

双层石墨烯的化学气相沉积法制备及其光电器件

杨云畅 武斌 刘云圻

Synthesis of bilayer graphene via chemical vapor deposition and its optoelectronic devices

Yang Yun-Chang Wu Bin Liu Yun-Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 218101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.218101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

N/B 掺杂石墨烯的光学与电学性质

Optical and electronic properties of N/B doped graphene

物理学报.2016, 65(24): 248103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.248103>

THz 谐振腔型石墨烯光电探测器的设计

Design and performance analysis of THz microcavity-enhanced graphene photodetector

物理学报.2016, 65(16): 168101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.168101>

化学气相沉积法制备的石墨烯晶畴的氢气刻蚀

Hydrogen etching of chemical vapor deposition-grown graphene domains

物理学报.2016, 65(9): 098101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.098101>

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>

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>

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

双层石墨烯的化学气相沉积法制备及其光电器件*

杨云畅¹⁾²⁾ 武斌^{1)†} 刘云圻^{1)‡}

1) (中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 中国科学院有机固体重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 北京 100190)

(2017年7月5日收到; 2017年7月28日收到修改稿)

石墨烯是一种具有优异性质, 在光电及能源领域具有巨大应用前景的二维材料. 尽管单层石墨烯具有超高的迁移率, 但是它的能带结构具有狄拉克锥 (K 点), 即价带和导带并未有明显分离, 所以在半导体器件方面的应用受到一定的限制. 由双层石墨烯搭建而成的双门器件, 在施加外加电场的情况下, 它的带隙可以打开, 并在一定范围内可调, 这种性质赋予了双层石墨烯在半导体器件应用方面的前景. 然而机械或者液相剥离石墨烯, 在层数和大小方面可控性较差. 如何通过化学气相沉积法可控制备双层石墨烯是目前研究的核心问题之一. 本文主要综述了如何通过化学气相沉积法制备双层石墨烯和制备双层石墨烯器件的一系列工作, 其中包括最新的研究进展, 对生长机理的研究做了详细的介绍和讨论, 并对该领域的发展进行了展望.

关键词: 双层石墨烯, 化学气相沉积法, 器件, 生长机理

PACS: 81.05.ue, 61.48.Gh, 72.80.Vp, 73.22.Pr

DOI: 10.7498/aps.66.218101

1 引言

石墨烯是当前材料世界中的明星. 由于其优异的性质, 在复合材料、传感、高性能电子器件、柔性器件等领域具有潜在的应用前景. 可控制备高质量的石墨烯材料是其应用的瓶颈问题之一, 也是当前研究的热点. 在各种制备石墨烯的方法中, 机械剥离法 (mechanical exfoliation) 可以获得高质量的石墨烯, 但是获得的石墨烯尺寸和层数都不可控制^[1]; 液相剥离法 (liquid phase exfoliation) 可以用于大规模制备石墨烯, 但是获得的石墨烯层数和质量也很难控制^[2]; 碳化硅高温热裂解获得的石墨烯不容易转移^[3]; 通过有机小分子自下而上 (bottom-up) 合成石墨烯, 原料成本十分昂贵^[4]. 当前, 化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法

是制备高质量石墨烯的主要方法. CVD法是在某种基底上, 利用前驱体在特定温度和气氛下进行化学反应, 制备得到高质量、高性能薄膜或单晶的方法. 该方法在半导体工业中早已有规模化应用. 此方法的优点之一是可以通过对基底或生长条件的调控实现对石墨烯材料属性的生长控制. 例如, 一方面, 石墨烯可以在多种基底上生长, 如金属铜 (Cu)^[5-11]、镍 (Ni)^[12-14]、铁 (Fe)^[15]、钴 (Co)^[16] 和合金基底^[17], 使用铜蒸气也可对石墨烯的生长实现调控^[18,19]. 另一方面, 不同的前驱体也被用于石墨烯的生长, 诸如气态甲烷^[5-11]、乙炔^[20], 液态甲醇、乙醇和丙醇^[21], 以及固态的二茂镍^[22]等, 特别是使用含有氮原子的反应前驱体, 也能对生长的石墨烯进行掺杂, 从而改变其本征特性^[23]. 在CVD生长石墨烯的过程中, 通过调控生长参数, 诸如温度、气压、载气和氢气的比例与流速等, 可以获得

* 国家自然科学基金 (批准号: 21633012, 21273243, 51233006, 61390500)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0200101)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB933500, 2013CBA01602)、北京市科技计划 (批准号: Z161100002116025) 和中国科学院先导专项 B 类项目 (批准号: XDB12030100) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wubin@iccas.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: liuyq@iccas.ac.cn

从高质量石墨烯薄膜到各种形状和尺寸的石墨烯单晶.

单层石墨烯的价带和导带之间的无间隙(形成了所谓 K 点^[24]), 限制了其在数字电子器件方面的应用. 相反, 双层石墨烯具有完全不同的能带结构. 例如, 尽管本征的 AB 堆垛双层石墨烯是一个零带隙材料, 但是通过在器件中施加一个垂直电场可以打破材料的空间反演对称性, 使得双层石墨烯具有可调的带隙. Rotenberg 课题组^[25]早在 2006 年就制备了双层石墨烯器件, 成功地通过外加电压调控了双层石墨烯的带隙. 鉴于双层石墨烯的这一特性, 近几年人们对其可控生长和器件应用进行了广泛而深入的研究. 本文对近年来这方面的进展进行了梳理和总结.

2 石墨烯的 CVD 生长机理

尽管 CVD 法制备石墨烯的前驱物有多种, 如气体碳源甲烷/乙炔、液态碳源乙醇、固态碳源高分子化合物、含碳自组装薄膜^[13,14]等, 但是常用的碳源是甲烷气体. 甲烷的 C—H 键能大致在 440 kJ/mol, 由于键能大, 在没有金属催化剂的情况下, 只有在高于 1200 °C 的温度下才能发生热裂解^[26]. 过渡金属催化基底可以用来降低甲烷的热分解温度, 但是金属 Ni, Fe, Co 对于甲烷分解形成的碳氢化合物具有很高的溶解度, 导致单层或双层石墨烯的形成和质量可控性较差. 与之相比, 甲烷分解产生的碳氢化合物在铜中溶解度极低, 加之碳与铜不能形成碳化铜, 尽管甲烷在铜表面上的分解速率较低, 但在铜上生长的石墨烯的层数控制较为容易. 据此可以推断, 甲烷在理想的平面铜上, 分解速率应该是均一的. 但事实上, 用于石墨烯生长的铜箔是多晶铜箔, 即使在退火之后, 也具有很多原子阶梯和晶界. 这些活性位点具有较之于铜的平面区域更高的化学活化能(chemical activation energy). 因此, 碳氢化合物更倾向于在这些高活化能的位点进行分解, 形成成核中心位点^[5-11].

鉴于目前大多数 CVD 生长石墨烯的工作是在金属基底上开展, 所以对其一般的生长机制做简要介绍. 在金属基底上, 石墨烯的生长机制主要分为: 偏析或沉积过程(segregation or precipitation process); 表面吸附过程(surface adsorption process)或者称作表面辅助催化(surface-mediated

catalyst). 这两种生长机制的代表分别是: 镍基底上石墨烯的生长和 Cu 基底上石墨烯的生长. Ruoff 课题组^[27]通过调节 $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ 两种甲烷的通入序列以及时间, 结合含有 ^{12}C , ^{13}C 石墨烯的拉曼光谱 G 带和 D 带的不同, 通过拉曼 mapping 技术, 研究了石墨烯分别在 Cu 和 Ni 基底上的生长机理. 如果是偏析或沉积过程, 那么通入 $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ 的序列以及时间对于石墨烯的最终生长结果没有太大影响. 这是因为在降温之前, 溶解的 ^{12}C 和 ^{13}C 在金属中形成了某种形式的“C-金属溶液”. 在降温之后, ^{12}C 和 ^{13}C 将会以随机的非线性形式偏析或沉积出来, ^{12}C 和 ^{13}C 石墨烯的 G 带拉曼成像信号也是随机分布的. 而如果是表面吸附过程, 那么石墨烯的生长应该与 $^{12}\text{CH}_4$ 和 $^{13}\text{CH}_4$ 的通入序列以及时间有关, ^{12}C 和 ^{13}C 的 G 带会显示为某种同心结构. Ruoff 等^[27]通过物理溅射的方法将约 700 nm 厚的 Ni 薄膜沉积在 SiO_2/Si 基底上, 将其用于探索在 Ni 上生长石墨烯的机理. 石墨烯在 Ni 上生长后, 用 PMMA 将生长的石墨烯转移到新的 SiO_2/Si 基底上后, 石墨烯的 G 带在约 1553 cm^{-1} 附近, 这代表该 G 带是 ^{12}C 和 ^{13}C 均一混合后的 G 带, 从而证实了石墨烯在 Ni 上的生长机理是偏析或沉积过程. 而在铜上, 总的 ^{12}C 和 ^{13}C 的 G 带拉曼 mapping 信号结果显示, 石墨烯薄膜是均一的. 而单独的 ^{12}C 和 ^{13}C 的 G 带拉曼 mapping 信号显示, 在 ^{13}C 拉曼中低强度的环状信号在 ^{12}C 拉曼中却是非常强的环状信号, 反之亦然. 这证明 Cu 上石墨烯的生长是在先通入 $^{13}\text{CH}_4$ 生长, ^{12}C 再沿着 ^{13}C 的外延生长, 是一个表面吸附过程. 其他常见的石墨烯质量和性能检测技术有扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜和器件制备^[5-16].

