物理学报 Acta Physica Sinica



悬空石墨烯对其表面金纳米膜形貌的影响

田士兵 顾长志 李俊杰

Morphological evolution and liquid-like behavior of gold nanofilm on the suspended graphene

Tian Shi-Bing Gu Chang-Zhi Li Jun-Jie

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 67, 126803 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180844 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180844 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I12

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

扫描电子显微镜法测定金属衬底上石墨烯薄膜的覆盖度

Coverage measurement of graphene film on metallic substrate using scanning electron microscopy 物理学报.2018, 67(7): 076802 http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172654

通过光致还原调制氧化石墨烯寿命并用于微纳图形制备

Lifetime modulation of graphene oxide film by laser direct writing for the fabrication of micropatterns 物理学报.2018, 67(6): 066802 http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172331

介电层表面直接生长石墨烯的研究进展

Research progress of direct synthesis of graphene on dielectric layer 物理学报.2017, 66(21): 216804 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216804

金属衬底上高质量大面积石墨烯的插层及其机制

Intercalation and its mechanism of high quality large area graphene on metal substrate 物理学报.2017, 66(21): 216803 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216803

单层单晶石墨烯与柔性基底界面性能的实验研究

Experimental study on interfacial mechanical behavior of single-layer monocrystalline graphene on a stretchable substrate

物理学报.2017, 66(16): 166801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.166801

悬空石墨烯对其表面金纳米膜形貌的影响*

田士兵 顾长志† 李俊杰‡

(中国科学院物理研究所微加工实验室,北京 100190)

(2018年4月28日收到;2018年5月10日收到修改稿)

石墨烯与金属间的相互作用是石墨烯器件研究中的关键问题之一,其涉及石墨烯器件的电学接触、锂离 子电池石墨烯电极、石墨烯金属光学等方面.本文重点研究了不同层数的悬空石墨烯表面金纳米膜退火前后 的形貌演化过程,观测到两个重要的现象:1)排除基底影响后的悬空石墨烯层数可以通过金纳米膜的形貌特 征进行确认,但其随层数的变化趋势与有基底支撑的石墨烯正好相反;2)退火处理后的悬空石墨烯上的金纳 米膜形貌演化过程具有类似水滴在荷叶上的行为.对悬空石墨烯表面金属纳米膜在退火前后的形貌变化规律 及其现象背后的物理机理进行了详细的讨论和理论解释.

关键词:悬浮石墨烯,纳米金属膜,拉曼

PACS: 68.65.Pq, 81.15.–z

1引言

自从石墨烯发现以来,金属在石墨烯表面的行 为一直是一个重要的科学和工程问题,这是由于金 属/石墨烯的界面在石墨烯器件的大量应用中起到 了非常关键的作用^[1-9].此外,通过观察沉积在石 墨烯上的金属薄膜的形貌还可以用于确定石墨烯 的层数^[10-13]. 然而, 大多数分析都是基于有基底 支撑的石墨烯表面进行的,石墨烯与其衬底的耦合 性质和相互作用可能会隐藏和掩盖石墨烯本身的 固有特性,因此对无支撑的悬空石墨烯开展深入研 究对于揭示石墨烯及其器件的本征特性和功能非 常重要. 最近, 已经有许多基于悬空石墨烯结构的 报道,与非悬空石墨烯器件相比,其拥有更多的新 特性, 例如弹道传输^[14], 完美的热传导^[15] 以及巧 妙的机电响应[16-21]等,而悬空石墨烯与表面金属 结构的界面接触和相互作用都会对石墨烯器件的 特性产生重要影响.因此,悬空石墨烯表面金属在

DOI: 10.7498/aps.67.20180844

各种条件下表现出的物理行为是一个迫切需要深入了解和探讨的问题.但目前金属膜与本征石墨烯 界面方面的研究多集中在有基底支撑的石墨烯上, 而有关悬空石墨烯表面的金属变化行为的研究则 鲜见报道.

