

化学气相沉积法制备大尺寸单晶石墨烯的工艺参数研究

韩林芷 赵占霞 马忠权

Process parameters of large single crystal graphene prepared by chemical vapor deposition

Han Lin-Zhi Zhao Zhan-Xia Ma Zhong-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **63**, 248103 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.248103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

衬底位置对化学气相沉积法制备的磷掺杂 p 型 ZnO 纳米材料形貌和特性的影响

Influences of the substrate position on the morphology and characterization of phosphorus doped ZnO nanomaterial

物理学报.2014, 63(16): 168101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.168101>

Si 面 4H-SiC 衬底上外延石墨烯近平衡态制备

Quasi-equilibrium growth of monolayer epitaxial graphene on SiC (0001)

物理学报.2014, 63(3): 038102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.038102>

三维自组装 Eu<sup>3+</sup>-石墨烯复合材料的制备及其磁性研究

Synthesis and magnetic properties of three-dimensional self-assembly Eu<sup>3+</sup>-graphene composite material

物理学报.2013, 62(18): 188102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.188102>

石墨烯/银纳米复合材料的制备及其影响因素研究

Preparation and influencing factors of graphene-silver nanocomposites

物理学报.2013, 62(14): 148101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.148101>

嵌入线型缺陷的石墨纳米带的热输运性质

Thermal transport of graphene nanoribbons embedding linear defects

物理学报.2013, 62(6): 068102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.068102>

# 化学气相沉积法制备大尺寸单晶 石墨烯的工艺参数研究\*

韩林芷 赵占霞<sup>†</sup> 马忠权

(上海大学物理系索朗联合实验室, 上海 200444)

(2014年6月28日收到; 2014年8月12日收到修改稿)

石墨烯作为一种二维  $sp^2$  杂化碳的同素异形体, 具有优良的电学、光学、热学及力学等性质. 产业化应用石墨烯要求其具有大的尺寸且性质均一. 化学气相沉积法 (CVD) 的出现为制备大尺寸、高质量的石墨烯提供了可能. 本文结合近几年 CVD 法制备石墨烯的研究进展, 综述了影响大尺寸、单晶石墨烯制备的工艺参数, 包括衬底选择与预处理、碳源与辅助气体流量调控、腔体温度和压力控制、沉积时间以及降温速率设定等. 最后展望了制备大尺寸单晶石墨烯的研究方向.

**关键词:** 石墨烯, 化学气相沉积法, 工艺参数, 大尺寸**PACS:** 81.05.ue, 81.15.Gh**DOI:** 10.7498/aps.63.248103

## 1 引言

自2004年英国曼彻斯特大学的Novoselov等<sup>[1]</sup>首次用胶带剥离高定向热解石墨的方法得到了稳定存在的石墨烯已有10年之久, 在这10年时间里石墨烯的研究不断深入, 包括理论分析的不断深入、制备方法不断探究、应用领域的不断拓展等.

石墨烯为复式六角晶格, 每个碳原子  $sp^2$  轨道杂化形成3个共价键, 分别与周围最邻近的3个碳原子形成3个  $\sigma$  键, 剩余的1个  $p$  电子垂直于石墨烯的表面, 与周围的原子形成  $\pi$  键. 这种紧密堆积成蜂窝状结构的二维薄膜, 层厚约为0.335 nm, 是目前世界上发现最薄的材料<sup>[1]</sup>. 石墨烯具有其他材料无法比拟的性质, 如高的比表面积 ( $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )、几乎完全透光 (透过率可达97.7%)、巨大的杨氏模量 (高达1.0 TPa)、优异的电学性质 (电子迁移率高达  $10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 以及高的热导

率 ( $5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) 等<sup>[2,3]</sup>. 这些优异的性能使得石墨烯具有很广泛的应用领域. 石墨烯的产业化应用要求其具有高质量、大面积且性质均一, 此外还要求其制备方法成本低廉、重复性好、产量高、易于产业化等. 目前, 制备石墨烯的方法主要有机械剥离法<sup>[1]</sup>、还原氧化石墨法<sup>[4,5]</sup>、外延生长法<sup>[6-9]</sup>、化学气相沉积法 (CVD)<sup>[10,11]</sup> 等. 在这些方法中, CVD法是制备大面积、层数可控、高质量、高产量单晶石墨烯最有前途的一种方法. CVD法是反应物质在气态条件下发生化学反应, 生成固态物质沉积在衬底表面, 进而制得固体材料的方法. 目前已使用CVD法在Cu箔上制备出了迄今最大面积 (约30英寸) 的石墨烯<sup>[12]</sup>.

本文基于近几年CVD法制备石墨烯的研究进展, 从衬底选择与预处理、碳源与辅助气体流量调控、腔体压力和温度控制、沉积时间设定等方面综述了影响石墨烯质量的工艺参数. 在分析总结诸多科研成果的基础上, 展望了制备大尺寸单晶石墨烯的研究方向.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61274067, 60876045) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: zhaozhanxia@shu.edu.cn

## 2 CVD 生长石墨烯机理及制备流程

CVD 法制备石墨烯的生长机理如图 1 所示. 以甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 和氢气 ( $\text{H}_2$ ) 作为反应气体为例, 图中过程 1 是反应气体的活化过程, 所需的能量可由各种能量源提供, 包括光、热、气体放电等, 分别对应于激光辅助、热和等离子化学气相沉积. 反应气体经活化后, 会发生分解,  $\text{CH}_4 = \text{CH}_x (x = 0-3) + \text{H}_{4-x}$ . 过程 2 是活化物质 ( $\text{CH}_x, \text{H}$ ) 被衬底表面吸附; 过程 3 是 C 和 H 溶解到某些高溶解度的衬底 (如 Ni) 中; 过程 4 是被吸附的活性物质被具有催化作用的衬底催化分解, 在表面发生扩散, 当到达活性位点 (台阶或缺陷) 后生长成石墨烯膜; 过程 5 是降温过程中碳原子从衬底体相中析出, 并在表面成核生长石墨烯; 过程 6 是被吸附的活性物质发生解吸附, 从衬底移出. 从以上可知, CVD 法制备石墨烯的生长过程大致是: 碳源在外界辅助作用下发生分解, 被衬底吸附后在具有催化活性的衬底上进一步分解; 之后会在活性位点成核“自限制”生长成石墨烯, 或者先溶入衬底中, 在后续降温过程从衬底析出生长成石墨烯.

CVD 制备石墨烯常见流程<sup>[13,14]</sup>如图 2 所示.  $t_0-t_1$  过程是衬底预处理 (退火, 表面清洁, 表面形貌改善) 或加热反应气体 (热壁 CVD). 此过程无碳源的引入, 无石墨烯生长, 引入不同的气体 ( $\text{H}_2, \text{Ar}$ ), 可营造不同的环境, 得到不同处理结果.  $t_1-t_2$  过程是调整温度 (升温  $T_1 < T_2$  或降温  $T_1 > T_2$ ), 调节气体 (辅助气体) 流量到实验条件;  $t_2-t_3$  是引入碳源生长石墨烯的过程;  $t_3-t_4$  是不同气体气氛下降温过程.

