

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19820130154241

UDC_____

廈門大學

博 士 学 位 论 文

铜基石墨烯化学气相沉积扩散机制研究

Study on the Diffusion Mechanism of Graphene Prepared
by Chemical Vapor Deposition on Copper Substrates

赵志娟

指导教师姓名: 蔡伟伟 教授

专业名称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2017年4月

论文答辩时间: 2017年5月

学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017年 月

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 日

摘要

自 2004 年石墨烯被机械剥离出来，2010 年获诺贝尔物理学奖以后，石墨烯毋庸置疑的成为了一名炙手可热的明星材料，各种围绕石墨烯的研究热潮席卷而来。抛开石墨烯的诺奖光环不谈，石墨烯确实有很多令人瞩目的性质，如高强度、高透光性、高载流子迁移率、高热导和化学稳定等等。性质决定用途，所以石墨烯在平板显示、电子器件、储能器件和生物医药等领域有很多潜在的应用等待探索开发。而实现这些美好应用愿景的前提，是制备高质量的石墨烯。在科研工作人员探索出的各种石墨烯制备方法中，铜基底上的化学气相沉积法（Chemical Vapor Deposition, CVD 法），因其制备质量高、生长可控、制备简单且可转移至任意基底上脱颖而出，被认为是最有工业化前景的合成方法。基于该方法合成的石墨烯不断有新发现。单层单晶尺寸从最初的微米级至毫米级甚至厘米级发展，有序堆叠的双层石墨烯尺寸也达到百微米级。

关于石墨烯在铜基底上的生长机制，Ruoff 课题组通过同位素标定实验，证明了其为表面自限生长机制。该机制很好地解释了铜表面上制备出的石墨烯绝大部分为单层的原因。然而，关于在铜基底上的双层石墨烯也有诸多报道。这些现象不免让人产生疑问，在铜基底上形成双层石墨烯的机制是什么？自限生长机制错误还是不完善？而关于刻蚀研究，是制备过程中的氢气还是微量杂质气体氧气起到了刻蚀作用？是否存在其他引起刻蚀的因素？关于可打开带隙的 AB 堆叠双层石墨烯，是否能实现简单可控的制备？通过本论文的研究发现，希望拟解决这些疑问。本论文的主要研究工作体现在如下三个方面：

采用信封状铜衬底（pocket）结构，创造铜 pocket 内外表面石墨烯不同的生长环境，发现内外表面石墨烯生长的关联性，揭示了一个新的生长机制——扩散生长机制。进一步，通过碳同位素拉曼表征证实了该扩散生长机制。通过扩散计算，碳原子可秒级扩散穿透 25 μm 厚的铜壁。在该扩散机制基础上，通过调控铜 pocket 内表面成核密度，在铜 pocket 外表面制备出了 78% 高覆盖率的双层石墨烯，其中，83% 为 AB 堆叠的双层石墨烯。

针对石墨烯刻蚀机制的争议。在上述工作的基础上，发现随着铜 pocket 内表面大单晶尺寸的石墨烯晶畴缓慢长大，外表面随之出现一个反常的刻蚀现象。我们采用同位素追踪技术研究了该刻蚀现象的生长时间依赖关系，发现当铜 pocket 内表面毫米尺寸的单晶石墨烯连接在一起时，外表面只剩下最初的最外层石墨烯和少量残留的多层石墨烯，表明生长期间形成的多层石墨烯随后又消失。结合上述工作，我们认为该刻蚀现象产生于逆向扩散刻蚀过程，从而保证铜箔上下表面均为稳定的单层石墨烯。铜的低碳溶解度和差的饱和度驱动碳原子逆向扩散并保持上下表面均为单层稳定态。此外，我们用快速生长来打破该稳定态，实现铜 pocket 内表面长满石墨烯时，外表面双层石墨烯 85% 的覆盖率。该工作使铜基底上石墨烯扩散机制和自限生长机制更明晰。