本文研究了悬空石墨烯表面金纳米薄膜在退 火前后的形貌变化行为和规律,观察了与石墨烯层 数及其表面润湿性能密切相关的金纳米薄膜的形 态演变的现象.研究发现,在退火过程之前,悬空 石墨烯表面金纳米膜的形态变化与悬空石墨烯的 层数具有密切对应关系,但其与有基底支撑石墨烯 的报道结果完全不同,反映了悬空石墨烯对其表面 金纳米薄膜形态的本征影响.在快速退火过程之 后,发现悬空石墨烯上形成的金液滴具有类似于荷 叶表面上水滴的行为.本文的研究结果为金纳米薄 膜与悬空石墨烯之间的界面行为提供了新的视角, 有助于进一步理解和解决石墨烯器件的基础和应 用研究中的新现象和新问题.

†通信作者. E-mail: czgu@iphy.ac.cn

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 11674387, 61390503, 11574369)和国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0200800, 2016YFA0200400) 资助的课题.

[‡]通信作者. E-mail: jjli@iphy.ac.cn

^{© 2018} 中国物理学会 Chinese Physical Society

2 实 验

2.1 悬空石墨烯及其表面金纳米薄膜的 制备与退火

为了实现悬空石墨烯,首先利用紫外光刻和反 应离子刻蚀技术,在SiO₂(300 nm)/Si衬底上制作 一个周期性的微孔阵列,其直径为5 µm,深度为 500 nm, 如图1(a) 所示. 石墨烯是从天然石墨上机 械剥离得到,置于事先用氧等离子体清洗过的预先 形成微孔图案的SiO₂/Si衬底上^[22].因此,一些微 孔阵列被石墨烯薄片覆盖以形成周期性排布的悬 空石墨烯,用于后面的观察和测试.通过使用光学 显微镜 (Leica DM4000), 在图1(a) 中用红色箭头 标记,在晶片上留下的石墨烯层数可以基于其颜色 对比进行大致区分,但仍需要通过拉曼光谱进一步 验证. 在制备好的悬空石墨烯上, 利用热蒸发方法 沉积金纳米薄膜,在真空度10⁻⁴ Pa条件下,生长 速率控制在0.3 Å/s, 膜厚约为5 nm. 为了观察退 火前后悬空石墨烯上的金纳米膜的形貌变化,样品 在1200°C下进行热退火处理.

2.2 拉曼光谱及表面形貌表征

在图案化的SiO₂/Si基底上的石墨烯薄片进一步通过拉曼光谱测量进行表征,以监测它的缺陷、 无序性、化学修饰和边缘特性.通过使用微拉曼光 谱仪(Horiba/JobinYvon HR800)利用背向散射构 型测量样品的拉曼光谱.使用数值孔径为0.90的 100倍物镜,产生1 μm的激光光斑尺寸,以聚焦激 光束并收集散射光.使用532 nm波长的激光线作 为激发源,激光功率保持在小于0.5 mW,以防止激 光引起的样品损伤.所有的测量均在室温下进行, 用单一洛伦兹形状进行拟合并分析了峰的位置和 半高宽^[23].用聚焦电子束系统中扫描电子显微镜 (SEM)(型号DB235)对石墨烯衬底上的金纳米薄 膜进行高分辨率成像,在ETD (everhart-thornley detector)模式下拍摄照片,得到超高分辨模式下金 膜的精细形貌SEM 图像.

3 结果与讨论

如图1(a)所示,在图案化的SiO₂/Si衬底上覆 盖的剥离石墨烯薄片的颜色从上到下沿着箭头从 浅到深.根据公认的经验判断,图案化的SiO₂/Si 衬底上覆盖的石墨烯的最浅部分是单层石墨烯,其 他两个区域根据颜色演变是多层石墨烯和石墨,然 后再通过拉曼测量来进一步证明以上判断的正确 性.图1(b)显示了在最浅区域(包括两个相邻的测 量区域)上剥离的石墨烯的拉曼光谱,即在微孔上 的单层悬空石墨烯的中心和在微孔外的基底上支 撑的石墨烯.测量的拉曼光谱显示 sp²的共同特征, 即所谓的G峰和2D峰,约在1580和2700 cm⁻¹处. G峰对应于布里渊区中心的E_{2g}声子(Γ点).2D峰 值是D峰在1360 cm⁻¹附近的二阶,这是由于六原 子环的呼吸模式所致.2D峰值源自拉曼散射过程, 其中通过具有相反波矢量(q和-q)的两个声子来 获得动量守恒.因此,G峰和2D峰在拉曼光谱中始 终可见.2D峰在单层石墨烯中是单峰,而在多层石