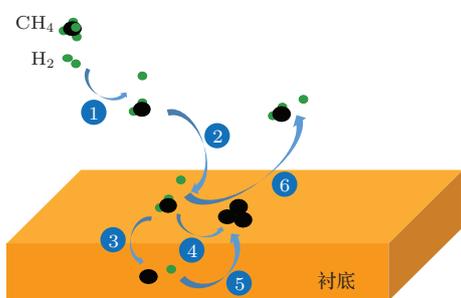


图 1 (网刊彩色) CVD 制备石墨烯生长机理示意

从以上分析得出, CVD 制备大尺寸单晶石墨烯的实验参数至关重要. 从生长机制看, 石墨烯是

在缺陷等处成核生长, 而制备单晶大尺寸石墨烯要求低的成核率即要求低的衬底缺陷密度, 因而衬底的前期处理是关键因素. 整个实验过程需要高温或等离子体活化反应物质, 由此温度的控制、升温 and 降温速率、易于活化的反应物质的选择也是重要因素. 此外工作气体的流量大小、各气体的分压、腔体气压大小对石墨烯的生长和膜的质量也有重要影响.

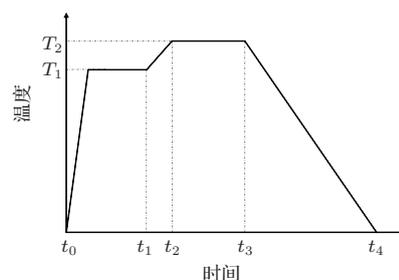


图 2 CVD 制备石墨烯常见流程

## 3 衬底的处理

CVD 法制备石墨烯所用的衬底可分为金属和非金属两类衬底. 金属衬底研究较多, 相比非金属衬底其上制备的石墨烯质量较好. 金属衬底不仅起到承载石墨烯薄膜的作用, 更重要的是其催化作用, 能降低反应物质的活化能. CVD 使用的金属衬底常见的是过渡金属如  $\text{Cu}$ <sup>[15]</sup>,  $\text{Ni}$ <sup>[16]</sup>,  $\text{Ru}$ <sup>[17]</sup>,  $\text{Ir}$ <sup>[18]</sup>,  $\text{Pt}$ <sup>[19]</sup>,  $\text{Co}$ <sup>[20]</sup> 和  $\text{Fe}$ <sup>[21]</sup> 等. 不同衬底的石墨烯薄膜在膜质量、连续性和层数分布上有很大区别. 其中,  $\text{Cu}$  相比于其他催化衬底具有可制备高质量、大尺寸、层数可控的石墨烯, 且具成本低、易于转移等优点. 制备单晶大面积石墨烯, 要求衬底表面石墨烯的成核率尽可能低, 而衬底表面缺陷、表面形貌、晶粒尺寸与成核率有直接的关系<sup>[22-26]</sup>. 因而,  $\text{Cu}$  衬底的处理对于制备大面积单晶石墨烯起到决定因素. 而对于其他衬底, 要制备单晶大尺寸石墨烯, 也需要降低石墨烯的成核率, 因而对  $\text{Cu}$  衬底的处理思路某种程度上也适用于其他衬底的处理.

### 3.1 电化学抛光和高压退火

电化学抛光和高压退火能有效地降低石墨烯的成核密度, 利于大尺寸单晶石墨烯的制备<sup>[23]</sup>. 电化学抛光的实验装置如图 3 所示. 在配制的溶液中, 放入要处理的  $\text{Cu}$  箔 (阳极), 在  $\text{Cu}$  箔上加电压 (4.8 V) 持续一段时间 (60 s) 即可完成电化学抛光

处理. 扫描电子显微镜 (SEM) 测试(图 4 (b), (c)) 表明电化学抛光对表面形貌影响不大, 仅仅是去除表面一层物质 (CuO). 高压退火是在 H<sub>2</sub> (500 sccm) 气氛、高压 (1500 Torr)、高温 (1077 °C)、CVD 腔室中退火 (7 h). 图 5 (b), (c) 是退火后不同放大倍数的 SEM 图, 与退火前的图 4 (c) 相比, 退火后 Cu 表面变得平整, 表面褶皱和缺陷大部分都可以被清除.

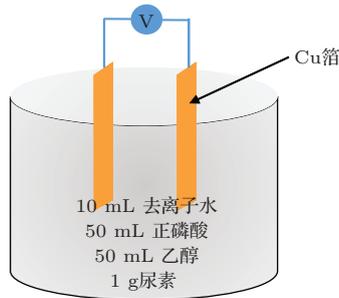


图 3 电化学抛光装置

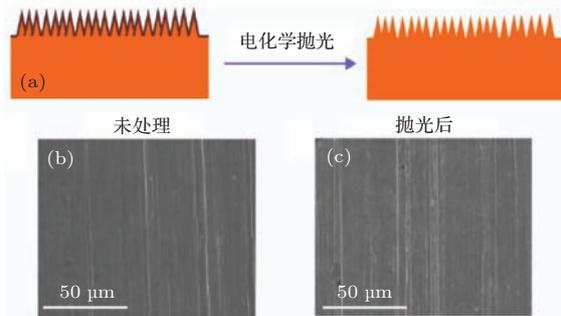


图 4 电化学抛光对 Cu 表面影响 (a) 示意图; (b), (c) SEM 图, (b) 未处理, (c) 抛光后

图 6 是经过处理后的衬底上制备的石墨烯 SEM (a), (b), (c), Raman (d), 选区电子衍射 (SAED) (f), 高分辨率透射电镜 (HRTEM) (g) 表征图. 图 6 (a) 通过颜色对比度可以看出整个六方石墨烯片颜色较均一, 表明整个石墨烯片是单层石墨烯上面附带小区域的双层或多层石墨烯的阶梯结构, 图 6 (b), (c) 分别为 (a) 中黄色和红色圆圈标注处放大的 SEM 图, 图 6 (d) 中不同颜色的拉曼图对应于 (c) 图相应颜色标记处. 拉曼图中, 2D 峰 (~ 2700 cm<sup>-1</sup>) 与 G 峰 (~ 1580 cm<sup>-1</sup>) 强度比可以判定石墨烯的层数, 黄色区域 I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> ≈ 3, 半高宽 (FWHM) (2D) ≈ 30 cm<sup>-1</sup>, 对应于单层石墨烯; 红色区域 I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> ≈ 1.2, FWHM (2D) ≈ 55 cm<sup>-1</sup>, 蓝色区域 I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> ≈ 0.7, FWHM (2D) ≈ 75 cm<sup>-1</sup> 对应于多层石墨烯, 表明整个石墨烯片的梯形结构; 整个石墨烯片图 6 (a) 以及其上的多层石墨烯外形结构均为六方结构, 说明了它们都是单晶.