3 双层石墨烯的生长

3.1 铜基底上双层石墨烯的生长和机理

双层石墨烯的堆垛方式分为 AA, AB 和扭转构型(twisted configuration), 其物理性质也与这些堆垛结构中层与层之间的旋转角有关系. Bernal AB 堆垛的石墨烯, 在外加垂直电场作用下, 可以产生有限的带隙, 使得其在场效应晶体管和光电器件方面具有潜在应用价值, 因此被广泛研究^[28]. 当前双层石墨烯的 CVD 生长主要使用 Ni, Cu 以及 Ni-Cu 合金. 对于 Ni 基底, 碳在 Ni 中的溶解度较

大, 随温度降低碳在Ni中的溶解度减小, 导致碳在Ni表面上析出. 由于碳从Ni中析出的方式是非线性的, 所以趋向于产生不同层数和堆垛方式的石墨烯. 显然, 这对于大规模制备器件所需要的标准化石墨烯不利. Ni-Cu合金较之于Ni, 层数更加可控. 不足之处在于, 由于合金本身材质的均一性较难控制, 大面积层数可控性仍旧是一个挑战^[19]. 在铜基底上, 因为碳的溶解度较低, 石墨烯的生长遵循表面成核生长模式, 因此从原理上来说, 可控生长均一双层石墨烯是可能的.

双层石墨烯的生长途径有两种. 一种是在已生长石墨烯之上生长. 在这种情况下, 甲烷在上游的铜上分解, 形成甲烷分解物的碎片和自由基, 然后这些产物在下游的石墨烯之上沉积生长^[18]. 而另一种生长途径, 是在已生长石墨烯下方生长第二层石墨烯: CH_x 自由基在已生长的第一层石墨烯下方分解、扩散、成核生长第二层石墨烯^[6,10]. Rümmeli课题组^[5]对于双层石墨烯的生长方式进行了系统的研究工作. 研究发现, 在低 CH_4/H_2 比例下, 双层石墨烯倾向于生长为均一的AB堆垛的结构, 而在高 CH_4/H_2 比例下, 则会生成乱层(turbostratic)结构的多层石墨烯. 在第一种情况下, 第二层石墨烯(G2)是在第一层石墨烯(G1)下进行生长, 是遵循动力学伍尔夫重构(kinetic Wulff

reconstruction)的石墨烯的生长是边缘吸附限制模式(edge-attachment-limited). 这种岛状生长模式近似符合传统的薄膜Volmer-Weber (VW)生长模式(图1所示). VW生长模式, 是指沉积材料的原子间作用力强过原子与基底的作用力, 因此在生长时, 沉积材料会在基底上先形成岛状物而非薄膜. 第二种情况, 第二层石墨烯(G2)是在第一层石墨烯(G1)上生长, 类似于Stranski-Krastanov (SK)生长模式. SK生长模式, 是指基底上吸附的物质(adsorbates)会优先形成一层薄膜, 薄膜继续生长到其极限厚度后, 原料会在已生长的薄膜表面上进行成核以及相互融合(coalescence), 是一种扩散限制生长模式(diffusion-limited). 相较于SK模式, VW生长模式能获得高达95%的AB堆垛的多层石墨烯. SK模式下, 通入甲烷的相对量大($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 30 : 70$), 第一层石墨烯生长速度较快, 3 s左右就可在铜上生长出一层均一石墨烯薄膜, 进一步G2可在G1连续薄膜上生长. 在SK模式下, 平均尺寸为 $(3.7 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 的第二层石墨烯生长到表面90%的覆盖度所需的生长时间为3—15 s. 在VW模式下, 因为通入甲烷的相对量较少(3 : 200), 第二层石墨烯的平均尺寸从 $(0.5 \pm 0.1) \mu\text{m}$ 增加到 $(4.8 \pm 0.3) \mu\text{m}$ 所需的生长时

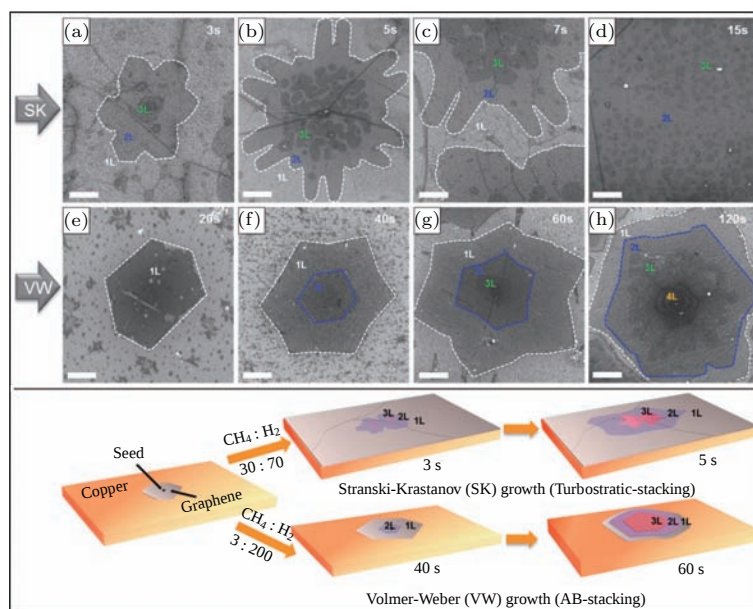


图1 两种石墨烯生长模式 (a)–(d) 类SK生长模式的SEM图片; (e)–(h) 类VW生长模式的SEM图片; (i) 常压CVD(APCVD)条件下, 铜上石墨烯, 以SK和VW模式生长的简图; 标尺均为 $1 \mu\text{m}$ ^[5]

Fig. 1. Multilayer graphene growth for the two different growth modes: (a)–(d) SEM images of SK-like growth; (e)–(h) SEM images of VW-like growth; (i) schematic illustration of the atmospheric pressure CVD graphene growth on copper in SK and VW growth modes. All scale bars = $1 \mu\text{m}$ ^[5].

间则长达20—120 s. Rümmeli等^[5]判断SK生长模式的方法是基于生长的石墨烯在Cu(111)面具有六边形结构并且取向较为一致的基本假设. 然而在SK模式下生长的双层石墨烯, 却有非常多的分叉, 并且在Cu(111)上并未出现六边形的石墨烯. 因此, Rümmeli等^[5]推断, 在该生长模式下, 石墨烯是在第一层薄膜的表面上生长的. 相反, VW模式下生长的石墨烯, 在长达120 s的生长时间后, 石墨烯依旧没有形成薄膜, 并且多层石墨烯更倾向于形成金字塔结构, 类似于在VW模式下形成的岛状

物. SK生长模式下的石墨烯2D带与G带强度之比 I_{2D}/I_G mapping结果如图2(b)显示, 可以得到如下信息: 1) 单层石墨烯显示的是亮红色; 2) AB堆垛或者强耦合的双层石墨烯(旋转角: 0° — 5°)是暗红色; 3) 双层石墨烯(旋转角: 7° — 14°)是暗棕色; 4) 弱耦合双层石墨烯(旋转角: 17° — 30°)是橘色. 图2(c)显示了相对应的拉曼光谱. 另一方面, VW模式下生长的石墨烯 I_{2D}/I_G 比例mapping显示(图2(e)), 无论是双层、三层还是多层石墨烯, 几乎都是以AB堆垛的模式形成的.

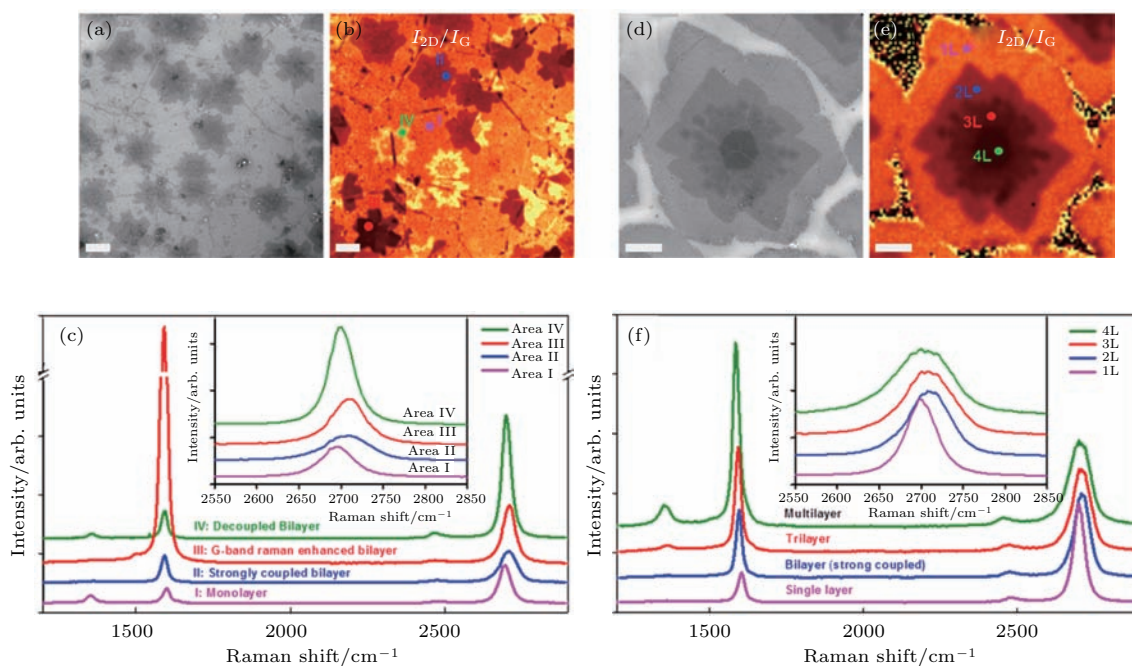


图2 类SK和类VW生长模式石墨烯堆垛方式及其分布的拉曼mapping和光谱图 (a)—(c)分别是SK多层石墨烯的SEM图片、 I_{2D}/I_G 拉曼mapping和拉曼mapping上亮点对应的拉曼光谱; (d)—(f)分别是VW多层石墨烯的SEM图片、 I_{2D}/I_G 拉曼mapping和拉曼mapping上亮点对应的拉曼光谱; 标尺为2 μm ^[5]

Fig. 2. Raman mapping and spectra revealing the stacking order distribution of graphene flakes from the SK- and VW-like growth modes: (a)–(c) SEM image, I_{2D}/I_G ratio Raman mapping, Raman spectra corresponding to each spot in the Raman mapping image of SK multilayer graphene, respectively; (d)–(f) SEM image, I_{2D}/I_G ratio Raman mapping, Raman spectra corresponding to each spot in the Raman mapping image of VW multilayer graphene, respectively. The scale bar is 2 μm ^[5].