AB 堆叠的双层石墨烯在应用垂直电场后，带隙被打开且连续可调，因此 AB 堆叠的双层石墨烯受到大家的广泛关注。博士研究工作的最后一部分，我们通过设计一个简单的三明治结构——将一片铜片放入铜 pocket 里面——来创造一个优化的环境，可以抑制铜蒸发并保证铜片上下表面光滑，利于包裹的铜片上生长大尺寸的双层及多层石墨烯。单向和双向扩散机制很好地解释了石墨烯在铜 pocket 和铜片上的生长现象。在双向扩散机制的基础上，我们制备出了 AB 堆叠的 603 μm 双层石墨烯和 793 μm 多层石墨烯。我们的工作提高了单晶双多层石墨烯质量及尺寸，为其在材料科学和微电子领域的应用提供了前提保障。

关键词： 石墨烯； 化学气相沉积法； 扩散机制； 刻蚀； 同位素标定

Abstract

Since graphene was produced by mechanically exfoliating graphite in 2004 and got the Nobel Prize in Physics in 2010, graphene undoubtedly has become a hot star material, and set off a variety of research interests. Despite the Nobel aura, graphene does have a lot of eye-catching properties, such as high strength, high transmittance, high carrier mobility, high thermal conductivity, chemical stability and so on. Materials nature determines purpose, so graphene has a lot of potential applications on the fields such as touch screens, electronic devices, energy storage devices and biomedical engineering waiting to be explored. The premise for the realization of these wonderful applications, are to prepare high-quality graphene. During various preparation methods of graphene explored by scientists, graphene prepared on copper substrates by chemical vapor deposition (CVD) method stands out and is considered the most promising synthesis method because of high preparation quality, controllable growth, simple preparation and could be transferred to any substrates. Graphene synthesis based on this CVD method has been newly discovered. The size of monolayer graphene domain from the initial microns has been developed to millimeters, or even centimeters, and the size of orderly stacked bilayer graphene also has reached hundred microns.

On the growth mechanism of graphene on copper substrates, Ruoff group proved the surface self-limited growth mechanism by isotope labelling experiment. This mechanism explains well the reason why most of graphene produced on the copper surface is monolayer. However, there are many reports about bilayer graphene produced on copper substrates. These phenomena can not help but make people doubt, what is the mechanism forming bilayer graphene on copper substrates? Is the self-limited growth mechanism wrong or imperfect? About the etching study, is hydrogen or oxygen played an etching role during the process of graphene preparation?

Do there exist any other factors causing etching? Is it possible to achieve simple and controllable preparation of AB-stacked bilayer graphene with openable bandgap? We hope to solve these puzzles in this thesis. The main research work is summarized as follows:

1. We used copper pocket to create different environment between the inner side and the outer side of a same piece of copper foil for graphene growth. The correlation of the graphene domains grown at the inner side and the outer side of the copper pocket disclosed a new graphene growth mechanism based on carbon atom fast diffusion through the 25 micrometer-thick copper foil. Such carbon diffusion based growth process, with the assistance of the surface mediated graphene growth process found five years ago, yielded bilayer graphene with coverage about 90% at the outer side of the copper pocket.
2. We reported a special etching phenomenon on the outer surface of a copper (Cu) pocket, while large-size graphene domains grow slowly on the inner surface. A systematic study was conducted to investigate this etching process through isotope-tracing. Combined with our previous work, we conclude that the etching phenomenon is analogous to a counter diffusion process that keeps a stable monolayer of graphene on both sides of the Cu foil. Low C solubility and poor C saturation of Cu appear to drive this counter diffusion and help keep the stable state. Furthermore, we used fast-growing to break this stable state and realized 85% coverage rates of bilayer graphene growth on the outer surface of Cu pocket. This work sheds light on the graphene growth mechanism on Cu substrates.
3. We designed a sandwiched structure simply by embedding one piece of Cu sheet into a Cu pocket to establish an environment, which suppresses Cu evaporation and ensures both surfaces of Cu sheet are smooth to grow

large-size bilayer graphene (BLG) and multilayer graphene (MLG). Single-diffusion and double-diffusion mechanisms help explain graphene growth on both the Cu pocket and the Cu sheet, respectively. On the basis of the double-diffusion mechanism, we prepared AB-stacked sub-millimeter BLG and MLG with diameters up to 603 μm and 793 μm respectively. Our work regarding the improvement of the quality and single-crystal size of graphene domains helps broaden the potential applications in materials chemistry and microelectronic devices.

