

化学气相沉积法制备的石墨烯晶畴的氢气刻蚀

王彬 冯雅辉 王秋实 张伟 张丽娜 马晋文 张浩然 于广辉 王桂强

Hydrogen etching of chemical vapor deposition-grown graphene domains

Wang Bin Feng Ya-Hui Wang Qiu-Shi Zhang Wei Zhang Li-Na Ma Jin-Wen Zhang Hao-Ran Yu Guang-Hui Wang Gui-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 098101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.098101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.098101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于石墨烯互补超表面的可调谐太赫兹吸波体

Tunable terahertz absorber based on complementary graphene meta-surface

物理学报.2016, 65(1): 018101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.018101>

含石墨烯临界耦合谐振器的吸收特性研究

Study on the absorbing properties of critically coupled resonator with graphene

物理学报.2015, 64(23): 238103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.238103>

单层石墨烯带传输模式及其对气体分子振动谱的传感特性研究

Transmission mode of a single layer graphene and its performance in the detection of the vibration spectrum of gas molecular

物理学报.2015, 64(19): 198102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198102>

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究

Scanning tunneling microscopy study of in-plane graphene-hexagonal boron nitride heterostructures

物理学报.2015, 64(7): 078101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078101>

石墨烯衍生物作为有机太阳能电池界面材料的研究进展

Recent progress in graphene and its derivatives as interfacial layers in organic solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038103>

化学气相沉积法制备的石墨烯晶畴的氢气刻蚀*

王彬¹⁾ 冯雅辉¹⁾ 王秋实¹⁾ 张伟¹⁾ 张丽娜¹⁾ 马晋文¹⁾ 张浩然¹⁾²⁾
于广辉¹⁾²⁾ 王桂强^{1)†}

1) (渤海大学新能源学院, 辽宁省光电功能材料检测与技术重点实验室, 锦州 121013)

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

(2015年11月24日收到; 2016年1月30日收到修改稿)

利用化学气相沉积法在抛光铜衬底上制备出六角形石墨烯晶畴, 并且在高温条件下对石墨烯晶畴进行氢气刻蚀, 利用光学显微镜和扫描电子显微镜对石墨烯晶畴进行观测, 发现高温条件下石墨烯晶畴表面能够被氢气刻蚀出网络状和线状结构的刻蚀条纹. 通过电子背散射衍射测试证明了刻蚀条纹的形态、密度与铜衬底的晶向有密切关系. 通过对比实验证明了石墨烯表面上的刻蚀条纹是由于石墨烯和铜衬底的热膨胀系数不同, 在降温过程中, 石墨烯表面形成了褶皱, 褶皱在高温氢气气氛下发生氢化反应形成的. 对转移到二氧化硅衬底的石墨烯晶畴进行原子力显微镜测试, 测试结果表明刻蚀条纹的形貌、密度与石墨烯表面褶皱的形貌、密度十分相似. 进一步证明了刻蚀条纹是由于褶皱结构被氢气刻蚀引起的. 实验结果表明, 即使在六角形石墨烯晶畴表面也存在褶皱和点缺陷. 本文提供了一种便捷的方法来观察铜衬底上石墨烯褶皱的分布与形态; 同时, 为进一步提高化学气相沉积法制备石墨烯的质量提供了更多参考.

关键词: 石墨烯, 化学气相沉积, 褶皱, 刻蚀

PACS: 81.05.ue, 81.15.gh

DOI: 10.7498/aps.65.098101

1 引言

由于石墨烯具有非常高的透光率和电子迁移率, 使它在透明电极^[1]、纳米电子器件^[2-4]以及太赫兹器件^[5-7]中有着非常大的应用潜力. 目前, 利用化学气相沉积法(CVD), 已经在Cu^[8,9], Ni^[10], Mo^[11,12]和Ru等^[13]过渡金属, 甚至贵金属如Au^[14], Pt^[15]以及化合物GaN^[16]上合成了石墨烯薄膜. 在这些金属衬底上, 多晶Cu衬底上制备出的石墨烯薄膜显示出了它的优越性, 如生长出的石墨烯晶畴尺寸比较大^[17]、石墨烯薄膜厚度均匀、导电性比其他金属上制备的石墨烯好, 并且Cu上制备的石墨烯容易被转移到绝缘衬底上. 研究人员通过改进生长参数制备出毫米级尺寸的石墨烯晶畴, 利用两步生长法^[9]制备的石墨烯薄膜, 减弱

