

# 单层和双层石墨烯的可控制备和结构表征

崔宜之<sup>1</sup> 李 军<sup>2</sup> 徐 军<sup>1</sup> 刘 冰<sup>2</sup> 杨 贺<sup>2</sup> 张永欣<sup>2</sup> 申承民<sup>2\*</sup>

(1.北京市中关村中学 北京 100080; 2.北京凝聚态物理国家实验室中国科学院物理研究所 北京 100190)

## Synthesis and Structural Characterization of Single-and Bi-layer Graphene

Cui Yizhi<sup>1</sup>, Li Jun<sup>2</sup>, Xu Jun<sup>1</sup>, Liu Bing<sup>2</sup>, Yang He<sup>2</sup>, Zhang Yongxin<sup>2</sup>, Shen Chengmin<sup>2</sup>

(1. Beijing Zhongguancun High School, Beijing 100080, China;

2. Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy Science, Beijing 100190, China)

**Abstract** The single-and bi-layer graphene were synthesized on substrate of Cu foil by chemical vapor deposition (CVD). The impacts of the deposition conditions, including the pressure, flow rates of CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and Ar, substrate and annealing temperatures and times, and Cu foil thickness, on the number of layer and microstructures of the graphene were evaluated. The graphene was characterized with optical microscopy, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy. The results indicate that the number of graphene layer can be controlled by adjusting the deposition conditions. For instance, bi-layer graphene, 20 ~ 30 μm in size, was synthesized at 1000°C and 1.0 × 10<sup>4</sup> Pa for 5 min on 25 μm Cu foil with CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and Ar flow rates of 0.5, 30.0, and 500 mL/min, respectively, and annealed at 1000°C for 30 min. The single-layer graphene film and bilayer graphene islands were also synthesized. The possible mechanisms responsible for the growth of bilayer graphene were also tentatively discussed.

**Keywords** Bilayer Graphene, Chemical vapor deposition (CVD), Copper foils

**摘要** 以甲烷作为碳源,采用化学气相沉积方法低压下在两种不同厚度的铜箔上生长出石墨烯。利用光学显微镜、拉曼光谱、扫描电子显微镜对石墨烯的结构、形貌和层数进行了表征。结果表明,可以通过调控反应的生长参数来控制石墨烯的层数,实现了单层石墨烯膜、双层石墨烯岛以及双层石墨烯膜的可控制备。并对不同层数石墨烯生长的机制进行初步的分析。

**关键词** 双层石墨烯 化学气相沉积(CVD) 铜箔

中图分类号: TN386; O469

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1672-7126.2014.08.19

石墨烯(Graphene)是由碳原子间以  $sp^2$  杂化形成六角环,然后延伸形成如蜂窝状单层原子二维晶体结构,是一个不同寻常的二维电子体系<sup>[1]</sup>。石墨单层或薄层材料由英国科学家在2004年首次报道,由于石墨烯所具有的能够单独稳定存在的二维结构及表现出来的独特物性已经引起了科学家们的极大兴趣<sup>[2]</sup>。如石墨烯具有半金属性、线性能量色散,高的本征迁移率(约 200,000 cm<sup>2</sup>/Vs),室温可以观察到量子霍尔效应,非零最小量子电导率和

Klein 隧穿等,使其在场效应晶体管、高频电子器件、光调制器、透明导电薄膜、功能复合材料、储能材料、传感器等方面有广阔的应用前景<sup>[3-6]</sup>。

目前,对于石墨烯的制备方法主要有:机械剥离、单晶金属表面外延生长、SiC 外延生长、氧化还原及化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)法等<sup>[2,7-12]</sup>。机械剥离虽然可以得到没有缺陷的、结构完美的单层石墨烯,但尺寸问题限制了其应用;在单晶金属表面外延生长石墨烯,可以得到大面积

和高质量的单层石墨烯,但对设备和实验条件要求很高;通过 SiC 外延生长的石墨烯,其层数难以控制并存在较多缺陷。由于 CVD 方法在纳米材料制备方面具有许多独特优势,常用于半导体工业中制备薄膜。

