图3所示.对于此两种铜箔,未经处理的样品在高分辨率下均可见密集的杂质颗粒存在(图3(a), (c)),而对经过硝酸铁预刻蚀的样品,则都没有杂质颗粒出现(图3(b), (d)).此结果说明了前文所提出的硝酸铁水溶液预刻蚀方法对不同

的铜衬底具有通用性,仅需要根据不同的表面质量调整刻蚀时间即可.需要指出的是,预处理过程中刻蚀液除了硝酸铁水溶液以外,还可选用三氯化铁水溶液或过硫酸铵等常用的铜衬底刻蚀液,也可达到类似效果.

我们对比了采用和不采用硝酸铁预刻蚀处理情况下所得石墨烯的质量,结果如图4所示.图4(a), (b)分别为未经处理的铜箔与经过硝酸铁预刻蚀的铜箔在生长石墨烯后的表面形貌,可以看到,未经处理的铜箔在生长石墨烯后,表面出现了大量的杂质颗粒,且伴有较多的多层石墨烯区域,而经过预刻蚀处理的铜箔在生长石墨烯后则未见杂质颗粒且多层区域明显减少.图4(c), (d)为图4(a), (b)中相应的石墨烯样品转移至300 nm SiO₂/Si衬底后的光学显微镜图片,从图中可见,经过硝酸铁预刻蚀处理的样品(图4(d)),消除了杂质颗粒的影响,所得石墨烯的表面洁净度有了明显的提升.

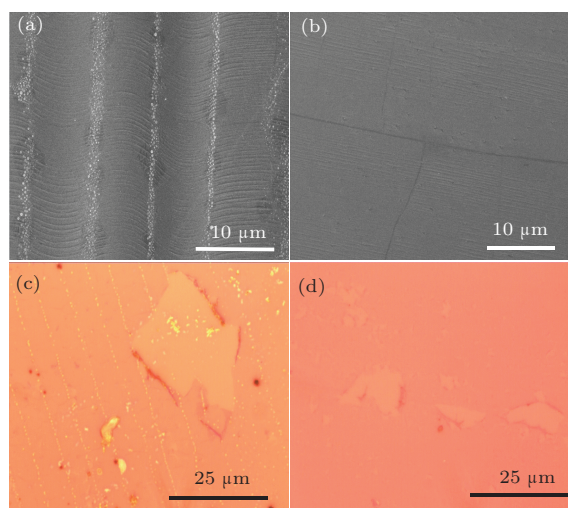


图4 (网刊彩色) (a), (b)分别为未经处理的铜箔及经过硝酸铁溶液预刻蚀的铜箔在生长石墨烯后的表面形貌SEM图; (c), (d)分别为(a), (b)中石墨烯样品转移至SiO₂/Si衬底后的光学显微镜图

图5(a)为图4(d)中石墨烯样品的拉曼光谱图,3条谱线分别对应于在同一样品上随机选取的3点.可以看到,3条谱线中均无明显的D峰出现,证明所得石墨烯样品中的缺陷密度被控制在一个较低的水平;G峰与2D峰分别位于1580 cm⁻¹和2700 cm⁻¹附近,其强度比值均保持在0.3左右,2D峰的半高宽则为~30 cm⁻¹.综合以上特征及选点的随机性,证明所得石墨烯样品大部分区域为单层^[20].图5(b)为图4(c)中石墨烯样品的拉曼光谱

图, 对于随机选取的3个点, 其拉曼谱线中均可见较强的D峰出现, 这说明样品中的缺陷密度及无序度较高, 质量较差^[20]. 这可能是由于未经处理的铜箔受表面质量的影响, 生长所得的石墨烯晶粒密度较大, 晶界较多, 从而导致无序度升高.