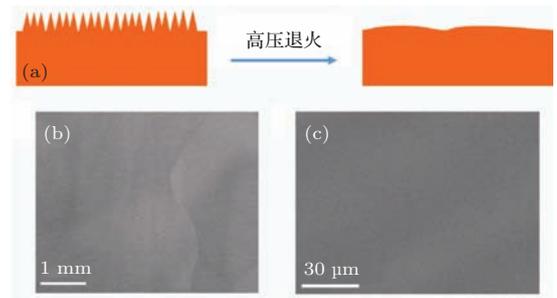


图 5 高压退火对 Cu 表面影响 (a) 示意图; (b), (c) SEM 图, (b) 退火前, (c) 退火后

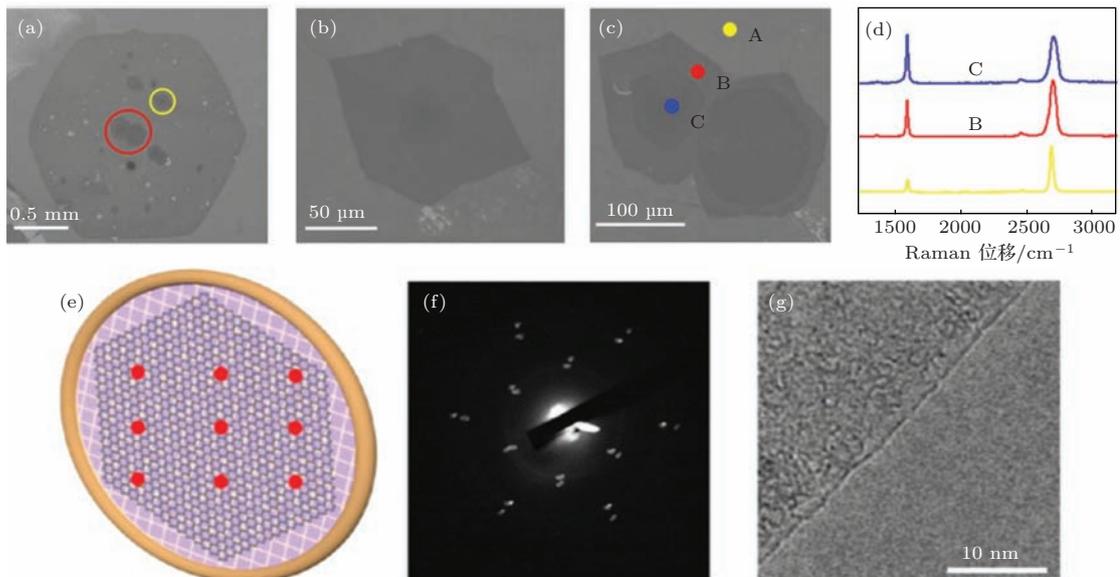


图 6 (网刊彩色) 附带小部分多层石墨烯的单层石墨烯片的 SEM 图 (a), (b), (c) 和拉曼光谱图 (d), 转移到 Cu 网上用于 SAED mapping 测试的石墨烯片示意图 (e), 其上 9 个点代表不同测试位置, (f) 是 9 个点测试数据合成 SAED 图, (g) 是石墨烯边缘处的 HRTEM 图

SAED 常用于表征小尺寸石墨烯, 对于大尺寸的石墨烯常使用 SAED mapping 测试. 图 6(e) 是转移到 Cu 网上的石墨烯片示意图, 其上示意了不同的 9 个 SAED mapping 测试位置点, 测试结果得出所有的点 SAED 图几乎相同. 图 6(f) 是所有点 SAED 图的合图, 表明了所测试的石墨烯片是单晶结构. HRTEM 图 6(g) 明显地显示了石墨烯片的边缘结构, 可以看出石墨烯片是单层结构.

### 3.2 融化再固化

在钨 (W) 上融化再固化的铜箔 (Cu) 上可以制备出毫米尺寸大小、六方形状、单层、单晶石墨烯<sup>[14]</sup>. 图 7(a) 所示为高温融化再固化处理 Cu 箔的流程. 从处理后的衬底上生长的石墨烯的光学图 7(b) 和 SEM 图 7(c) 可以看出实验制备出了约 1 mm 尺寸大小的石墨烯单片, 其外形是十分规整的六方结构. 图 8(a) 是转移到 300 nm SiO<sub>2</sub>/Si 上的石墨烯片的光学图像, (b) 是 (a) 中不同标记序号处的拉曼光谱图. 不同部分处的拉曼光谱峰位置完美的一致性表明石墨烯性质的均一性.  $I_{2D}/I_G \approx 2$ , FWHM (2D)  $\approx 33 \text{ cm}^{-1}$ , 表明制备的石墨烯晶体是单层结构.

图 9 比较了不同处理方式 Cu 表面的粗糙度以

及在此处理的衬底上生长的石墨烯成核率. 热处理、电化学抛光、融化再固化处理得出的 Cu 表面粗糙度依次降低, 制备的石墨烯成核率也依次降低. 融化再固化的 Cu 展现出光滑的表面, 平整的表面导致低的石墨烯成核率, 有利于生长大尺寸单晶石墨烯.

### 3.3 抑制铜蒸发

Chen 等<sup>[24]</sup>首次提出在高温低压化学气相沉积 (LPCVD) 过程中抑制 Cu 蒸发是制备大尺寸单晶石墨烯的关键. 他们使用管状铜作为衬底, 在管的内壁制得了直径约 2 mm 的单晶石墨烯, 并指出在高温、低压下管状铜衬底内部表面的铜蒸发后能够再沉积到表面, 从而在这有限空间内, 能够保持内部铜表面的平整 (图 10(f)). 平整的表面不利于石墨烯的成核, 为大尺度石墨烯的生长创造了条件. 图 10(a), (b) 是生长在铜管内部和外部不同位置的石墨烯的 AFM 图, 内部的表面起伏度远远小于外部. 图 10(d), (e) 分别是铜管内部和外部的 SEM 图, 内部石墨烯的成核率较低, 得到了大尺寸约 2 mm 的单晶石墨烯, 而外部石墨烯的成核率很大, 几乎被石墨烯全部覆盖.

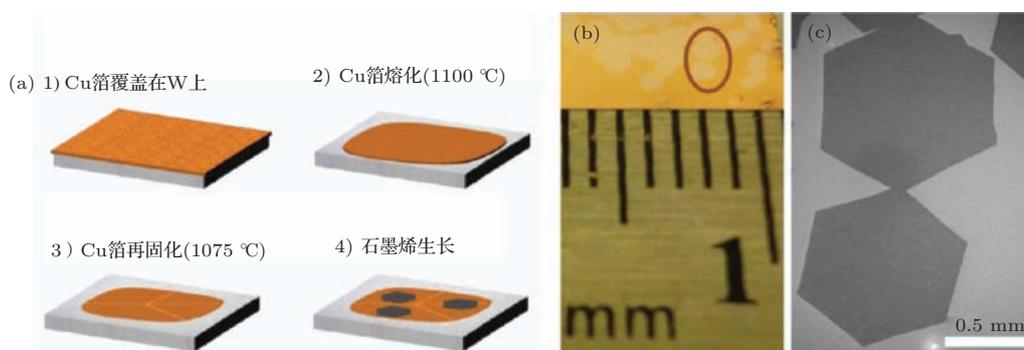


图 7 (网刊彩色) 高温融化再固化 Cu 实验流程 (a) 以及此法处理的衬底上制备的石墨烯光学 (b) 和 SEM 图 (c)