图1 (a) 在周期性微孔阵列上覆盖的石墨烯薄片的放大 光学图像, 其中单层石墨烯区域、多层石墨烯区域和石墨 区域基于它们的颜色对比度从浅到深来粗略地区分, 分别 由红色箭头表示; (b) 在最浅颜色部分的两个区域上测量 的拉曼光谱, 即在微孔上单层悬空石墨烯的中心和在微孔 外有基底支撑的石墨烯

Fig. 1. (a) A magnified optical image of graphene flakes covered on periodic pit array, where singlelayer graphene region, multi-layers graphene region and graphite region are roughly distinguished based on their color contrast from shallow to deepand also denoted by red arrows, respectively; (b) Raman spectra measured on two regions of the shallowest color part: the center of a single-layer suspended graphene on the pit and supported graphene on the substrate outside the pit. 墨烯中分裂成四个谱带,反映了谱带结构的演 变^[24,25].因此,可以看出,两个区域上的石墨烯均 为单层,具有低密度缺陷,特别是由于没有D峰而 悬空石墨烯.另外,与基底上的石墨烯峰的峰位相 比,悬空石墨烯出现蓝移现象,这可能是由于石墨 烯在两个区域上的表面张力不同造成的.得注意的 是,悬空石墨烯上的G峰强度变弱,这可以解释为 基底支撑的石墨烯被基底或基底与石墨烯之间的 水分子强烈掺杂引起,导致G峰强度更大^[26].相比 之下,悬空石墨烯几乎没有缺陷并且未掺杂,显示 出石墨烯的本征特征.

在确定了具有低密度缺陷的悬空单层石墨烯 的形成之后,进一步研究了金纳米薄膜的形态与悬 空石墨烯层数的依赖关系.图2分别显示了微孔阵 列上悬空的单层石墨烯、多层石墨烯和石墨的拉曼 光谱.可以看到,随着石墨烯层数的增加,拉曼光 谱的所有峰都出现蓝移,其中悬空石墨的峰与基底 支撑的石墨的峰相同,这可能是源于石墨烯中的应 变效应.与悬空单层石墨烯相比,多层石墨烯由于 层间耦合效应的存在而具有较低的应变密度或较 高的表面相互作用能,并且应变密度可以降到最低 并呈现出石墨的整体性质.



图 2 悬空单层石墨烯、多层石墨烯和石墨的拉曼光谱 Fig. 2. Raman spectra of suspended single layer graphene, multi-layer graphene and graphite.

相应地,我们在同一样品上的这三个悬空区处 观察到金颗粒的形态.图3(a)、图3(c)和图3(e)分 别为在单层石墨烯、多层石墨烯和石墨上厚度为 5 nm 金纳米膜的SEM图像.可以看出,随着石墨 烯层数的增加,金纳米薄膜的延续性变好.并且, 图3(b)、图3(d)和图3(f)依次显示了金颗粒的高 放大倍数的SEM图,表明随着悬空石墨烯层数的 增加,金颗粒的尺寸从约250 nm 减小到约40 nm. 这种趋势与在基底支撑的石墨烯上观察到的情况 相反,即金颗粒的尺寸随着石墨烯层数的增加而增 加,这与以往的研究结果一致^[10].这种相反的趋 势可以由样品模型进行解释. 具有高相互作用能 量的基底(如SiO₂/Si)被另一个具有低相互作用能 量的基底取代, 如空气(假设空气可以被看作是基 底). 因此,随着石墨烯层数的增加,基底相互作用 的屏蔽效应将变弱.因此,多层石墨烯的相互作用 将大于单层石墨烯的相互作用,这导致抵抗金原子 在表面上的迁移以形成更大的颗粒.结合我们以前 从基底支撑的石墨烯中观察到的结果,可以绘出金 颗粒的尺寸随着石墨烯层数变化的完整趋势图,如 图4所示. 一般情况下, 除石墨外, 单层石墨烯上的 金颗粒尺寸大于多层石墨烯上的金颗粒尺寸,而悬 空石墨烯上的金颗粒尺寸大于相同样品下衬底支 撑的石墨烯上的金颗粒尺寸,基于金纳米颗粒的形 态和颗粒尺度的变化规律,可以建立完整的测定悬 空石墨烯层数的方法.



