DOI:10.19789/j.1004-9398.2016.02.007

大面积单层石墨烯薄膜的生长与转移

陈 昱 何凯新 刘雨彤 张 端
(首都师范大学初等教育学院,北京 100048)

摘 要

本文章主要研究通过化学气相沉积法制备大面积的单层石墨烯薄膜,利用转移法将薄膜转移到任意衬底上,并使用拉曼光谱图表征此薄膜为单层的石墨烯薄膜. 从而制备出大面积高质量可转移的石墨烯薄膜. 为未来研究石墨烯的一些物理特性、化学特性及其一些器件有着重要的意义.

关键词: 石墨烯,拉曼,化学气相沉积法,转移.
中图分类号: O613

0 引 言

单层石墨烯是 sp^2 键碳原子组成的二维的纳米材料,由于它有独特的带隙结构和物理特性[1],高强度[2]、高电迁移率[3]、高热导率[4]等而备受广大学者的关注. 目前的研究方法大部分是以微机械力剥离高定向热解石墨来制备单层石墨烯,这种方法制备的单层石墨烯尺寸比较小,大约小于 1 000 μm^2. 另一种获取石墨烯方法为从碳化硅单晶表面上解析硅[5,6],使表面沉积成碳原子薄膜[7-11]为多层的石墨烯薄膜.

对于未来电子器件应用的要求为大面积高质量的石墨烯[12,13]. 但是目前的场效应管都是由实验室微机械剥离法制成的,对于现在微电子时代的硅器件要求差之甚远,不能达到硅的适应范围,从而导致性能下降. 大面积高质量的石墨烯可以更好的避免在制作复杂的器件和集成器[14-17]过程中尺寸上的缺陷.

通过化学气相沉积方法制备出大面积高质量的石墨烯薄膜达到对电子器件应用的要求,且可以在任意衬底上进行转移,将对未来研究石墨烯及其在替代硅半导体材料上起到基础性的作用.

收稿日期: 2015-01-19

1 实验与研究

1.1 石墨烯的生长

1.1.1 化学气相沉积法制备单层石墨烯的原理

通过化学气相沉积法制备高质量大面积的单层石墨烯薄膜的步骤: 首先,(如图 1-a 所示) 将厚度为 25 μm 的铜箔进行弯折形成铜盒基底. 将铜盒基底放入自制直径为 46 mm 的石英炉中,通入甲烷流速 10SCCM 和氢气流速为 10SCCM(如图 1-b 所示) . 温度加热到 1035 ℃以上,甲烷作为生长的碳源,高温使甲烷热解形成碳原子和氢气,碳原子在铜表面结晶形成石墨烯; 由于衬底铜易被氧化,通入氢气可以保护铜,并将铜表面上的氧化物清除.

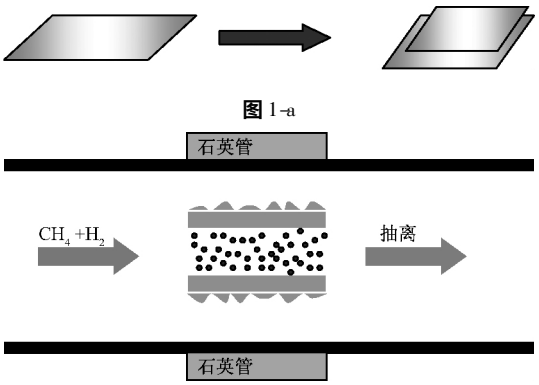


图 1 (a) 将铜箔弯折成密闭铜盒基底 (b) 自制石墨烯生长炉

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.1.2 石墨烯生长时间的研讨

为了研究其物理性质,通过观察石墨烯薄膜在电子显微镜下的成像(如图 2 所示),对比不同生长时间下的石墨烯薄膜尺寸大小.

