

铜基底上双层至多层石墨烯常压化学气相沉积法制备与机理探讨

李浩 付志兵 王红斌 易勇 黄维 张继成

Preperetions of bi-layer and multi-layer graphene on copper substrates by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their mechanisms

Li Hao Fu Zhi-Bing Wang Hong-Bin Yi Yong Huang Wei Zhang Ji-Cheng

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), **66**, 058101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.058101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.058101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I5>

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>

[三终端非对称夹角石墨烯纳米结的弹道热整流](#)

[Ballistic thermal rectification in the three-terminal graphene nanojunction with asymmetric connection angles](#)

物理学报.2016, 65(24): 248104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.248104>

[石墨烯/聚乙烯醇/聚偏氟乙烯基纳米复合薄膜的介电性能](#)

[Dielectric properties of graphene/poly\(vinyl alcohol\)/poly \(vinylidene fluoride\) nanocomposites films](#)

物理学报.2016, 65(18): 188101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188101>

[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>

铜基底上双层至多层石墨烯常压化学气相沉积法 制备与机理探讨*

李浩¹⁾²⁾ 付志兵²⁾ 王红斌²⁾ 易勇¹⁾ 黄维²⁾ 张继成^{2)†}

1)(西南科技大学, 无机非金属材料国家重点实验室, 绵阳 621900)

2)(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2016年9月3日收到; 2016年11月10日收到修改稿)

化学气相沉积是目前最重要的一种制备高质量、大面积石墨烯的方法. 而铜是化学气相沉积法制备石墨烯中最常用的生长基底. 虽然有大量文章报道了关于石墨烯的生长条件及生长机理, 但是作为最广泛采用的材料, 铜基底上双层及多层石墨烯的生长机理仍然在探索中. 本文采用常压化学气相沉积法, 以乙醇为碳源在铜基底上生长石墨烯, 并将其转移到 SiO_2/Si 基底上. 用场发射扫描电镜、透射电镜、拉曼光谱、光学显微镜对所制备的石墨烯进行表征和层数分析, 对转移到不同基底上的不同层数的石墨烯进行了透光性分析. 结果表明, 常压条件下铜箔表面能够生长出质量较高、连续性较好的双层至多层石墨烯. 此外, 我们还对铜基底上双层至多层石墨烯的生长机理进行了探讨.

关键词: 石墨烯, 常压化学气相沉积, 双层至多层, 生长机理

PACS: 81.05.ue, 81.15.gh

DOI: 10.7498/aps.66.058101

1 引言

石墨烯是目前发现的最薄的二维材料, 它是单层碳原子紧密堆积而形成的炭质材料, 厚度只有 335 nm^[1]. 由于它优异的力学、热学及光学性能, 使其在复合材料、微电子、能源、信息等领域具有广阔的应用前景^[2,3]. 石墨烯的发现更是掀起了科研工作者们研究二维材料的热潮. 到目前为止, 石墨烯的制备方法已经发展多种, 但是制备大面积、高质量石墨烯仍然是待克服的难题. 众多石墨烯的制备方法中, 化学气相沉积法被认为最有可能大面积制备出低缺陷、高质量的石墨烯. 人们对化学气相沉积法也在做不断的改进, 其中包括在常压、低压、等离子增强、接近室温的条件下的化学

气相沉积^[4-8], 以及采用不同的碳源和各种生长基底^[9-12].

铜箔作为化学气相沉积(CVD)生长石墨烯最常用的基底, 它在高温下溶碳量较低, 研究认为铜在石墨烯的生长过程中起催化及吸附的作用^[13-15]. 有研究者认为石墨烯在铜基底上采取表面自限制生长机制, 所以得到双层乃至更多层石墨烯的比例小于5%^[16]. 层数是影响石墨烯性质的重要因素, 如何突破这一现状, 实现在铜箔上可控合成双层乃至多层石墨烯也成为重要的研究方向. 常压条件下采用CVD法制备石墨烯不仅能够降低设备要求, 减少制备成本, 而且更加安全, 所以近年来常压条件生长石墨烯成为研究的主流, 但是常压条件下双层至多层石墨烯在铜箔上的生长机理及生长条件至今没有明确的报道. 本课题组前期通过乙