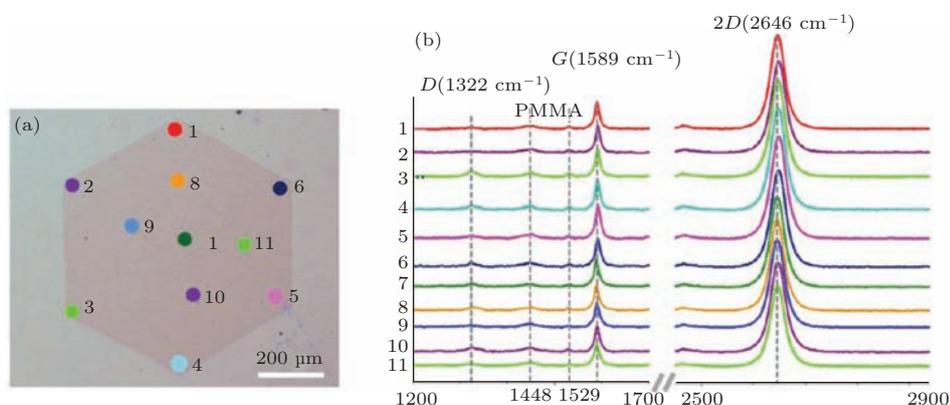


图 8 (网刊彩色) (a) 石墨烯片的光学图像; (b) 是 (a) 中相应颜色序号处的拉曼光谱图

### 3.4 湿法腐蚀

铜表面往往含有很多杂质, 导致制得的石墨烯不连续或者是多层, 而且不同批次铜表面性质不同, 使得石墨烯的制备具不可重复性 [27]. 用镍刻蚀剂或者硝酸溶液处理后, 可以很有效地去除这些杂质粒子, 这样得到的铜表面干净但粗糙, 经过退火处理后可变得平整. 处理后的衬底可以制备出连续

的、高质量、工艺可重复的石墨烯. 图 11 (a) 是腐蚀处理的流程, 图 11 (b) 是不同处理阶段的 SEM 图. 处理前铜表面含有很多杂质粒子, 硝酸溶液腐蚀处理能有效地清除这些杂质, 反应过程 ((1) 式) 中产生的  $\text{NO}_2$  能够有效地吹掉 Cu 表面的杂质粒子, 加速清洗过程, 最后经过退火处理得到平整的表面.

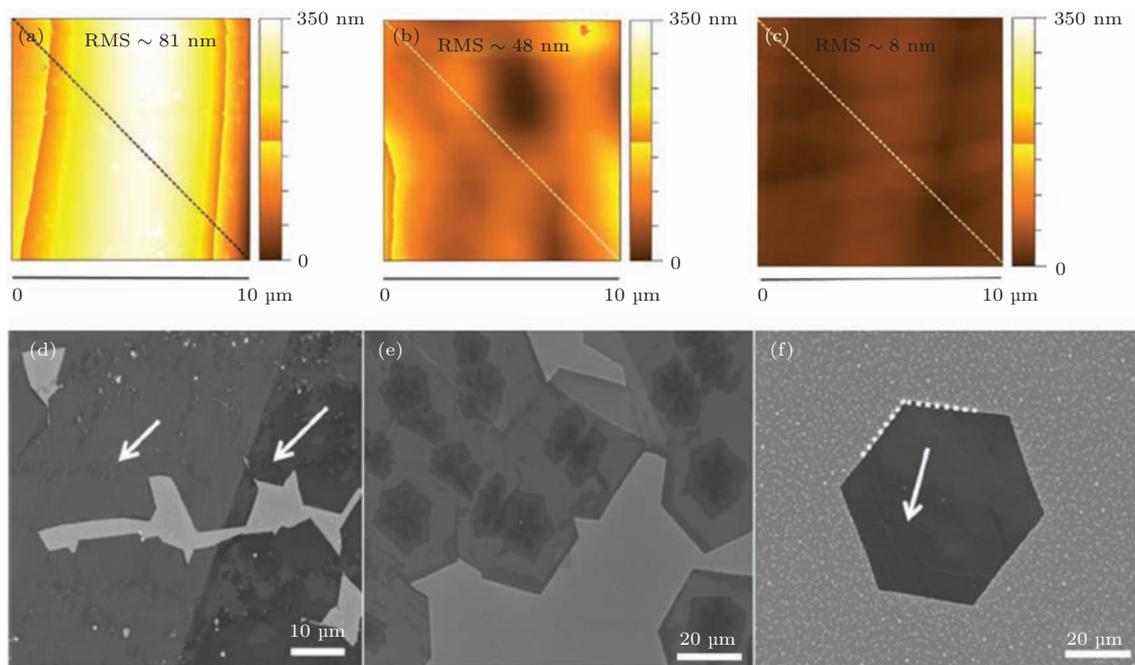
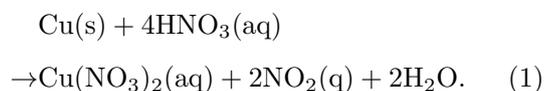


图 9 (网刊彩色) 不同处理方法处理后的 Cu 表面的原子力显微镜图 (a), (b), (c) 和在其上生长的石墨烯 SEM 图 (d), (e), (f); (a), (d) 热处理; (b), (e) 电化学抛光处理; (c), (f) 高温熔化再固化处理

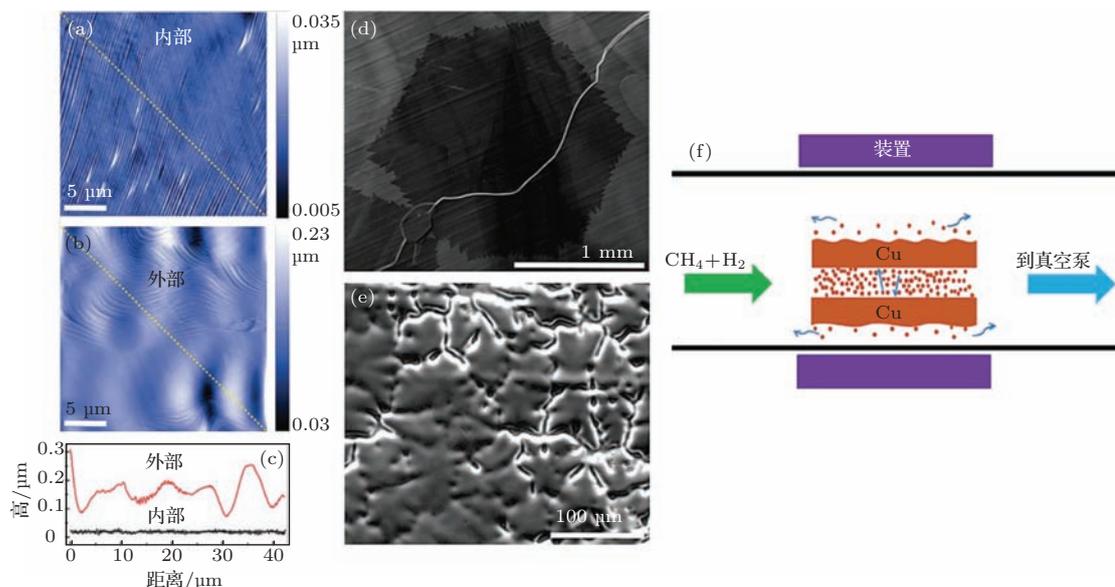


图 10 (网刊彩色) 铜管内部 (a), (d) 和外部 (b), (e) 的 AFM 图 (a), (b) 及 SEM 图 (d), (e); 铜管内部抑制铜蒸发过程示意图 (f)

