



## 原位生长技术制备石墨烯强化铜基复合材料

周海涛 熊希雅 罗飞 罗炳威 刘大博 申承民

## Graphene enforced copper matrix composites fabricated by *in-situ* deposition technique

Zhou Hai-Tao Xiong Xi-Ya Luo Fei Luo Bing-Wei Liu Da-Bo Shen Cheng-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 086201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201943

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201943>

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

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移

Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film

物理学报. 2019, 68(9): 096801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279>

#### 基于化学气相沉积方法的石墨烯-光子晶体光纤的制备研究

Synthesis of photonic crystal fiber based on graphene directly grown on air-hole by chemical vapor deposition

物理学报. 2020, 69(19): 194202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200750>

#### 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

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

物理学报. 2017, 66(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.058101>

#### 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 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216804>

#### 类化学气相沉积法制备缺陷可控的三维石墨烯泡沫及其复合电极电化学性能

Preparation of three-dimensional graphene foam with controllable defects by closed-environment chemical vapor deposition method and composite electrode electrochemical performance

物理学报. 2020, 69(14): 148101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200454>

#### 基于分子动力学模拟的铜晶面石墨烯沉积生长机理

Deposition and growth mechanism of graphene on copper crystal surface based on molecular dynamics simulation

物理学报. 2020, 69(22): 226102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200781>

## 原位生长技术制备石墨烯强化铜基复合材料\*

周海涛<sup>1)</sup> 熊希雅<sup>1)</sup> 罗飞<sup>1)</sup> 罗炳威<sup>1)</sup> 刘大博<sup>1)</sup> 申承民<sup>2)†</sup>

1) (中国航发北京航空材料研究院钢与稀贵金属研究所, 北京 100095)

2) (中国科学院物理研究所, 纳米物理与器件实验室, 北京 100190)

(2020年11月19日收到; 2020年12月16日收到修改稿)

利用等离子增强化学气相沉积方法, 在铜粉表面原位生长了站立石墨烯, 用于制备石墨烯强化铜基复合材料. 研究表明, 石墨烯包覆在铜粉外表面, 微观尺度实现了两者的均匀混合; 生长的初期阶段, 碳、氢等离子基团可将铜粉表面的氧化层还原, 有助于铜粉-石墨烯之间形成良好的界面; 石墨烯的成核是一个生长/刻蚀相互竞争的过程, 其尺寸可受制备温度调控. 利用放电等离子烧结方法将粉末压制成型, 测试结果显示, 添加石墨烯样品的电阻率降低了一个数量级, 维氏硬度和屈服强度分别提高了 15.6% 和 28.8%.

**关键词:** 复合材料, 铜粉, 石墨烯, 化学气相沉积**PACS:** 62.23.Pq, 61.82.Bg, 61.48.Gh**DOI:** 10.7498/aps.70.20201943

## 1 引言

石墨烯是由单层  $sp^2$  碳原子组成的六方点阵蜂巢状二维材料, 归因于这一独特的结构, 表现出极其优异的力学、热学和电学特性. 大量研究表明, 石墨烯可作为强化相, 添加到金属、陶瓷粉末中, 以提高复合材料的力学性能<sup>[1-13]</sup>. Hwang 等<sup>[1]</sup> 在铜中添加体积分数为 2.5% 的石墨烯后, 铜的屈服强度提高了 80%; Li 等<sup>[2]</sup> 研究表明, 添加体积分数为 0.75% 氧化石墨烯的铝材, 其抗拉强度可提高 29%; Yue 等<sup>[3]</sup> 发现添加质量分数为 0.5% 的石墨烯可使铜合金的显微硬度和抗拉强度分别提升约 13% 和 28%; Li 等<sup>[4]</sup> 对比了石墨和石墨烯的添加对铜显微硬度的影响, 添加量体积分数都为 7.5% 时, 添加石墨烯样品的硬度高出 31.3%.

目前, 在金属或陶瓷粉末材料中添加石墨烯需要解决几个关键问题: 一是如何将石墨烯均匀分散到粉末中且不团聚; 二是如何确保石墨烯与粉末

材料具有良好的接触; 三是如何确保混合过程不破坏石墨烯的晶格完整性. 石墨烯在粉末中分散不均、团聚会导致复合材料局部性能不均衡, 晶格缺陷会损坏其本身的力学性能, 进而降低强化效果.