* 国家自然科学基金(批准号: 11404304)、国家重大科学仪器设备开发专项(批准号: 2014YQ090709)和中国工程物理研究院科学技术发展基金(批准号: 2015B0302003)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangjccaep@126.com

醇为碳源的低氢常压法成功制备少层石墨烯,并探索了单层石墨烯的形成机理.本文采用CVD法在常压的条件下以铜箔为生长基底,在适当的参数条件下,通过控制乙醇的通入时间来获得不同层数的高质量石墨烯,并首次对常压条件下铜箔表面双层至多层石墨烯的生长机理进行了讨论分析.

2 实验过程

将铜箔(20 μm 厚)切成2 cm \times 2 cm大小,并在0.1 mol/L在硝酸溶液中浸泡2 min,用去离子水反复清洗晾干后放在石英载片上放入管式炉中,在氩气与氢气的混合气体(其中体积分数Ar/H₂为19/1,气流速率为400 sccm)保护下以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热到1000 $^{\circ}\text{C}$,然后进行保温2 h的退火处理.保温结束后通入氩气(80 sccm)将乙醇气体代入管式炉中进行反应,反应结束后迅速将石英载片拉至管式炉的低温区,保证快速冷却(约100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).实验装置如图1所示.

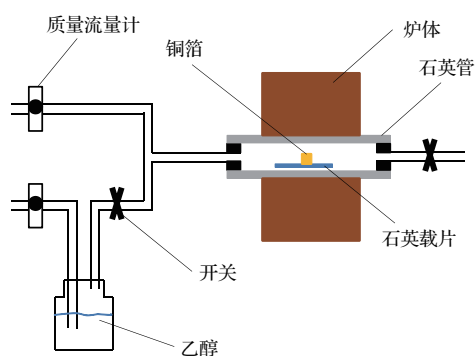


图1 APCVD装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of APCVD experimental set-up.

在长有石墨烯的铜片上旋涂一层PMMA(质量分数为4%聚甲基丙烯酸甲酯/苯甲醚溶液),干燥后将其放入硝酸中除去背面不完整的石墨烯,然后再将其捞起放入FeCl₃/HCl溶液中,使其漂浮在溶液表面缓慢腐蚀掉铜基底.等到铜基底腐蚀完后用石英片将其捞起依次放入去离子水和蒸馏水中清洗,再用SiO₂/Si基片将其捞起,干燥后用丙酮清洗并在380 $^{\circ}\text{C}$ 以氩气和氢气的混合气作为保护气做退火处理,充分除去PMMA层.将除去PMMA层的石墨烯片放入真空箱中保存备用.用拉曼光谱仪(Renishaw 1000, 514 nm laser

wavelength, 100 \times objective)初步测量铜箔上石墨烯质量及层数,利用KW-4A场发射扫描电子显微镜(SEM, TM-1000, Hitachi)观察铜箔及SiO₂/Si表面石墨烯的形貌.用光学显微镜来观察转移到SiO₂/Si基底上不同层数的石墨烯形貌.采用紫外可见分光光度计(TU-1901)对转移到K9玻璃上的石墨烯进行透光性分析.

3 结果与讨论

理论上单层石墨烯的可见光透过率为97.7%,每增加一层减少2.3%,而且石墨烯与衬底之间具有较高的对比度,因此用光学显微镜能够观察转移到SiO₂/Si片上的石墨烯,并且不同层数的石墨烯图像会有明暗程度的不同^[17].图2(a)—图2(c)分别为通入碳源25, 40, 60 s后铜箔上生长出的石墨烯转移到SiO₂/Si片上的光学显微图像.从图中可以观察到,石墨烯薄膜表面洁净而且连续性、均匀性较好.而且随着通入碳源时间的增加,石墨烯薄膜的颜色会明显变深,这说明石墨烯的层数随着通入碳源时间的增加在增加.对上述转移到SiO₂/Si基底上的石墨烯进行拉曼光谱分析,结果如图2(d).从图中可以观察到石墨烯分别位于1360, 1580及2700 cm^{-1} 附近的三个主要特征峰D峰、G峰及2D峰.其中G峰的强度随着通入碳源时间的增加而增大,2D峰的强度随着通入碳源时间的增加而降低,而且2D峰的半高宽也随之变宽,说明石墨烯的层数在增加.而D峰的强度相对于G峰强度较低,说明石墨烯的缺陷较少质量较高.