## 4 气 源

石墨烯CVD法制备的碳源可以是气体( $\text{CH}_4$ )、固体(聚苯乙烯)<sup>[28]</sup>、或是液体(甲苯)<sup>[29]</sup>,其中气体是CVD制备石墨烯最早使用也是最广使用的碳源.即使是固态或液态碳源在到达衬底表面时也已经变成了气态物质.气态碳源常见的有甲烷( $\text{CH}_4$ ), 乙烯( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 乙炔( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ )等,选择何种气态作为碳源的一个因素是气体的脱氢能和碳键断裂能. $\text{CH}_4$ 脱氢能是 $410\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ 为 $443\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ 是 $506\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[30]</sup>.碳键断裂能 $\text{C}_2\text{H}_4$   $\sigma$ 键为 $334\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\pi$ 键为 $272\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 而 $\text{C}_2\text{H}_2$   $\sigma$ 键为 $334\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\pi$ 键为 $494\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .脱氢能和碳键断裂能直接影响了实验条件(如反应温度),脱氢能和碳键断裂能越大需要提供的能量越多,实验条件要求越高.另一个碳源选择要考虑的因素是不同碳源制备出的石墨烯的质量差异. $\text{CH}_4$ 相对于 $\text{C}_2\text{H}_4$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2$ 更纯净,制备的石墨烯质量较好<sup>[31]</sup>,因而作为最常使用的碳源广泛用于CVD制备石墨烯中.

$\text{H}_2$ 是常伴随着 $\text{CH}_4$ 的气源,用于清洗金属衬底的氧化物,同时作为 $\text{CH}_4$ 的稀释气体,对石墨烯的成核数、生长速率、层数以及石墨烯的形状等有着重要影响. $\text{H}_2$ 或H原子对石墨烯的生长影响

有<sup>[32]</sup>:  $\text{H}_2$ 或H原子会与 $\text{CH}_4$ 在衬底上的物理吸附相竞争; H原子会成为吸附 $\text{CH}_x$  ( $x = 0-4$ )位点; $\text{H}_2$ 可以钝化石墨烯成核位点的缺陷和晶界; H原子在 $\text{CH}_x$  ( $x = 0-4$ )沉积和C刻蚀相互作用过程中起到作用; H原子在 $\text{Csp}^3$ 杂化向 $\text{sp}^2$ 过渡中起作用.

Zhou等<sup>[13]</sup>研究了 $\text{H}_2/\text{CH}_4$ 比对石墨烯成核密度的影响.他们得出石墨烯的生长过程是碳氢化合物( $\text{CH}_4$ )的分解和H离子的刻蚀动态过程,因而高比例的 $\text{H}_2/\text{CH}_4$ 使得H离子的刻蚀速率大于碳氢化合物( $\text{CH}_4$ )的分解速率,从而降低石墨烯的成核密度和生长速率.实验结果如图12,在其他相同的生长条件下,随着 $\text{H}_2/\text{CH}_4$ 比例的减少石墨烯成核密度越来越大,生长速率越来越快.

Wu等<sup>[33]</sup>研究了 $\text{H}_2$ 对石墨烯外形结构的影响.改变 $\text{H}_2/\text{Ar}$ 的比例可以得到各种形状的石墨烯单层,在 $\text{H}_2/\text{Ar}$ 较低时,形成对称的树枝状结构,随着 $\text{H}_2/\text{Ar}$ 增加,则形成边缘紧凑整齐的单层石墨烯.不同形状的石墨烯的形成归于衬底吸附的 $\text{CH}_4$ 分子与C原子的比例,而 $\text{H}_2$ 含量可以改变此比例, $\text{H}_2$ 含量增加 $\text{CH}_4/\text{C}$ 比例增加,反之减少.吸附而未分解的 $\text{CH}_4$ 会成为C扩散(图13(m)过程2)的能级势垒,抑制了大量C原子扩散到已生长的石墨烯岛与其边缘C原子联合形成边缘粗糙的树枝状结构,从而这些边缘C原子便可以有足够时间在已生长的石墨烯岛边缘移动(图13(m)过程1),到达稳定位置形成边缘齐整的石墨烯单晶.

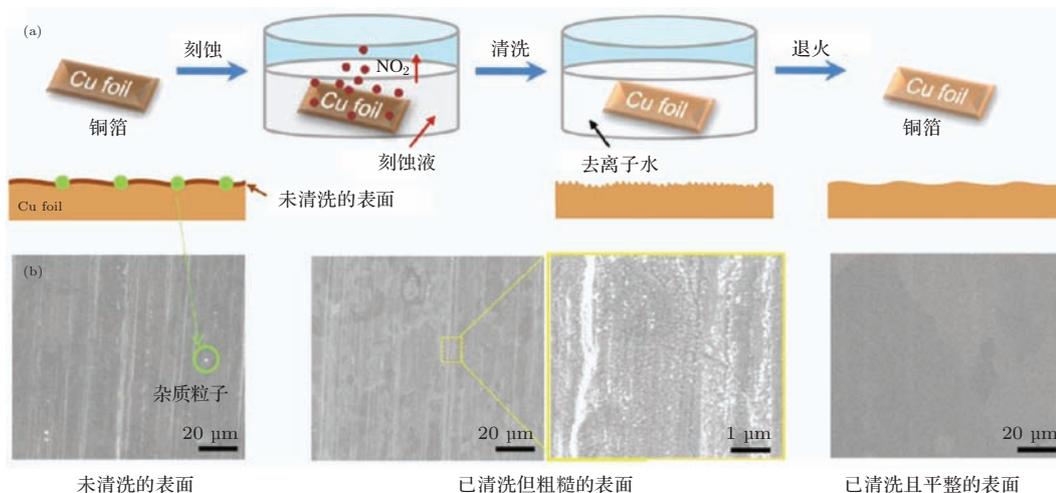


图11 (网刊彩色) 铜箔腐蚀处理流程 (a), 不同处理阶段铜箔表面形貌SEM图 (b)