Liu课题组^[6]以不同的视角对多层石墨烯的旋转角和动力学成核生长过程进行了系统研究. 作者分别在固态和液态铜上制备出双层石墨烯, 在1125 $^\circ\text{C}$ 下, 15 min即生长出180 μm 大小的第二层石墨烯, 其生长速度快于Ruoff课题组^[8]发现的6 h生长500 μm 第二层石墨烯的结果. Liu等^[6]认为G2生长在G1下面, 这种模式在后续材料的生长位置上不同于传统的层、岛(VW)和层岛(SK)生长模式描述的情况——这三种模式都是假设后续材

料在已有材料的边缘或上面进行生长. Liu等^[6]进一步提出, 第二层材料与其上第一层材料及其下基底的相互作用和在第一层和基底之间有限空间中生长过程是认识这种新生长模式的两个主要因素. 他们从统计的角度研究了液态和固态铜上双层石墨烯的堆垛情况, 发现了 0° 旋转角AB堆垛的和以 30° 旋转角堆垛的六边形结构的双层石墨烯产率不随生长条件和基底类型的不同而变化. 进一步发现在固态铜晶面上G1出现了取向一致的现象, 然而

G2的取向并不一致,出现了与G1具有 0° 旋转角或者 30° 旋转角的情况. 基于这些事实,他们认为是G1与G2的作用力强于基底与G2的作用力,从而G1诱导了G2这两种构型.

随后, Liu等^[6]通过生长条件的调控,发现双层石墨烯的G1和G2层生长速度不同. 随着氢气比例的增加, G2与G1的相对尺寸比例变大. 这个现象与理论预测相符, 据此, Liu等^[6]提出了“化学门”的概念: 随着氢气比例的增大, 石墨烯的边界被更多的氢饱和, 导致与基底的作用减弱, 增大了边界和基底的距离, 有利于活性组分在G1下面的扩散.

Liu等^[6]进一步深入研究了双层石墨烯的动力学生长过程, 发现G2随时间被刻蚀变小, 并将菲克扩散定律(Fick law)应用于此过程, 解释了液态铜上生长单层石墨烯的机制. Liu等^[6]根据“化学门”和“受限空间”的核心概念, 作者解释了G1下多个G2的成核生长过程.

在 30° 旋转角的G1/G2结构的石墨烯上, Liu等^[6]还发现了一些具有奇特几何结构的G2石墨烯(图3). 他们提供了一种对此类现象的解释: 在 0° 旋转角情况下, 由于G2与G1是同心结构, G2的边界和顶点具有近似相同的活性或刻蚀组分浓度, 因此刻蚀导致较小的各向异性. 然而, 在 30° 旋转角的情况下, G2的顶点对着G1的边, 处于G2顶点位置处的碳源浓度高于G2边界位置处的, 在刻蚀发生时, G2顶点处的刻蚀不如边缘刻蚀严重.

除此之外, 另一种双层石墨烯的生长机制是基于Cu口袋造成的两侧生长速率不均匀的原理. Ruoff课题组^[8]在2016年发表于《Nature Nanotechnology》上的文章, 将富含氧的铜(oxygen-rich copper, OR-Cu)和无氧的铜(oxygen-free copper, OF-Cu)折叠成Cu口袋, 并且将口袋口压实出只有200—400 nm的缝隙. 相比于常规生长条件, 该缝隙导致甲烷的平均自由程小 $1/3$, 故可以认为是一种克努森扩散(Knudsen diffusion)模式. Cu口袋内外的生长情况有较大不同, 最终导致Cu口袋内部石墨烯的成核和生长被抑制住. Ruoff等^[8]在OR-Cu口袋的外侧最终发现了300—500 μm 的双层石墨烯晶畴. Ruoff等^[8]通过低能电子能谱仪测量结果判断, 双层石墨烯的第二层是生长在第一层的下面, 并且拉曼mapping的结果表明大部分双层为贝纳尔AB堆垛(Bernal stacking). 石墨烯

第一层的生长是表面催化机理(surface-mediated mechanism), 第二层碳是通过铜内部扩散机制形成的. 作为参比的OF-Cu却没有这种现象. 这是因为氧可以减少石墨烯的成核点, 并且减少生长速率^[9]. Ruoff等^[8]进一步做了对比实验: 通过增大甲烷的量, 使得OR-Cu和OF-Cu上石墨烯的成核密度和生长速度相接近. 结果表明, 双层石墨烯依旧是在OR-Cu口袋的外侧出现. 为了探索双层石墨烯在OR-Cu上的生长机理, Ruoff等^[8]交替通入 ^{12}C 和 ^{13}C 的甲烷, 在拉曼mapping上, 不仅发现了单层石墨烯具有同心结构, 双层石墨烯也具有同心结构(图4). Ruoff等^[8]认为这是由铜的极低的碳溶解度和碳在铜块体内极有效率的扩散造成的.

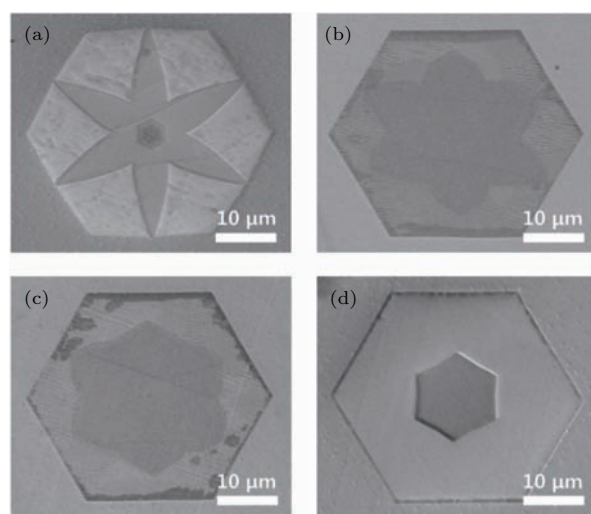


图3 旋转角为 30° 的G2/G1石墨烯的SEM图片 (a)—(d)典型的生长于固态铜上、旋转角为 30° 的G2/G1石墨烯独特构型的SEM图片, 第二层石墨烯在边上发生向内弯曲现象^[6]

Fig. 3. SEM images of the first and second layers in bi-layer 30° GFs: (a)–(d) Typical SEM images of particular structures of bi-layer 30° GFs grown on solid Cu, showing the negatively curved feature for the second layer^[6].

基于实验观察, Ruoff等^[8]提出了第二层石墨烯的生长机制: 1) 甲烷在内层Cu的表面上脱氢; 2) 碳通过铜块体进行扩散, 在外侧铜上偏析析出(segregation); 3) 析出的碳在第一层石墨烯和Cu之间扩散; 4) 第二层石墨烯晶畴成核很大可能在外侧铜表面的缺陷和杂质上形成; 5) 碳在晶畴的边缘吸附, 持续不断地生长. Ruoff等^[8]认为, 甲烷完全脱氢是形成第二层石墨烯的关键, 因为诸如C—C二聚体和 CH_X ($X = 1-4$) 在Cu块体里的溶解性非常差, 并且倾向于在Cu的晶界处扩散. 理论计算结果进一步印证了Ruoff等^[8]对于机理的假设.