对转移到无碳方华膜上的石墨烯进行透射电子显微镜(TEM)测试,结果如图3所示.采用高分辨TEM观察石墨烯薄膜边缘时,可以通过边缘衍射条纹的数量准确判断石墨烯的层数.如图3(a),当生长时间为25 s时石墨烯边缘条纹只有一条,说明石墨烯为单层.而通入碳源时间为60 s时,如图3(b),观察到多条边缘衍射条纹,可以判断石墨烯为多层.此外,对转移到K9玻璃上的石墨烯进行透光性测试,结果如图4所示.当通入碳源的时间分别为25, 40, 60 s时,石墨烯的可见光(550 nm)透过率分别为97%, 95%, 90%,可以推断出石墨烯的层数分别为单层、双层、四层.说明随着通入碳源时间的增加,石墨烯的层数也增加.

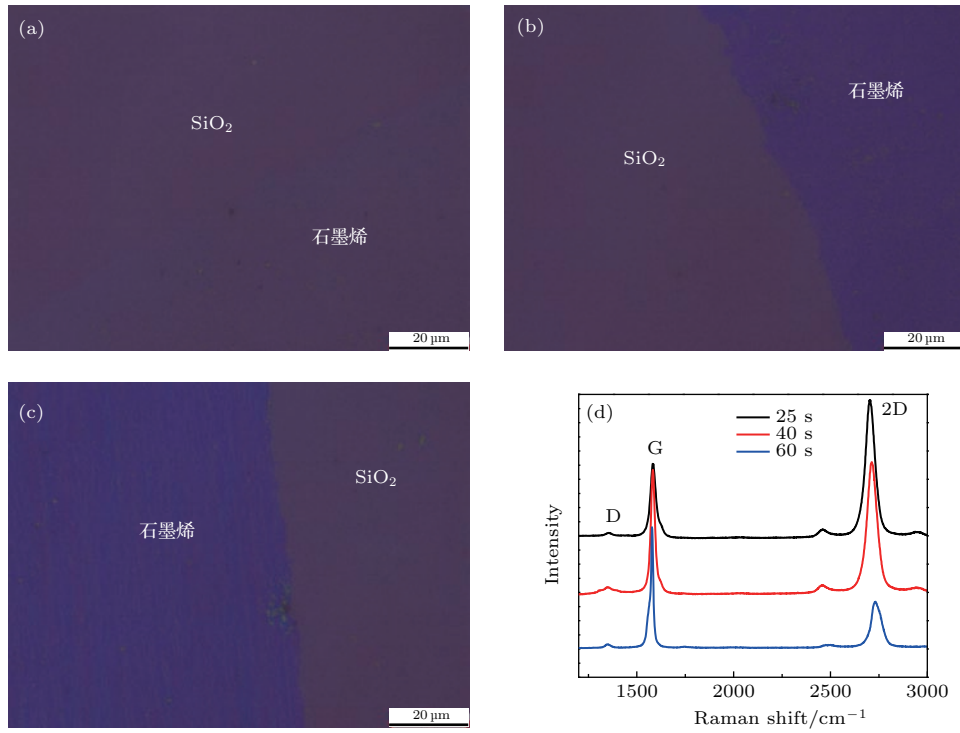


图2 SiO₂/Si 基底上的不同通碳时间生长的石墨烯光学显微图像 (a) 25 s; (b) 40 s; (c) 60 s; (d) 拉曼光谱
 Fig. 2. Optical image of graphene on SiO₂/Si substrate: (a) 25 s; (b) 40 s; (c) 60 s; (d) Raman spectroscopy of graphene films on SiO₂/Si.