CVD 方法制备的石墨烯,具有大尺寸、层数均一、结构完整、透光性好、易于转移、适合规模生产等诸多优点,而逐渐成为一种重要的石墨烯制备方法。CVD 方法制备石墨烯的最初研究中,最早是使用多晶 Ni 基底作为催化剂,生长出单层的石墨烯<sup>[13]</sup>。由于碳在 Ni 中溶解度较大,导致石墨烯的尺寸较小,成分不均匀,层数难以控制<sup>[14]</sup>,因此, Ni 不是一种非常合适制备单层石墨烯的衬底。2009 年,美国德州大学奥斯汀分校的 Ruoff 研究组利用多晶 Cu 作为衬底,在低压下于 Cu 表面上生长出大面积的单层石墨烯<sup>[12]</sup>。在此基础上, CVD 方法的石墨烯合成研究取得飞速发展,被认为是一种很有前途的制备石墨烯的方法。尽管单层石墨烯具有许多新颖的物理性质,但由于单层石墨烯具有能量线性色散关系,带隙为零,因此限制其在逻辑开关和存储器中的应用。而双层石墨烯不仅在外电场诱导下将其带隙打开,而且还可以实现对其带隙进行调控(最大 250 meV),可用于制备隧道场效应晶体管 and 可调谐激光器二极管,因此引起人们的广泛关注<sup>[15-16]</sup>。

本文采用 CVD 方法,通过控制实验参数,在多晶铜衬底上制备出了大面积的单层及双层石墨烯,并用光学显微镜(OM)、场发射扫描电子显微镜(SEM)以及拉曼光谱对制备出来的石墨烯薄膜进行了表征与分析。

## 1 实验部分

### 1.1 石墨烯的制备

实验使用天津市凯恒公司生产的单温区管式高温电炉作为 CVD 加热装置,如图 1 所示。首先将铜箔的尺寸固定为 1 cm × 1 cm 大小,然后放置于 100 mL 的烧杯中,依次用适量的丙酮和无水乙醇超声清洗 15 min,最后用氮气吹干。将干燥后的铜箔放入石英舟中,放入石英管中并使其处于 CVD 电炉中心的恒温加热区段,将石英管密封。打开机械泵抽真空至 1.0 Pa 以下后,向石英管中通入一定量的氢气和氩气后启动升温程序。在 50 min 内将温度由室温升高到 1000℃(或者 60 min 内由室温升高到 1050℃),并在该温度下保温 30 min,这是为了还原铜箔

表面的氧化物以及增大铜的晶粒尺寸。然后调节真空度至  $1.0 \times 10^4$  Pa,通入适量的甲烷,反应 30 min 后,自然降至室温。得到在 Cu 衬底上制备出了石墨烯薄膜。

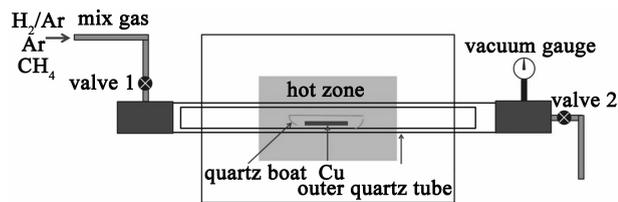


图 1 Cu 表面制备石墨烯的 CVD 装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of CVD reactor for graphene growth on copper

### 1.2 石墨烯的转移

石墨烯的转移过程如图 2 所示。在生长石墨烯的铜箔表面旋涂上一层高分子聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA)后,将样品放在 180℃的热板上烘烤 1 min,然后将涂有 PMMA 的石墨烯样品放入 0.05 mol/L 的 FeCl<sub>3</sub> 溶液中,大约 24 h 过后,铜箔被彻底刻蚀掉。用载玻片取出漂浮在溶液表面上的样品,用去离子水反复清洗,最后,用 SiO<sub>2</sub>片将 PMMA/G 薄膜捞起,自然烘干后,将样品放入 90℃的丙酮中煮三次,每次 10 min,除去覆盖在石墨烯表面上的 PMMA,最后分别用酒精,去离子水清洗,氮气吹干,得到转移到 300 nmSiO<sub>2</sub>/Si 基底上的石墨烯样品。