在制备石墨烯强化材料的研究中, 机械球磨是最常用的方法, Yan 等<sup>[5]</sup> 利用此方法制备了铝基石墨烯复合材料. 为实现石墨烯与铝粉的均匀混合, 需要封装球磨 24 h. 机械球磨法存在两个明显的缺点: 首先, 原料剧烈碰撞产生的瞬间高温, 会导致碳-碳键断裂, 形成大量晶格缺陷<sup>[14]</sup>, 随球磨时间延长, 缺陷不断扩大, 性能降低; 其次, 石墨烯比表面积大, 极易团聚, 球磨法不能有效避免此现象的发生<sup>[7]</sup>. 为克服这一缺点, 研究者采用了液相混合法, 例如, Li 等<sup>[2]</sup> 将氧化石墨烯和铝粉分别与蒸馏水和纯酒精混合, 超声得到均匀的悬浊液, 再将两种悬浊液按比例混合. 氧化石墨烯表面有很多亲水的含氧官能团, 在水溶液中的分散更为均匀, 可明显减少团聚<sup>[15]</sup>. 然而, 氧化石墨烯中存在大量的缺陷, 其强化效果较弱, 并且后续还需要溶液干燥、

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2018FYA0305800) 和国家自然科学基金 (批准号: 51602300) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [cmshen@iphy.ac.cn](mailto:cmshen@iphy.ac.cn)

高温氢气还原等步骤,过程非常复杂.

因此,探索一种新的石墨烯-粉末均匀混合工艺非常重要.本文利用等离子增强化学气相沉积方法,在铜粉表面原位生长了站立石墨烯,并利用放电等离子烧结工艺将粉末成型.选择铜粉作为研究对象的原因是,铜合金具有良好的韧性和耐腐蚀性,广泛应用于工业生产各个领域,但缺点是强度偏低,限制了其在航空高端轴承、齿轮等领域的应用.石墨烯具有优异的力学性质(杨氏模量高达1060 GPa),将其作为强化相加入,有望显著提高复合材料的综合性能.

## 2 实验方法

### 2.1 石墨烯在铜粉表面的原位生长

利用等离子增强化学气相沉积方法制备石墨烯-铜复合粉末,该系统如图1所示.其最低真空度为 $10^{-2}$  Pa,最高工作温度为1100 °C,等离子射频电源功率为500 W.

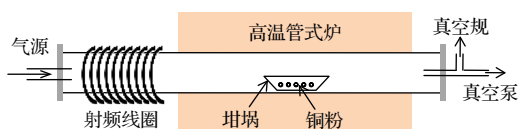


图1 等离子增强化学气相沉积系统示意图

Fig. 1. Schematic presentation of plasma enhanced chemical vapor deposition system (PECVD).

制备步骤为:1) 将一薄层铜粉平铺在坩埚底部后,传入高温管式炉中;2) 待系统真空抽至 $10^{-2}$  Pa后,通入100 sccm(standard cubic centimeters per minute)的氩气,升温至500—600 °C;3) 通入20 sccm甲烷,打开射频源,设定功率为200 W,调节匹配器,使其充分等离子体化,生长时间为20—60 min;4) 生长结束后,关闭甲烷阀门和射频源,自然降温至室温后取出.

### 2.2 复合粉末的成型

利用放电等离子设备 (SPS-1050 T) 将粉末烧结成型,所用模具的材质为石墨,内径为20 mm,真空度不低于 $1 \times 10^{-3}$  Pa,升温速率为100 °C/min,轴向压力为35 MPa,烧结温度为800 °C,时间为10 min.

### 2.3 材料形貌表征和力学性能测试

采用Hitachi S-4800扫描电子显微镜 (SEM)

和Tecnai G2F20型高分辨电子显微镜 (HR-TEM) 表征石墨烯的微观形貌和结构;利用X射线光电电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, Thermo escalab 250 XI) 测试其成分,光源为Al K $\alpha$ 单色光,功率为150 W,精细谱利用CAE模式测得,通过能和步长分别设置为20 eV和0.1 eV;通过拉曼光谱仪 (Horiba Jobin Yvon LabRAM, 激光波长为532 nm,光斑直径为1  $\mu$ m,功率为1 mW) 测试石墨烯的特征峰;利用阿基米德排水法测量烧结后块体的密度;采用四探针方法 (Accent HL5500 Hall System) 测试了在样品室温下的电阻率;并在室温下测试了复合材料的拉伸性能,拉伸速率为0.2 mm/min.