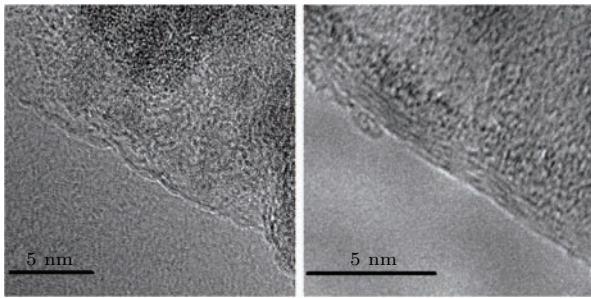


图3 石墨烯的TEM图像 (a) 单层; (b) 多层
 Fig. 3. TEM characterization of graphene: (a) Monolayer; (b) multilayer.

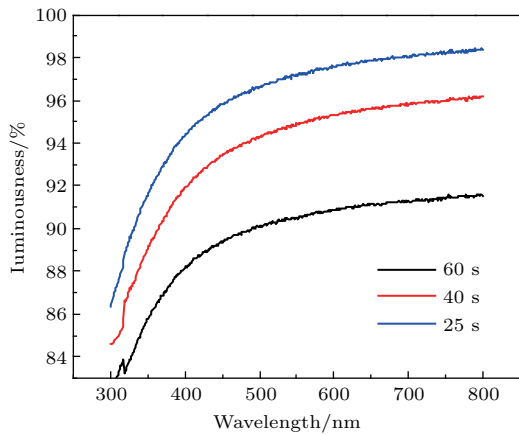


图4 石墨烯透光性分析
 Fig. 4. Optical transmittance of graphene.

图5(a)为通入15 s碳源后铜箔上石墨烯的SEM图像, 图中有颜色深浅的两个区域, 颜色较浅的区域没有石墨烯褶皱, 说明通入15 s碳源后生长出的石墨烯不连续, 而这些颜色较浅的区域还没有长上石墨烯. 增加通入碳源的时间至25 s后, 石墨

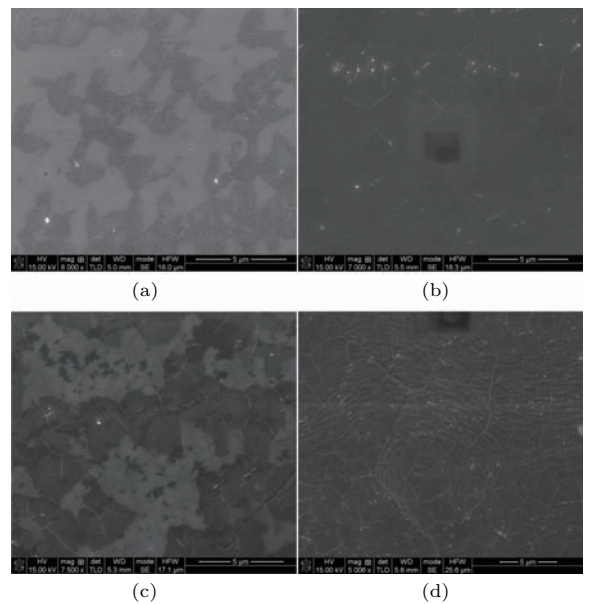


图5 双层石墨烯生长过程SEM图像 (a) 15 s; (b) 25 s; (c) 35 s; (d) 40 s
 Fig. 5. SEM images of the growth process of bi-layer graphene: (a) 15 s; (b) 25 s; (c) 35 s; (d) 40 s.

烯将会生长完整,如图5(b),整个区域都有石墨烯褶皱而且没有明暗不同. 通入碳源时间增加至35 s后石墨烯的SEM图像中又会出现颜色深浅不一的现象,如图5(c),与通入15 s碳源不同的是,此时整个区域都会有石墨烯褶皱,而且褶皱的明暗清晰程度也不同,颜色深的区域褶皱也较清晰明亮,颜色较浅的区域石墨烯的褶皱较黯淡. 这说明颜色深浅不同的区域石墨烯的层数不同,而层数越多最终形成的石墨烯褶皱就会越明显. 通入碳源时间增加至40 s后,铜箔上的各区域的明暗程度又趋于一致. 而且石墨烯的褶皱都很清晰,如图5(d). 说明此时的石墨烯又生长完整. 从图中可以看出,铜箔上覆盖一层石墨烯后,仍然能够继续生长下一层石墨烯,并且有逐层生长的趋势.

