

拉曼光谱法表征石墨烯晶界

李秀婷, 应 豪, 陈珊珊

(厦门大学 物理科学与技术学院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 化学气相沉积法制备的石墨烯为多晶, 其晶界缺陷对石墨烯的电学、热学等各性能有显著影响. 快速、有效地观察石墨烯的晶界分布对石墨烯的应用研究有重要意义. 对石墨烯进行热处理以增强石墨烯的缺陷, 发现热处理后石墨烯边界和晶界处的拉曼缺陷峰有明显增强, 而晶畴内石墨烯的缺陷峰基本没有变化. 为此, 应用热处理法并结合拉曼光谱及其面扫描技术, 可直观地表征出多层石墨烯的晶界分布并测定单晶尺寸. 该方法不限制石墨烯样品的衬底, 可以快速有效地鉴别出石墨烯晶界分布, 为石墨烯晶粒尺寸的判断提供了一种简单有效的方法.

关键词: 石墨烯; 拉曼光谱; 晶界; 缺陷; 化学气相沉积

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-8879(2017)06-0018-06

0 引 言

2004年,曼彻斯特大学的 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 两位科学家利用机械剥离法获得仅一个原子层厚的二维晶体石墨烯,首次报导了电子在石墨烯中的无质量狄拉克费米子行为^[1]掀起了石墨烯性质及应用的研究热潮. 具有 sp^2 杂化碳原子紧密排列的六角蜂窝状结构的石墨烯,展现出许多优异的特性,包括高透光度(单层石墨烯透光率可达 97.7%^[2]);高机械强度^[3];高载流子迁移率^[4]和高热导率等^[5]. 这些优异的性能,使其在透明导电膜、场效应晶体管、传感器、储能材料等领域都具备极大的应用前景^[6-8]. 石墨烯的可控制备是其在各领域应用的基础. 目前,石墨烯的制备方法包含机械剥离法^[9]、氧化还原法^[10-11]、化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)^[12]等. 其中, CVD 法因可以获得大面积、结构规整的高质量石墨烯而广泛应用. 然而 CVD 法制备的石墨烯薄膜为多晶,晶界缺陷的存在极大的影响了石

烯的晶体质量和结构性能,因此确认辨别 CVD 石墨烯晶界是十分有意义的. 表征石墨烯晶界缺陷的常用方法是利用透射电子显微镜 (TEM) 或者扫描隧道显微镜 (STM) 技术^[13-15],对石墨烯进行原子成像,并获取晶体缺陷信息. 这些方法不仅制样困难,测试更是费时费力. 另外也有研究组提出利用热氧化法表征金属衬底 CVD 石墨烯的晶界缺陷^[16],然而该方法仅适用于部分活泼金属衬底上所制备的石墨烯,应用面狭窄. 拉曼光谱法是一种利用声子散射效应的无损检测技术,因其高效率和无损害等优势,成为了石墨烯性能研究的重要工具之一^[17-18]. 然而受限于拉曼光谱的分辨率,拉曼光谱法研究石墨烯晶体缺陷仅适用于高缺陷密度的石墨烯样品. 为此多个研究组利用氧等离子、氩离子轰击等^[19-20]方式破坏石墨烯结构并提高材料缺陷密度,进一步结合拉曼光谱,研究石墨烯的缺陷和晶界结构. 本文利用热处理法增强石墨烯的边界和晶界缺陷,研究热处理前后晶界缺陷处拉曼光谱的变化特征,进一步结合拉曼光谱面成像法,可以快速、简便标定 CVD 石墨烯的晶界和晶粒尺寸.

收稿日期: 2017-03-23

基金项目: 福建省自然科学基金科技项目“大面积石墨烯/六方氮化硼异质薄膜的制备及器件研究”(2015J06016).

作者简介: 李秀婷,厦门大学物理科学与技术学院研究生,主要从事二维纳米材料制备和表征研究.