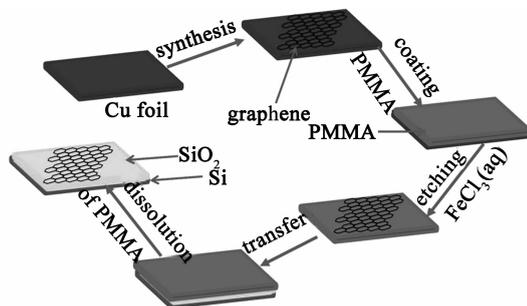


图 2 石墨烯转移流程图

Fig.2 Schematic diagram of graphene film transfer

## 2 结果与讨论

### 2.1 退火温度对不同厚度铜表面形貌的影响

许多文献报道表明,采用 CVD 方法在铜箔上制备石墨烯的过程中,对铜箔表面的前期处理显得尤

为重要。用丙酮和无水乙醇超声处理,可以除去铜箔表面的有机物,却无法除去铜箔表面的氧化物等杂质。因为即使铜箔具有很高的纯度(25  $\mu\text{m}$  厚、纯度为 99.8% 和 250  $\mu\text{m}$  厚、纯度为 99.98%),一旦铜箔暴露在潮湿的空气中,会缓慢反应生成氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )、氢氧化铜( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )、碱式碳酸铜( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )等化合物。这些化合物不仅会降低 Cu 的催化活性,而且在 Cu 表面形成许多杂质。所以在石墨烯生长之前,必须将铜箔在高温和氢气的环境中退火,以利用  $\text{H}_2$  的还原性处理掉部分化合物。图 3 为两种不同规格的铜箔在 1000 $^\circ\text{C}$  以上退火 30 min 前后的光学显微镜(OM)照片,图 3(a)是厚度为 250  $\mu\text{m}$ ,纯度为 99.98% 的铜箔在退火前(经酒精、丙酮超声预处理后)的 OM 照片,可以看出,其表面有很多黑色的物质,而且还能发现铜箔表

面有许多预处理后留下的丙酮和乙醇等有机残留物。经过 1050  $^\circ\text{C}$  退火 30 min 处理后(图 3(b)),铜表面变得明显干净,而且能清晰地分辨出铜的晶界。图 3(c)是厚度为 25  $\mu\text{m}$ ,纯度为 99.8% 的铜箔在退火前(经酒精、丙酮超声预处理后)的 OM 照片,可以发现,其表面也存在着大量黑色物质,而且表现出条纹状的形貌,具有较高的不平整度。对其在 1000 $^\circ\text{C}$  下进行 30 min 的退火处理后(图 3(d)),铜箔表面可以分辨出晶粒,并且发现有些晶粒表面的黑色物质明显减少,这些都为后期石墨烯的生长提供了很好的保证。之后还对铜箔进行了更长时间的退火处理,发现延长退火时间不能使铜箔的表面形貌产生更明显的改善,后期的石墨烯生长也证实了更长时间的退火对石墨烯的质量没有大的影响。