Keywords: Graphene; Chemical Vapor Deposition; Diffusion Mechanism; Etching; Isotope Labelling

目录

摘要	I
英文摘要	III
目录	VI
英文目录	VIII
第一章 绪论	1
1.1 碳材料的发展史及应用.....	1
1.2 石墨烯的结构特征和基本性质.....	9
1.3 石墨烯的制备方法.....	14
1.4 石墨烯的应用.....	17
1.5 本论文工作架构.....	24
参考文献.....	24
第二章 CVD 法制备石墨烯简介	32
2.1 石墨烯的 CVD 制备.....	32
2.2 石墨烯的转移.....	37
2.3 石墨烯的表征.....	40
参考文献.....	43
第三章 CVD 法制备毫米单晶石墨烯	48
3.1 引言.....	48
3.2 氢气对石墨烯生长的影响.....	48
3.3 石墨烯成核密度影响因素.....	54
3.4 铜衬底晶向对石墨烯形貌的影响.....	58
3.5 本章小结.....	60
参考文献.....	61
第四章 石墨烯扩散机制研究	63

4.1 CVD 生长研究现状及问题.....	63
4.2 石墨烯映射现象.....	66
4.3 同位素标定实验及分析.....	73
4.4 石墨烯扩散机制模型.....	77
4.5 扩散机制的应用.....	78
4.6 本章小结.....	79
参考文献.....	80
第五章 石墨烯反常刻蚀现象研究	83
5.1 刻蚀研究现状及问题.....	83
5.2 发现反常刻蚀现象.....	85
5.3 同位素追踪刻蚀过程及分析.....	87
5.4 动态刻蚀过程机理解释.....	90
5.5 高覆盖率双层石墨烯制备.....	92
5.6 本章小结.....	93
参考文献.....	93
第六章 亚毫米级双多层石墨烯制备	97
6.1 双多层石墨烯研究现状及问题.....	97
6.2 三明治结构石墨烯生长分析.....	100
6.3 亚毫米级双多层石墨烯的制备.....	105
6.4 夹层铜粗糙度对双多层石墨烯成核影响.....	106
6.5 本章小结.....	108
参考文献.....	108
总结和展望.....	112
博士期间发表论文.....	114
致谢.....	115

Contents

Abstract	III
Contents	VIII
Chapter 1 Introduction	1
1.1 History and application of carbon materials.....	1
1.2 Structure and properties of graphene.....	9
1.3 Preparation methods of graphene.....	14
1.4 Applications of graphene.....	17
1.5 Thesis structure.....	24
References.....	24
Chapter 2 Introduction of graphene synthesis by CVD	32
2.1 Graphene synthesis by CVD.....	32
2.2 Graphene transfer.....	37
2.3 Graphene characterization.....	40
References.....	43
Chapter 3 Preparation of millimeter-sized single-crystal graphene by CVD	48
3.1 Introduction.....	48
3.2 Hydrogen effect on the growth of graphene.....	48
3.3 Factors on graphene nucleation density.....	54
3.4 Effect of Cu substrate orientation on graphene morphology.....	58
3.5 Conclusions.....	60
References.....	61
Chapter 4 Study on the diffusion mechanism of graphene	63
4.1 Status and problems of CVD graphene.....	63