通讯作者: 陈珊珊,厦门大学物理科学与技术学院教授,主要从事低维纳米材料制备与物性研究.

1 实验

本实验采用 CVD 法制备石墨烯样品, 材料制备系统如图 1a 所示. 选择铜箔(厚度 $25\mu\text{m}$, 纯度为 99.8%, Alfa Aesar)作为反应衬底, 先利用过硫酸铵溶液(1mol/L)处理去除铜箔表面的氧化物, 再分别用去离子水和酒精清除铜箔表面残留溶液, 最后用氮气吹干铜箔. 进一步将铜箔折成“铜盒子”状^[21], 放入管式炉恒温区中, 并开始抽真空. 当石英管中气压达到本底真空(约 $4 \times 10^{-1}\text{Pa}$)时, 开始加热, 并保持通入 10sccm 的氢气; 当温度升至 1030°C 时, 维持氢气气氛进行 10min 的退火, 以进一步清除附着在铜箔表面的有机物或氧化物, 并使铜箔表面重结晶以利于后续石墨烯的生长; 紧接着, 通入适量的甲烷进行石墨烯生长; 生长结束后, 切断电源, 炉体快速降

温. 在制备的过程中可以通过控制甲烷和氢气的流量以及生长时间等条件来控制石墨烯的尺寸大小以及形貌. 如图 1b - d 所示, 通过调节不同的甲烷与氢气流量, 适当控制制备时间, 利用扫描电子显微镜(SEM)可以观察到晶粒尺寸为 $5 \sim 500\mu\text{m}$ 的亚单层石墨烯. 而不同的制备条件均可通过延长生长时间来获得满层的石墨烯薄膜, SEM 图像观察到均匀的满层薄膜(图 1e), 无法分辨石墨烯晶界位置和晶粒尺寸.

为了便于石墨烯的进一步表征, 实验采用湿法腐蚀转移法将样品转移到 $300\text{nm SiO}_2/\text{Si}$ 基底上. 利用 PMMA (polymethyl methacrylate) 作为转移支撑材料旋涂于铜箔表面, 使用过硫酸铵溶液(1mol/L)溶解铜衬底, 再用硅片捞起样品, 并用丙酮去除 PMMA, 便可获得干净的石墨烯薄膜样品.

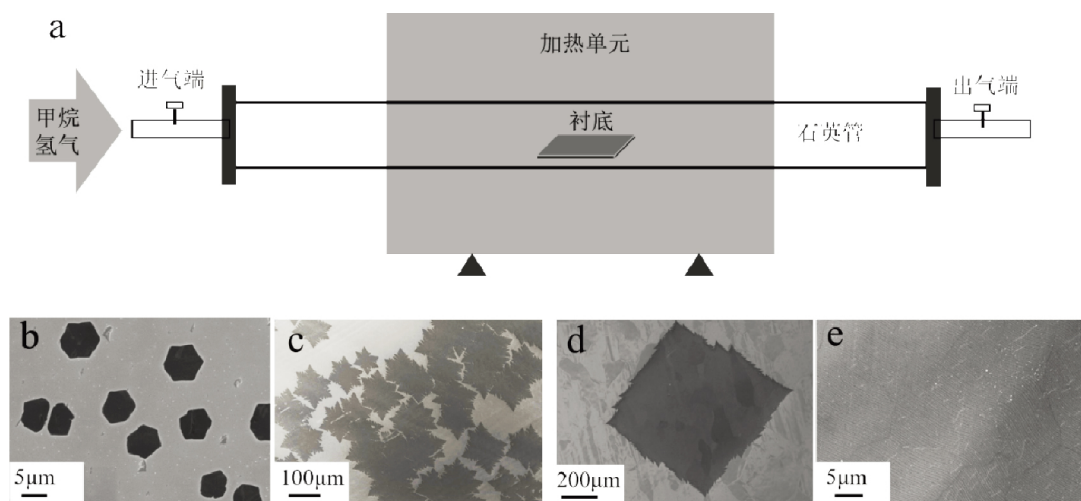


图 1 CVD 法制备不同晶粒尺寸的石墨烯. (a) CVD 生长系统示意图; (b - e) 不同甲烷/氢气比例下制备的铜基底亚单层石墨烯的 SEM 图像, 5/10sccm (b), 1/20sccm (c), 1/50sccm (d); (e) 铜基底满单层石墨烯的 SEM 图像