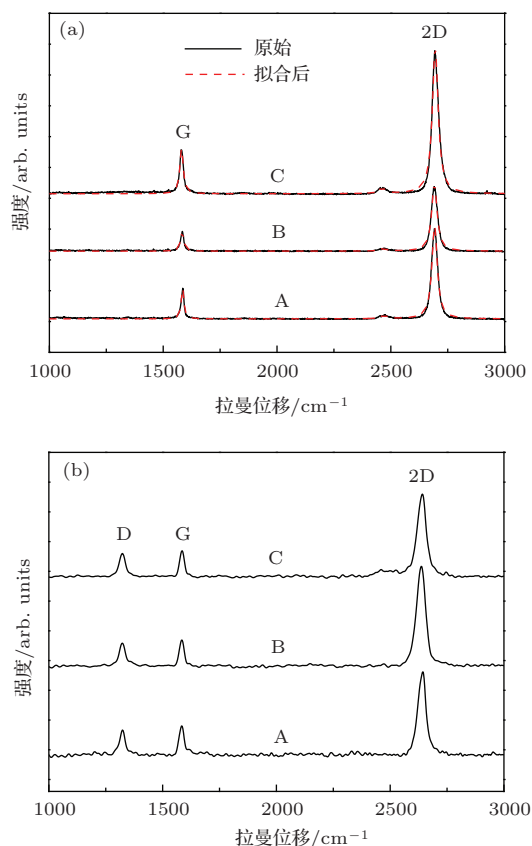


图5 所得石墨烯样品的拉曼光谱图 (a)为经过硝酸铁预处理的铜箔生长所得的样品; (b)为原始铜箔生长所得的样品

为了验证上述推测, 我们进行了对比实验. 分别选取原始及经过硝酸铁溶液预刻蚀的铜箔进行石墨烯生长. 参数如下: 退火温度 1000 °C, 时间 30 min, 生长温度 1000 °C, 乙炔流速 1 sccm, 氢氩混合气流速 100 sccm. 原始铜箔的生长时间为 30 s; 经硝酸铁预刻蚀的铜箔的生长时间为 60 s. 采用不同的生长时间是因为原始铜箔上所得石墨烯的成核密度比较高, 较短的生长时间可以保证石墨烯晶粒间的分离, 便于后续观察. 生长完成后, 将所得样品置于热板上加热处理 (200 °C, 1 min), 无石墨烯覆盖处的铜箔会被氧化, 从而可以观察到石墨烯的晶粒分布, 所得结果如图 6 所示 (亮黄色部分为石墨烯晶粒).

对于原始的铜箔, 石墨烯的晶粒分布密集且成规律的条状 (图 6 (a)), 而对经过硝酸铁溶液预处理

的铜箔, 石墨烯晶粒的分布则更为随机且均匀, 密度更小 (图 6 (b)). 这可能是因为铜箔生产过程中引入了规律分布的结构缺陷, 这些缺陷在石墨烯生长过程中成为了潜在的成核点, 导致成核密度较高, 石墨烯的晶粒边界也更多, 从而得到了如图 6 (b) 所示的结果. 进一步, 在这些成核点处有一定可能会形成多层石墨烯区域^[21]而影响所得石墨烯的均匀性. 硝酸铁溶液的预刻蚀则可以有效的去除这些缺陷, 进而减小了石墨烯的成核密度, 相应的, 多层区域也显著减少.

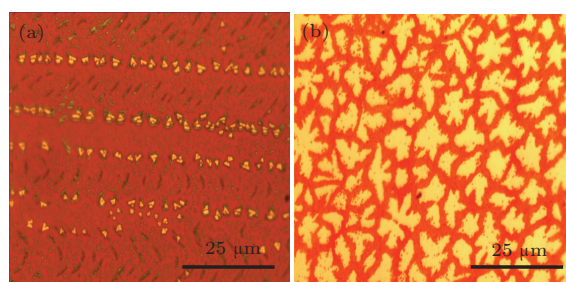


图6 (网刊彩色) 不同铜箔所生长石墨烯的晶粒密度及分布 (a)原始铜箔; (b)经过硝酸铁预处理的铜箔

以上实验结果说明, 生长石墨烯前对铜箔进行硝酸铁溶液预处理, 一方面可以消除杂质颗粒的出现, 改善所得石墨烯的洁净度; 另一方面可以减小石墨烯的成核密度, 提升所得石墨烯的结晶质量.