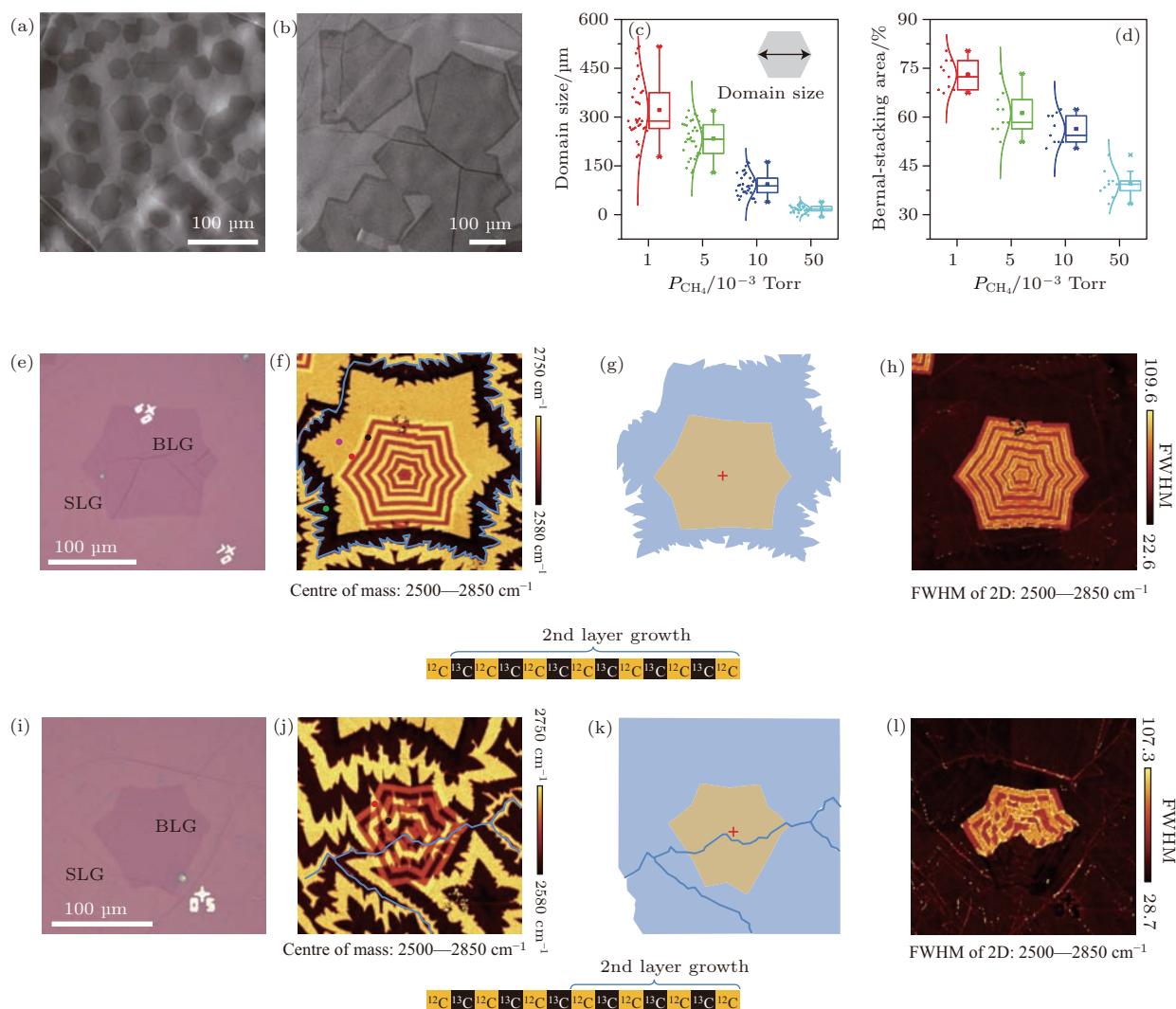


图4 双层石墨烯的尺寸和堆垛方式的控制 (a), (b) 双层石墨烯在 $P_{CH_4} =$ (a) 5×10^{-2} Torr 和 (b) 5×10^{-3} Torr 下生长的 SEM 图像; (c), (d) 第二层石墨烯尺寸及其贝纳尔堆积区域百分比分别于 P_{CH_4} 做函数的盒图; (e), (i) 光学照片和 (f), (h), (j) (l) 相对应的拉曼图像; 2D 带的半峰宽为 $50-55 \text{ cm}^{-1}$ (或者在同位素标记区域为 $100-110 \text{ cm}^{-1}$) 是用来表征贝纳尔堆积的方式, 每次同位素标记循环为 $1035 \text{ }^{\circ}C$, 15 min, $P_{CH_4} \sim 2 \times 10^{-3}$ Torr 条件 [8]

Fig. 4. BLG domain size and stacking order control: (a), (b) SEM images of BLG domains grown at $P_{CH_4} =$ (a) 5×10^{-2} Torr and (b) 5×10^{-3} Torr; (c), (d) boxplots of 2nd layer domain size and Bernal-stacked area percentage as a function of P_{CH_4} , respectively; (e), (i) optical images and the corresponding Raman images (f), (h), (j) (l). Note that 2D-band FWHM of $50-55 \text{ cm}^{-1}$ (or $100-110 \text{ cm}^{-1}$ for isotope-labelled regions) is the characteristic of Bernal stacking. Each isotopic cycle was 15 min at $1035 \text{ }^{\circ}C$ and $P_{CH_4} \sim 2 \times 10^{-3}$ Torr [8].

Duan 课题组 [10] 在 2013 年通过大幅度降低石墨烯的成核点密度, 制备了最大 5 mm 的单晶石墨烯以及 $300 \text{ }\mu m$ 的 AB 堆垛的双层石墨烯. 整个实验在 $1-1000 \text{ mbar}$ 的气氛中进行. 在制备单层大单晶石墨烯时, 作者采用了一种综合策略以保证石墨烯在初次成核阶段可以获得一定程度的 Cu_2O 惰性层: 采用非还原气氛下长时间退火铜片、低反应压强以及高 H_2/CH_4 比值, 可以极大地减少成核点密度. 在具体操作过程中, 作者通过将反应气氛调低至 100 Pa 左右, 将 Cu 片上的成核点从大约

5×10^5 成核点/ cm^2 降低到约 1×10^5 成核点/ cm^2 . 然后通过 20 min 升温到退火温度, 再在氩气氛围中退火 5 min , 形成了一定程度的 Cu_2O 惰性层. 这种情况下, 石墨烯的成核点与氢气/氩气氛围退火的情况相比, 成核点数量少了两个数量级, 达到约 1×10^3 成核点/ cm^2 . 为了证明是 Cu_2O 惰性层造成了成核点减少, Duan [10] 将具有 Cu_2O 惰性层的 Cu 片在具有氢气的气氛中还原后, 发现石墨烯的成核点又增加到未钝化铜片上的数量级. Duan [10] 认为 Cu_2O 惰性层能减少成核点的原因是, 在成核

期, 石墨烯只能在Cu上成核. 此时, Cu_2O 不参与石墨烯成核. 在后续的反应过程中, 被还原成Cu, 用于石墨烯的持续生长而非用于成核. Duan^[10] 进一步发现将 H_2/CH_4 的比例从大约1466提高至大约6600时, 相应的石墨烯的成核点密度从大约 10^3 成核点/ cm^2 量级降低至4成核点/ cm^2 . 这是因为氢气在铜表面分解为活性原子氢, 对于石墨烯具有刻蚀作用. 而甲烷分解成的活性碳氢化物是生长石墨烯必要的元素. 在这种生长/刻蚀的竞争中, 通过延长反应时间, 最终长出了较大的单层石墨烯单晶.

然而, 在生长双层石墨烯时, 6600的 H_2/CH_4 比例几乎不能生长出双层石墨烯. 当此比例调控至可以生长双层石墨烯时, 第二层石墨烯的生长速度仍然较慢. 这主要是因为第二层石墨烯的生长是扩散-限制机理(diffusion-limited mechanism), 活性碳需要从第一层石墨烯的边缘渗入才能用于第二层石墨烯的生长. Duan^[10]认为大的第一层石墨烯是第二层石墨烯生长所用的模板, 所以第一层较大的单晶可以使第二层石墨烯的生长较容易地达到300 μm . Duan^[10]通过拉曼mapping来证明所获得石墨烯是双层石墨烯. 通过拉曼图谱可知该双层石墨烯是AB堆垛的, 因为AB堆垛的石墨烯之间作用力较强, 所以G信号和层数有关. 如果石墨烯之间作用力较弱, 则无法观察到该现象^[29].

在铜基底上也有一些利用低压生长多层石墨烯的工作. 例如Duan课题组^[11]在2012年报道使用低压CVD生长双层石墨烯, 最多获得了90%的AB堆垛的双层石墨烯, 同时覆盖率达到了99%. Duan^[10]认为是高 H_2/CH_4 比例打破了石墨烯在Cu上生长时的自限制效应(self-limited effect), 使得在上游的铜上生长出了一些多层和单层却不规则的石墨烯, 但是同时在其上不断产生活性碳源, 从而使得在下游的已生长出的石墨烯单层薄膜上能生长出很规则的六边形石墨烯.

3.2 铜蒸汽辅助生长

Liu课题组^[15]报道了利用远程铜蒸汽辅助, 使得甲烷分解为 CH_X 产物, 该产物可以在下游铜上生长的单层石墨烯薄膜上, 生长出六边形石墨烯单晶, 从而实现层层(layer-by-layer)外延生长AB堆

垛石墨烯. 最大的第二层石墨烯生长尺寸为50 μm 左右, 覆盖度大约为67%.

Xie课题组^[16]设计了一种双层石墨烯的生长方案: 利用 $\text{Cu}_{85}\text{Ni}_{15}$ 合金和Cu构筑成一种双层结构, 即Cu在上方, $\text{Cu}_{85}\text{Ni}_{15}$ 在其下方, 当反应温度接近于Cu的熔点1085 $^\circ\text{C}$ 且低于 $\text{Cu}_{85}\text{Ni}_{15}$ 的熔点1160 $^\circ\text{C}$ 时, 间隙处产生的铜蒸气使得合金表面上第一层石墨烯的生长情况类似于在纯铜上的行为. 由于空间中Cu含量增大, 合金表面上的Ni含量就相对减少. 相反, 体相内的Ni含量并未减少. 因此, 相比于第一层石墨烯的生长速率, 第二层石墨烯的生长速率较高^[14]. 这一方法可以在10 min中的生长时间内实现300 μm 大小的第二层石墨烯的制备, 速率为30 $\mu\text{m}/\text{min}$. 值得一提的是, 这样制备的双层石墨烯的几何形状是不规则的.

3.3 镍基底及镍辅助生长

在Ni上生长石墨烯, 依照的是偏析或沉积过程(segregation or precipitation process)^[27]. 基于此, 生长调控主要为控制碳源的供给方式、降温速率以及Ni的厚度. 不足之处在于与铜相比其生长单晶的能力较差.