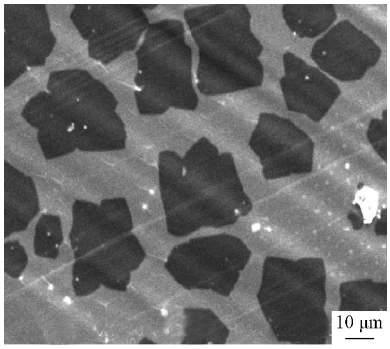


图 2-a

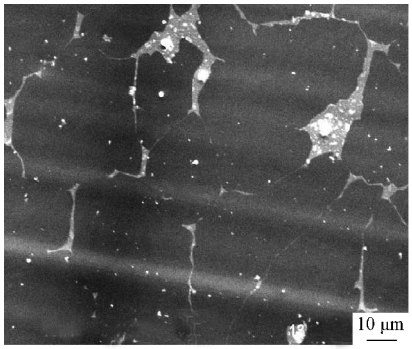


图 2-b

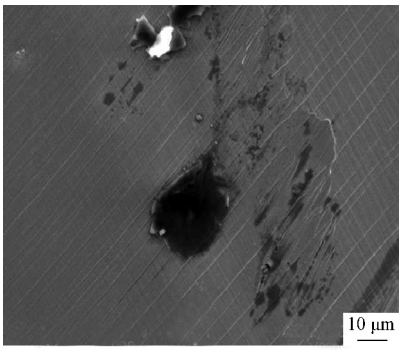


图 2-c

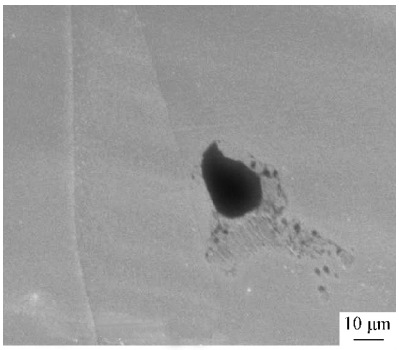


图 2-d

图 2 在电子显微镜下,(a)图为生长时间为 5 分钟的石墨烯薄膜;(b)图为生长时间为 9 分钟的石墨烯薄膜;(c)图为生长时间为 30 分钟的石墨烯薄膜;(d)图为生长时间为 60 分钟的石墨烯薄膜

图 2(a-d)为样品在 1035 ℃,低压条件下,通入 H_2 和 CH_4 化学计量为 1∶1进行生长,生长时间分别为 5 分钟,9 分钟,30 分钟,60 分钟的石墨烯的扫描电子显微镜图. 图 2-a,石墨烯在铜基底上以片状存在,间距较大,有少量渣滓,在 10 μm 的标度尺下,对角线长度可以达到 30 μm. 图 2-b,石墨烯仍以片状附着在铜盒内侧表面,间距较小,渣滓也有所减少,在相同的标度尺下,对角线长度平均可以达到 85 μm. 图 2-c,石墨烯以膜状存在铜盒内侧表面上,面积很大,无明显间距,但仍有少量渣滓. 通过图 2-a、2-b 比较发现,面积逐渐增大,间距逐渐减少;图 2-a、2-b、2-c 比较,面积无限增大,间距逐渐消失,有比较平行的结痕. 图 2-d,完全覆盖铜衬底,结痕完全消失. 从而说明,随着生长时间的增长,石墨烯的面积逐渐增大,间距减小,石墨烯未出现多层现象,证明其生长是表面结晶而非沉积方式.

1.2 石墨烯的转移

1.2.1 石墨烯转移原理

为了更好的证明通过化学气相沉积法生长的石墨烯为大面积的,所以与微机械剥离法进行对比,将生长的石墨烯转移到镀层厚 200 ~ 300 nm 厚二氧化硅的硅基底上.