4 结 论

提出了一种简单有效的铜衬底预处理方法来改善石墨烯的质量, 经过 1 mol/L 硝酸铁水溶液预刻蚀的铜衬底在生长石墨烯后无杂质颗粒析出, 多层石墨烯区域显著减少. 与其他方法相比, 此方法操作简单, 且快速有效. 实验证明, 此方法对不同的铜衬底具有通用性.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Liao L, Lin Y C, Bao M, Cheng R, Bai J, Liu Y, Qu Y, Wang K L, Huang Y, Duan X 2010 *Nature* **467** 305
- [3] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574

- [4] Qin M M, Ji W, Feng Y Y, Feng W 2014 *Chin. Phys. B* **23** 028103
- [5] Stoller M D, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff R S 2008 *Nano Lett.* **8** 3498
- [6] Ma L, Tan Z B, Tan C L, Liu G T, Yang C L, Lv L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107302 (in Chinese) [马丽, 谭振兵, 谭长玲, 刘广同, 杨昌黎, 吕力 2011 物理学报 **60** 107302]
- [7] Park S, An J, Jung I, Piner R D, An S J, Li X, Velamakanni A, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 1593
- [8] Huang L X, Chen Y F, Li P J, Huang R, He J R, Wang Z G, Hao X, Liu J B, Zhang W L, Li Y R 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 156103 (in Chinese) [黄乐旭, 陈远富, 李萍剑, 黄然, 贺加瑞, 王泽高, 郝昕, 刘竞博, 张万里, 李言荣 2012 物理学报 **61** 156103]
- [9] Li J, Wang L, Feng Z H, Yu C, Liu Q B, Dun S B, Cai S J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097304
- [10] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [11] Wang W R, Zhou Y X, Li T, Wang Y L, Xie X M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 038702 (in Chinese) [王文荣, 周玉修, 李铁, 王跃林, 谢晓明 2012 物理学报 **61** 038702]
- [12] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706
- [13] Gao L, Ren W, Xu H, Jin L, Wang Z, Ma T, Ma L P, Zhang Z, Fu Q, Peng L M, Bao X, Cheng H M 2012 *Nat. Commun.* **3** 1
- [14] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A 2008 *Nat. Mater.* **7** 406
- [15] Coraux J, N'Diaye A T, Busse C, Michely T 2008 *Nano Lett.* **8** 565
- [16] Li X, Magnuson C W, Venugopal A, Tromp R M, Hannon J B, Vogel E M, Colombo L, Ruoff R S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 2816
- [17] Wang H, Wang G, Bao P, Yang S, Zhu W, Xie X, Zhang W J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3627
- [18] Wu T, Ding G, Shen H, Wang H, Sun L, Jiang D, Xie X, Jiang M 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 198
- [19] Chen S, Ji H, Chou H, Li Q, Li H, Suk J W, Piner R, Liao L, Cai W, Ruoff R S 2013 *Adv. Mater.* **25** 2062
- [20] 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
- [21] Li Q, Chou H, Zhong J H, Liu J Y, Dolocan A, Zhang J, Zhou Y, Ruoff R S, Chen S S, Cai W W 2013 *Nano Lett.* **13** 486

The pre-treatment of copper for graphene synthesis*

Wang Lang¹⁾²⁾ Feng Wei¹⁾²⁾ Yang Lian-Qiao^{1)†} Zhang Jian-Hua¹⁾

1) (*Key Laboratory of Advanced Display and System Applications (Shanghai University), Ministry of Education, Shanghai 200072, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

(Received 15 March 2014; revised manuscript received 29 April 2014)

Abstract

Graphene synthesis by chemical-vapor-deposition (CVD) has attracted great interest. As the substrates for graphene growth, copper has become a common choice because its capacity could produce high-quality and uniform monolayer graphene. Morphology and surface conditions of the copper foil have great influence on the quality of the graphene grown on it. Here we report a rapid and effective copper pre-treatment method to improve the quality of graphene. After a pre-etching in 1 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solutions for 90 s, the quality of the copper foil surface has been improved. Compared with the HCl treatment and electro-chemical polishing, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pre-etching can generate a better result and has been verified to have general applicability for different types of copper foils.

Keywords: graphene, copper, pre-treatment, chemical-vapor-deposition

PACS: 68.37.Hk, 68.65.Pq, 82.33.Ya

DOI: [10.7498/aps.63.176801](https://doi.org/10.7498/aps.63.176801)

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB013100), and the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2011BAE01B14).

† Corresponding author. E-mail: yanglianqiao@shu.edu.cn