## 3 实验结果与分析

### 3.1 复合粉末的结构与形貌

等离子体技术的优势在于能够显著降低石墨烯的制备温度.普通气相沉积依靠金属衬底的催化作用去分解甲烷,需要1000 °C以上的高温.这一温度下,铜粉已发生熔化黏连,尺寸变大,不能制备在微观尺寸下分散性优异的石墨烯复合粉末.而等离子体技术则利用射频源将甲烷分解成碳的活性基团,基团在铜粉表面自组装形成石墨烯,生长温度可降至最低500 °C.

利用等离子增强化学气相沉积方法在铜粉表面上沉积石墨烯前后的SEM图如图2(a)和图2(b)所示.沉积石墨烯前,Cu粉末表面干净光滑;当沉积30 min后,从图2(b)中可以看出,Cu粉末表面被许多具有纳米片状结构的材料均匀包覆.图2(c)展示了500 °C和600 °C两种生长温度下制得样品的拉曼光谱测试曲线,两条谱线的峰形大致相同,都在1350, 1585和2692  $\text{cm}^{-1}$ 处展现出3个特征峰,分别对应于石墨烯的D峰、G峰和2D峰,证明这些纳米片确为石墨烯.由于垂直站立石墨烯存在大量的边缘,而边缘处碳原子的晶格振动行为与缺陷周围碳原子的行为类似,导致其D峰很强<sup>[16]</sup>; Graf等<sup>[17]</sup>对石墨烯片进行拉曼mapping表征,也发现边缘处的D峰强度比中心处显著增强.利用高分辨透射电镜对石墨烯边缘进行表征,可以确定其层数,结果如图2(d)所示.从图2(d)中可以清楚地观察到,Cu粉表面形成的石墨烯由四个单原子层构成,层间距为0.37 nm,略高于定向裂解

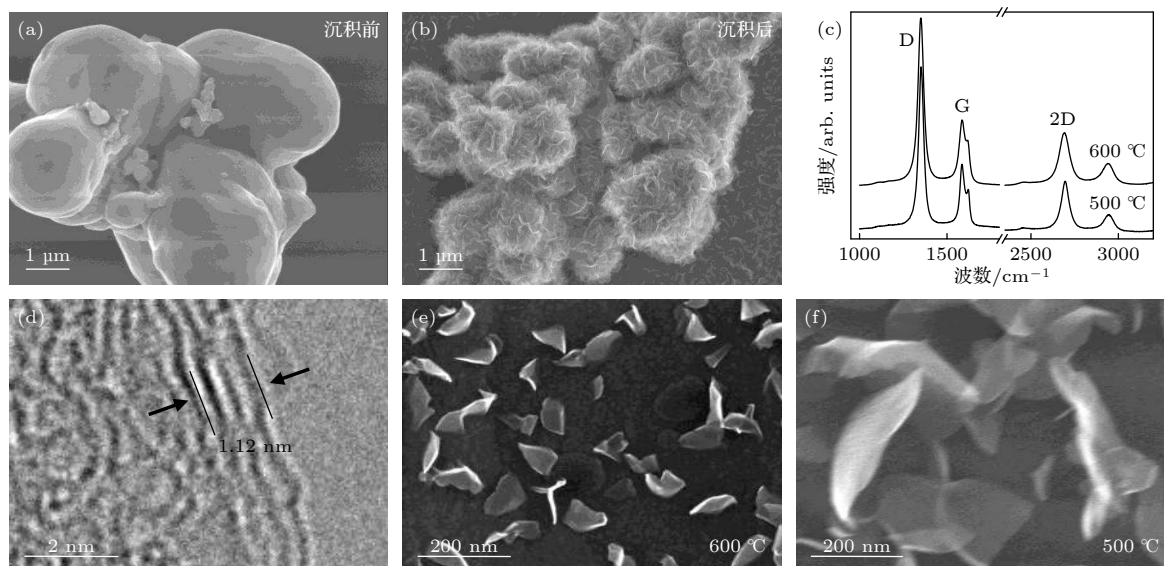


图2 利用等离子增强化学气相沉积方法在铜粉表面制备直立站立石墨烯 (a) 前和 (b) 后的 SEM 图; (c) 拉曼光谱; (d) 石墨烯边缘的 HR-TEM 图; 不同温度下制备的石墨烯的 SEM 图 ((e) 600 °C 和 (f) 500 °C, 生长时间为 20 和 40 min), 结果表明可以通过调节生长温度, 控制石墨烯纳米片的尺寸

