

学校编码: 10384  
学 号: 19820141152990

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

六方氮化硼/石墨烯异质薄膜的可控制备研究

Controllable growth of Hexagonal Boron Nitride/Graphene  
Heterostructures

李秀婷

指导教师姓名: 陈珊珊 教授  
专 业 名 称: 电子与通信工程  
论文提交日期: 2017 年 04 月  
论文答辩时间: 2017 年 05 月  
学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2017 年 05 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

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，展现出许多优异的物理化学特性，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。除石墨烯以外，一系列具有相似结构的二维层状材料包括六方氮化硼 (h-BN)、过渡金属硫化物 ( $MoS_2$ 、 $WS_2$  等) 等相继被发现。其中 h-BN 凭借着其与石墨烯相似的结构以及展现出来的宽禁带、低介电常数、高机械强度等独特优异的特性受到极大的关注。尤其 h-BN 与石墨烯堆叠组成的异质结更是展现出光诱导掺杂、新狄拉克点和霍夫斯塔特蝴蝶等不同于单一材料的性能，拓宽了石墨烯在光电子学等领域的应用。化学气相沉积法 (CVD) 在制备规模化、高质量的石墨烯材料上获得了极大的成功，也成为其他二维薄膜材料制备广泛应用的技术。然而异质结的制备包含了两种以及两种以上不同材料，对于衬底的选择、生长条件的控制都比单一材料提出了更高要求。如何获得大面积、层厚可控、高质量的异质结薄膜是二维材料制备研究亟需解决的难题。进一步的，CVD 制备的二维薄膜材料多为多晶结构，其晶界处的缺陷对石墨烯等二维材料的电学、热学等性能有显著影响。因此，快速、有效地辨别二维材料的晶界缺陷对材料的应用研究有着重要意义。本论文围绕 h-BN/石墨烯异质结的可控制备以及 CVD 石墨烯的晶界表征开展研究。

一方面，对溶碳金属铂衬底上制备石墨烯、h-BN 的生长机理展开了详细的研究，采用同位素追踪生长技术确认铂衬底石墨烯制备的生长机理为溶碳析出，而通过调控 h-BN 生长条件得出 h-BN 在铂衬底上的生长机制是金属辅助催化-表面沉积自限制生长。在此基础上，结合二者的生长机理，提出一种直接制备 h-BN/石墨烯异质结的方法，并利用各层材料不同制备机理实现对异质结各层厚度的独立调控。通过该技术制备的 h-BN/石墨烯异质结所测得的石墨烯的载流子迁移率可高达  $10,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

另一方面，基于目前石墨烯晶界判别的研究情况，在大气环境下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，同时结合拉曼光谱以及面

扫描技术，可以在以 D 峰峰强进行的面扫描图中直观地表征出满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；六方氮化硼；h-BN/石墨烯异质结；化学气相沉积；晶界。

厦门大学博硕士学位论文摘要库



## Abstract

Graphene, the two-dimensional (2D) hexagonal honeycomb with  $sp^2$ -hybridized carbon atoms, has great potential in the broad application of transparent conductive film, field effect transistor, sensor, energy storage materials due to its excellent physical and chemical properties. Beyond graphene, a series of other two-dimensional materials (2DMs) including hexagonal boron nitride (h-BN), transition metal sulfide ( $MoS_2$ ,  $WS_2$ ) have been discovered later on. Among all 2DMs, h-BN has attracted intense research interests owing to its unique atomic structure and the outstanding properties such as wide bandgap, low dielectric constant, high mechanical strength and so on. Especially, the stacking of h-BN and graphene films to form the vertical graphene/h-BN heterostructure has shown the novel characteristic of the photoinduced doping, the emergence of new Dirac points and the Hofstadter butterfly, which broaden the application of graphene in optoelectronics and other fields. Chemical vapor deposition (CVD) has been a great success in the preparation of large-scale and high-quality graphene film, and has been widely applied in the synthesis of other 2DMs. However, the synthesis of heterostructure usually consists of two or more types of 2DMs which raise more difficulties in the growth control than one single material. Therefore, it is a urgent need to develop the novel approach to prepare large-area, high-quality heterostructure film with controllable thickness for further applications. Moreover, the 2DMs grown by CVD are typically polycrystalline, and the grain boundaries are expected to degrade the electrical and thermal properties of the resulting films. Therefore, the effective identification of grain boundaries is crucial to enabling the diverse application of 2DMs.

The growth mechanism of graphene and h-BN synthesis on the high carbon-solubility metal substrate platinum has been studied separately. Combining with the precipitation growth of graphene layer and the surface deposition growth of h-BN film, a direct synthesis of the high-quality h-BN/graphene heterostructure on platinum

substrate via a two-step process was proposed. Due to the different growth mechanism, the thickness of graphene and h-BN layer in the heterostructure could be tuned separately. The carrier mobility of graphene measured on the h-BN can achieve as high as  $10,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

The study of graphene grains and their boundary is critical for enabling diverse applications. In this work, thermal treatment in the atmospheric environment 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.