图 3 金纳米膜在不同悬空基底表面的形貌对比 (a), (b) 悬空 单层石墨烯上的金膜的 SEM 图像和中心区域的高倍率 SEM 图 像; (c), (d) 悬空的多层石墨烯表面金膜的 SEM 图像和中心区 域的高倍率 SEM 图像; (e), (f) 悬空石墨片上的金膜的 SEM 图 像和中心区域的高倍率 SEM 图像

Fig. 3. Morphology comparison of gold nano-films covered on different graphene substrates: (a), (b) SEM images of gold film on the suspended single layer graphene and highmagnification SEM image of central zone of (a); (c), (d) SEM images of gold film on the suspended multi-layer graphene and high-magnification SEM image of central zone of (c); (e), (f) SEM images of gold film on the suspended graphite and high-magnification SEM image of central zone of (e).



图 4 金颗粒大小随石墨烯层数变化的趋势图 Fig. 4. Full tendency diagram of size of gold particles varying with number of graphene layers.

从图3所示不同石墨烯基底表面金膜形貌的 变化,可以清楚地观察到沉积在悬空石墨烯上的 金属颗粒的尺寸和密度比基底支撑的石墨烯上沉 积的金属颗粒大. 悬空石墨烯上的金形成许多单 晶颗粒的聚集,而不是像基底支撑的石墨烯上的 准继续膜. 这个现象可以从金原子与石墨烯表面 原子之间的相互作用能 E。以及金原子之间的结 合能Ea两个方面给出解释. 在沉积过程中, 金原 子到达表面, Es可以作为拉力以防止其在表面上 的更多迁移或限制其扩散路径,并限制金原子从 表面离开到真空, 而 Ea 对后到达表面的金原子起 吸引作用,以形成稳定的金颗粒.其中,金颗粒的 大小D就是Ea和Es的差值,可以写成等式^[27,28]: $D \propto e^{-(E_s - E_a)/(k_B T)}$,其中 k_B 是玻尔兹曼常数,T 是沉积温度. 众所周知, 石墨烯由于其邻近原子之 间的强π键是化学惰性的,并且石墨层之间存在弱 范德瓦耳斯力. 换句话说, 本征石墨烯具有非常低 的Es,可以直接导致高迁移率、长扩散路径,并且 在该表面上可以形成大尺寸的单个金晶粒. 然而, 对于基底支撑的石墨烯,与以前报道的石墨烯中的 金属插层相比,与基底相互作用的能量将变得很 大^[29].因此,基底所支撑的石墨烯上的金颗粒尺寸 小于悬空石墨烯上的金颗粒尺寸.此外,由于基底 上石墨烯的表面能量取决于其基底,因此显示了石 墨烯的水透明性质^[30].可以推断,如果其基底被空 气取代,那么石墨烯薄膜可能具有低表面能并表现 出超疏水性,如我们之前在垂直石墨烯薄片润湿中 的分析^[31].