了石墨烯薄膜的晶界对其电学性质的影响, 改善了Cu上制备的石墨烯的质量, 提高了石墨烯薄膜的电学性质. Li等^[18]报道了利用两步生长法制备的石墨烯薄膜制成的场效应晶体管的电子迁移率达到了 $4000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 尽管如此, 在Cu上制备出的石墨烯薄膜经过电学性质测试, 其迁移率还是比理论计算的要低, 甚至低于手撕石墨烯. Zhu等^[19]报道了连续石墨烯薄膜上的褶皱对石墨烯电学性质的影响. 我们推断在大的石墨烯晶畴中, 也同样存在大量的点缺陷和褶皱, 并且点缺陷和褶皱对石墨烯的电学性质也有较大的影响.

2 实验过程

为了提高制备石墨烯的质量, 实验所用的Cu衬底首先经过机械、化学抛光, 降低了Cu表面的粗

* 国家自然科学基金(批准号: 61136005)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wgqiang@bhu.edu.cn

糙度^[20], 然后将Cu衬底剪裁成2 cm × 2 cm, 进行标准的超声清洗. 将清洗后的Cu衬底放入石英管内, 在1000 sccm (1 sccm = 1 mL/min) Ar气氛下加热至1050 °C, 然后通入200 sccm H₂对Cu衬底进行退火, 退火时间为60 min. 退火完成后, 进行石墨烯晶畴制备, 制备条件为: Ar, 500 sccm, H₂, 200 sccm, 混合CH₄, 1 sccm (CH₄与Ar混合气体, CH₄含量为0.5%), 制备时间为60 min. 制备完成后, 关闭H₂与混合CH₄, 在Ar气氛下自然降温至室温.

3 结果与讨论

将覆盖了石墨烯的Cu衬底从石英管中取出, 利用光学显微镜观察样品的表面形貌, 图1(a)为在Cu衬底上制备的六角形石墨烯晶畴的光学显微镜图像, 石墨烯晶畴大小为50 μm左右. 将观察表面形貌后的样品再次放入石英管, 开启机械泵抽真空, 在管内真空度低于1 Pa时, 关闭机械泵, 通入Ar至1个大气压, 开启尾气阀, 然后在流量为500 sccm的Ar气氛下加热至950 °C后, 再通入流量为200 sccm的H₂对样品进行刻蚀, 刻蚀时间为20 min.

图1(b)是在Cu衬底上制备的六角形石墨烯晶畴在H₂气氛下刻蚀20 min后的光学显微镜图像, 从图中可以看出, 在六角形石墨烯晶畴表面出现了清晰的刻蚀条纹, 石墨烯晶畴被刻蚀条纹分成了一个一个岛状结构, 但是整体的六角形形状没有变化, 边缘也没有被刻蚀, 石墨烯晶畴的尺寸没有发生变化.

图2(a)是Cu衬底上制备的石墨烯晶畴在950 °C时被H₂刻蚀20 min后的扫描电子显微镜(SEM)图像. 通过观察SEM图片, 发现在石墨烯晶畴的表面刻蚀条纹有着不同的形貌和密度. 如图2(a)中, 在红色虚线上半部分的Cu晶粒上刻蚀条纹主要为网络状形貌, 刻蚀条纹密度较大, 而在红色虚线下半部分的Cu晶粒上刻蚀条纹为平行线形貌, 密度较小.

为了确定石墨烯晶畴表面刻蚀条纹形貌和密度不同的原因, 我们利用电子背散射衍射(EBSD)测量了不同刻蚀条纹区域Cu的晶向. 图2(b)是与图2(a)相对应的Cu衬底的EBSD图像. 在图2(b)

中, 蓝色的Cu晶面是接近Cu(111)方向的一个晶面, 在这个晶面上石墨烯晶畴的刻蚀条纹为线状结构; 黄色的晶面是位于Cu(001)和(101)两个晶向之间的晶面, 这个晶面上的石墨烯晶畴在刻蚀后有着网络状结构的刻蚀条纹. 通过EBSD对Cu晶向的分析, 我们推断Cu晶面向对刻蚀条纹的形貌和密度有着重要的影响, 不同晶向的Cu表面制备的石墨烯晶畴在H₂刻蚀后产生的刻蚀条纹的形貌和密度不同^[21].