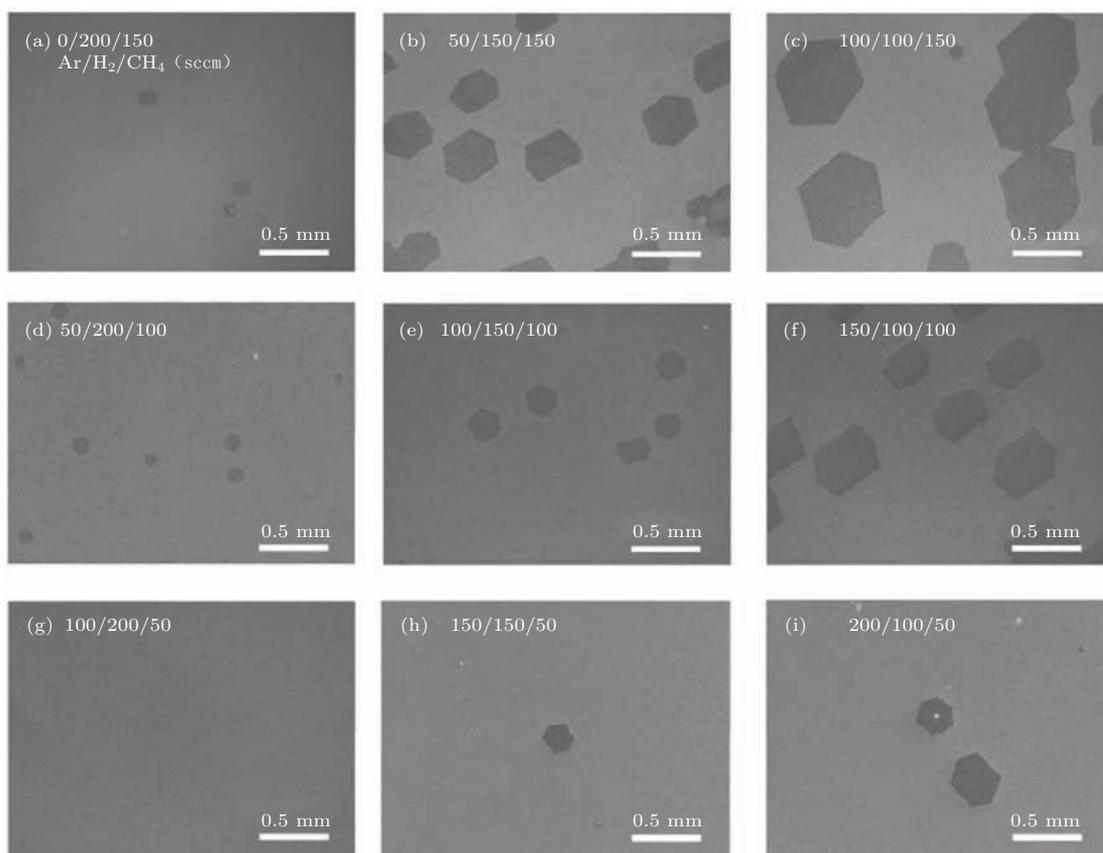


图 12  $H_2/CH_4$  比对石墨烯成核密度的影响

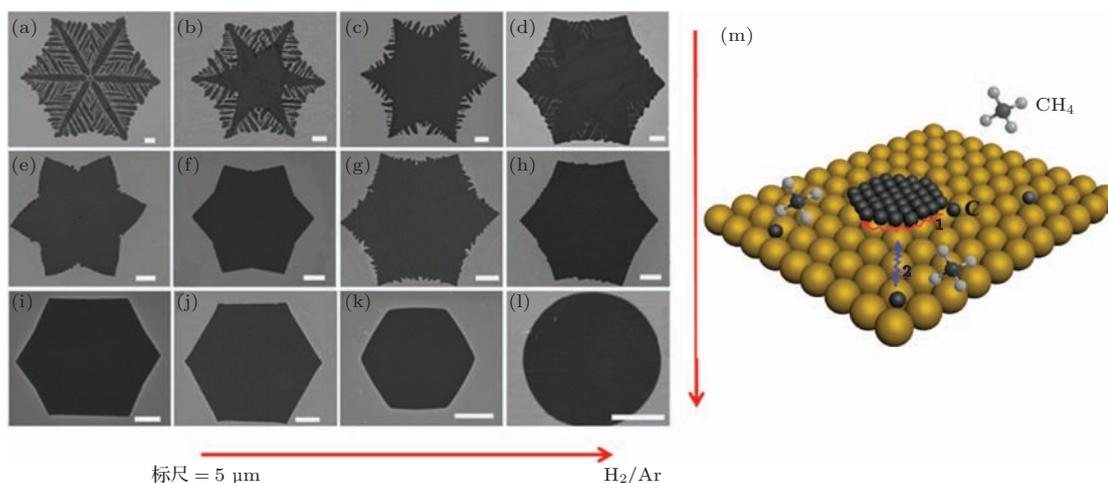


图 13 (网刊彩色) 石墨烯的形状随  $H_2$  量的变化 (a)—(l), C 原子在衬底上迁移 (过程 1)、扩散 (过程 2) (m) 示意图

## 5 气 压

石墨烯制备过程中腔体的压力是一个重要因素. 根据石墨烯生长过程腔体的压力大小, 大致将石墨烯生长时腔体的压力分为高真空 HV ( $10^{-4}$ — $10^{-6}$  Torr ( $1 \text{ Torr} = 1.333 \times 10^2 \text{ Pa}$ )), 低压 LP (0.1—1 Torr), 大气压 AP. 不同压力范围制

备石墨烯都有研究, 且都可以获得质量较优的石墨烯. 但不同气压条件下, 石墨烯尺寸和形状有很大的区别.

Bhaviripudi 等<sup>[34]</sup>研究了腔体压力对 Cu 衬底上合成石墨烯的厚度一致性和缺陷密度的影响. 他们得出在其他生长条件一致的情况下, 不同的气压条件 AP, LP 或 UHV 对于制得石墨烯的均匀性有很大影响. 在 LPCVD 下单层石墨烯的覆盖率可以

达到95%，而在APCVD下，低的 $\text{CH}_4$ 浓度得到单层石墨烯，而高的 $\text{CH}_4$ 浓度得到多层石墨烯。高的 $\text{CH}_4$ 浓度下，石墨烯在Cu衬底上不再是“自限”的方式生长。

LPCVD下生长的石墨烯常常成四瓣到六瓣花瓣状，而APCVD制得的石墨烯则常常是六方结构。Yu等<sup>[35]</sup>用APCVD在多晶铜上制得了单晶石墨烯，其形状是高度对称、边缘齐整的六方单晶石墨烯。LPCVD的一个重要影响是在低压高温沉积过程中衬底更易于升华或蒸发，衬底表面状态的变化直接影响石墨烯的生长速率、成核密度、晶粒取向等。Wofford等<sup>[36]</sup>发现在石墨烯生长的温度约 $790^\circ\text{C}$ 时，会存在Cu的升华，造成Cu衬底表面的不平整。Robinson等<sup>[37]</sup>研究了在超高真空化学气相沉积(UHVCVD)中使用Cu衬底沉积石墨烯过程Ar的辅助作用。他们指出，在高温、低压下抑制Cu的升华是提高石墨烯生长速率和膜质量的关键因素，Cu的升华会降低碳源气体分子的黏度系数，使气体分子不容易被衬底吸附；Ar的引入可以调节腔体气压，有效抑制Cu的升华。

## 6 温度

在衬底处理过程中常见的高温退火、高温活化气体和催化衬底的过程及降温过程中，温度都起到重要作用。然而对于产业化生产，低温制备更加适宜。等离子体的引入可以显著地降低制备所要求的温度，同时又可以缩短制备时间，等离子辅助化学气相沉积(PACVD)尤其是快速合成PACVD预计将成为未来合成石墨烯的主流方式。

### 6.1 高温合成石墨烯

高的温度能够活化气体，提高催化衬底的催化能力，对于靠“溶解-析出”机制形成石墨烯的过程，高温可以增加C的溶解度。

Bae等<sup>[12]</sup>使用热壁“hot-wall”CVD装置(如图14)在 $1000^\circ\text{C}$  Cu衬底上制得了尺寸约30英寸的石墨烯，是迄今报道的尺寸最大的石墨烯。图14是热壁CVD装置的简图，主要有一个插入到加热装置的石英管组成，加热装置可以将整个石英管内温度加热到 $1000^\circ\text{C}$ 以上。Sun等<sup>[38]</sup>在高浓度的碳源(200 mbar (1 bar =  $10^5$  Pa))、高的生长温度( $\sim 1000^\circ\text{C}$ )、较长的生长时间(30 min)及含300 nm  $\text{SiO}_2$ 的抛光Si衬底上制备了石墨烯。他们