为了进一步观察石墨烯和金属间的相互作用, 悬空石墨烯上沉积5 nm 厚的金纳米膜在1200 °C 条件下进行退火,退火时间为20 s. 图5(a)和 图 5 (b) 显示了退火后悬空表面上金团聚形态的 典型 SEM 图像.可以看出,当温度高于金的熔点 时,金属在悬空石墨烯上的行为表现与图 5 (c) 所示 的荷花叶上水滴的行为相类似.大部分金原子聚集 在一起并形成更大的金属膜,只有少数金纳米颗粒 存在于悬空石墨烯的表面上,这是由于沉积金属使 石墨烯表面可能产生少量的缺陷,从而具有较强的 吸收能力.当较高能量的金原子撞击在石墨烯表面 时,这些高能量的金原子是不可避免的,因为它们 的能量分布满足玻尔兹曼分布.为了确定石墨烯 效应,我们观察了基底上退火后金颗粒的形态,如 图 5 (d) 所示,与石墨烯上的情况完全不同.这表明 基底对金原子的束缚能相对石墨烯对金原子的束 缚非常高.因此,悬空石墨烯上金的行为主要取决 于本征石墨烯的低表面能或惰性化学性质.



图5 金纳米薄膜的 SEM 图像 (a) 退火后悬空和不通风 的石墨烯上的金膜; (b) 倾斜 45° 的图 (a); (c) 荷叶效应 与图 (a) 的比较; (d) 基底上金膜退火后的形态

Fig. 5. SEM images of gold nanofilm: (a) The gold film on the suspended graphene after annealing; (b) the panel (a) in title 45° ; (c) lotus effect as a comparison with panel (a); (d) the gold nanofilm on the substrate after annealing.

4 结 论

通过悬空石墨烯上金纳米薄膜的形貌演变及 退火实验,我们发现随着悬空石墨烯层数的增加, 其表面的金颗粒尺寸从约250 nm减小到约40 nm, 这种悬空石墨烯上金属形态的厚度依赖特性与有 基底支撑的石墨烯上发现的用于确定多少层石墨 烯的方式正好相反,极大地拓展了石墨烯表面的金 颗粒尺寸与石墨烯层数的依赖关系,从而完善了用 金颗粒尺寸确定石墨烯层数的实验方法.此外,由 于本征石墨烯的惰性化学性质和与金原子低的相 互作用能,在悬空石墨烯上退火后的金纳米膜的演 变行为类似于荷叶表面上的水,这种行为表明作为 微纳加工过程刻蚀掩模的金纳米膜可以通过退火 方法小心去除,但又对石墨烯无破坏,非常有利于 图案化悬空石墨烯器件的加工和制造.

参考文献

- Xia F, Perebeinos V, Lin Y M, Wu Y, Avouris P 2011 Nat. Nanotechnol. 6 179
- [2] Grosse K L, Bae M H, Lian F F, Pop E, King W P 2011 Nat. Nanotechnol. 6 287
- [3] Wang Z, Xie R, Bui C T, Liu D, Ni X, Li B, Thong J T L 2011 Nano Lett. 11 113
- [4] Goyal V, Balandin A A 2012 Appl. Phys. Lett. 100 073113
- [5] Huard B, Stander N, Sulpizio J A, Goldhaber-Gordon D 2008 Phys. Rev. B 78 121402
- [6] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, Karpan V M, van den Brink J, Kelly P J 2008 Phys. Rev. Lett. 101 026803
- [7] Krstic V, Obergfell D, Hansel S, Rikken G L, Blokland J H, Ferreira M S, Roth S 2008 Nano Lett. 8 1700
- [8] Gong C, Hinojos D, Wang W, Nijem N, Shan B, Wallace R M, Cho K, Chabal Y J 2012 ACS Nano 6 5381
- [9] Zan R, Bangert U, Ramasse Q, Novoselov K S 2012 J. Phys. Chem. Lett. 3 953
- [10] Zhou H, Qiu C, Liu Z, Yang H, Hu L, Liu J, Yang H, Gu C, Sun L 2010 J. Am. Chem. Soc. 132 944
- [11] Zhou H Q, Qiu C Y, Yu F, Yang H C, Chen M J, Hu L
 J, Sun L F 2011 J. Phys. Chem. C 115 11348
- [12] Zhou H Q, Yu F, Yang H C, Chen M J, Wang G, Sun L F 2011 Chem. Phys. Lett. 518 76
- [13] Zhou H, Yu F, Yang H, Qiu C, Chen M, Hu L, Guo Y, Yang H, Gu C, Sun L 2011 *Chem. Commun.* 47 9408
- [14] Du X, Skachko I, Barker A, Andrei E Y 2008 Nat. Nanotechnol. 3 491
- [15] Balandin A A 2011 Nat. Mater. 10 569