Fig. 2. The SEM image of the copper powder (a) before and (b) after the deposition of graphene; (c) Raman spectra of graphene; (d) HR-TEM image of the edge of graphene; the SEM image of graphene deposited at different temperatures ((e) 600 °C and (f) 500 °C), indicating the size of graphene can be well controlled by tuning the growth temperature.

石墨的 0.34 nm, 这一偏差是由站立石墨烯的层间应力所导致的, 其层间相互作用也会偏弱。

在铜粉表面生长站立石墨烯的初期, 射频源将甲烷气体电离, 形成的含碳基团成为生长的前驱体。当前驱体达到饱和状态时, 便开始在铜基底上吸附、脱氢并成核生长。站立石墨烯的生长可分为面内成核和站立生长两个阶段<sup>[16,18]</sup>, 以前的工作中, 我们利用 SEM 表征验证了这一过程<sup>[19]</sup>。首先, 石墨烯沿平行于衬底表面的方向生长, 形成岛状结构, 与衬底有很大的接触面积; 随着石墨烯尺寸和层数的不断增加, 层间应力积累到一定程度时, 便会导致二维向三维生长方式的转变, 岛边缘卷曲, 随即沿表面的法向方向生长。成核阶段是一个生长/刻蚀相互竞争的过程, 受温度影响很大<sup>[20,21]</sup>, 等离子体中含有 C, H, CH<sub>x</sub> 等基团, 含 C 基团自组装形成石墨烯, H 则对已形成的石墨烯有刻蚀作用。温度高时, C 自组装生长起主导作用, 成核密度高, 形成大量石墨烯的小岛, 因而后期岛边缘卷曲形成的站立纳米片的尺寸也偏小; 温度低时, H 刻蚀占主导, 这种情形下, 只有较大的石墨烯岛能避免被 H 完全刻蚀掉并进一步长大, 因此成核密度低, 形成较大的岛, 后期形成的站立纳米片的尺寸也就偏大。图 2(e) 和图 2(f) 中的扫描电镜图像表明, 铜粉表面站立石墨烯的制备也遵循生长/刻蚀相互竞争

这一规律, 生长温度 600 °C 和 500 °C 时, 纳米片的尺寸分别约为 100 和 300 nm。

### 3.2 初期生长行为

为了研究石墨烯在铜粉表面的初期生长行为, 利用 X-射线光电子能谱 (XPS) 对复合粉末的元素组成和比例进行了研究。铜原子的电子排布示意图如图 3(a) 所示, 铜原子序数为 29, 有 K-L-M-N 四个电子层, 电子排布式为 2-8-18-1。

图 3(b) 是 XPS 全谱的测试结果, 图中谱线 1 和 2 分别是未生长石墨烯的铜粉 (粉末 1) 和生长 1 min 石墨烯后的铜粉 (粉末 2) 的谱图, 图中的结合能从低到高, 依次出现了 Cu 3d, Cu 3p, Cu 3s, C 1s, O 1s, Cu\_LMM 俄歇, Cu 2p<sub>3/2</sub>, Cu 2p<sub>1/2</sub>, Cu 2s 和 C\_KVV 俄歇峰。XPS 谱线定量分析结果表明, 粉末 1 中碳、氧、铜的原子数比例分别为 48.09%, 31.37% 和 20.54%; 粉末 2 中碳、氧、铜的原子数比例分别为 58.89%, 9.16% 和 31.95%。氧原子的比例明显下降, 表明石墨烯生长过程中, 铜粉表面的氧元素可被还原性的 C 和 H 去除。

图 3(c) 是碳原子的 XPS 谱图, 谱线 1 和 2 在结合能 284.80 eV 处都显示出石墨结构中的 C 1s 峰。明显不同的是, 谱线 1 在 288.35 eV 处有一个峰, 此峰对应 C=O 中的 C 1s 峰, 在 C=O 中,