转移方法(如图 3 所示):首先,将生长完成的铜盒剪取 0.5 cm^2 大小的铜片,在内测均匀涂抹 PMMA 有机玻璃试剂,方便石墨烯薄膜与铜基底进行完全分离. 其次,放入 50 毫升 0.10% 的过硫酸铵溶液中浸泡去除铜基底. 过硫酸铵溶液与同类型的氯化铁试剂相比,反应后不会引入多余的杂质. 然

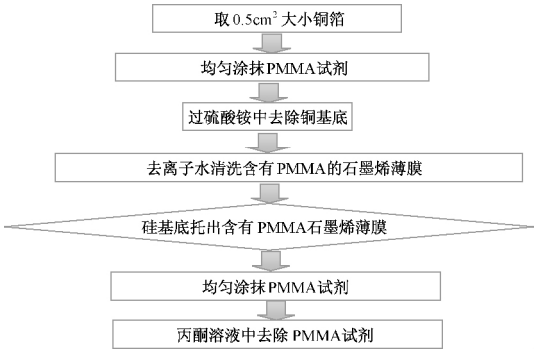


图 3 在硅衬底上转移石墨烯流程图

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

后,用去离子水清洗残留在薄膜表面的过硫酸铵. 接着,用硅衬底托出含有 PMMA 石墨烯薄膜,第二次均匀涂满 PMMA 试剂,防止薄膜断裂. 最后,放入丙酮溶液中浸泡一定时间,待完全去除表面 PMMA 后取出.

最后,在硅衬底上成功转移出石墨烯薄膜.

1.2.2　光学显微镜下石墨烯尺寸研究

为了验证化学气相沉积法的优点,将成功转移石墨烯的硅衬底放在光学显微镜下与微机械剥离法得到的石墨烯薄膜进行尺寸对比.

图 4 为光学显微镜下的石墨烯,图 4-a 为通过微机械剥离法得到的石墨烯薄膜在光学显微镜下的成像,图中石墨烯只有所标记的三角区域,面积很小. 图 4-b ~ e 为通过化学气相沉积法生长时间分别为 5 分钟,9 分钟,30 分钟,60 分钟石墨烯在电子显微镜下的成像. 图 4-b. 块状面积较小,间隙很大,不完整,有杂质存在. 图 4-c. 块状面积增大,间隙较大且不完整,有少量杂质存在. 图 4-d. 整体以膜状存在且较完整,有少部分杂质存在. 图 4-e. 以完整膜状存在,没有明显杂质.