Liu课题组^[12]通过调控金属镍的厚度, 继而调控氢气气氛和降温速率, 成功地调控了石墨烯层数. 研究发现, 在气氛、温度和反应时间固定的情况下, 生长出的石墨烯薄膜层数随金属镍厚度增加. 例如, 在270 nm厚的镍上可以生长出均一的单层石墨烯薄膜. 在300 nm和650 nm厚的镍上, 生长出的石墨烯薄膜的层数分别是4—5层和10层左右. 另一方面, 当固定金属镍厚度为270 nm时, 通过调节生长参数, 也可以生长出层数在1—4层之间的石墨烯薄膜. Liu等^[12]认为, 高温下的氢气对镍薄膜上生长的石墨烯层数和均一性调控是至关重要的. 在高温生长过程中, 氢气的刻蚀作用降低了碳在镍里的浓度, 使得偏析出的石墨烯薄膜不会出现局部乱层碳的现象, 从而获得均一的、层数可控的石墨烯薄膜. Liu等^[12]还指出, 通过该方法制备得到的多层石墨烯具有卓越的电学性能和透明导体的双重作用.

Tour课题组^[13]开展了在镍基底上制备双层石墨烯的研究. 例如, 他们首先在 SiO_2/Si , h-BN,

Si_3N_4 或者 Al_2O_3 这些介电层上旋涂一层多聚(2-苯基丙基)甲基硅氧烷 (poly(2-phenylpropyl) methysiloxane, PPMS)、聚甲基丙烯酸 (poly(methyl methacrylate), PMMA)、聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 或 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (poly (acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene), ABS) 这些高分子化合物. 这种结构中, 正丁基三乙氧基硅烷自组装膜作为碳源供给, ABS可作为某种含N的碳源; 然后在其上覆盖Ni, 在低压还原性气氛

下 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应温度, 固态碳源被转化为双层石墨烯; 最后再除去金属镍. 流程如图 5 (a) 所示. 图 5 (b) 和图 5 (c) 所示为双层石墨烯的拉曼光谱, 表明产品包含少量的缺陷. 同年, Tour 课题组^[14] 采取类似的策略生长双层石墨烯. 具体方法为, 首先在 SiO_2/Si 上沉积一层金属Ni, 之后在Ni上沉积一层高分子聚合物. 在高温条件下, 高分子聚合物中的活性碳化合物渗入金属Ni中. 在较低的温度下, SiO_2 基底上, 生长出双层石墨烯.

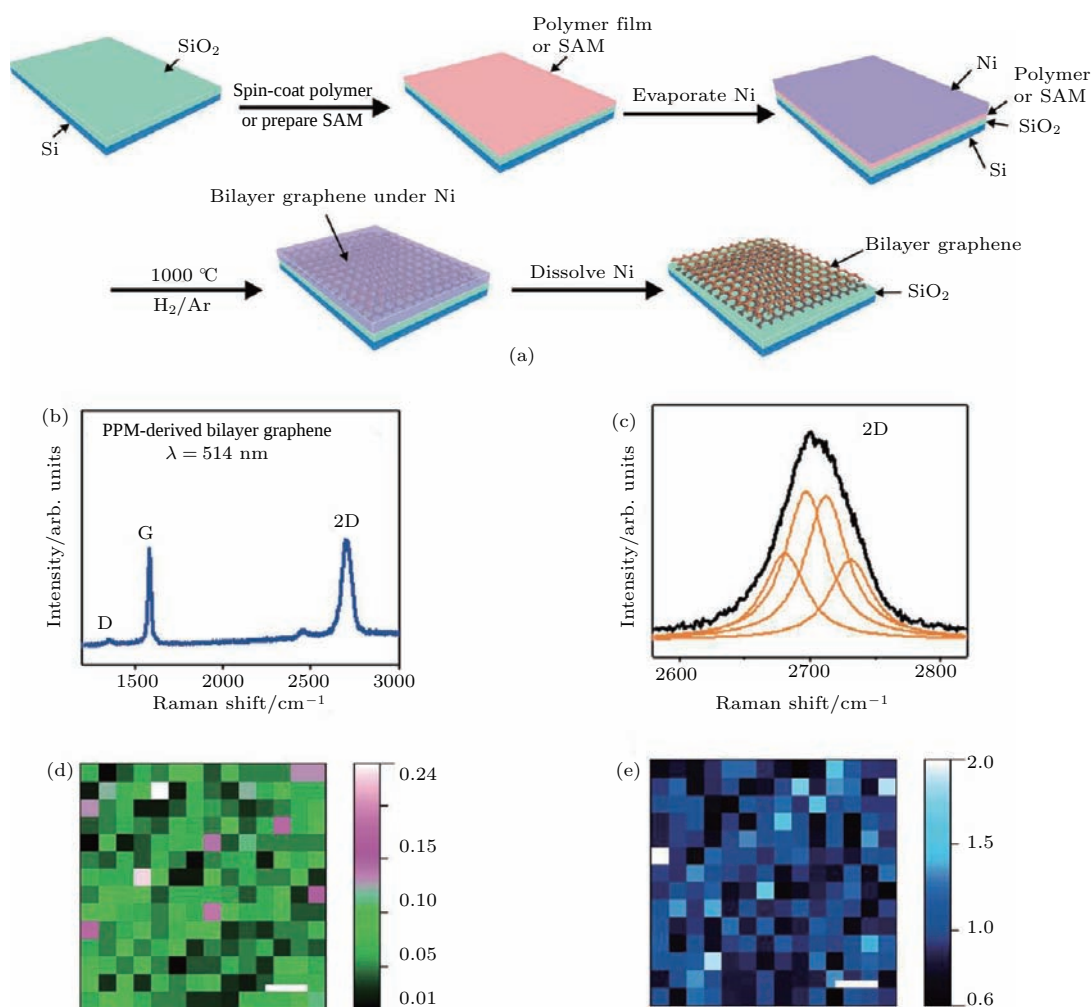


图5 一系列的双层石墨烯光谱表征 (a) 从依附在 SiO_2/Si 上的高分子或自组装薄膜, 通过在氢气/氩气气氛、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 15 min 获得的双层石墨烯; (b) 利用 PPMS 获得的双层石墨烯的拉曼光谱 (514 nm 激光); (c) 双层的 2D 峰分裂为 $2\text{D}_{1\text{B}}$, $2\text{D}_{1\text{A}}$, $2\text{D}_{2\text{A}}$, $2\text{D}_{2\text{B}}$ 四个部分 (黄色峰, 从左至右); (d), (e) 双层石墨烯 ($112\text{ }\mu\text{m} \times 112\text{ }\mu\text{m}$) 的二维拉曼 mapping, 颜色梯度标尺代表 (d) D/G 峰比或 (e) G/2D 峰比的程度, 位于 mapping 图右侧, 表明约 90% 双层石墨烯覆盖度, 标尺均为 $20\text{ }\mu\text{m}$ ^[13]

Fig. 5. Synthetic protocol and spectroscopic analysis of bilayer graphene: (a) Bilayer graphene is derived from polymers or SAMs on SiO_2/Si substrates by annealing the sample in an H_2/Ar atmosphere at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 min ; (b) Raman spectrum (514 nm excitation) of bilayer graphene derived from PPMS; (c) bilayered 2D peaks were split into four components: $2\text{D}_{1\text{B}}$, $2\text{D}_{1\text{A}}$, $2\text{D}_{2\text{A}}$, $2\text{D}_{2\text{B}}$ (yellow peaks, from left to right); (d), (e) two-dimensional Raman (514 nm) mapping of the bilayer graphene film ($112\text{ }\mu\text{m} \times 112\text{ }\mu\text{m}$); the color gradient bar to the right of each map represents the (d) D/G peak ratio or (e) G/2D peak ratio showing $\sim 90\%$ bilayer coverage. The scale bars in (d) and (e) are $20\text{ }\mu\text{m}$ ^[13].

4 双层石墨烯器件

双层石墨烯器件很容易因为外界分子的掺杂而产生费米能级的改变^[30]. 在制备双层石墨烯器件时, 为了表征其本征特性, 其细节的处理十分重要. 2009年, Zhang等^[28]研究了双层石墨烯场效应晶体管(field-effect transistor, FET)特性, 如图6(a)和图6(b)所示, 其构筑了双栅双层石墨烯FET, 通过栅(gate)电压 V_g 的调控, 可以分别调控石墨烯带隙(0—250 meV)和载流子浓度. 图6(c)表示双层石墨烯器件的双栅导致了上下的电势移场. 如图6(d)所示, AB堆垛的双层石墨烯在接近于费米能级附近的电子结构具有两个近似平行的导带和价带. 当没有栅电压时, 能级最低的导带和能级最高的价带之间互相接触, 形成了所谓的

K点, 此时的带隙是零带隙. 随着栅电压的施加, 石墨烯上层和下层的电势移(electrical displacement fields) D_t 和 D_b (脚标t代表上层, 脚标b代表下层)产生了两种效应(图6(d)): D_t 和 D_b 两者之差, 产生了净的载流子掺杂, 对应着费米能级的迁移(E_F); D_t 和 D_b 的平均值, 定义为平均电势移 $\bar{D}$, 打破了双层石墨烯的空间反演反对称性, 从而生成了非零带隙. 通过保持 D_t 和 D_b 之差为零, 形成电中性点(charge neutral points, CNPs), 再调控平均电势移, 就可以改变双层石墨烯的带隙. 另一方面, 通过调整 D_t 和 D_b 两者的值, 使得其差值在0以上或以下, 实现在不改变带隙的情况下, 向双层石墨烯注入电子或者空穴, 使得费米能级产生迁移. 在实际器件中, 漏极(drain electrode)是接地的, D_t 和 D_b 分别由顶栅和底栅分别调控, 依据的公式为: $D_t = +\varepsilon_t(V_t - V_t^0)/d_t$ 和 $D_b = +\varepsilon_b(V_b - V_b^0)/d_b$,