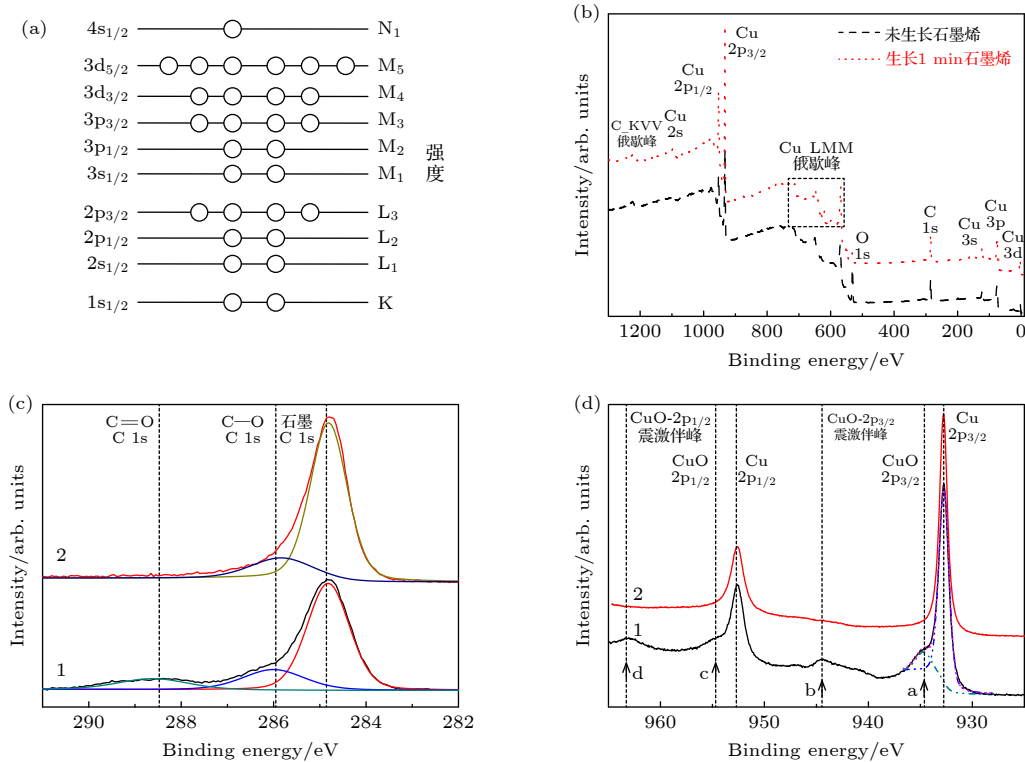


图 3 (a) 铜原子的电子排布示意图; (b) XPS 全谱扫描谱线; (c) C 1s 精细谱; (d) Cu 2p 精细谱

Fig. 3. (a) The electron configuration of copper atom; (b) XPS of the graphene grown on copper powder; (c) C 1s spectra; (d) Cu 2p spectra.

碳原子被氧化, 失去外层电子, 内壳层向核紧缩, 结合能增加. 谱线 1 中碳的主要来源是铜粉表面残余的无定型碳, 少量碳被氧化形成了 C=O. 在谱线 2 中, 288.35 eV 处的峰消失, 说明 C=O 被还原. 如上文所述, 生长 1 min 石墨烯后的粉末 2 仍含有 9.16% 的氧元素. 分析图 3(c) 中的谱线 2 可知, 氧元素部分以 C—O 键的形式存在, 其形成原因是, 石墨烯片边缘存在大量活性很强的悬挂键, 从制备腔取出暴露大气后, 会被氧气氧化<sup>[22]</sup>. 其次, 石墨烯比表面积很大, 表面会吸附少量的氧气, 也是氧元素的一种来源.