2 结果与讨论

实验采用 488nm 激光器的共聚焦显微 Raman 光谱仪 (WITec Alpha 300) 对转移在硅片衬底的石墨烯样品进行加热处理并在位检测. 图 2a 为亚单层石墨烯的光学显微图像, 对图中的点 1 (石墨烯晶畴内) 和 2 (石墨烯边界) 分别采集了热处理前后的拉曼光谱. 其中, 峰位在 $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 为石墨烯的缺陷峰 D 峰, 可用于评估石墨烯的缺陷水平和杂质含量; G 峰位于 $\sim 1580\text{cm}^{-1}$ 对应于布里渊区中心的 E_{2g} 光学膜声

子; 2D 峰 ($\sim 2700\text{cm}^{-1}$) 一般认为是 D 峰的倍频峰^[22-24]. 通过观察石墨烯这三个特征峰的强度、形状和位置等可以判断石墨烯的层厚、结构、掺杂等信息. 例如, 单层石墨烯 G 峰和 2D 峰峰强比值 I_G/I_{2D} 可用于判断石墨烯层厚, $I_G/I_{2D} \sim 0.5$ 时表征单层石墨烯, $I_G/I_{2D} \sim 1$ 时对应为双层石墨烯. D 峰则受晶体缺陷密度的影响较大, 可利用石墨烯的 D 峰和 G 峰峰强比值 (I_D/I_G) 来判别石墨烯的晶体质量和缺陷密度, 通常高质量石墨烯的缺陷峰很微弱. 首先, 从点 1 处的拉曼光谱图(图 2b) 可以清楚观察到在加热前后石墨烯均没有出现明显的 D 峰, 由此可以说明所制备亚单

层石墨烯的晶体质量很好,因其紧密结合的碳六元环,在一定温度的加热处理下不会造成石墨烯结构的破坏^[25]。同时,在图2b-c中观察到石墨烯的D峰、G峰、2D峰均会随着温度的升高向低频方向移动,这主要是由于温度升高增强了声子的非谐散射而引起峰位的红移^[26-27]。热处理除了对石墨烯的峰位有影响以外,还对石墨烯边界处的D峰有很大的影响。图2c插图中清晰展示边界点2处石墨烯 I_D/I_G 在加热温度超过100°C之后,随着温度的升高而逐渐增大。这主要是因为石墨烯的边界存在大量的悬挂键,这些悬挂键加热后会与空气中的氧等物质结合,形成 sp^3 杂化的碳-氧键等,从而导致缺陷峰强增强^[28-29]。对石墨烯边界的D峰进行拉曼面扫描,如图2d所示,在热处理前,室温下石墨烯D峰的面扫描图几乎分辨不出石墨烯晶畴边界的形貌,只有小

部分非常微弱的亮条纹,说明室温下石墨烯边界结构虽不稳定但没有外部提供能量,很难造成空位或是 sp^3 的缺陷。当温度加热至200°C时,可以明显地发现扫描图中出现M型亮条纹,与其他部分并未出现新的亮点,这充分说明了热处理只造成石墨烯边界处的缺陷增强。紧接着,将加热后的样品放置至室温24°C后再进行拉曼面扫描,边界的缺陷不仅没有消失反而更明显,这主要是因为热处理对石墨烯造成的缺陷是不可逆的,并且高温加热除了使边界悬挂键与空气中的氧等物质结合以外,还会使一些不稳定的结合键被打断,显现出更多的缺陷。这一系列实验数据为进一步应用拉曼光谱探究判别石墨烯的晶界的可行性奠定了基础。