指出当温度大于 $300^\circ\text{C}$ 后 $\text{CH}_4$ 开始分解，当温度大于 $1300^\circ\text{C}$ 后 $\text{CH}_4$ 能够完全分解。石墨烯在非催化衬底上的生长机制不同于催化衬底，石墨烯片形成于衬底之外热的气体气氛中，这些石墨烯片落到衬底上形成石墨烯。任意能承受 $1000^\circ\text{C}$ 以上的金属或非金属衬底都可以用此方法制备出石墨烯，从而为非金属绝缘衬底制备石墨烯拓宽了思路。

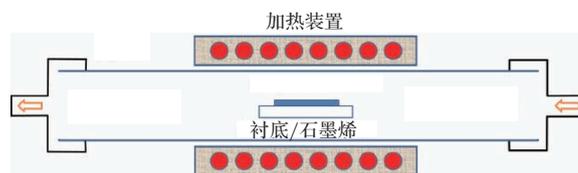


图14 热壁CVD装置简图

### 6.2 低温合成石墨烯

显然，低温合成石墨烯更有利于其产业化生产。近年来发展的等离子辅助化学气相沉积方法，有助于激活反应物质，大大降低了石墨烯合成的温度，提高了石墨烯生长速度，有望成为未来石墨烯产业化制备的主要手段。等离子体化学气相沉积系统包括表面微波等离子化学气相沉积系统(SMP-CVD)、微波等离子体化学气相沉积系统(MP-CVD)、远程射频等离子化学气相沉积系统(Remote-PECVD)、电子回旋共振等离子化学气相沉积系统(ECR-CVD)等。

Kim等<sup>[39]</sup>使用SMP-CVD沉积系统在Cu箔上低温( $300\text{—}400^\circ\text{C}$ )，快速(0.5—3 min)合成了大尺寸( $23\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ )的石墨烯。这种方法得到石墨烯方块电阻 $1\text{—}4.1\text{ k}\Omega/\square$ ，透光性在 $400\text{—}800\text{ nm}$ 可达到81%，且整个尺寸上性能均一，很适合应用到大规模工业化生产。Kim等<sup>[40]</sup>在Ni衬底上使用MP-CVD法在低温( $450^\circ\text{C}$ )、高压(20 Torr)下合成了单层石墨烯。制得的石墨烯透光率在 $550\text{ nm}$ 波长下 $\sim 89\%$ ，方块电阻 $590\text{—}1855\ \Omega/\square$ 。Zhang等<sup>[41]</sup>使用Remote-PECVD系统用外延生长法在石墨和SiC衬底上低温( $\sim 540^\circ\text{C}$ )合成了大尺寸(几百微米)层数可控的石墨烯。外延生长法可以很容易地对石墨烯进行原位B, P, N等掺杂。Muñoz等<sup>[42]</sup>利用ECR-CVD，低温( $\sim 500^\circ\text{C}$ )下快速(2—6 min)制备了尺寸约2 nm的石墨烯膜。实验使用的是玻璃衬底，避免了后续的石墨烯转移过程，保持了石墨烯的完整性，能和目前的加工工艺相兼容。

### 6.3 降温速率

降温速率会直接影响石墨烯的层数,尤其对像Ni这样靠“溶解析出”机制生长石墨烯的过程. Kim等<sup>[16]</sup>在含300 nm镍膜的SiO<sub>2</sub>/Si上沉积石墨烯,实验发现快速降温( $\sim 10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ )是抑制多层石墨烯形成的关键,同时有利于在后续过程中石墨烯与衬底的分离.石墨烯在镍衬底上的生长机理是“溶解析出”机制,沉积过程中大量C溶入镍中,在后续降温时从镍中析出到表面形成不同层数的石墨烯.快速降温过程能够使内部大量C原子没有足够时间扩散到表面形成多层石墨烯,因而快速降温有利于单层石墨烯的形成. Lee等<sup>[43]</sup>在高真空、无H<sub>2</sub>环境下在Cu衬底上制备石墨烯,研究发现高的降温速率得到单层石墨烯,而低的降温速率则得到双层石墨烯.

### 7 沉积时间

不同研究者制备石墨烯的沉积时间从数秒到几小时不等.沉积时间过短制得石墨烯尺寸过小,制备大尺寸石墨烯要求沉积时间拉长,然而沉积时间过长往往又易形成多层石墨烯. Yan等<sup>[23]</sup>对不同生长时间对石墨烯尺寸的影响做了研究.随着生长时间的增长,石墨烯的尺寸增加,从开始的单个石墨烯核生长到最后长大连成一片.与此同时,随时间增加,石墨烯成多层,发生了层叠生长. Wang等<sup>[22]</sup>研究发现,当生长时间少于1 min时,石墨烯在Cu衬底上几乎观察不到,8 min时可以观察到数十微米尺寸的石墨烯单晶.若时间分别再增加3和7 min,石墨烯的尺寸迅速增大到100和350  $\mu\text{m}$ ,并开始联合一起.石墨烯的尺寸随时间类似指数曲线增加.

### 8 结 论

基于近几年CVD法制备石墨烯的研究进展,从衬底预处理、气体流量调节、腔体压力和温度控制、沉积时间设定等方面综述了影响石墨烯质量的工艺参数,以期探索出制备大尺寸单晶石墨烯的最优条件.

衬底的选择和预处理是制备石墨烯的首要因素.过渡金属衬底是目前使用最多的衬底,相对于其他衬底制备的石墨烯尺寸较大,质量也较优.石墨烯往往在缺陷、台阶、杂质粒子位置成核生长,而

制备大尺寸单晶石墨烯则要求这些石墨烯的成核位点尽可能少.因而,目前选择过渡金属衬底(如Cu)并对其表面做精细的处理是制备大尺寸单晶石墨烯的关键.

制备石墨烯的碳源可以是气态、液态或固态,气态碳源是使用最广泛的原料. CH<sub>4</sub>由于脱氢能较低等优点常作为碳源气体, H<sub>2</sub>因对石墨烯的成核数、生长速率、层数以及石墨烯的形状等有着重要影响,常作为其辅助气体.因而选择合适的CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>流量比是制备大尺寸、形状规则单晶石墨烯的重要因素.

制备石墨烯时,不同范围的腔体气压均制备出了质量较优的石墨烯,但是不同气压得到的石墨烯外形结构有着很大的区别.高温低压沉积时,还要考虑衬底蒸发的影响.

制备石墨烯过程往往需要一定的高温条件来活化反应气体,激活催化剂的活性.然而高温不利于产业化生产.等离子体的引入可以显著地降低制备所要求的温度,同时又可以缩短制备时间. PACVD预计将成为未来合成石墨烯的主流方式.此外,在降温过程中,降温速率会对石墨烯层数和质量有着重要影响.

石墨烯制备的沉积时间从数秒到几小时不等,沉积时间过短制得石墨烯尺寸过小,然而沉积时间过长,又易形成多层石墨烯,因而控制沉积时间是制备大尺寸单晶石墨烯的一个关键因素.