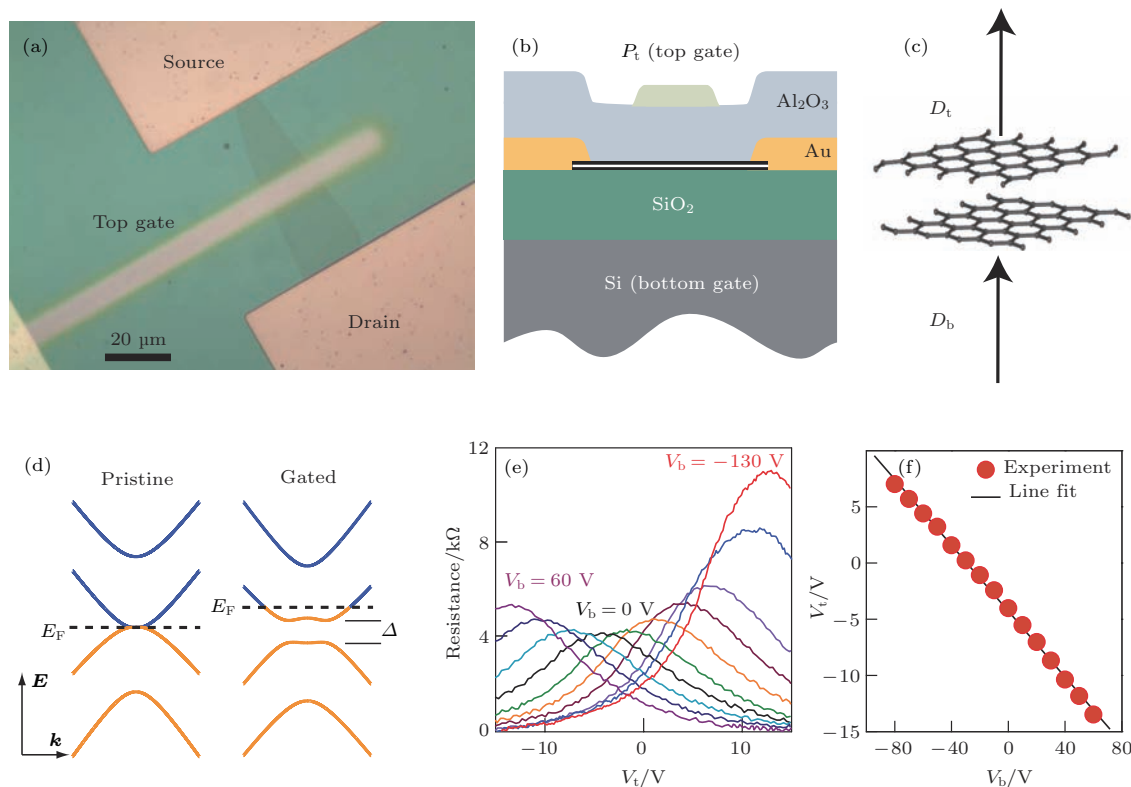


图6 双栅双层石墨烯 (a) 双层石墨烯器件的光学显微镜图像(顶部视角); (b) 栅器件的侧面剖视图; (c) 顶部电势移(D_t)和底部电势移(D_b)受栅极调控产生; (d) 左边为具有零带隙的原始双层石墨烯的电子结构($\mathbf{k}$ 是波矢), 右边在加了栅压后, 电势移诱导产生了非零带隙, 并且费米能级 E_F 产生了位移; (e) 在不同的底栅电压 V_b 下, 石墨烯电阻以顶栅电压 V_t 作为函数; (f) 以函数形式表现的CNPs点排布情况^[28]

Fig. 6. Dual-gated bilayer graphene: (a) Optical microscopy image of the bilayer device (top view); (b) illustration of a cross-sectional side view of the gated device; (c) sketch showing how gating of the bilayer induces top (D_t) and bottom (D_b) electrical displacement fields; (d) left, the electronic structure of a pristine bilayer has zero bandgap ($\mathbf{k}$ denotes the wave vector), right, upon gating, the displacement fields induce a non-zero bandgap D and a shift of the Fermi energy E_F ; (e) graphene electrical resistance as a function of top gate voltage V_t at different fixed bottom gate voltages V_b ; (f) the performance of CNPs arrangement via formula form^[28].

其中 V^0 是用来纠正环境诱导产生的载流子掺杂而引入的参数, 而 ε 对应的是相应栅极材料的介电常数. Zhang 等 [28] 通过实验发现, 如图 6(e) 所示, 当设定不同的 V_b 值后, 在函数 $f(V_t) = R$ 时, 在曲线的最高顶点处可以获得 CNPs 的确定值. 这些曲线最高峰 (对应最大的电阻) 位置的不同, 是因为外加电场诱导产生的带隙不同造成的. Zhang 等 [28] 认为通过确定具有最低电阻峰位的曲线, 就能大致上识别 CNP, 并且获得由于环境掺杂导致的上下栅压的补偿值. 图 6(f) 是将所获得的 CNPs 以函数 $f(V_b) = V_t$ 的形式表现出来, 其线性拟合后的斜率为 0.15, 此数值与理论计算得到的数值近似一致.

为了证明双层石墨烯带隙的调控是可靠的, Zhang 等 [28] 采用了红外显微光谱 (infrared microspectroscopy) 作为佐证. 采用该方法的原因是, 通过光学检测确定电子带隙较少受诸如电子传

输检测中的缺陷和掺杂等因素的影响. 由图 7(b) 可见, 吸收峰出现在 300 meV 以下, 这体现了栅电压对于带隙的可调性. 这些吸收峰来源于双层石墨烯电子能带之间的光学跃迁 (如图 7(a) 所示). 当增加平均电势移时, 双层石墨烯带隙和带边缘 (band edge) 的态密度 (density of states) 增加, 导致峰强度变强, 并朝着能量更高处位移. 从图 7(c) 可以看到, 在外加栅压的情况下, 平均电势移为 $3 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ 时, 结合实验数据计算出的带隙最高可达 250 meV. 在实验过程中, 如图 7(b) 所示, 平均电势移为 $3 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ 时, 在带隙峰旁有一个非常尖锐的吸收峰, Zhang 等 [28] 认为这是石墨烯的声子共振所造成的. 而且双层石墨烯的带隙调控在低的栅电压情况下也存在. 这一工作对双层石墨烯在电子器件上的进一步应用具有重要意义.

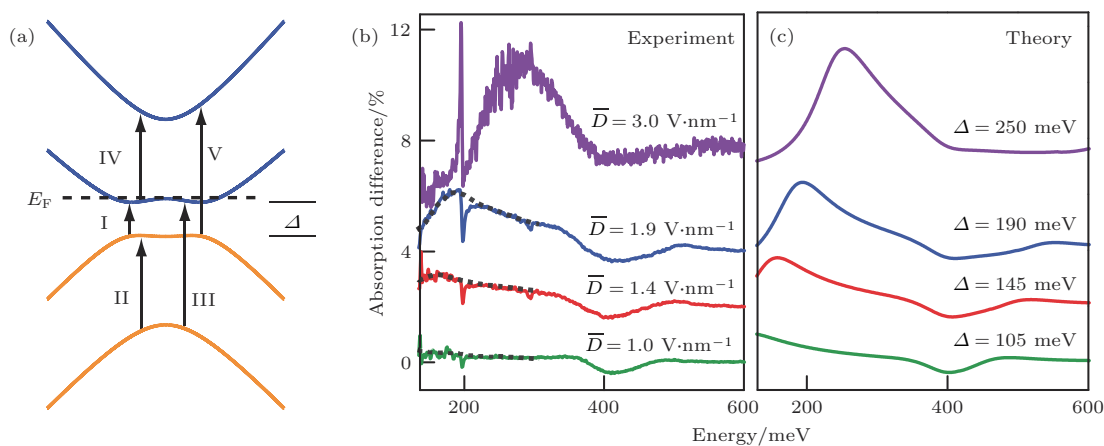


图 7 双层石墨烯的能带在强栅压下被打开 (a) 双层石墨烯中, 不同次级带之间可能的光学跃迁 I, II, III, IV, V; 曲线在零附近被重置; (b) 在不同的栅电压诱导下平均电势移 $\bar{D}$ 在 CNP 位置上的吸收光谱 (减去了上述提及到的零带隙 CNP 参数), 以上的曲线各自被取代了 2%, 4% 和 8%; 因为跃迁 I 而产生的吸收峰位在栅压诱导产生的带隙处清晰可见 (黑色虚线处所示); 同时, 在带隙以下吸收强度会减小, 当获得的最大的带隙 $\Delta = 250 \text{ meV}$ 时, 在实验光谱中可以清晰地观察到吸收强度的减小; 而在 200 meV 附近观察到尖锐的非对称共振, 这是因为晶带-中心 G-模式声子在不间断的电子跃迁中产生的法诺共振; 在 400 meV 附近的宽峰是因为电子跃迁 II, III, IV, V 产生的; (c) 采用合理参数, 理论预测的栅电压诱导吸收光谱, 拟合线对强栅压诱导产生的带隙提供了一个确定的结果 [28]

Fig. 7. Bilayer energy gap opening at strong electrical gating. (a) Allowed optical transitions between different sub-bands of a graphene bilayer. Curves are offset from zero for clarity. (b) Gate-induced absorption spectra at CNP for different applied displacement fields $\bar{D}$ (with the spectrum for zero-bandgap CNP subtracted as reference). For clarity, the upper traces were displaced by 2%, 4% and 8% respectively. Absorption peaks due to transition I at gate-induced bandgaps are apparent (dashed black lines are guides to the eye). At the same time, a reduction of absorption below the bandgap is expected. This reduction is clearly observed in the trace with the largest bandgap ($\Delta = 250 \text{ meV}$) in our experimental spectral range. The sharp asymmetric resonance observed near 200 meV is due to Fano resonance of the zone-center G-mode phonon with the continuum electronic transitions. The broad feature around 400 meV is due to electronic transitions II, III, IV and V. (c) Theoretical prediction of the gate-induced absorption spectra based on a tight-binding calculation of the gate-tunable bandgap at strong electrical gating [28].