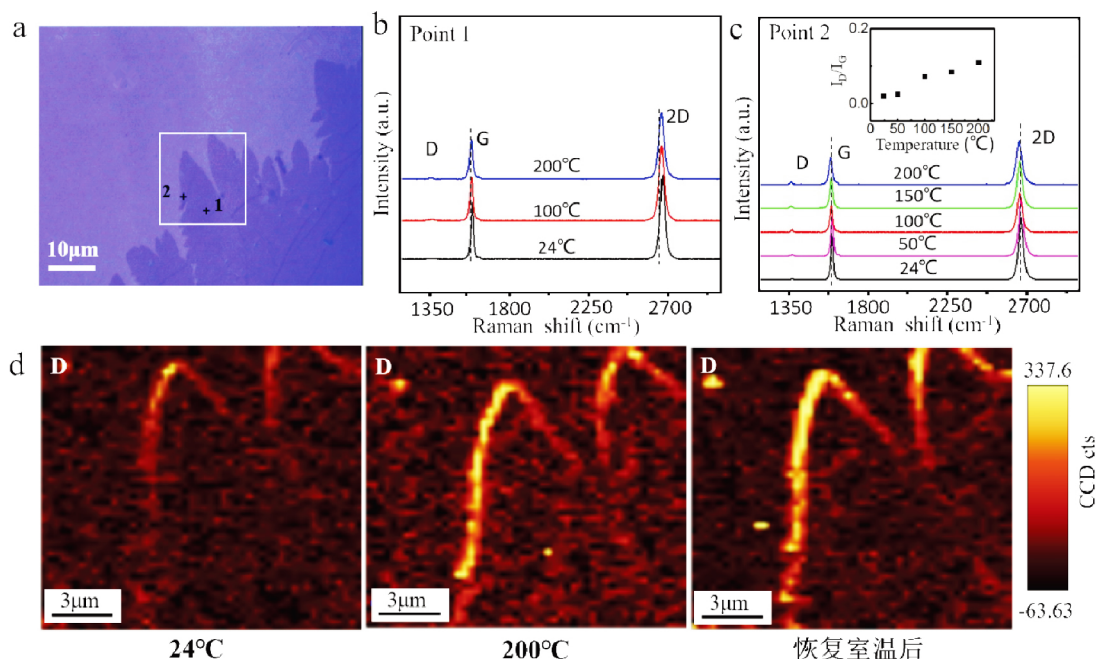


图2 热处理对石墨烯边界的影响。(a)硅片上亚单层石墨烯的光学显微图像;(b)图a中点1处石墨烯拉曼光谱;(c)图a中点2处石墨烯拉曼光谱,插图为D峰和G峰峰强比值 I_D/I_G 对温度依赖关系;(d)图a中白色方框区域变温D峰拉曼面扫描图

石墨烯的晶界缺陷往往存在很多的五元环、七元环^[30-31],这些结构缺陷会导致晶体结构的不稳定。进一步选取两个相连接的石墨烯晶粒进行拉曼表征。图3a中展示了多个花瓣状的石墨烯晶粒的光学显微图,白色方框区域包含了两个成核点,说明该区域中间存在石墨烯的晶界。通过对样品进行了加热处理,并放置至室温后对白色方框区域进行拉曼扫描以辨别出两朵花瓣间

晶界的位置,如图3c展示了样品加热200°C后,石墨烯的D峰、G峰、2D峰的拉曼面扫描图,且通过观察D峰的面扫描图,可以看到石墨烯晶粒边界处出现亮纹,这与图2观察到的结果一致。此外,可清晰看到从石墨烯成核点出发到石墨烯边界出现了多条白色亮条纹,这些亮条纹表明该石墨烯晶粒由多个石墨烯单晶组成,这与此前报导发现的花瓣状石墨烯晶粒每个花瓣晶体结构