- [16] Shi Z W, Lu H L, Zhang L C, Yang R, Wang Y, Liu D H, Guo H M, Shi D X, Gao H J, Wang E G, Zhang G Y 2012 Nano Res. 5 82
- [17] Newaz A K, Puzyrev Y S, Wang B, Pantelides S T, Bolotin K I 2012 Nat. Commun. 3 734
- [18] Chen C, Rosenblatt S, Bolotin K I, Kalb W, Kim P, Kymissis I, Stormer H L, Heinz T F, Hone J 2009 Nat. Nanotechnol. 4 861
- [19] Klimov N N, Jung S, Zhu S, Li T, Wright C A, Solares S D, Newell D B, Zhitenev N B, Stroscio J A 2012 Science 336 1557
- [20] Lindahl N, Midtvedt D, Svensson J, Nerushev O A, Lindvall N, Isacsson A, Campbell E E 2012 Nano Lett. 12 3526
- [21] Bunch J S, van der Zande A M, Verbridge S S, Frank I W, Tanenbaum D M, Parpia J M, Craighead H G, McEuen P L 2007 Science **315** 490
- [22] 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
- [23] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P, Shen Z X 2008 ACS Nano 2 2301
- [24] 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
- [25] Zabel J, Nair R R, Ott A, Georgiou T, Geim A K, Novoselov K S, Casiraghi C 2012 Nano Lett. 12 617
- [26] Pisana S, Lazzeri M, Casiraghi C, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C, Mauri F 2007 Nat. Mater. 6 198
- [27] Ma L Y, Tang L, Guan Z L, He K, An K, Ma X C, Jia J F, Xue Q K, Han Y, Huang S, Liu F 2006 *Phys. Rev. Lett.* 97 266102
- [28] Mo Y W, Kleiner J, Webb M B, Lagally M G 1991 Phys. Rev. Lett. 66 1998
- [29] Huang L, Pan Y, Pan L D, Gao M, Xu W Y, Que Y D, Zhou H T, Wang Y L, Du S X, Gao H J 2011 Appl. Phys. Lett. 99 163107
- [30] Rafiee J, Mi X, Gullapalli H, Thomas A V, Yavari F, Shi Y, Ajayan P M, Koratkar N A 2012 Nat. Mater. 11 217
- [31] Tian S, Li L, Sun W, Xia X, Han D, Li J, Gu C 2012 Sci. Rep. 2 511

Morphological evolution and liquid-like behavior of gold nanofilm on the suspended graphene^{*}

Tian Shi-Bing Gu Chang-Zhi[†] Li Jun-Jie[‡]

(Laboratory of Microfabrication, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China) (Received 28 April 2018; revised manuscript received 10 May 2018)

Abstract

The morphological evolutions of gold nanofilm on the suspended graphene is investigated before and after an annealing process, and two important phenomena are observed. First, the layer number of suspended graphene can be determined by the morphological change of gold nanofilm, and it is noteworthy that as-observed results without the substrate supporting effect are completely contrary to previously reported results of the graphene supported by the substrate. Second, after a rapid and careful annealing process, the gold nanofilm on the suspended graphene shows a liquid-like behavior as if the water is on the lotus leave surface. The mechanisms behind these phenomena are discussed in detail. These results provide very useful information for many applications such as metal intercalation in graphene, electronic contact between metal and graphene, fabrication of patterned suspended graphene device, etc.

Keywords: suspended graphene, metal nanofilm, Raman

PACS: 68.65.Pq, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.67.20180844

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674387, 61390503, 11574369) and the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0200800, 2016YFA0200400).

[†] Corresponding author. E-mail: czgu@iphy.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: jjli@iphy.ac.cn