4.2 Mapping phenomenon of graphene.....	66
4.3 Isotope labelling Experiment and analysis.....	73
4.4 Model of graphene diffusion mechanism	77
4.5 Application of diffusion mechanism.....	78
4.6 Conclusions.....	79
References.....	80
Chapter 5 Study on the special etching phenomenon of graphene	83
5.1 Status and problems of etching phenomena.....	83
5.2 Found special etching phenomenon.....	85
5.3 Isotope tracing etching process and analysis.....	87
5.4 Mechanism explanation of dynamic etching process.....	90
5.5 High coverage of bilayer graphene.....	92
5.6 Conclusions.....	93
References.....	93
Chapter 6 Preparation of submillimeter-sized bilayer and	
multilayer graphene	97
6.1 Status and problems of bi-/multi-layer graphene.....	97
6.2 Analysis of graphene growth on sandwiched structure.....	100
6.3 Preparation of submillimeter-sized bi-/multi-layer graphene.....	106
6.4 Effect of sandwiched Cu sheet roughness on bi-/multi-layer graphene	106
6.5 Conclusions.....	108
References.....	108
Summary and prospect	112
Publications.....	114
Acknowledgements.....	115

第一章 绪论

1.1 碳材料的发展史及应用

碳，不仅是构成生命有机体的主要元素，也是自然界万事万物的重要组成物质。碳有多种同素异形体，包括石墨、金刚石、碳纳米管、石墨烯、 C_{60} 等。除却晶体结构，碳材料还包括焦炭、木炭、炭黑、煤炭、活性炭等非晶形式。碳也是构成其他化合物的重要元素之一。图 1 显示了自然界中碳的循环过程。可以说，没有碳，就没有我们现今如此丰富多彩的世界。

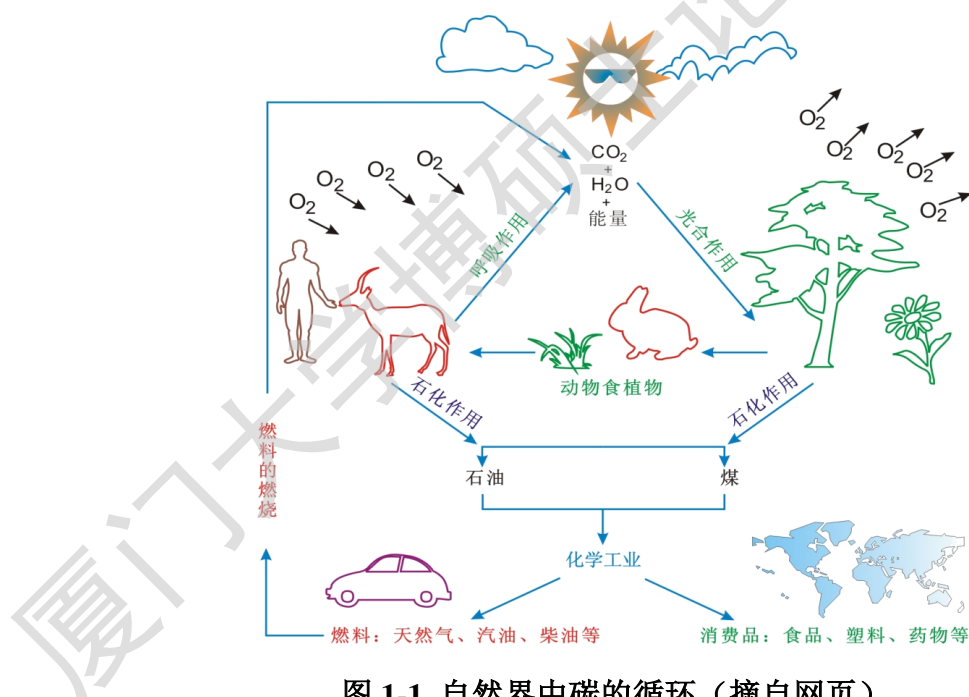


图 1-1 自然界中碳的循环（摘自网页）

由于碳原子排列结构的不同，导致同为碳原子构成的金刚石和石墨千差万别。从表面来看，金刚石和石墨截然不同，莫氏硬度也从金刚石的 10 到石墨的 1；金刚石为绝缘体而石墨有优异的导电性；从图 1-2 我们也可以看出它们在密度、热导率和晶体结构上的区别。