不同的实验结果相符^[31]. 两个石墨烯晶粒边界出现在 D 峰扫描图的“1”号亮条纹处, 结合 G 峰、2D 峰的面扫描图, 除了成核位置因多层石墨烯而出现高亮外, 整个石墨烯薄膜亮度均匀, 排除了 D 峰面扫描图中的亮条纹是褶皱的可能性, 也进一步验证热处理只对结构不稳定的石墨烯边界、晶界有影响. 在此基础上, 对“1”号晶界处不同温度下的石墨烯拉曼谱峰进行采集分析(图 3b), 可以明显观察到 D 峰在室温下的微弱信号会随加热温度升高而逐渐增强. 图 3b 插图展示出晶界处 I_D/I_C 随温度的升高明显增强, 与前面所观察到石墨烯边界处的变化规律类似, 且 I_D/I_C 增强效果更显著.

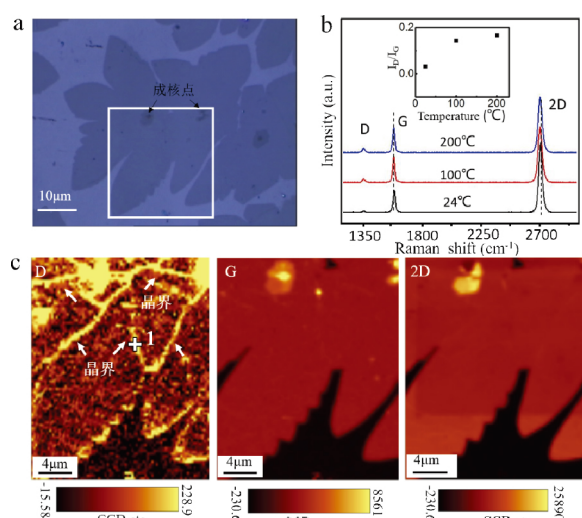


图 3 热处理对石墨烯晶界的影响. (a) 硅片上亚单层石墨烯的光学显微图像; (b) 不同温度下石墨烯晶界处的拉曼光谱, 插图为对应的 I_D/I_G 值随温度变化关系; (c) 图 a 中白色方框区域石墨烯 200°C 热处理后的 D 峰、G 峰、2D 峰的拉曼面扫描图

进一步选用满层 CVD 石墨烯进行拉曼光谱表征来判别晶界位置, 如图 4a 所示, 在光学图像中满单层石墨烯衬度均匀, 无法分辨出石墨烯的晶界, 仅可以通过少量多层位置辨别出石墨烯晶粒的成核位置. 为了分析方便, 选择包含两个多层成核点的白色方框区域进行变温前后拉曼光谱分析. 点 1 为单层石墨烯区域, 可以看到单层石墨烯的 I_C/I_{2D} 比值约为 0.5, 无明显缺陷峰, 说明该石墨烯样品的质量较高, 加热后依然未出现缺陷峰, 说明 1 处不是石墨烯晶界. 点 2 为包含双层石墨烯的晶粒成核位置, 该处石墨烯的 I_C/I_{2D} 比值约为 1, 说明点 2 处的双层石墨烯为 AB 堆叠结构, 无明显缺陷峰, 且随温度升高缺陷峰