双层石墨烯也可以用于制备低温下的热电子测辐射热仪(hot-electron bolometer, HEB)^[31]. Fuhrer等^[31]认为石墨烯具有小的电子热容和弱的电子-声子耦合,使得它可以用于制备测辐射热仪——一种因为光吸收而产生温度诱导(temperature-induced)的电导变化的设备. Fuhrer等^[31]制备了一种可调带隙的双栅双层石墨烯

(DGBLG)器件,证明其可以作为HEB. 其电导与电子-温度相关(electron-temperature-dependent). 在相似的测试温度下,该测辐射热仪与商业化的硅基测辐射热仪及越界超导传感技术(superconducting transition-edge sensors, TES)相比,具有低的噪声等效功率(noise-equivalent power, NEP),很高的本征速率(比TES的高3到5个数量级).

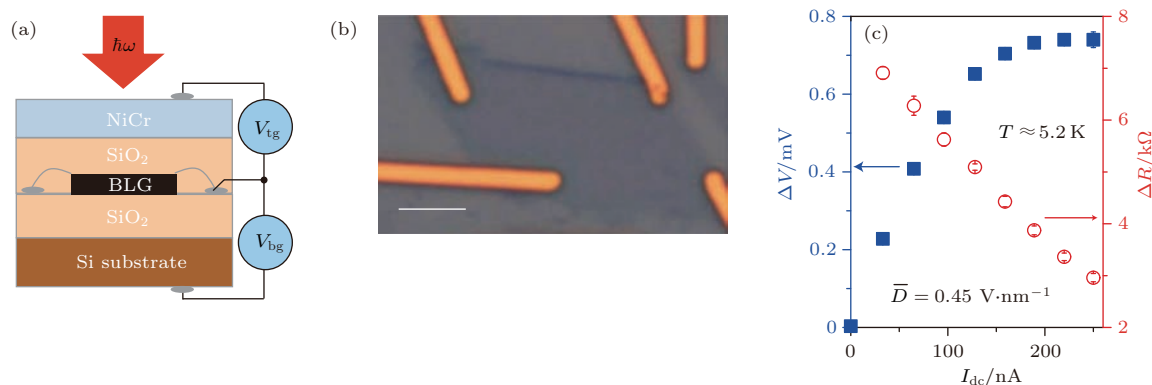


图8 双层石墨烯器件及其典型光电响应 (a) 器件几何结构和电场栅极; (b) 双层石墨烯器件的光学图片,是样品覆盖绝缘层和金属沉积前的照片,标尺为5 μm ; (c) 双层石墨烯器件的光响应,样品的栅压加到了电中性的位置,电势移为0.45 $\text{V}\cdot\text{nm}^{-1}$,蓝色方框代表光响应 ΔV ,红色圈代表电阻 $\Delta R = \Delta V/I_{\text{dc}}$ ^[31]

Fig. 8. Bilayer graphene device and typical optoelectronic response: (a) Schematic of device geometry and electric-field-effect gating; (b) optical micrograph of a bilayer graphene device, for clarity, the image shows the sample before top-gate dielectric and metal deposition; scale bar is 5 μm ; (c) photoresponse of DGBLG, the sample is gated to a charge-neutral position with a displacement field of 0.45 $\text{V}\cdot\text{nm}^{-1}$, blue squares are the photo response ΔV , red circles are the electrical resistance change $\Delta R = \Delta V/I_{\text{dc}}$ ^[31].

通过将器件置于不同光源下,进行持续不断的照射,不断增加其漏极电流 I_{dc} ,测量 ΔV ,进而获得 ΔR (如图8(c)所示). Fuhrer等^[31]进一步探索了器件光响应的来源,发现 ΔV 随 R^2 的变化更加剧烈,暗示观察到的光响应的主要来源不是光电导. 另一方面,如果光响应的主要来源为辐射热效应,双层石墨烯器件电阻会表现出与器件被电加热相似的行为特征. 为了测量这个效应,在DGBLG器件中同时通入直流和交流电流. 这会产生二次谐波(second-harmonic)交流焦耳热,并且使得器件可以进行电阻调制(resistance modulation),其中的电压响应公式为 $\Delta V(2\omega) = \frac{3}{\sqrt{2}} I_{\text{dc}} I_{\text{ac}}^2 R \frac{dR}{dP}$. Fuhrer等^[31]通过测量在不同基底加热和电焦耳热下的样品电阻,从而获得不同的 $\Delta V(2\omega)$. Fuhrer等^[31]发现 $\frac{dR}{dP}$ 是 R 的函数,反映的是样品的电热而不是其他一些非线性关系. 为了直观地比较光热和电热响应, Fuhrer等^[31]在同时通入直流和交流电时,使用1.9 eV红色激光照射DGBLG器件. 在

这种情况下,光子能是远远高于双层石墨烯的最大带隙(约100 meV)和层间耦合(约400 meV),并且光吸收非常接近于4.6%. $\Delta V(2\omega)$ 和光诱导电压响应是可以同时通过四探针方法测得,因为这两个数据都以漏电流 I_{dc} 作为函数. 典型的测量结果如图9左侧内置图所示. 在低电流的情况下,以上两种电压响应与 I_{dc} 呈线性关系. 在高 I_{dc} 情况下,电子被加热,使得 $\frac{dR}{dP}$ 降低从而导致了非线性的测量结果,与图8(c)所示相似. 在接近于 $I_{\text{dc}} \approx 0$ 时,对于测量得到的曲线取截线,获得 $-\frac{dR}{dP}$,然后将其作为温度的函数做图,如图9右侧内置图所示. 两个测量得到的 $\frac{dR}{dP}$ 具有非常相近的量级,暗示了光响应主要是受热效应影响,进一步证明了大部分光能是先热电子上失去能量,然后剩余的部分能量耗散于声子. Fuhrer等^[31]认为这个结果也许十分让人震惊,当考虑到光激发产生的热电子和空穴,具有0.95 eV的能量时,这能量则是远高于光频声子能量的. 然而,实验观察和理论预测都认为电子-

电子散射率(scattering rate)是高于电子-光频声子散射率的,并且这些电子在传递多余能量到其他自由度(degrees of freedom)之前,倾向于在彼此之间进行热化(thermalized). 随后的电子能量损失很大程度上与电子的温度有关. 当施加低功率激光时,电子热化比晶格温度高1 K,比之前的观察明显要低,并且电子传递给光频声子的能量可以忽略. 虽然电学和光学响应在低温下是可以相符的,但是当温度较高时,光学响应比电学响应高. 如图9右侧内置图所示,当 $20\text{ K} < T < 40\text{ K}$ 时,电热响应

几乎难以被检测出来,但是Fuhrer等^[31]发现随着温度增加,光响应却出现了快速降低.

在低温下,HEB的光响应是光辐射热效应,所以Fuhrer等^[31]在低温下进行了一系列器件的热传导,从而得到上述相对于传统类似器件优势之处. 总体而言,相比于传统硅基HEB器件,石墨烯低的电子热容和弱电子-声子相互作用使得该HEB具有高灵敏度、快速响应和小的NEP. 另外,二维石墨烯可以使得器件本身更为小巧,进一步降低热容,增加热阻,从而提高灵敏度和改进NEP.

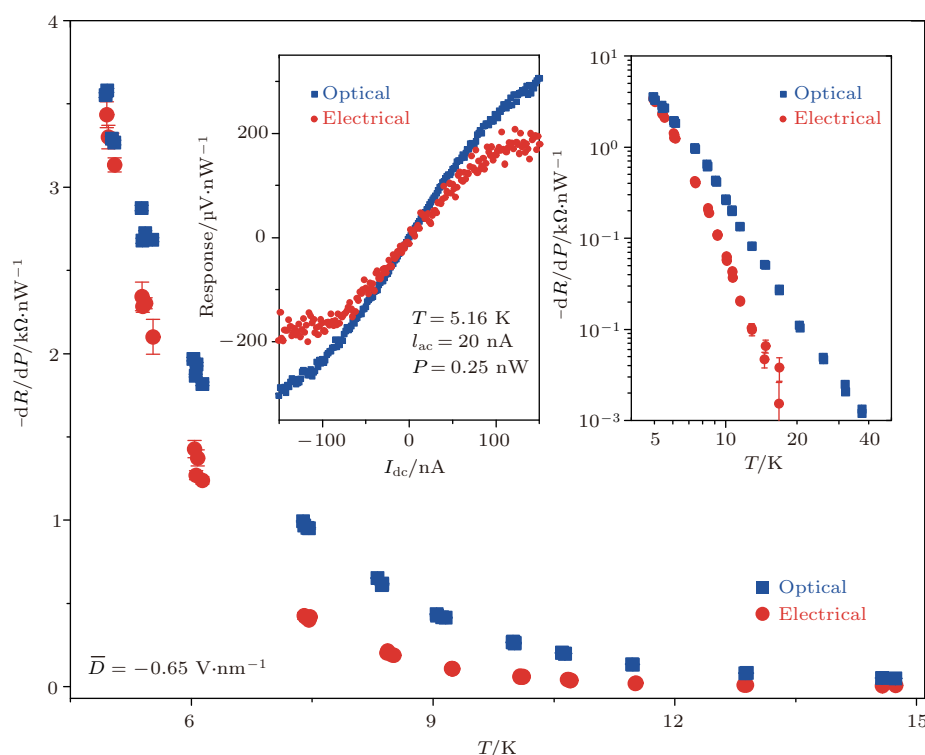


图9 DGBLG在电中性位点的平均电势移 $\bar{D} = -0.65\text{ V} \cdot nm^{-1}$ 的光响应和电热比较(在直流和交流电流、以及 $0.658\text{ }\mu m$ 激光的照射下,光学和电学测量同时进行),其中,左侧内置图是在 $T = 5.16\text{ K}$ 时,光学(蓝色)和电学(红色)响应作为直流电流的函数,作者提取了在 $I_{dc} = 0$ 时的斜率,并且在主面板内,以温度的函数做图;右侧内置图的数据以log-log形式表现^[31]

Fig. 9. Comparison of photoresponse and electrical heating of DGBLG at charge neutrality with $\bar{D} = -0.65\text{ V} \cdot nm^{-1}$. Optical and electrical measurements were performed simultaneously with dc and ac currents and photon illumination from $0.658\text{ }\mu m$ laser light. Left inset: optical (blue) and electrical (red) responses as a function of dc current at $T = 5.16\text{ K}$. We extract the slope of these traces near $I_{dc} = 0$ and plot them as a function of temperature in the main panel. Right inset: data in log-log scale^[31].