**Keywords:** Graphene; Hexagonal boron nitride; h-BN/Graphene; Chemical vapor deposition; Grain boundary.

# 目录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 引言.....	1
1.2 石墨烯简介.....	2
1.2.1 石墨烯的结构与性能.....	2
1.2.2 石墨烯的制备.....	3
1.3 六方氮化硼简介.....	5
1.3.1 h-BN 的结构与性质.....	5
1.3.2 h-BN 的制备.....	7
1.4 二维层状材料异质结的简介.....	9
1.4.1 h-BN/石墨烯异质结.....	10
1.4.2 h-BN/石墨烯异质结的制备.....	12
1.5 论文的构架.....	15
参考文献.....	16
<b>第二章 生长和表征设备</b> .....	29
2.1 生长系统.....	29
2.2 表征设备.....	31
2.2.1 光学显微镜.....	31
2.2.2 扫描电子显微镜.....	32
2.2.3 原子力显微镜.....	33
2.2.4 共聚焦拉曼光谱仪.....	34
2.2.5 俄歇电子能谱.....	35
2.2.6 X 射线光电子能谱.....	37
参考文献.....	38
<b>第三章 h-BN/石墨烯异质结的可控制备</b> .....	40
3.1 石墨烯的可控制备.....	40
3.1.1 铂衬底石墨烯的生长原理.....	41

3.1.2 鼓泡转移法.....	45
3.2 h-BN 的可控制备.....	46
3.3 h-BN/石墨烯异质结的可控制备.....	49
3.3.1 h-BN/石墨烯异质结的生长原理.....	49
3.3.2 h-BN/石墨烯异质结的表征.....	51
3.3.3 不同层厚 h-BN/石墨烯异质结的制备.....	54
3.3.4 h-BN/石墨烯异质结的电学性能研究.....	56
3.4 总结.....	59
参考文献.....	60
<b>第四章 非金属基底石墨烯晶界的表征.....</b>	<b>66</b>
4.1 铜基底的石墨烯可控.....	66
4.2 非金属基底石墨烯晶界的表征.....	70
4.2.1 拉曼表征热处理 CVD 石墨烯的边界.....	71
4.2.2 拉曼表征热处理 CVD 石墨烯的晶界.....	73
4.3 总结.....	77
参考文献.....	78
<b>第五章 总结与展望.....</b>	<b>81</b>
<b>附录 硕士期间发表的论文.....</b>	<b>83</b>
<b>致    谢.....</b>	<b>84</b>

# 目录

<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
1.1 Foreword.....	1
1.2 Introduction of graphene.....	2
1.2.1 Structure and property of graphene.....	2
1.2.2 Synthesis of graphene.....	3
1.3 Introduction of h-BN.....	5
1.3.1 Structure and property of h-BN.....	5
1.3.2 Synthesis of h-BN.....	7
1.4 Introduction of heterostructures.....	9
1.4.1 h-BN/graphene heterostructures.....	10
1.4.2 Synthesis of h-BN/graphene heterostructures.....	12
1.5 Thesis structure.....	15
References.....	16
<b>Chapter 2 CVD system and characterization methods</b> .....	29
2.1 CVD system.....	29
2.2 Characterization methods.....	31
2.2.1 Optical microscopy.....	31
2.2.2 Scanning electron microscopy.....	32
2.2.3 Atomic force microscopy.....	33
2.2.4 Confocal micro-Raman spectroscopy.....	34
2.2.5 Auger Electron Spectroscopy.....	35
2.2.6 X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	37
References.....	38
<b>Chapter 3 Controllable growth of h-BN/graphene heterostructure</b> .....	40
3.1 Synthesis of graphene.....	40
3.1.1 Growth mechanism of graphene on Pt.....	41

3.1.2 Bubbling transfer method.....	45
3.2 Synthesis of h-BN.....	46
3.3 Synthesis of h-BN/graphene heterostructures.....	49
3.3.1 Growth mechanism.....	49
3.3.2 Characterization.....	51
3.3.3 Thickness control.....	54
3.3.4 Electrical properties.....	56
3.4 Conclusions.....	59
References.....	60
<b>Chapter 4 Characterization of graphene grain boundary on insulating substrates</b> .....	<b>66</b>
4.1 Controllable growth of graphene on Cu.....	66
4.2 Raman study of thermal treated CVD graphene.....	70
4.2.1 Characterization of grain edges of graphene.....	71
4.2.2 Characterization of grain boundaries of graphene.....	73
4.3 Conclusions.....	77
References.....	78
<b>Chapter 5 Summary and Prospect</b> .....	<b>81</b>
<b>Appendix</b> .....	<b>83</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>84</b>