铜基底上石墨烯的生长为表面催化及吸附过程,高温下乙醇与铜箔接触后会被催化裂解为碳原子,这些碳原子会被吸附在铜表面聚集形成石墨烯成核中心并化学键连形成连续的石墨烯. 晶体的形成过程要经过形核、长大的过程,二维石墨烯在形核长大的过程中也要先形成石墨烯晶核. 而这些石墨烯晶核的半径要大于等于临界晶核半径才能够稳定长大. 在此之前,组成这些石墨烯的不稳定晶核的碳原子会以碳原子或碳自由基的形式从铜箔表面脱落. 由于碳源的分解是制约铜箔上难以生长多层石墨烯的重要因素,文献[18, 19]提出了基于范德瓦耳斯外延的二次生长方法,碳源在气流上游的铜箔表面被催化裂解,由于在低压下碳自由基的扩散自由程较长,裂解的碳自由基可以脱附被气流输送到下游铜箔处形核长大为石墨烯. 他们的研究不仅证明了碳氢化合物被催化裂解碳原子或碳自由基后可以从铜箔表面脱落,也证明了这些碳原子或碳自由基在覆盖了石墨烯的铜箔表面同样可以被吸附. 图6为多层石墨烯生长原理图. 因为在常压的条件下,分子扩散的平均自由程较短,分子间的碰撞较频繁,较短时间内这些脱落的碳自由基没有完全扩散出去而是笼罩在铜箔表面,并可以又被吸附在铜箔表面或已经形成的石墨烯表面,形成石墨烯晶核. 我们推测,正是因为常压条件下铜箔表面碳自由基浓度较高,铜箔表面容易形成石墨烯晶核,所以常压条件下铜箔表面石墨烯生长迅速. 而在低压条件下,在铜箔表面催化裂解形成的碳原子或碳自由基脱附后,大部分会随着气流被吹走或扩

散在气氛中,所以在低压条件下铜箔上的石墨烯普遍生长缓慢,一般需要几十分钟,而且很难得到双层至多层的石墨烯^[20]. 如图7(a),石墨烯层颜色均匀、连续性好,说明通入15 s碳源后保温10 s在铜箔表面也能够生长出完整的石墨烯. 而在通入25 s碳源保温10 s后,同样也能够观察到因为石墨烯的层数不同而产生的明暗不同的区域,如图7(b),说明通入一定量的碳源后,在保温的过程中石墨烯会继续生长^[21]. 图8(a)为将通入25 s碳源保温10 s后铜箔上生长的石墨烯转移到SiO₂/Si上的光学显微图像,在同一片连续石墨烯上具有透光性不同的区域. 此外,由于覆盖了石墨烯后铜箔表面对碳源的催化裂解就会停止,短时间内由铜催化裂解形成的碳自由基是有限的,即便继续通入碳源石墨烯的层数也不会增加. 图8(b)为通入90 s碳源生长的石墨烯转移到SiO₂/Si上的光学显微图像,可以观察到石墨烯颜色并没有继续加深,但是表面有较多杂质.

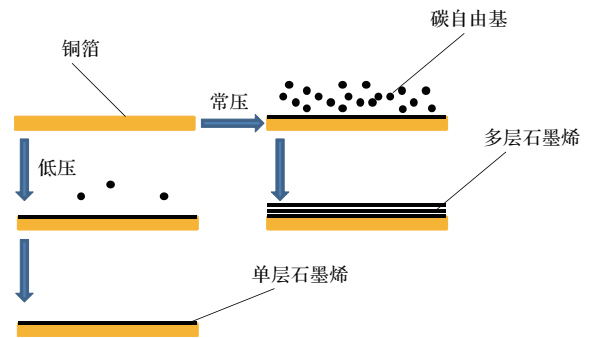


图6 常压及低压条件下石墨烯的生长原理图

Fig. 6. Schematic diagram of the growth of graphene under the condition of atmospheric pressure and low pressure.