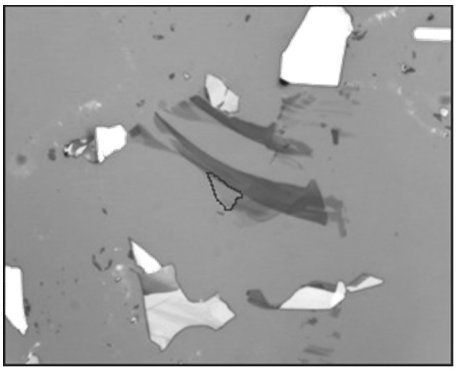


图 4-a

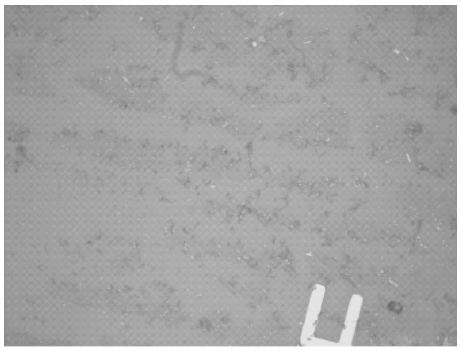


图 4-b

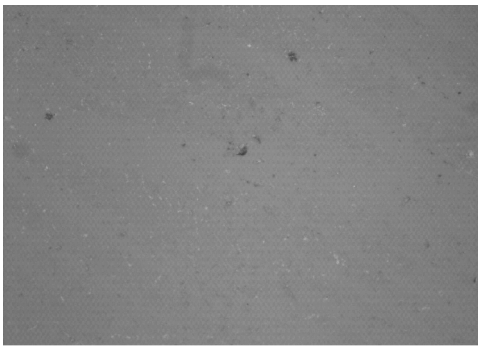


图 4-c

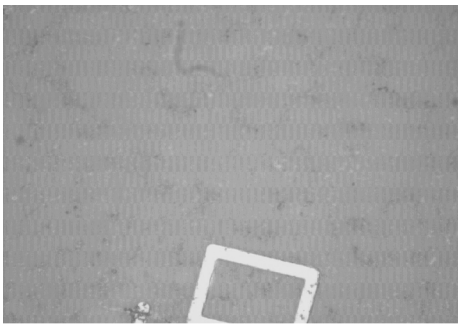


图 4-d

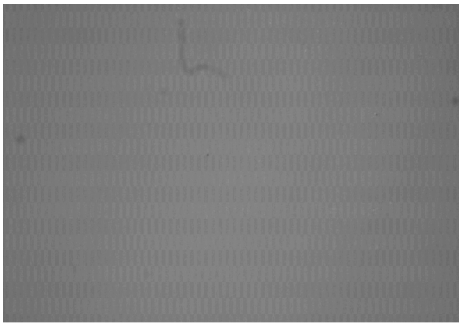


图 4-e

图 4　在光学显微镜下,(a) 图为通过微机械剥离法制备的石墨烯; (b) 图为生长时间为 5 分钟转移的石墨烯; (c) 图为生长时间为 9 分钟转移的石墨烯; (d) 图为生长时间为 30 分钟转移的石墨烯; (e) 图为生长时间为 60 分钟转移的石墨烯.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.3 拉曼光谱的表征

为了验证化学气相沉积法得到的石墨烯为单层石墨烯,利用拉曼光谱进行表征.

图 5-a ~ d 分别为为生长时间为 5 分钟,9 分钟,30 分钟,60 分钟转移的石墨烯拉曼光谱图,与文献中[18]报道的用微机械剥离法生长的石墨烯的拉曼光谱基本一致,2D 峰为单层石墨烯特征峰,表明它们均为单层石墨烯.

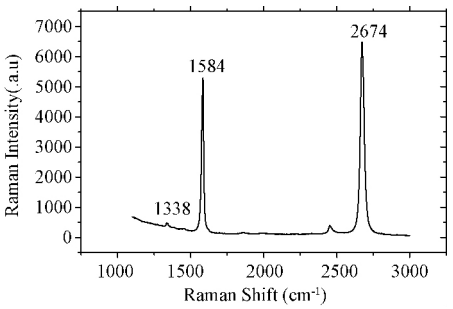


图 5-a

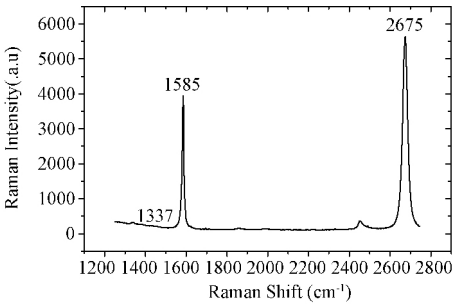


图 5-b

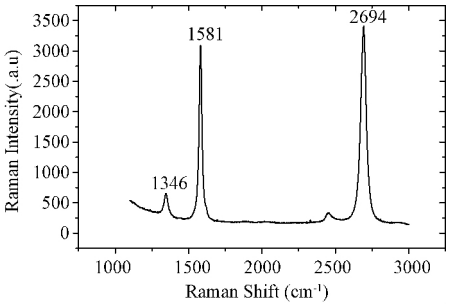


图 5-c

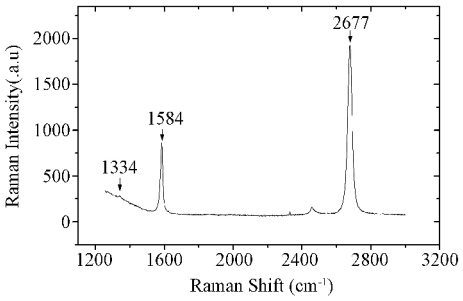


图 5-d

图 5 拉曼光谱峰值表征图,(a) 图为生长时间为 5 分钟转移的石墨烯;(b) 图为生长时间为 9 分钟转移的石墨烯;(c) 图为生长时间为 30 分钟转移的石墨烯;(d) 图为生长时间为 60 分钟转移的石墨烯.