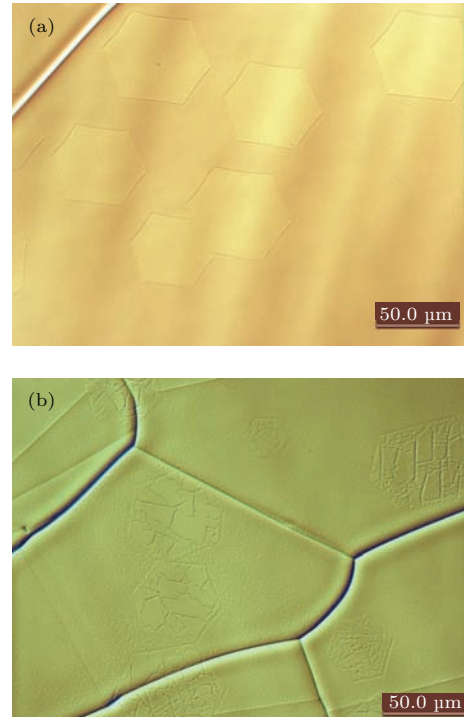


图1 (网刊彩色) 六角形石墨烯晶畴的光学显微镜图像 (a) H₂刻蚀前; (b) H₂刻蚀20 min后

Fig. 1. (color online) Optical microscope images of hexagonal graphene: (a) Before H₂ etching; (b) after 20 min H₂ etching

Zhang等^[22]在刻蚀实验中没有对石墨烯进行降温, 而是制备后直接刻蚀, 石墨烯被刻蚀出六角形孔洞, 并没有出现刻蚀条纹. 在我们的刻蚀实验中, 石墨烯晶畴出现了刻蚀条纹. 由于我们的刻蚀实验是在石墨烯晶畴降温到室温, 经过光学显微镜和SEM等表征后, 再一次升温到950 °C进行的, 而石墨烯与Cu衬底的热膨胀系数不同, 在降温过程中, 石墨烯晶畴表面形成了褶皱结构. 因此, 我们分析刻蚀条纹产生的原因是褶皱处石墨烯的晶体结构遭到破坏, C—C键容易断裂, 在高温H₂气氛下, 发生了氢化反应, 形成了刻蚀条纹.

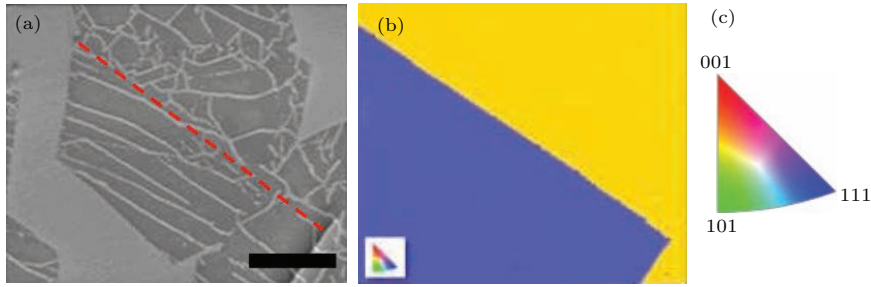


图2 (网刊彩色) EBSD测试结果 (a) H_2 刻蚀后的石墨烯晶畴的SEM图像; (b) Cu晶面的EBSD图像; (c) EBSD图片色基; (a) 图中标尺为 $20\ \mu\text{m}$

Fig. 2. (color online) Results of EBSD testing: (a) SEM image of graphene after H_2 etching; (b) EBSD mapping of Cu substrate; (c) color key used to index the EBSD mapping; the scale bar in (a) is $20\ \mu\text{m}$.