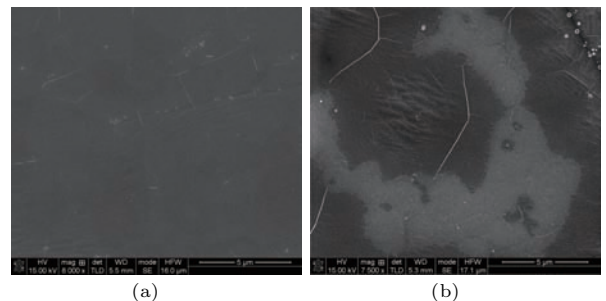


图7 铜箔上生长的石墨烯SEM图像 (a) 通碳源15 s再保温10 s; (b) 通碳源25 s再保温10 s

Fig. 7. SEM image of graphene on Cu: (a) Inlet alcohol 15 s and anneal 10 s; (b) inlet alcohol 15 s and anneal 10 s.

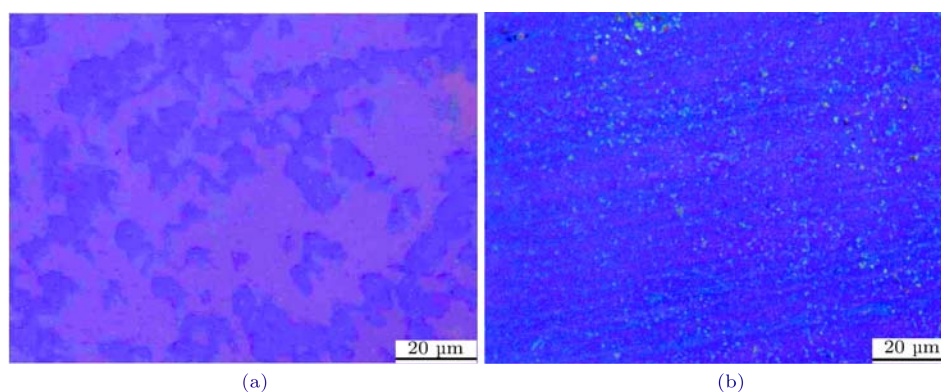


图8 石墨烯转移到SiO₂/Si后的光学显微图像 (a) 通碳源 25 s 再保温 10 s; (b) 通碳源 90 s

Fig. 8. Optical image of graphene on SiO₂/Si substrate: (a) Inlet alcohol 25 s and anneal 10 s; (b) inlet alcohol 90 s.

4 结 论

在常压的条件下, 采用化学气相沉积法在铜箔表面生长出双层至多层的石墨烯. 分析其生长过程及机理, 发现常压下铜箔表面石墨烯生长迅速且接近逐层生长. 常压下铜箔表面两层及两层以上石墨烯模式同样为范德瓦耳斯外延生长模式. 由于常压下分子的扩散平均自由程较小, 在铜箔表面附近会有一定浓度未扩散出去的形成石墨烯所必需的碳原子或碳自由基, 所以通入一定量的碳源后, 在保温的过程中石墨烯仍然能够继续生长.