5 结 论

本文首先简单地总结了一些用于CVD可控生长双层石墨烯的策略. 在金属铜基底上,双层石墨烯的生长符合表面成核生长模式. 在这一框架下,通过对实验条件的控制,可以实现对双层石墨烯的层层生长顺序、层与层之间的旋转角、成核密度、生

长速度、晶型、面积等属性的控制. 在Ni基底上,因为Ni的高碳溶解度以及非线性析出碳的特性,使得石墨烯在Ni上生长的层数不容易控制. 随后,对于双层石墨烯器件的代表性工作进行了介绍,详细地讨论了双层石墨烯器件的工作原理和器件性能,并介绍了其在HEB方面的应用. 尽管已有这些进展,双层或多层石墨烯的可控制备仍旧是一个充满

挑战的课题. 当前文献中对双层石墨烯的生长机制的认识尚未达成统一的认识, 在层数、层间旋转角、大小、质量、产率等方面的生长控制仍有很大改进空间. 另外, 在器件应用方面, 发展高质量的双层石墨烯的新型光电原型器件, 以及将制备的高品质双层石墨烯应用在高性能、可靠性高的数字电子器件中, 也是未来研究中的重要方向.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, Jiang D, Katsnelson M, Grigorieva I, Dubonos S, Firsov A 2005 *Nature* **438** 197
- [2] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F M, Sun Z, De S, McGovern I T, Holland B, Byrne M, Gun'Ko Y K, Boland J J 2008 *Nat. Nanotech.* **3** 563
- [3] Hass J, Varchon F, Millan-Otoya J E, Sprinkle M, Sharma N, de Heer W A, Berger C, First P N, Magaud L, Conrad E H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 125504
- [4] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen A P, Saleh M, Feng X, Müllen K 2010 *Nature* **466** 470
- [5] Ta H Q, Perello D J, Duong D L, Han G H, Gorantla S, Nguyen V L, Bachmatiuk A, Rotkin S V, Lee Y H, Rummeli M H 2016 *Nano Lett.* **16** 6403
- [6] Li Y, Wu B, Guo W, Wang L, Li J, Liu Y 2017 *Nanotechnology* **28** 265101
- [7] 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. USA* **109** 7992
- [8] Hao Y, Wang L, Liu Y, Chen H, Wang X, Tan C, Nie S, Suk J W, Jiang T, Liang T, Xiao J, Ye W, Dean C R, Yakobson B I, McCarty K F, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff R S 2016 *Nat. Nanotech.* **11** 426
- [9] Hao Y, Bharathi M S, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, Wang X, Chou H, Tan C, Fallahazad B, Ramanarayan H, Magnuson C W, Tutuc E, Yakobson B I, McCarty K F, Zhang Y, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff R S 2013 *Science* **342** 720
- [10] 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
- [11] Liu L, Zhou H, Cheng R, Yu W J, Liu Y, Chen Y, Shaw J, Zhong X, Huang Y, Duan X 2012 *ACS Nano* **6** 8241
- [12] Gong Y, Zhang X, Liu G, Wu L, Geng X, Long M, Cao X, Guo Y, Li W, Xu J, Sun M, Lu L, Liu L 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 3153
- [13] Yan Z, Peng Z, Sun Z, Yao J, Zhu Y, Liu Z, Ajayan P M, Tour J M 2011 *ACS Nano* **5** 8187
- [14] Peng Z, Yan Z, Sun Z, Tour J M 2011 *ACS Nano* **5** 8241
- [15] 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
- [16] Ago H, Ito Y, Mizuta N, Yoshida K, Hu B, Orofeo C M, Tsuji M, Ikeda K I, Mizuno S 2010 *ACS Nano* **4** 7407
- [17] Wu T, Zhang X, Yuan Q, Xue J, Lu G, Liu Z, Wang H, Wang H, Ding F, Yu Q, Xie X, Jiang M 2016 *Nat. Mater.* **15** 43
- [18] Yan K, Peng H, Zhou Y, Li H, Liu Z 2011 *Nano Lett.* **11** 1106
- [19] Yang C, Wu T, Wang H, Zhang G, Sun J, Lu G, Niu T, Li A, Xie X, Jiang M 2016 *Small* **12** 2009
- [20] Tang S, Wang H, Wang H S, Sun Q, Zhang X, Cong C, Xie H, Liu X, Zhou X, Huang F, Chen, X, Yu T, Ding F, Xie X, Jiang M 2015 *Nat. Commun.* **6** 6499
- [21] Guermoune A, Chari T, Popescu F, Sabri S S, Guillemette J, Skulason H S, Szkopek T, Siaj M 2011 *Carbon* **49** 4204
- [22] Li Q, Zhao Z, Yan B, Song X, Zhang Z, Li J, Wu X, Bian Z, Zou X, Zhang Y, Liu Z 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701325
- [23] Xue Y, Wu B, Jiang L, Guo Y, Huang L, Chen J, Tan J, Geng D, Luo B, Hu W, Yu G, Liu Y 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 11060
- [24] Partoens B, Peeters F M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 075404
- [25] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951
- [26] Liu W, Li H, Xu C, Khatami Y, Banerjee K 2011 *Carbon* **49** 4122
- [27] Li X, Cai W, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4268
- [28] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen Y R, Wang F 2009 *Nature* **459** 820
- [29] Graf D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, Wirtz L 2007 *Nano Lett.* **7** 238
- [30] Sato Y, Takai K, Enoki T 2011 *Nano Lett.* **11** 3468
- [31] Yan J, Kim M H, Elle J A, Sushkov A B, Jenkins G S, Milchberg H W M, Fuhrer M S, Drew H D 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 472

Synthesis of bilayer graphene via chemical vapor deposition and its optoelectronic devices*

Yang Yun-Chang¹⁾²⁾ Wu Bin^{1)†} Liu Yun-Qi^{1)‡}

1) (Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 5 July 2017; revised manuscript received 28 July 2017)

Abstract

Due to its unique properties, graphene is a promising two-dimensional material in optoelectronic and energy applications. While the mobility of single layer graphene is extremely high, it has a zero bandgap. This feature restricts various applications of graphene in the field of semiconductor devices. Bilayer graphene, despite the nature of zero bandgap in its pristine form, can be tuned to open bandgap via a dual-gated vertical electrical field in a controlled manner. However, the size and layer number of mechanically exfoliated and liquid phase exfoliated graphene are poorly controlled. Controllable synthesis of large-sized bilayer graphene is an important research direction.

This review summarizes a series of work including the controlled synthesis of bilayer graphene by chemical vapor deposition method and bilayer graphene devices. Specifically, growth mechanism of bilayer graphene is dependent on the type of supporting substrate and experimental condition. In the case of Ni substrate, bilayer graphene is grown along the segregation route. On the other hand, graphene growth on Cu is a surface-mediated process due to the extremely low solubility of C in Cu bulk. Depending on the concentration ratio between CH₄ and H₂, the growth mode of bilayer graphene can be tuned to be similar to Volmer-Weber or Stranski-Krastanov mode, in which the second layer is either grown under or above the first graphene layer. The dynamic growth of bilayer graphene can be further understood by a “chemical gate” effect and the process in a confined space. Moreover, here in this paper we present several approaches to realize the better control of bilayer graphene growth by modulating the experimental conditions.

In terms of device applications for bilayer graphene, in this review we mention two typical applications including field-effect-transistors and hot-electron bolometers. Compared with conventional silicon-based hot-electron bolometer, the bilayer graphene based hot-electron bolometer has a small heat capacity and weak electron-phonon coupling, leading to high sensitivity, fast response, and small thermal noise-equivalent power. Such a bilayer graphene bolometer shows an exceptionally low noise-equivalent power and intrinsic speed three to five orders of magnitude higher than commercial silicon bolometers and superconducting transition-edge sensors at similar temperatures.

Finally, the outlook and challenge for future research are also given. While significant progress has been made in the past several years, the controlled growth of bilayer or multi-layer graphene is still a key challenge, and the growth mechanism of bilayer graphene is not yet understood clearly. There is still much room for controlling graphene layer numbers, twisted angles, size, quality, and yield by optimizing the conditions. On the other hand, for the device applications of bilayer graphene, it is highly desired to develop high-performance bilayer graphene-based electronic devices.

Keywords: bilayer graphene, chemical vapor deposition, devices, growth mechanism

PACS: 81.05.ue, 61.48.Gh, 72.80.Vp, 73.22.Pr

DOI: 10.7498/aps.66.218101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21633012, 21273243, 51233006, 61390500), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFA0200101), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2013CB933500, 2013CBA01602), the Beijing Municipal Science and Technology Commission, China (Grant No. Z161100002116025), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB12030100).

† Corresponding author. E-mail: wubin@iccas.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liuyq@iccas.ac.cn