图 3(d) 是铜原子的 XPS 谱图, 谱线 1 和 2 在结合能 932.82 和 952.65 eV 处都分别出现了铜原子的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 峰. 仔细观察谱线可看出, 在谱线 1 中多出 4 个微弱的峰, 分别 a, b, c 和 d 标记. 分析这些弱峰可以发现, 它们分别对应 CuO 中铜原子的 2p<sub>3/2</sub> 峰、2p<sub>3/2</sub> 震激伴峰、2p<sub>1/2</sub> 峰和 2p<sub>1/2</sub> 震激伴峰. 震激伴峰是由于价壳层电子跃迁到更高能级的束缚态而形成的, 由于这一过程消耗能量, 其光电子动能下降, 导致峰向高结合能方向偏移. 当生长 1 min 石墨烯后, 这 4 个峰消失, 表明 CuO

已经被还原成干净的铜表面. 以上分析充分表明, 铜粉表面的氧化层在石墨烯生长初期很容易被去除, 有助于提高铜基体与石墨烯之间的相互作用, 避免石墨烯片的脱落团聚. 在传统混合工艺中, 如引言中所述, 只能通过添加表面活性剂的方法来增加粉末与石墨烯之间的相互作用, 步骤复杂且污染样品.

### 3.3 烧结后材料的性能研究

为研究原位制备方法的强化效果, 开展了未添加和添加石墨烯样品的性能对比试验. 实验中添加石墨烯铜粉的制备参数为 600 °C 生长 60 min.

利用放电等离子工艺将铜粉烧结成型, 对添加石墨烯样品首先进行了拉曼光谱表征, 如图 4 所示. 曲线清晰显示了 D, G 和 2D 三个特征峰, 表明碳原子仍然保持由 sp<sup>2</sup> 杂化形成的六方结构, 石墨烯在烧结过程中没有被破坏.

用排水法测量了样品的密度, 结果如表 1 所列. 从表 1 中可以看出, 未添加石墨烯样品的密度为 8.74 g/cm<sup>3</sup>, 接近纯铜的 8.90 g/cm<sup>3</sup>, 因此实验选取的烧结参数是合适的. 石墨烯本身的密度远小

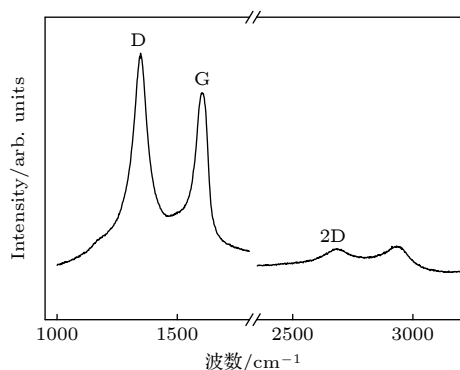


图4 添加石墨烯铜粉经SPS成型后样品的拉曼光谱曲线  
Fig. 4. Raman spectroscopy of the graphene-added copper alloy, prepared by spark plasma sinter of the graphene-copper powders.

表1 放电等离子烧结样品的性能表征结果  
Table 1. The properties of the spark plasma sintered samples.

	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	电阻率/ (10 <sup>-5</sup> Ω·cm)	维氏硬 度/HV	屈服强 度/MPa
未添加石墨 烯样品	8.74	24.60	77	52
添加石墨 烯样品	8.37	1.36	89	67

于铜,因此与铜复合后样品的密度略微降低至8.37 g/cm<sup>3</sup>.进一步对样品的电阻率、硬度和屈服强度等性能进行了对比测量.添加石墨烯样品的电阻率比未添加样品低了一个数量级,结合数据分析和文献调研<sup>[23]</sup>,我们认为电阻降低的主要原因是,石墨烯生长过程中可将铜粉表面的氧化层还原,减小了烧结后样品晶界处的电阻;而石墨烯具有高电导率不是主要因素,因为石墨烯片的尺寸较小,即使片间有接触,接触电阻也很大,没有在整个铜基体内形成一个完整的导电通道.力学性能测试结果表明,添加石墨烯后,样品的维氏硬度由77 HV变为89 HV,提高了15.6%;屈服强度由52 MPa变为67 MPa,提高了28.8%.样品力学性能提高的主要原因<sup>[1,24,25]</sup>,一是石墨烯纳米片均匀包覆在铜粉外表面,有效阻止了铜粉在烧结过程中的熔融聚合,使得组织晶粒细小,增强了其变形抗力;二是石墨烯与铜基体有很好的界面结合,其比表面积很大,当有外力时,部分载荷会转移给石墨烯片,从而提高了材料的力学性能.