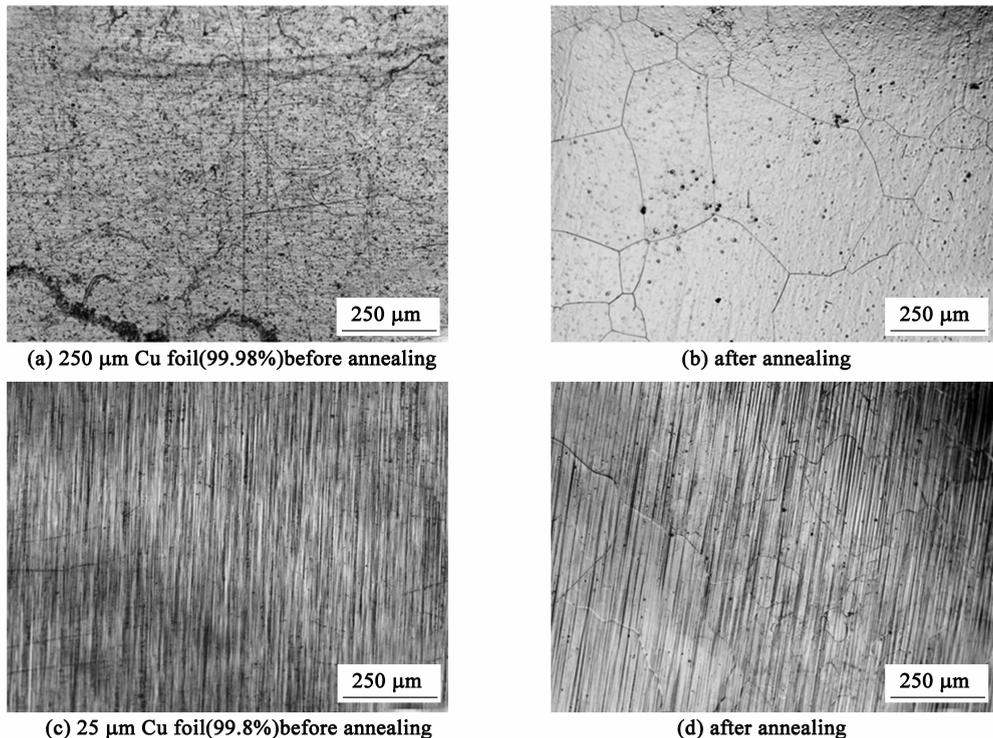


图 3 两种不同厚度的铜箔在退火 30 min 前后的 OM 照片

Fig.3 OM images of different thickness Cu foil before and after annealing

## 2.2 单层石墨烯的制备及表征

为了得到均匀连续的单层石墨烯,通过调控各种实验参数,如 Cu 箔的厚度、退火温度和时间,氢气、氩气的流量及反应的真空度等。以 250  $\mu\text{m}$  的多晶铜箔作为反应基底,Cu 箔的退火温度和生长温度均为 1050  $^\circ\text{C}$ ,退火和生长时间分别 30 min,甲烷

( $\text{CH}_4$ )的流量为 1.0 mL/min(标准状态),氢气( $\text{H}_2$ )为 10 mL/min,氩气(Ar)为 210 mL/min,在此条件下可以制备得到大面积高质量单层石墨烯。图 4 为生长得到的单层石墨烯的光学显微镜照片以及 Raman 光谱图。图 4(a)和 4(b)是转移前后的 OM 照片。从中可以看出,转移前后的石墨烯颜色都很均匀,表

明生长得到的石墨烯具有相同的层数。图 4(d) 是转移前后的石墨烯的典型 Raman 光谱图,从图中可以发现,转移前的石墨烯,D,G 和 2D 峰分别位于  $1357, 1587$  和  $2704 \text{ cm}^{-1}$ ,将石墨烯转移到  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底后,其 D,G 和 2D 峰的位置红移到  $1340, 1586$  和  $2677 \text{ cm}^{-1}$ 。2D 峰与 G 峰的强度比 ( $I_{2D}/I_G$ ) 在  $3 \sim 4$  之间,2D 峰的半高宽 (FWHM, full width at half - maximum) 约为  $30 \text{ cm}^{-1}$ ,D 峰的强度相对于 G 峰来说非

常小,这些结果充分说明,我们得到的是高质量的单层石墨烯。相对于转移前的 D,G 和 2D 峰,转移后的相应的峰位发生了红移,这主要是由于石墨烯/Cu 之间的应力与石墨烯/ $\text{SiO}_2$  之间的应力存在差异造成的结果<sup>[17]</sup>。从图中可以观察转移后的石墨烯大部分位置平整,干净,但是在石墨烯的边界,石墨烯容易发生卷曲和破损,而且边界的地方也容易被污染,如图 4(c) 所示。