参考文献

- [1] Allen M J, Tung V C, Kaner R B 2010 *Chem. Rev.* **110** 132
- [2] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Sang Y L, Kim J M, Kim K S 2009 *Nature* **457** 706
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [4] 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]
- [5] Kidambi P, Bayer B C, Blume R, Wang Z J, Baecht C, Weatherup R S 2013 *Nano Lett.* **13** 4769
- [6] Kim Y S, Lee J H, Kim Y D, Jerng S K, Joo K, Kim E 2013 *Nanoscale* **5** 1221
- [7] Yamada T, Kim J, Ishihara M, Hasegawa M 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 63001
- [8] Kwak J, Chu J H, Choi J K, Park S D, Go H, Kim S Y 2012 *Nat. Commun.* **3** 645
- [9] Luo B, Liu H, Jiang L, Jiang L, Geng D, Wu B 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 2990
- [10] John R, Ashokreddy A, Vijayan C, Pradeep T 2010 *Nanotechnology* **22** 165701
- [11] Gaddam S, Bjelkevig C, Ge S, Fukutani K, Dowben P A, Kelber J A 2011 *J. Phys.-Condens. Mat.* **23** 72204
- [12] Howsare C A, Weng X, Bojan V, Snyder D, Robinson J A 2012 *Nanotechnology* **23** 135601
- [13] Vlassioug I, Smirnov S, Regmi M, Surwade S P, Srivastava N, Feenstra R 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 18919
- [14] Niu T, Zhou M, Zhang J, Feng Y, Chen W 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 8409
- [15] Kim S M, Kim J H, Kim K S, Hwangbo Y, Yoon J H, Lee E K 2014 *Nanoscale* **6** 4728
- [16] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D 2009 *Science* **324** 1312
- [17] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T 2008 *Science* **320** 1308
- [18] Piner R, Li H, Kong X, Tao L, Kholmanov I N, Ji H 2013 *ACS Nano* **7** 7495
- [19] Yan K, Peng H, Zhou Y, Li H, Liu Z 2011 *Nano Lett.* **11** 1106
- [20] Lee S, Lee K, Zhong Z 2010 *Nano Lett.* **10** 4702
- [21] Zhao P, Kumamoto A, Kim S, Chen X, Hou B, Chiashi S 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 10755

Preperetions of bi-layer and multi-layer graphene on copper substrates by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their mechanisms*

Li Hao¹⁾²⁾ Fu Zhi-Bing²⁾ Wang Hong-Bin²⁾ Yi Yong¹⁾ Huang Wei²⁾ Zhang Ji-Cheng^{2)†}

1) (*State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621900, China*)

2) (*Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 3 September 2016; revised manuscript received 10 November 2016)

Abstract

Chemical vapor deposition is widely utilized to synthesize graphene with controlled properties for many applications. And it is one of the most important methods for the preparation of graphene with high quality in large area. Cu substrate is most commonly used for the preparation of graphene in chemical vapor deposition. As is well known, the properties of graphene are greatly affected by the number of layers. However, the syntheses and mechanisms of bi-layer and multi-layer graphene on Cu substrates are still under debate. And how to make a breakthrough in realizing the controllable syntheses of bi-layer and multi-layer graphene on Cu substrates has become a direction for many researchers.

In this work, we report bi-layer and multi-layer graphene on Cu substrates prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition. Firstly, the Cu foil is placed on the quartz slides of the tube furnace and heated to 1000 °C with a rate of 15 °C/min. After reaching 1000 °C, the Cu foils annealed for 2 h in a gas mixture of hydrogen (20 sccm) and argon (380 sccm). After that, the graphene growth is carried out at 1000 °C under an 80 sccm gas mixture of argon and ethanol. Then, the samples are cooled down to the room temperature with a rate of 100 °C/min in a protection gas of hydrogen and argon, and then taken out of the furnace. The graphene is prepared on the Cu foils and finally transferred onto the SiO₂/Si substrates.

The quality and number of layers of the as-produced graphene are assessed by field emission scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, and optical microscopy. By tuning the graphene growth, the monolayer, bi-layer and multi-layer graphene with higer quality and better continuity are obtained. And the growth times of monolayer, bi-layer, and four-layers graphene are respectively 25, 40, and 60 s. And we find that the graphene layer will be increased in the process of insulation. The growth mechanisms of bi-layer and multi-layer graphene on copper substrates by atmospheric pressure chemical vapor deposition are also discussed. There will be some indiffusible carbon atoms or radicals near the copper foil surface due to the small molecular diffusion mean free path under normal pressure. We suggest that the bi-layer and multi-layer graphene grown on copper substrates by atmospheric pressure chemical vapor deposition is dominated by van der Waals epitaxial mechanism. This work provides a reference for improving the quality of chemical vapor deposition monolayer, bi-layer and multi-layer graphene.

Keywords: graphene, atmospheric pressure chemical vapor deposition, bi-layer and multi-layer, mechanism

PACS: 81.05.ue, 81.15.gh

DOI: 10.7498/aps.66.058101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11404304), the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Project of China (Grant No. 2014YQ090709), and the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2015B0302003).

† Corresponding author. E-mail: zhangjccaep@126.com