通过实验发现,相比于微机械剥离法,化学气相沉积方法更能制作出大面积的石墨烯薄膜,且随着生长时间的增加,石墨烯尺寸逐渐增大,空隙逐渐减小. 大约在时间为 60 分钟时能够生长出大面积的石墨烯薄膜并可转移到任意衬底上.

2 结 论

采用化学气相沉积法生长的石墨烯薄膜,是沿着衬底表面结晶的方式生长,不是类似解析硅表面沉积的方式生长,所以只能生长出单层而非多层的石墨烯. 通过将石墨烯转移到硅衬底上,与微机械力剥离法制备的相比较,证明此方法制备出的石墨烯薄膜为大面积的,且通过拉曼测试为单层的,并且可在任意衬底上进行转移. 这将对研究单层石墨烯物理特性及未来生产复杂的装置和集成器件有着重要意义.

参 考 文 献

[1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6: 183.

[2] Grantab R, Shenoy V B, Ruoff R S. Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene [J]. Science, 2010, 330: 946.

[3] Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, van der Zande A M, et al. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts [J]. Nature, 2011, 469: 389.

[4] Bagri A, Kim S P, Ruoff R S, et al. Thermal transport across twin grain boundaries in polycrystalline graphene from nonequilibrium molecular dynamics simulations [J]. Nano Lett, 2011, 11: 3917.

[5] Berger C, Song Z, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene [J]. Science, 2006,

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

312: 1191.

[6] Emtsev K V, Bostwick A, Hom K, et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide [J]. Nature Materials, 2009, 8: 203.

[7] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Epitaxial graphene on ruthenium [J]. Nature Materials, 2008, 7: 406.

[8] Yu Q, Lian J, Siriponglert S, et al. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93: 113103.

[9] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. Nature, 2009, 457: 706.

[10] Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition [J]. Nano Letters, 2009, 9: 30.

[11] Coraux J, N'Diaye A T, Busse C, et al. Structural coherency of graphene on Ir(111) [J]. Nano Letters, 2008, 8: 565.

[12] Zhao Z, Shan Z, Zhang C, et al. Study on the diffusion mechanism of graphene grown on copper pockets [J]. Small, 2015, 11: 1418.

[13] Hao Y, Bharathi M S, Wang L, et al. The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper [J]. Science, 2013, 342: 720.

[14] Kim S, Nah J, Jo I, et al. Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al_2O_3 dielectric [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94: 062107.

[15] Blake P, Brimicombe P D, Nair R R, et al. Graphene-based liquid crystal device [J]. Applied Physics Letters, 2008, 8: 1704.

[16] Nair R R, Blacke P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. Science, 2008, 320: 1308.

[17] Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. Nano Letters, 2008, 8: 323.

[18] Li X S, Magnuson C, Venugopal A, et al. Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process [J]. Nano Letters, 2010, 10: 4328.

The Growth and Transfer of the Large-area Single-layer Graphene Films

Chen Yu　He Kaixin　Liu Yutong　Zhang Duan

(College of Elementary Educational, Capital Normal University, Beijing　100048)

Abstract

This article mainly focuses on how to make large-area single-layer graphene films by means of chemical vapor deposition. The detailed procedures are as follows. Firstly, use transfer method transfer film onto a substrate. Then use Raman spectra to distinguish whether it is single-layer ones or not. Finally, large-area and high quality single-layer graphene films which can also be transferred have been made. It is meaningful for researchers to study its physical properties, chemical properties and other characteristics.

Key words: graphene, Raman, chemical vapor deposition, transfer.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net