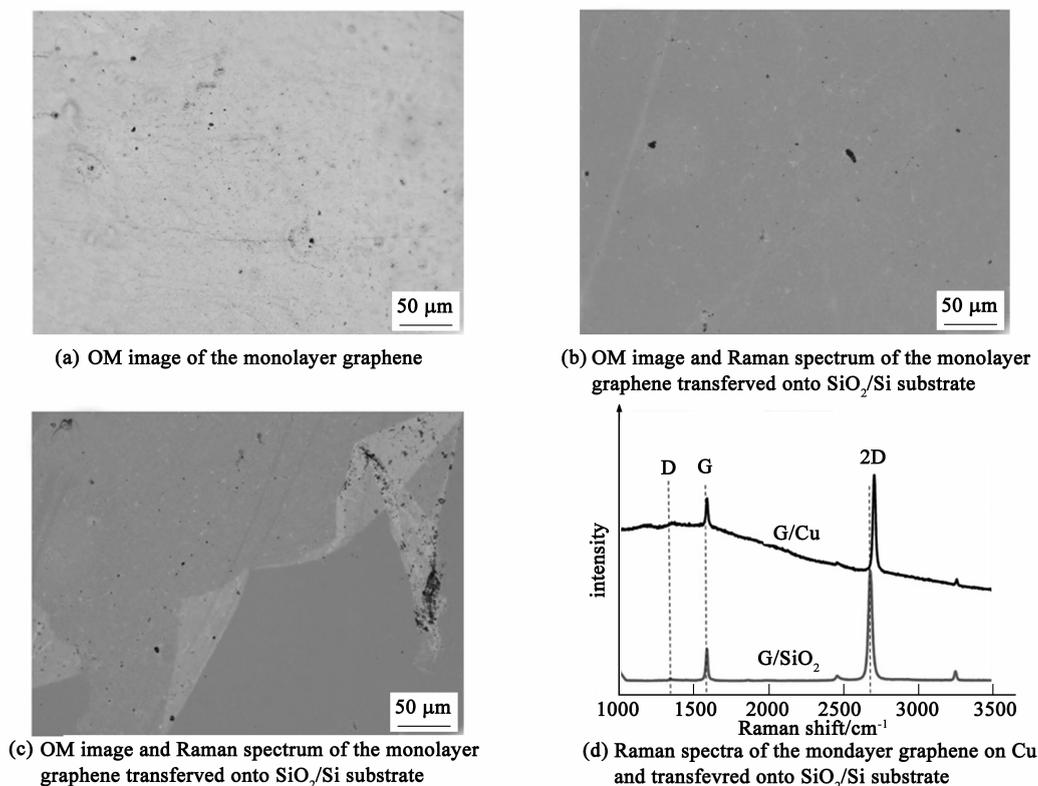


图 4 单层石墨烯的 OM 照片以及 Raman 光谱图

Fig.4 OM images and Raman spectra of monolayer graphene

### 2.3 双层石墨烯的制备及表征

在生长单层石墨烯的过程中,我们发现,在单层石墨烯局部区域总是会出现会形成两层或者多层数的情况,如图 5(a) 所示。与单层相比,这些区域的颜色较深,说明其具有多层结构。双层和多层石墨烯的形成与 Cu 箔的厚度、表面的形貌、结构和生长条件有关。当以  $25 \mu\text{m}$  厚的铜箔为反应基底,退火温度和生长温度均固定为  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,退火时间  $30 \text{ min}$ ,石墨烯生长时间为  $5 \text{ min}$ ,将甲烷流量降低至  $0.5 \text{ mL/min}$ , $\text{H}_2$  的流量为  $30 \text{ mL/min}$ ,Ar 的流量为  $500 \text{ mL/min}$  条件下,可以生长双层石墨烯岛。一个典型的双层石墨烯岛的 OM 照片如图 5(b) 所示。可以发

现,样品上面颜色较深的区域变大,变多。为了证实颜色较深区域为双层石墨烯,对其进行 Raman 光谱的表征,结果如图 5(d) 所示。2D 峰位于  $2671 \text{ cm}^{-1}$ ,半高宽约为  $50 \text{ cm}^{-1}$ ,表现出双层石墨烯的特征,但是位于  $1342 \text{ cm}^{-1}$  的 D 峰强度相对较大,可以判断出石墨烯的缺陷比较多。为了更进一步地分析这种双层石墨烯岛的形貌,对其进行扫描电子显微镜 (SEM) 表征,如图 5(c) 所示,较黑的区域对应的双层的部分,其形状不规则,具有随机性。通过以上的结果,可以初步断定,通过改变反应条件可以打破在 Cu 表面生长石墨烯的自限式生长模式,也能在 Cu 表面得到双层的石墨烯。