没有出现. 点 3 处为包含多层石墨烯的晶粒成核位置, 石墨烯 I_C/I_{2D} 比值约为 0.3, 说明该位置多层石墨烯为非 AB 堆叠结构^[32], 室温下有一个峰强较弱的 D 峰, 且该缺陷峰的信号随温度升高明显增强. 通过对比 24°C 与 200°C 热处理后石墨烯 D 峰的面扫描图(图 4c-d), 可明显观察到热处理后晶粒成核点 2 和 3 之间出现一条竖条纹, 为两个晶粒之间的晶界. 由 2 号成核点出发也出现了多条亮条纹, 类似在图 3 中观察到的以成核点为中心的花瓣状晶界. 从 D 峰扫描图观察到成核点 3 所在石墨烯晶粒尺寸约为 15 μm. 因此, 本文通过对边界、晶界等具有不稳定结构位置进行热处理, 利用拉曼光谱和面扫描技术对热处理后的样品进行表征, 可以有效地鉴别出满层石墨烯的晶界缺陷位置和辨认晶粒尺寸.

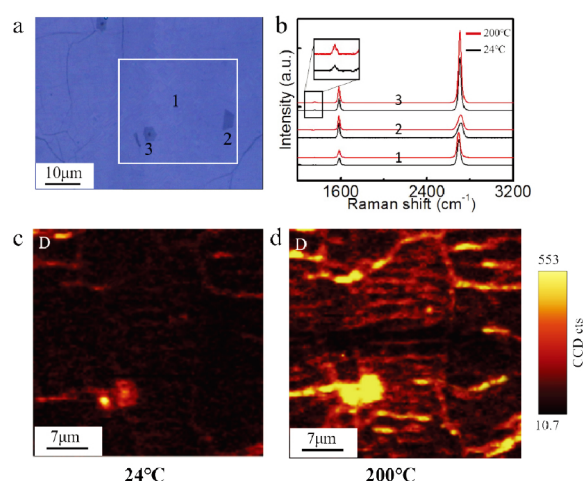


图 4 满单层石墨烯晶界鉴别. (a) 硅片上满层石墨烯的光学显微图像; (b) 图 a 中点 1、2、3 处变温拉曼光谱; (c-d) 图 a 中白色方框区域石墨烯热处理前后的 D 峰面扫描图

3 结 论

本文利用石墨烯边界存在的大量悬挂键以及晶界处有不稳定的五七环结构, 对样品进行不同温度的热处理, 采集不同温度下边界与晶界处石墨烯的 D 峰峰强与 G 峰峰强比值 (I_D/I_G), 发现 I_D/I_G 在加热 100°C 以上随温度升高比值越高, 而晶粒内的石墨烯并未出现缺陷峰. 为此, 应用简便的热处理方法增强石墨烯缺陷, 结合拉曼光谱及其面扫描技术, 从 D 峰面扫描图可以直观展示出石墨烯的晶界分布以及晶粒尺寸. 相比于其它晶界的鉴别方法, 本文巧妙地利用了温度对