以上分析可以看出,石墨烯的添加确实提高了铜合金的综合性能,表明原位生长石墨烯这一技术是可行的.进一步需要指出的是,与传统球磨和液相

混合法相比,原位生长的优势还有:一是石墨烯的添加量很低.实验中利用精度为0.0001 g的天平,都测不出石墨烯生长前后粉末质量的变化.这表明,原位生长技术只需沉积微量的石墨烯,就可以达到传统工艺添加大量石墨烯才能获得的效果,如在Yue等<sup>[3]</sup>的研究中,需添加质量分数为0.5%的石墨烯.分析其原因可能是,传统混合方法中,石墨烯团聚较为严重,分散性差,团聚体内部的石墨烯并没有有效参与强化;再者,石墨烯的缺陷较多,弱化了其强化效果.二是,经典强化模型中,分析强化相尺寸与强化效果的关系,对于确定强化机制十分重要.传统混合方法中,石墨烯片的尺寸不可控,无法开展这一研究;原位生长方法中,特定温度下,石墨烯片尺寸均一,从而为开展强化机制研究提供了可行性.

## 4 结 论

利用等离子增强化学气相沉积方法,在铜表面原位生长了石墨烯,微观尺度上实现了两者的均匀混合.采用SEM, HR-TEM和XPS等对其形貌、结构和组成进行研究.性能测试结果表明石墨烯的添加可提高铜的电导率、维氏硬度和屈服强度等性能.与传统球磨和液相混合法相比,原位生长方法具有界面优异、石墨烯分散性好、缺陷少、尺寸可控及不引入杂质等诸多优点.

## 参考文献

- [1] Hwang J, Yoon T, Jin S H, Lee J, Kim T S, Hong S H, Jeon S 2013 *Adv. Mater.* **25** 6724
- [2] Li Z, Guo Q, Li Z Q, Fan G L, Xiong D B, Su Y S, Zhang J, Zhang D 2015 *Nano Lett.* **15** 8077
- [3] Yue H Y, Yao L H, Gao X, Zhang S L, Guo E J, Zhang H, Lin X Y, Wang B 2017 *J. Alloys Compd.* **691** 755
- [4] Li J F, Zhang L, Xiao J K, Zhou K C 2015 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **25** 3354
- [5] Yan S J, Yang C, Hong Q H, Chen J Z, Liu D B, Dai S L 2014 *J. Mater. Eng.* **0(4)** 1 (in Chinese) [燕绍九, 杨程, 洪起虎, 陈军洲, 刘大博, 戴圣龙 2014 *材料工程* **0(4)** 1]
- [6] Kim Y, Lee J, Yeom M S, Shin J W, Kim H, Cui Y, Kysar J W, Hone J, Jung Y, Jeon S, Han S M 2013 *Nat. Commun.* **4** 2114
- [7] Liu J, Yan H X, Jiang K 2013 *Ceram. Int.* **39** 6215
- [8] Pavithra C L P, Sarada B V, Rajulapati K V, Rao T N, Sundararajan G 2014 *Sci. Rep.* **4** 4049
- [9] Porwal H, Tatarko P, Grasso S, Khaliq J, Dlouhy I, Reece M J 2013 *Carbon* **64** 359
- [10] Wang J Y, Li Z Q, Fan G L, Pan H H, Chen Z X, Zhang D 2012 *Scr. Mater.* **66** 594