为了能得到更大面积的双层石墨烯,延长石墨烯的生长时间,即:使用  $25\ \mu\text{m}$  厚的多晶铜箔,退火温度和生长温度均为  $1000\ ^\circ\text{C}$ ,生长时间  $20\ \text{min}$ , $\text{CH}_4$  的流量为  $0.5\ \text{mL}/\text{min}$ , $\text{H}_2$  为  $30\ \text{mL}/\text{min}$ , $\text{Ar}$  为  $500\ \text{mL}/\text{min}$ ,得到的石墨烯形貌如图 6(a)和 6(c),可以看出,石墨烯膜是由多个石墨烯晶粒组成的,每个晶粒的直径大约为  $20\sim 30\ \mu\text{m}$ ,为了确定石墨烯的层数,对其进行 Raman 光谱的表征。结果如图 6(d)所示,可以发现,位于  $2674\ \text{cm}^{-1}$  的 2D 峰的半高宽大约为  $44\ \text{cm}^{-1}$ ,  $I_{2D}/I_G > 2$ ,通过拟合可以得到四个洛伦

兹峰,这是典型的双层石墨烯的 Raman 特征。而且,位于  $1343\ \text{cm}^{-1}$  的 D 峰的相对强度也比之前是双层石墨烯岛减弱,这说明双层石墨烯的质量得到提高。图 6(b)是转移后的双层石墨烯膜的光学显微镜照片,可以发现每个晶粒周围都有一些白色物质, Kim 等系统研究了铜的表面预处理对石墨烯生长的影响,同样也观察到晶粒周围存在这种物质,并证实这是来自于铜箔本身含的杂质<sup>[18]</sup>。因此,可以推断,这些杂质会在晶粒边界产生一些终止点,阻止连续的石墨烯的形成。

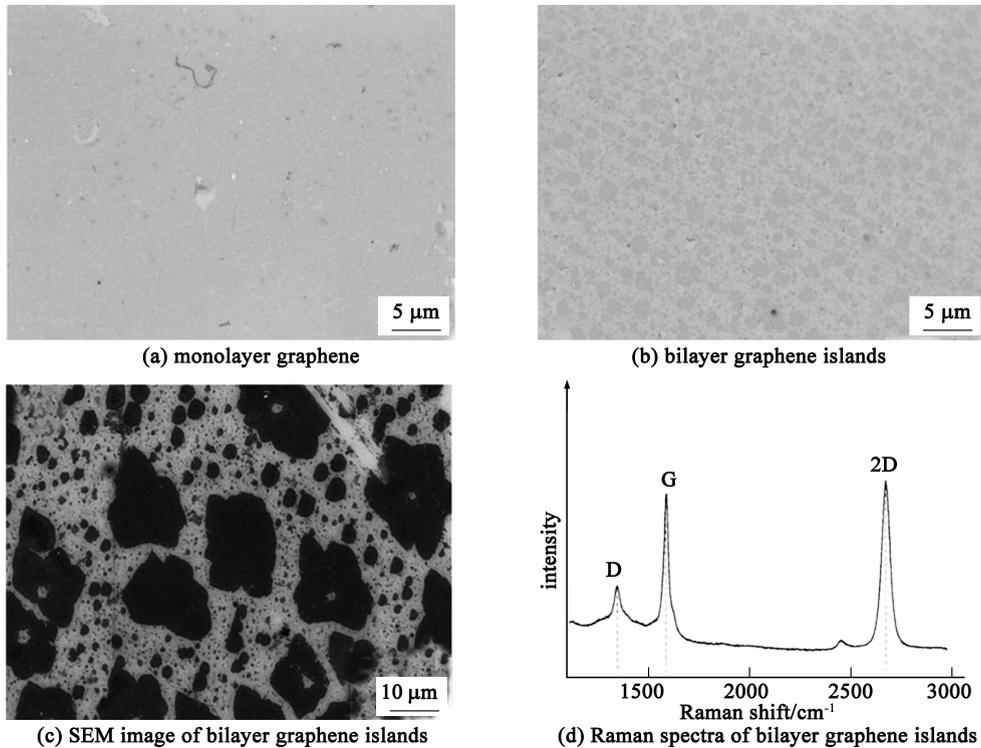


图5 铜箔(厚度为  $25\ \mu\text{m}$ )上生长的石墨烯转移到  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  上的 OM 照片和 Raman 光谱