我们考虑石墨烯发生 H_2 刻蚀的另一个可能的原因, 即: 在石墨烯存在褶皱的区域, 石墨烯与 Cu 衬底之间存在一定间隙, 当石墨烯在 H_2 气氛下进行刻蚀时, H_2 进入间隙, 在 Cu 的催化作用下对石墨烯进行刻蚀. 为了确定石墨烯的 H_2 刻蚀现象并不是由于间隙而引起的, 我们对制备出的石墨烯样品没有进行降温处理, 直接在 $1050\ ^\circ\text{C}$ 刻蚀 30 min, 刻蚀气氛为 Ar 500 sccm, H_2 200 sccm. 图3是跨过 Cu 晶界生长的石墨烯刻蚀后的光学显微镜图像, 从图中可以看出, 在石墨烯表面没有刻蚀条纹, 而是出现了一些规则的六边形, 我们认为这些六边形是由于石墨烯表面的点缺陷引起的, 这些六边形分布在石墨烯表面以及石墨烯跨过 Cu 晶界的区域. 在 Cu 晶界上生长的石墨烯为悬浮石墨烯, 它与下面的 Cu 衬底之间存在一定间隙, 图3中的红色虚线区域表示生长在 Cu 晶界上的石墨烯, 可以看出在这些悬浮石墨烯上并没有出现刻蚀条纹, 而是同样被刻蚀出了六角形结构, 并且绝大部分的悬浮石墨烯并没有被刻蚀, 说明石墨烯表面的刻蚀条纹并不是由于石墨烯和 Cu 衬底之间存在间隙而引起的. 从图3中还观察到没有经过降温的石墨烯被 H_2 刻蚀后, 没有出现刻蚀条纹, 这是因为没有经过降温的石墨烯, 在其表面上没有出现褶皱结构, 所以 H_2 刻蚀后, 并没有产生刻蚀条纹, 证明了刻蚀条纹的产生是由于褶皱结构被 H_2 刻蚀所引起的.

我们将制备出的石墨烯晶畴转移到 SiO_2 衬底上, 利用原子力显微镜 (AFM) 对转移后的石墨烯样品进行表面形貌测试, 如图4所示. 从图中可以清晰地看到石墨烯表面的褶皱分布, 这些褶皱的形貌、密度与刻蚀条纹的形貌、密度十分接近, 进一步证明了石墨烯表面的刻蚀条纹是由于褶皱被 H_2 刻蚀形成的.

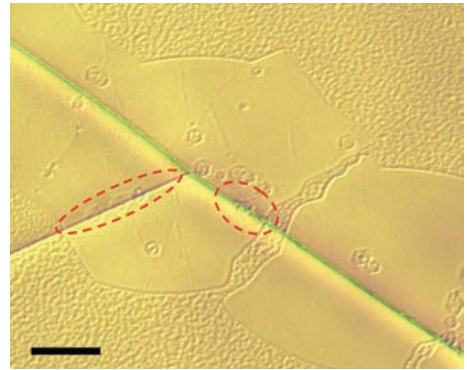


图3 (网刊彩色) 没有经过降温的石墨烯刻蚀 30 min 后的光学显微镜图片, 标尺为 $20\ \mu\text{m}$

Fig. 3. (color online) Optical microscope image of the graphene domain etched for 30 min before cooling down; the scale bar is $20\ \mu\text{m}$.

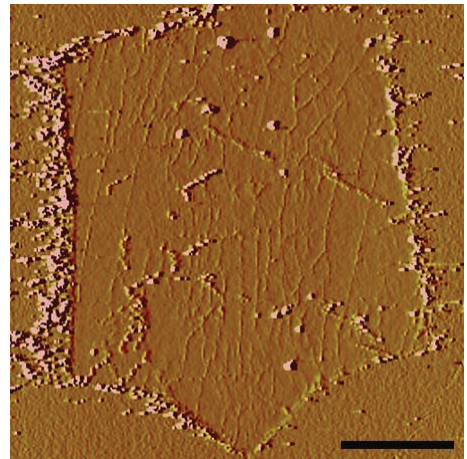


图4 (网刊彩色) SiO_2 衬底上的石墨烯晶畴的AFM图片, 标尺为 $20\ \mu\text{m}$

Fig. 4. (color online) AFM image of graphene domain on SiO_2 substrate; the scale bar is $20\ \mu\text{m}$.