为何二者有如此巨大区别呢？我们要从其基本晶体结构看起。金刚石每个碳原子以 sp^3 杂化形式与其他碳原子形成四个 σ 键，晶体中没有自由电子，所有价电子都参与了共价键的形成，所以金刚石表现为熔点高，硬度大，且不导电。石墨晶体中的碳原子以 sp^2 杂化形式与其他碳原子形成三个 σ 键，构成六角平面网状结构，进而连成片层结构。层中每个碳原子均剩余一个未参与 sp^2 杂化的 p 轨道，构成 π 键，电子可以在整个碳网平面层中活动，所以石墨具有层向的良好导电导热性质，化学性质相较金刚石稍显活泼。

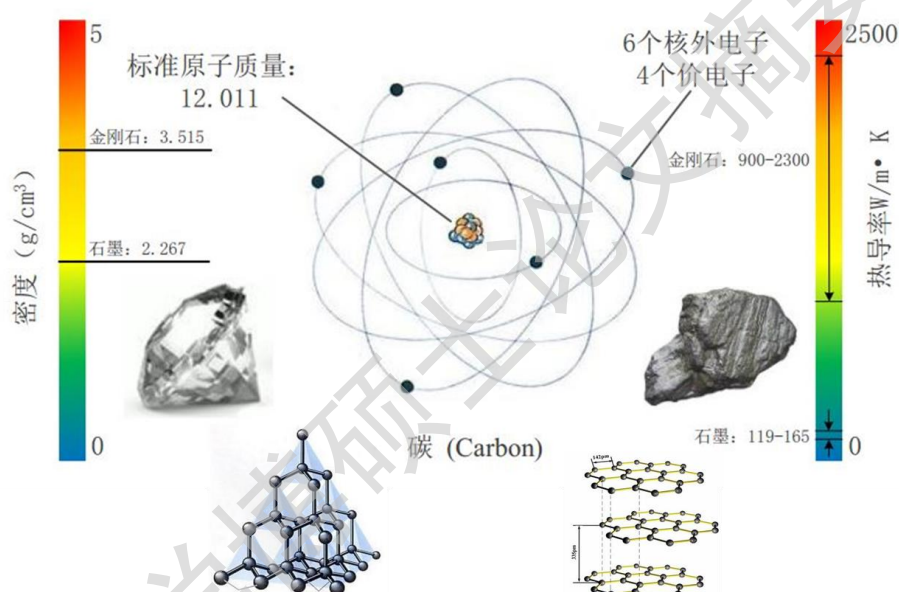


图 1-2 金刚石和石墨密度、热导率和晶体结构对比图（摘自网页）

碳材料的各种物理及化学性质本质是由结构决定。为更好地理解各种碳材料的性质，我们有必要了解下碳材料的构成及碳原子轨道杂化理论。

1.1.1 碳原子轨道杂化理论

在形成化学键时，由于原子间相互影响，原子不同能级的价轨道重新组合，形成新的价轨道，称之为杂化轨道。杂化后的原子轨道与其他原子重叠程度更大，共价键更牢固。C 原子基态电子组态为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，其中 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

为价轨道，其中的电子为价电子。C 原子在与其他原子成键的过程中，主要形成以下三种杂化类型。

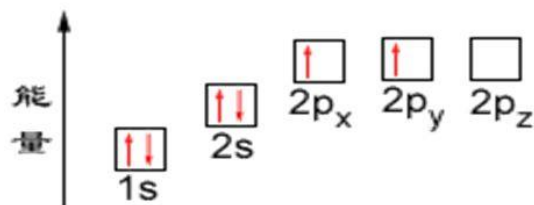


图 1-3 碳原子基态电子构型

(1) sp^3 杂化

C 原子的 2s 轨道两个自旋电子与三个 2p 轨道两个电子杂化形成四个能级相等、形状相同的 sp^3 杂化轨道，每个轨道中一个电子。四个 sp^3 轨道互成 109.5° 的角，指向四面体的四个顶角。如图 1-4 所示。