制备大尺寸单晶石墨烯的工艺条件要求很高.以上因素并不是孤立作为影响条件的,因而要结合现实的实验条件综合考虑这些影响因素.作者认为低温、快速、任意衬底将成为石墨烯未来制备的发展方向, PACVD因其低的合成温度、短的合成时间,有望成为产业化大规模生长石墨烯的主流技术.随着研究不断深入,石墨烯的大规模、低成本商业化应用将很快到来.

感谢上海大学物理系索朗联合实验室赵磊老师以及陈妹敏师姐在论文撰写过程中给予的指导.

### 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I, Firsov A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Yu H L, Zhu J Q, Cao W X, Han J C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 028201 (in Chinese) [于海玲, 朱嘉琦, 曹文鑫, 韩杰才 2013 物理学报 **62** 028201]

- [3] Zeng M, Wang W L, Bai X D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098105
- [4] Park S, Ruoff R S 2009 *Nature Nanotech.* **4** 217
- [5] Qin M M, Ji W, Feng Y Y, Feng W 2014 *Chin. Phys. B* **23** 028103
- [6] Nyakiti L, Myers-Ward R, Wheeler V, Imhoff E, Bezares F, Chun H, Caldwell J, Friedman A, Matis B, Baldwin J 2012 *Nano Lett.* **12** 1749
- [7] Xu W Y, Huang L, Que Y D, Lin X, Wang Y L, Du S X, Gao H J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 088108
- [8] Tang J, Liu Z L, Kang C Y, Pan H B, Wei S Q, Xu P S, Gao Y Q, Xu X G 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 088104
- [9] Wei C, Li J, Liu Q B, Cai S J, Feng Z H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 038102 (in Chinese) [蔚翠, 李佳, 刘庆彬, 蔡树军, 冯志红 2014 物理学报 **63** 038102]
- [10] Somani P R, Somani S P, Umeno M 2006 *Chem. Phys. Lett.* **430** 56
- [11] Feng D J, Huang W Y, Jiang S Z, Ji W, Jia D F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 054202 (in Chinese) [冯德军, 黄文育, 姜守振, 季伟, 贾东方 2013 物理学报 **62** 054202]
- [12] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I 2010 *Nature Nanotech.* **5** 574
- [13] Zhou H, Yu W J, Liu L, Cheng R, Chen Y, Huang X, Liu Y, Wang Y, Huang Y, Duan X 2013 *Nat. Commun.* **4** 2096
- [14] Mohsin A, Liu L, Liu P, Deng W, Ivanov I N, Li G, Dyck O E, Duscher G, Dunlap J R, Xiao K 2013 *ACS Nano* **7** 8924
- [15] Fuhrer M S, Lau C N, MacDonald A H 2010 *MRS Bull.* **35** 289
- [16] 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
- [17] Pan Y, Zhang H, Shi D, Sun J, Du S, Liu F, Gao H J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2777
- [18] Coraux J, N'Diaye A T, Busse C, Michely T 2008 *Nano Lett.* **8** 565
- [19] Sutter P, Sadowski J T, Sutter E 2009 *Phys. Rev. B* **80** 245411
- [20] Varykhalov A, Rader O 2009 *Phys. Rev. B* **80** 035437
- [21] Xue Y, Wu B, Guo Y, Huang L, Jiang L, Chen J, Geng D, Liu Y, Hu W, Yu G 2011 *Nano Res.* **4** 1208
- [22] Wang H, Wang G, Bao P, Yang S, Zhu W, Xie X, Zhang W J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3627
- [23] Yan Z, Lin J, Peng Z, Sun Z, Zhu Y, Li L, Xiang C, Samuel E L, Kittrell C, Tour J M 2012 *ACS Nano* **6** 9110
- [24] 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
- [25] Geng D, Wu B, Guo Y, Huang L, Xue Y, Chen J, Yu G, Jiang L, Hu W, Liu Y 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** 7992
- [26] Wu Y A, Fan Y, Speller S, Creeth G L, Sadowski J T, He K, Robertson A W, Allen C S, Warner J H 2012 *ACS Nano* **6** 5010
- [27] Kim S M, Hsu A, Lee Y H, Dresselhaus M, Palacios T, Kim K K, Kong J 2013 *Nano Technology* **24** 365602
- [28] Wu T, Ding G, Shen H, Wang H, Sun L, Jiang D, Xie X, Jiang M 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 198
- [29] Zhang B, Lee W H, Piner R, Kholmanov I, Wu Y, Li H, Ji H, Ruoff R S 2012 *ACS Nano* **6** 2471
- [30] Luo Y R 2007 *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (Boca Raton: CRC Press) p7
- [31] Hwang C, Yoo K, Kim S J, Seo E K, Yu H, Biró L P 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 22369
- [32] Losurdo M, Giangregorio M M, Capezzuto P, Bruno G 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 20836
- [33] Wu B, Geng D, Xu Z, Guo Y, Huang L, Xue Y, Chen J, Yu G, Liu Y 2013 *NPG Asia Mater.* **5** e36
- [34] Bhaviripudi S, Jia X, Dresselhaus M S, Kong J 2010 *Nano Lett.* **10** 4128
- [35] Yu Q, Jauregui L A, Wu W, Colby R, Tian J, Su Z, Cao H, Liu Z, Pandey D, Wei D 2011 *Nature Mater.* **10** 443
- [36] Wofford J M, Nie S, McCarty K F, Bartelt N C, Dubon O D 2010 *Nano Lett.* **10** 4890
- [37] Robinson Z R, Tyagi P, Mowll T R, Ventrice Jr C A, Hannon J B 2012 *Phys. Rev. B* **86** 235413
- [38] Sun J, Cole M T, Lindvall N, Teo K B, Yurgens A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 022102
- [39] Kim J, Ishihara M, Koga Y, Tsugawa K, Hasegawa M, Iijima S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 091502
- [40] Kim Y, Song W, Lee S, Jeon C, Jung W, Kim M, Park C Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 263106
- [41] Zhang L, Shi Z, Liu D, Yang R, Shi D, Zhang G 2012 *Nano Res.* **5** 258
- [42] Muñoz R, Gómez-Aleixandre C 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 045305
- [43] Lee S, Lee K, Zhong Z 2010 *Nano Lett.* **10** 4702

# Process parameters of large single crystal graphene prepared by chemical vapor deposition<sup>\*</sup>

Han Lin-Zhi Zhao Zhan-Xia<sup>†</sup> Ma Zhong-Quan

(SHU-SolarE Research and Development Laboratory, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

( Received 28 June 2014; revised manuscript received 12 August 2014 )

## Abstract

Graphene, as a two-dimensional  $sp^2$  hybridization allotropicity of carbon element, possesses unique properties of electricity, photology, thermology and mechanics. For industrialization, graphene possessing large dimension and homogeneous property is required. It can be prepared by chemical vapor deposition technology. In this paper, based on the progress of graphene research this year, we summarize the influence factors of graphene preparation, including substrate selection and preprocessing, carbon source and assist gas flow control, chamber temperature, pressure control, cooling rate, and deposition time setting, etc. Finally, we outlook the research direction of preparing the large-dimensional and single crystal graphenes.

**Keywords:** graphene, chemical vapor deposition, process parameter, large dimension

**PACS:** 81.05.ue, 81.15.Gh

**DOI:** [10.7498/aps.63.248103](https://doi.org/10.7498/aps.63.248103)

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274067, 60876045).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhaozhanxia@shu.edu.cn](mailto:zhaozhanxia@shu.edu.cn)