Fig.5 OM, SEM images and Raman spectrum of graphene transferred onto  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate OM images of monolayer graphene, bilayer graphene islands; SEM image of bilayer graphene islands; Raman spectra of bilayer graphene islands

## 2.4 双层石墨烯形成机理

为了探明双层石墨烯岛和双层石墨烯的生长原因,对比了它们的生长条件,可以发现,作为反应基底 Cu 箔的厚度和成核速度影响石墨烯层数的主要原因。当使用厚度为  $250\ \mu\text{m}$  Cu 箔时,只能得到大面积连续的单层石墨烯,这是因为 Cu 箔在  $1050\ ^\circ\text{C}$  退火后,表面得到尺寸较大的单晶畴,在生长石墨烯时容易穿过边界形成连续的单层。而  $25\ \mu\text{m}$  厚 Cu 箔由于退火前,表面平整度不高,表面杂质比较多,在  $1000\ ^\circ\text{C}$  退火后,表面形成小的晶粒,且每个晶粒

边界还存在部分杂质,因此在生长石墨烯时,在晶界处就会形成一些终止点,局部就不会形成连续的单层石墨烯。小的晶粒形成双层石墨烯岛,大的晶粒则形成面积较大的双层石墨烯。在此基础上,如果选择适宜的生长条件,采用甲烷的流量相对较小,使得成核生长的速度减慢;同时增加氢气的流量,导致氢气对石墨烯