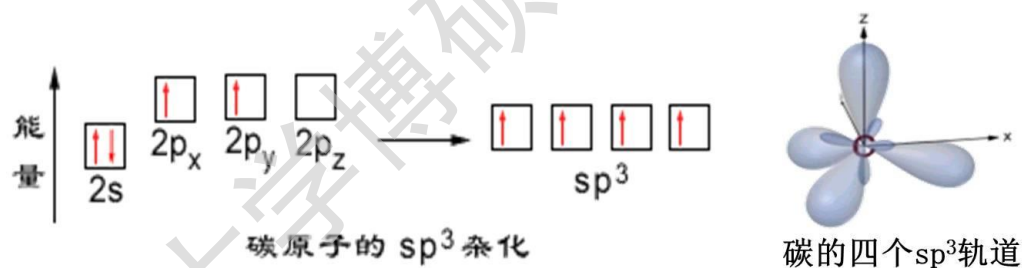


图 1-4 碳原子的 sp^3 杂化及轨道形状

典型如甲烷分子，如下图 1-5 所示。氢原子沿 sp^3 轨道的对称轴方向接近 C 原子，H 的 1s 轨道与 sp^3 轨道的电子云重叠，形成四个稳定的、彼此夹角为 109.5° 的 C-H σ 键，即为甲烷 CH_4 分子。

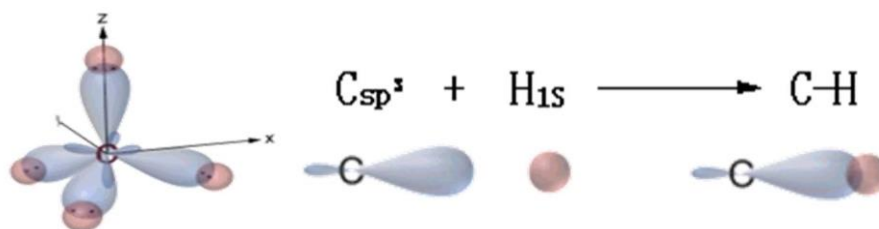


图 1-5 甲烷的 C-H 键

C 的 sp^3 轨道与另一个 C 的 sp^3 轨道沿着各自的对称轴成键，形成 σ 键，如图 1-6 所示。这是 C 原子形成碳链和碳环的化学键的基础。

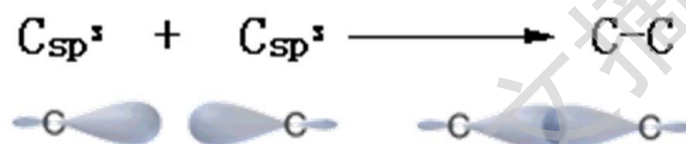


图 1-6 C-C σ 键

σ 键的特点：成键两原子可以绕键轴旋转，不影响电子云的重叠程度。

(2) sp^2 杂化

碳原子的 2s 轨道与两个 2p 轨道杂化，形成三个能量相等、形状相同的 sp^2 轨道。三个 sp^2 轨道互成 120° ，在一个平面上，与未杂化的 $2p_z$ 轨道垂直。如下图 1-7 所示。

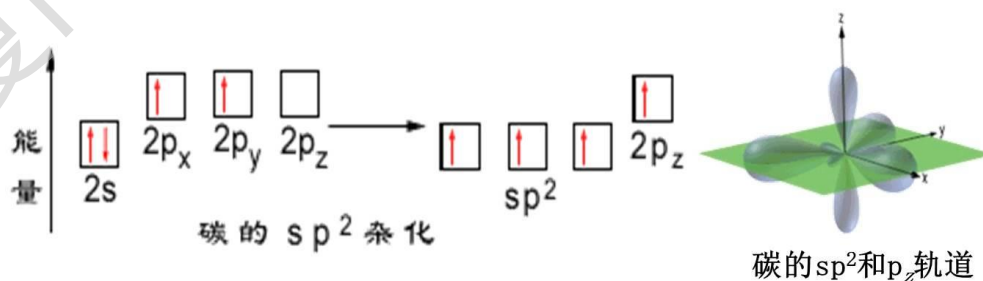


图 1-7 碳原子的 sp^2 杂化及轨道形状

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 for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库