4 结 论

我们研究了 CVD 方法制备的六角形石墨烯的 H_2 刻蚀现象, H_2 刻蚀在石墨烯表面产生了网络状

和线状结构的刻蚀条纹, 刻蚀条纹形貌的不同被证明是与Cu的晶向有关. 不同的Cu晶向可能导致刻蚀条纹形状和密度的不同. 对没有经过降温的石墨烯进行刻蚀, 刻蚀结果证明了刻蚀条纹的产生不是由于石墨烯与Cu表面的间隙引起的, 由于没有降温的石墨烯刻蚀后没有出现刻蚀条纹, 证明了刻蚀条纹是由于在降温过程中石墨烯表面形成的褶皱产生氢化现象所引起的. 通过对转移后的石墨烯进行AFM测试, 观察到石墨烯表面褶皱的密度和形貌与刻蚀条纹非常相似, 进一步证明了刻蚀条纹是石墨烯表面的褶皱结构被H₂刻蚀形成的.

参考文献

- [1] 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
- [2] 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
- [3] Schwierz F 2010 *Nature Nanotech.* **5** 487
- [4] Yin W H, Wang Y B, Han Q, Yang X H 2015 *Chin. Phys. B* **24** 068101
- [5] Feng W, Zhang R, Cao J C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 229501 (in Chinese) [冯伟, 张戎, 曹俊诚 2015 物理学报 **64** 229501]
- [6] Yang X X, Sun J D, Qin H, Lü L, Su L N, Yan B, Li X X, Zhang Z P, Fang J Y 2015 *Chin. Phys. B* **24** 047206
- [7] Zhao T, Zhong R B, Hu M, Chen X X, Zhang P, Gong S, Liu S G 2015 *Chin. Phys. B* **24** 094102
- [8] 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
- [9] Li X S, Magnuson C W, Venugopal A, An J H, Suk J W, Han B Y, Borysiak M, Cai W W, Velamakanni A, Zhu Y W, Fu L F, Vogel E M, Voelkl E, Colombo L, Ruoff R S 2010 *Nano Lett.* **10** 4328
- [10] Usachov D, Dobrotvorskii A, Varykhalov A, Rader O, Gudat W, Shikin A, Adamchuk V K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 085403
- [11] Wang B, Zhang Y H, Chen Z Y, Wu Y W, Jin Z, Liu X Y, Hu L Z, Yu G H 2013 *Mater. Lett.* **93** 165
- [12] Wu Y W, Yu G H, Wang H M, Wang B, Chen Z Y, Zhang Y H, Wang B, Shi X P, Jin Z, Liu X Y 2012 *Carbon* **50** 5226
- [13] Loginova E, Bartelt N C, Feibelman P J, McCarty K F 2008 *New J. Phys.* **10** 093026
- [14] Oznuluer T, Pince E, Polat E O, Balci O, Salihoglu O, Kocabas C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 183101
- [15] Gao L B, Ren W C, Xu H L, Jin L, Wang Z X, Ma T, Ma L P, Zhang Z Y, Fu Q, Peng L M, Bao X H, Cheng H M 2012 *Nature Commun.* **3** 699
- [16] Zhao Y, Wang G, Yang H C, An T L, Chen M J, Yu F, Tao L, Yang J K, Wei T B, Duan R F, Sun L F 2014 *Chin. Phys. B* **23** 096802
- [17] Zhang Y H, Chen Z Y, Wang B, Wu Y W, Jin Z, Liu X Y, Yu G H 2013 *Mater. Lett.* **96** 149
- [18] Li X S, 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
- [19] Zhu W J, Low T, Perebeinos V, Bol A A, Zhu Y, Yan H G, Jet T, Avouris P 2012 *Nano Lett.* **12** 3431
- [20] Wang L, Feng W, Yang L Q, Zhang J H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 176801 (in Chinese) [王浪, 冯伟, 杨连乔, 张建华 2014 物理学报 **63** 176801]
- [21] Wang B, Zhang Y H, Zhang H R, Chen Z Y, Xie X M, Sui Y P, Li X L, Yu G H, Hu L Z, Jin Z, Liu X Y 2014 *Carbon* **70** 75
- [22] Zhang Y, Li Z, Kim P, Zhang L Y, Zhou C W 2012 *Acs Nano* **6** 126