产生刻蚀作用,故大流量的氢气也会减缓成核的速度。因此,成核的速度必须很慢是形成双层石墨烯的关键因素。

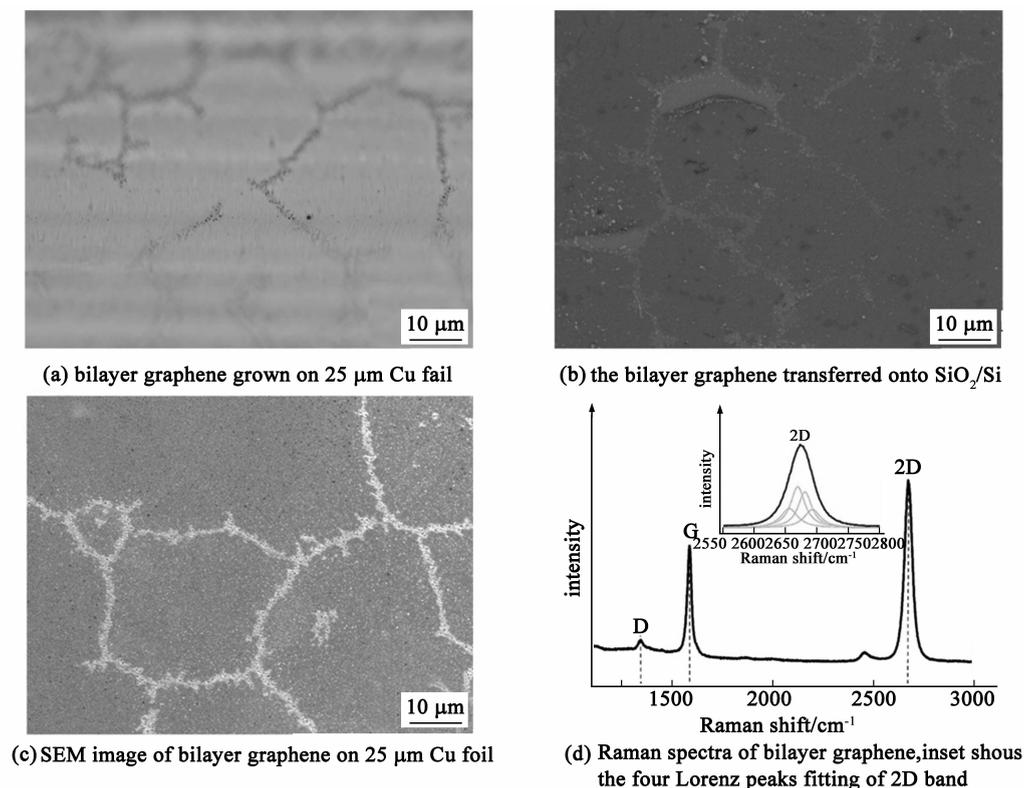


图 6 25  $\mu\text{m}$  铜箔上生长的双层石墨烯膜的 OM 照片、SEM 图和 Raman 光谱

Fig.6 OM and SEM images and Raman spectra of bilayer graphene

### 3 结论

通过化学气相沉积的方法在两种不同厚度的铜箔上分别生长出单层石墨烯, 双层石墨烯岛和双层石墨烯膜, 并对石墨烯进行了光学显微镜, Raman 光谱和 SEM 表征。研究表明通过控制生长反应条件, 可以实现单层石墨烯和双层石墨烯的可控生长。采用该方法制备的双层石墨烯的尺寸可以达到 20 ~ 30  $\mu\text{m}$ , 这为其将来在纳电子器件、光电器件和其它可能实际应用提供一定研究基础。

#### 参 考 文 献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. Nat Mater, 2007, 6(3): 183 - 191
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666 - 669
- [3] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The Electronic Properties of Graphene[J]. Rev Mod Phys, 2009, 81(1): 109 - 162
- [4] Schwierz F. Graphene Transistors[J]. Nat Nanotechnol, 2010,

5(7): 487 - 496

- [5] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T. Graphene Photonics and Optoelectronics[J]. Nat Photonics, 2010, 4(9): 611 - 622
- [6] Pumera M. Graphene in Biosensing[J]. Mater Today, 2011, 14(7 - 8): 308 - 315
- [7] Pan Y, Zhang H G, Shi D X, et al. Highly Ordered, Millimeter-Scale, Continuous, Single-Crystalline Graphene Monolayer Formed on Ru(0001)[J]. Adv Mater, 2009, 21(27): 2777 - 2780
- [8] Loginova E, Nie S, Thurmer K, et al. Defects of Graphene on Ir(111): Rotational Domains and Ridges[J]. Phys Rev, 2009, B80(8): 085430 - 1 - 8
- [9] Varykhalov A, Rader O. Graphene Grown on Co(0001) Films and Islands: Electronic Structure and Its Precise Magnetization Dependence[J]. Phys Rev, 2009, B80(3): 035437 - 1 - 7
- [10] Shivaraman S, Barton R A, Yu X, et al. Free-Standing Epitaxial Graphene[J]. Nano Lett, 2009, 9(9): 3100 - 3105
- [11] Li D, Muller M B, Gilje S, et al. Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets[J]. Nat Nanotechnol, 2008, 3(2): 101 - 105
- [12] Li X, Cai W, An J, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils[J]. Science, 2009, 324(5932): 1312 - 1314

- [13] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes [J]. *Nature*, 2009, 457(6): 706 – 710
- [14] Mattevi C. A Review of Chemical Vapour Deposition of Graphene on Copper [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(10): 3324 – 3334
- [15] 刘兴辉, 张俊松, 王绩伟. 单壁碳纳米管作为沟道的场效应晶体管输运特性理论研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2012, 32(7): 636 – 641
- [16] Lee S Y, Lee K H, Zhong Z H. Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(11): 4702 – 4707
- [17] Ni Z H, Wang H M, Ma Y, et al. Tunable Stress and Controlled Thickness Modification in Graphene by Annealing [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(5): 1033 – 1039
- [18] Kim S M, Hsu A, Lee Y-H. The Effect of Copper Pre-Cleaning on Graphene Synthesis [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(36): 365602 – 1 – 7