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

2004年，英国曼彻斯特大学的 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<sup>[1]</sup>，掀起了第一个被发现的二维材料石墨烯的研究热潮。石墨烯的发现也打开了二维层状材料研究的大门。到目前为止，人们能制备或已研究的二维层状材料主要包括以下四类<sup>[2]</sup>（见表 1-1）：（1）类石墨烯家族：石墨烯、氟化石墨烯以及六方氮化硼等；（2）过渡金属硫族化合物家族：具有半导体性质的硫族化合物（MoS<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub>等）以及金属性质的硫族化合物（TaS<sub>2</sub>、NbSe<sub>2</sub>等）；（3）二维氧化物家族：层状结构的氧化物（WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>等）；（4）一些其他结构的层状材料。其中，除了拥有狄拉克半金属的石墨烯和在半导体应用中显现出良好性能的几个常见的过渡金属硫化物（MoS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub>）得到很多研究者的青睐，被称为“白石墨烯”的六方氮化硼因其与石墨烯相似的结构以及所展现出良好的绝缘性在近几年的研究热潮中脱颖而出。

表 1-1<sup>[2]</sup> 当前人们发现的二维层状材料总表

Graphene family	Graphene	hBN 'white graphene'	BCN	Fluorographene	Graphene oxide
2D chalcogenides	MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub>		Semiconducting dichalcogenides: MoTe <sub>2</sub> , WTe <sub>2</sub> , ZrS <sub>2</sub> , ZrSe <sub>2</sub> and so on	Metallic dichalcogenides: NbSe <sub>2</sub> , NbS <sub>2</sub> , TaS <sub>2</sub> , TiS <sub>2</sub> , NiSe <sub>2</sub> and so on	Layered semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> and so on
	2D oxides	Micas, BSCCO	MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>	Perovskite-type: LaNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , (Ca,Sr) <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> TiO <sub>10</sub> and so on	
	Layered Cu oxides	TiO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TaO <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub> and so on			Others

基于二维层状材料优异的电学性能以及与平面半导体工艺相匹配的特点，这些新材料让近几年发展缓慢的传统半导体应用又看到了新希望。然而二维层状材料的研究才处于初级阶段，还有许多新型的二维材料未被发现与开发，现已获得

的二维材料仍有很多奇特的物理化学特性待挖掘。

## 1.2 石墨烯简介

### 1.2.1 石墨烯的结构与性能

单层石墨烯是由  $sp^2$  杂化的碳原子通过共价键组成的二维蜂窝状晶体结构。如图 1.1 所示，石墨烯完美的六边形结构是构筑其他碳材料的基本单元，它不仅可以通过曲翘成零维的富勒烯，卷曲成一维的碳纳米管，还可以堆叠成三维的石墨<sup>[3]</sup>。石墨烯的每个晶格内都有三个连接牢固的  $\sigma$  键，使得石墨烯拥有很强的力学性能，其抗拉强度和弹性模量分别高达 125GPa 和 1.1TPa<sup>[4]</sup>，被认为是目前强度与硬度最高的材料；同时，碳圆环中的每个碳原子都会贡献出一个未成键的电子形成垂直于晶面方向可自由移动的  $\pi$  键，电子在传输过程中不易受到干扰发生散射，赋予了石墨烯优异的电学性能。常温下它的电子迁移率可达  $2 \times 10^5 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ <sup>[5]</sup>，电导率为  $10^6 \text{S/m}$ <sup>[6]</sup>。如图 1.2 所示，更为独特的是，单层石墨烯的导带与价带线性相交于布里渊区，呈现零带隙半金属特征<sup>[7]</sup>，且电子在石墨烯中的传输显示出半整数量子霍尔效应<sup>[8]</sup>。

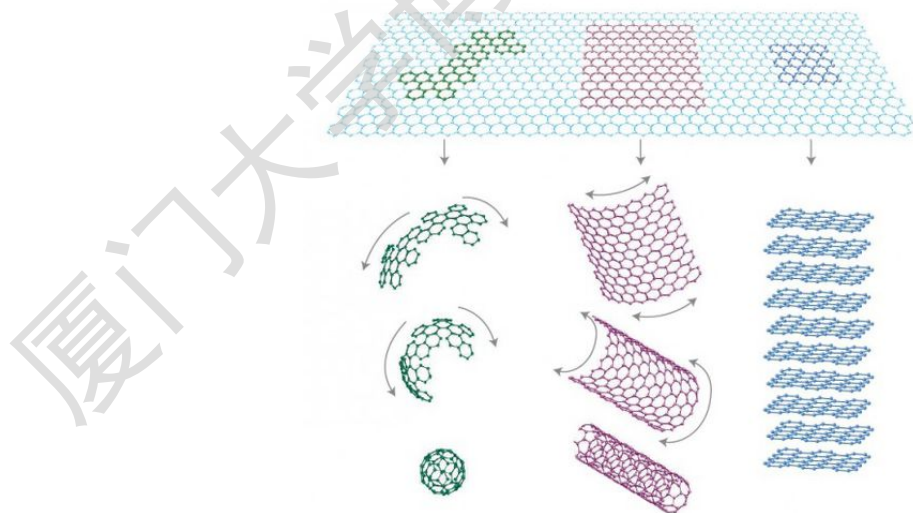


图 1.1<sup>[3]</sup> 二维石墨烯作为碳材料的基本单元，可构筑零维富勒烯、一维碳纳米管、三维石墨。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库