Hydrogen etching of chemical vapor deposition-grown graphene domains*

Wang Bin¹⁾ Feng Ya-Hui¹⁾ Wang Qiu-Shi¹⁾ Zhang Wei¹⁾ Zhang Li-Na¹⁾ Ma Jin-Wen¹⁾
 Zhang Hao-Ran¹⁾²⁾ Yu Guang-Hui¹⁾²⁾ Wang Gui-Qiang^{1)†}

1) (*College of New Energy, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

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

(Received 24 November 2015; revised manuscript received 30 January 2016)

Abstract

In this paper we analyze the reason of the etching trenches in chemical vapor deposition (CVD) graphene domain and study the influence factor in the distribution and morphology of wrinkles.

Graphene is synthesized on Cu substrate. The Cu substrate is annealed at 1050 °C for 60 min with 1000 sccm Ar and 200 sccm H₂. After annealing, 500 sccm Ar, 20 sccm H₂, and 1 sccm dilute CH₄ (mixed with Ar) are introduced into the CVD system for graphene growth. Hydrogen etchings of graphene are conducted with flows of 500 sccm Ar and 200 sccm H₂ at atmospheric pressure, and etching are performed at 950 and 1050 °C.

The striated and reticular etching trenches are observed after etching via optical microscope and scanning electron microscope. Every graphene domain is divided into island structures by these etching trenches. However, the edge of graphene domain is not etched and the size of domain is not changed. Electron backscatter diffraction (EBSD) is conducted to analyze the different morphologies of etching trenches. According to the EBSD analysis, the etching trench is closely associated with the Cu crystal orientation. Different Cu planes result in differences in mode, shape, and density of the etching trench.

We conduct a verification experiment to judge whether the etching trenches are caused by the gaps between graphene and Cu substrate or by the hydrogenation of wrinkles.

The graphene domains grown on Cu substrate with the same growth condition are etched immediately after growth without cooling process. We select graphene which grows across the Cu grain boundary, via optical microscope. A small number of regular hexagons are observed in graphene surface and the region of Cu boundary, but no etching trench is found. As the graphene growing across Cu boundary is the suspending graphene and there is no etching trench, we consider that the gap between graphene and Cu species is not a significant factor of forming etching trench. For comparison, the etching trenches are observed in the graphene domains with cooling process. Thus, the trench formation is bound up with the cooling process after growth, which can lead to the wrinkle formation on the graphene surface, giving rise to a large thermal expansion coefficient difference between the graphene and Cu species. As a major type of structural imperfection, wrinkles can show that enhanced reactivity is due to hydrogenation because of high local curvature. So we consider that the trench formation is caused by the hydrogenation of wrinkles.

Then the as-grown graphene domains are transferred to SiO₂ substrate and atomic force microscope (AFM) is employed to measure the surface appearance of graphene. The AMF image shows lots of wrinkles in the graphene

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61136005).

† Corresponding author. E-mail: wgqiang@bhu.edu.cn

surface. The morphology and density of wrinkles are similar to those of the etching trenches extremely. Thus, the AFM testing result provides another evidence to prove that the etching trenches are related to the hydrogenation of wrinkles.

From the above we can draw some conclusions. Numerous trenches are observed in the graphene domains after etching, and the trench patterns are closely associated with the Cu crystal orientation. A different Cu crystal orientation leads to variations in mode, shape, and density of the etching trench. We prove that the etching trenches are caused by the hydrogenation on wrinkles formed in the cooling down process instead of the gap between Cu and graphene. This hydrogen etching technology is a convenient way to detect the distribution and morphology of wrinkles. Furthermore, it provides a reference for improving the quality of CVD graphene.

Keywords: graphene, chemical vapor deposition, wrinkle, etching

PACS: 81.05.ue, 81.15.gh

DOI: [10.7498/aps.65.098101](https://doi.org/10.7498/aps.65.098101)