晶界缺陷的影响,并结合了拉曼光谱技术,可以直接在任何绝缘衬底上快速、有效鉴别出满层石墨烯的晶界分布。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308 – 1308.
- [3] Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385 – 388.
- [4] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene [J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9 – 10): 351 – 355.
- [5] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior Thermal Conductivity of Single – Layer Graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902 – 907.
- [6] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large – Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes [J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706 – 710.
- [7] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9): 652 – 655.
- [8] Dimtrakakis G K, Tylianakis E, Froudakis G E. Pillared Graphene: A New 3 – D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3166 – 3170.
- [9] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183 – 191.
- [10] Li X L, Wang X R, Zhang L, et al. Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors [J]. *Science*, 2008, 319(5867): 1229 – 1232.
- [11] Si Y C, Samulski E T. Synthesis of Water Soluble Graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1679 – 1682.
- [12] Li X S, Cai W W, An J H, 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, Lee Z, Rrgan E, et al. Grain Boundary Mapping in Polycrystalline Graphene [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 2142 – 2146.
- [14] Yu Q K, Jauregui L A, Wu W, et al. Control and Characterization of Individual Grains and Grain Boundaries in Graphene Grown by Chemical Vapour Deposition [J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 443 – 449.
- [15] Gao L, Guest J R, Guisinger N P. Epitaxial Graphene on Cu(111) [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3512 – 3516.
- [16] Duong D L, Han G H, Lee S M, et al. Probing Graphene Grain Boundaries with Optical Microscopy [J]. *Nature*, 2012, 490(7419): 235 – 239.
- [17] Mafra D L, Kong J, Sato K, et al. Using Gate – Modulated Raman Scattering and Electron – Phonon Interactions to Probe Single – Layer Graphene: A Different Approach to Assign Phonon Combination Modes [J]. *Physical Review B*, 2012, 86(19): 195434.
- [18] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401.
- [19] Zandiatashbar A, Lee G H, An S J, et al. Effect of Defects on the Intrinsic Strength and Stiffness of Graphene [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3186.
- [20] Cancado L G, Jorio A, Martins E H, et al. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3190 – 3196.
- [21] Li X S, Magnuson C W, Venugopa L A, et al. Large – Area Graphene Single Crystals Grown by Low – Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper [J]. *Journal of the American chemical society*, 2011, 133(9): 2816 – 2819.
- [22] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401.
- [23] Sood A K, Gupta R, Asher S A. Origin of The Unusual Dependence of Raman D Band on Excitation Wavelength in Graphite – Like Materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(9): 4494 – 4497.
- [24] Tan P H, Han W P, Zhao W J, et al. The Shear Mode of Multilayer Graphene [J]. *Nature Materials*, 2012, 11: 294 – 300.
- [25] Wang Y Y, Ni Z H, Yu T, et al. Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect [J]. *Physical Chemistry C*, 2008, 112(29): 10637 – 10640.
- [26] Nan H Y, Ni Z H, Wang J, et al. The Thermal Stability of Graphene in Air Investigated by Raman Spectroscopy [J]. *Raman Spectroscopy*, 2013, 44(7):

- 1018 – 1021.
- [27] Cai W W, Moore A L, Zhu Y W, et al. Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition [J]. Nano Letters, 2010, 10(5) : 1645 – 1651.
- [28] Ferrari A C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron – Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects [J]. Solid State Communications, 2007, 143(1 – 2) : 47 – 57.
- [29] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon [J]. Physical Review B, 2000, 61(20) : 14095 – 14107.
- [30] Meyer J C, Kisielowski C, Erni R, et al. Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes [J]. Nano Letters. 2008, 8(11) : 3582 – 3586.
- [31] Wu Y P, Hao Y F, Jeong H Y, et al. Crystal Structure Evolution of Individual Graphene Islands During CVD Growth on Copper Foil [J]. Advanced Materials, 2013, 25(46) : 6744 – 6751.
- [32] Hao Y F, Wang Y Y, Wang L, et al. Probing Layer Number and Stacking Order of Few – Layer Graphene by Raman Spectroscopy [J]. Small, 2010, 6(2) : 195 – 200.

Characterization of Grain Boundaries in Graphene by Raman Spectroscopy

Li Xiuting , Ying Hao , Chen Shanshan

(College of Physical Science and Technology , Xiamen University , Xiamen Fujian , 361005 , China)

Abstract: The graphene films prepared by chemical vapor deposition are typically polycrystalline , and the grain boundaries are expected to degrade the electrical and thermal properties of the resulting films. The study of graphene grains and their boundary is therefore critical for enabling diverse applications. In this work , thermal treatment has been applied to introduce defects on the transferred graphene films. It is found that the intensity of Raman D peak at the edge of graphene and the grain boundary are significantly enhanced after heat treatment in air , whereas no change was found in D peak within the graphene grain. Therefore , the grain boundary distribution of the graphene films can be characterized by thermal treatment combined with Raman spectroscopy – scanning technique , which provides a rapid and effective method to identify the graphene grains on arbitrary substrates.

Key words: graphene; Raman spectrum; grain boundary; defects; CVD

[责任编辑: 崔 萍]