- [11] Nieto A, Huang L, Han Y H, Schoenung J M 2015 *Ceram. Int.* **41** 5926
- [12] Ramirez C, Osendi M I 2014 *Ceram. Int.* **40** 11187
- [13] Gutierrez-Gonzalez C F, Smirnov A, Centeno A, Fernandez A, Alonso B, Rocha V G, Torrecillas R, Zurutuza A, Bartolome J F 2015 *Ceram. Int.* **41** 7434
- [14] Poirier D, Gauvin R, Drew R A L 2009 *Composites Part A* **40** 1482
- [15] Li Z, Fan G L, Tan Z Q, Guo Q, Xiong D B, Su Y S, Li Z Q, Zhang D 2014 *Nanotechnology* **25** 325601
- [16] Jiang L L, Yang T Z, Liu F, Dong J, Yao Z H, Shen C M, Deng S Z, Xu N S, Liu Y Q, Gao H J 2013 *Adv. Mater.* **25** 250
- [17] Graf D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, Wirtz L 2007 *Nano Lett.* **7** 238
- [18] Zhou H T, Yu N, Zou F, Yao Z H, Gao G, Shen C M 2016 *Chin. Phys. B* **25** 096106
- [19] Zhou H T, Liu D B, Luo F, Tian Y, Chen D S, Luo B W, Zhou Z, Shen C M 2019 *Chin. Phys. B* **28** 068102
- [20] Liu D H, Yang W, Zhang L C, Zhang J, Meng J L, Yang R, Zhang G Y, Shi D X 2014 *Carbon* **72** 387
- [21] Zhang L C, Shi Z W, Liu D H, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2012 *Nano Res.* **5** 258
- [22] Liu Z J, Zhao Z H, Wang Y Y, Dou S, Yan D F, Liu D D, Xia Z H, Wang S Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606207
- [23] Li X H, Yan S J, Hong Q H, Zhao S Z, Chen X 2019 *J. Mater. Eng.* **47(1)** 11 (in Chinese) [李秀辉, 燕绍九, 洪起虎, 赵双赞, 陈翔 2019 *材料工程* **47(1)** 11]
- [24] Bartoluccia S, Parasa J, Rafieeb M, Rafieec J, Leea S, Kapoora D, Koratkarc N 2011 *Mater. Sci. Eng., A* **528** 7933
- [25] Chen D S, Zhou H T, Tian Y, Luo F, Liu D B, Luo B W 2019 *Micro-Nano Lett.* **14** 613

# Graphene enforced copper matrix composites fabricated by *in-situ* deposition technique\*

Zhou Hai-Tao<sup>1)</sup> Xiong Xi-Ya<sup>1)</sup> Luo Fei<sup>1)</sup> Luo Bing-Wei<sup>1)</sup>  
Liu Da-Bo<sup>1)</sup> Shen Cheng-Min<sup>2)†</sup>

1) (*Institute of Iron and Rare and Precious Metals, Beijing Institute of Aeronautical Materials,  
Aero Engine Corporation of China, Beijing 100095, China*)

2) (*Nanoscale Physics and Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

( Received 19 November 2020; revised manuscript received 16 December 2020 )

## Abstract

Due to the outstanding mechanical and electronic properties, graphene has been widely investigated as the nano-filler for fabricating metallic matrix composites. The key point in these studies is how to realize a uniform distribution of graphene in the metallic powders. The traditional methods mainly include ball-milling and colloidal processing. However, both of them result in massive structural defects on graphene flakes and further degrade its strengthening effects. Therefore, it is meaningful to explore a new method. In this study, we present a new way, i.e. *in-situ* growth of graphene on copper powders in the plasma enhanced chemical vapor deposition system (PECVD). The scanning electron microscope (SEM) images indicate that the powder is fully covered by graphene nanoflakes, realizing uniform mixing on a micro-scale. Further research finds that there exists a competition between growth and etching at the initial stage of the graphene growth. Methane is dissociated into various active species ( $\text{CH}_x$ , atomic H and C) by the radio frequency. The C atoms self-assemble into graphene islands, yet the H atoms tend to etch these islands away. At a lower temperature, the etching effect takes a dominant position and then only the bigger islands are able to survive in this process, resulting in bigger graphene nanoflakes. As a contrast, it is a growth-dominant process at higher temperature, resulting in a much higher nucleation density and smaller graphene sheets. Therefore, the size of graphene sheets can be well controlled by tuning the growth temperature, for example, the sizes are 300 and 100 nm at 500 °C and 600 °C respectively. Moreover, the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra show that the oxide layer at the surface of copper powder can be removed as the graphene flakes grow, which contributes to a fine interface between the two parts and further leads to outstanding performance of the final composite. The powder is consolidated by spark plasma sintering (SPS) technique, and several properties of this composite are tested. The results indicate that compared with the pure copper, the copper with the addition of graphene can reduce the resistivity by one order of magnitude and increase the hardness and yield strength by 15.6% and 28.8%, respectively. This work provides an alternative way to fabricate graphene-enforced composite and shows promising application prospects.

**Keywords:** composite, copper powder, graphene, chemical vapor deposition

**PACS:** 62.23.Pq, 61.82.Bg, 61.48.Gh

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201943

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018FYA0305800) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51602300).

† Corresponding author. E-mail: [cmshen@iphy.ac.cn](mailto:cmshen@iphy.ac.cn)