

学校编号: 10384
学号: X2009182016

分类号: _____ 密级: _____
UDC: _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

石墨烯的常压CVD法制备研究
及实现光谱分光功能的设计

Research on Synthesis of Graphene by APCVD
and its Design to Spectral Splitting Functions

庄杰民

指导教师姓名: 张建寰教授

专业名称: 机械电子工程

论文提交日期: 2014年11月

论文答辩时间: 2014年12月

学位授予日期: 2014年 月

答辩委员会主席 _____

评 阅 人 _____

2014年12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

石墨烯是一种新型的超薄超强碳纳米材料,其二维结构是由多个正六边形组合而成,如蜂巢一样,其厚度只有一个碳原子大小,约为 0.335nm,是石墨、富勒烯和碳纳米管等其他碳基材料的构成单元。石墨烯的力学、电学、光学等特性都十分优秀,它是目前强度最大的材料,又是一种有极高迁移率的零带隙半导体材料,单层石墨烯对可见光的吸收率为 2.3%,能在室温下发生量子霍尔效应等等。由于石墨烯的这些优异性能,使得石墨烯在光谱分析仪器、半导体材料、激光器件等领域有着光辉的应用前景。

本文对现有的几种主流石墨烯制备方法进行比较,决定采用常压化学气相沉积法在铜衬底上进行石墨烯制备研究,通过建立完整的实验装置和优化实验过程中的一些重要工艺参数,成功制备出了优质的单层石墨烯薄膜,并进行了转移和表征。然后研究了石墨烯在光谱分析方面的应用,设计出新型两级串联的石墨烯和光波导集成结构,实现了光谱分光和光电检测的功能。

本文主要工作如下:

(1)介绍了石墨烯的性质、结构和应用,通过各种制备石墨烯方法优劣比较,决定使用常压化学气相沉积法(APCVD)来研究制备石墨烯。

(2)设计了常压CVD法的实验系统,详细介绍了相关的实验装置、工具和材料和工艺流程。然后介绍了多种石墨烯的转移和表征方法,结合理论和实际,决定使用PMMA法对制备出的石墨烯样品进行转移,采用拉曼光谱和光学显微镜来对转移后的石墨烯样品进行表征。

(3)通过大量实验数据分析比较,常压 CVD 法制备石墨烯中的四个重要参数:生长衬底、生长温度、气体流量、生长时间作了优化选择,获得这些工艺参数的优化数据,然后采用经过优化的四大工艺参数制备出优质的单层石墨烯薄膜。

(4)研究了石墨烯在光谱分析仪器方面的应用前景,根据石墨烯的光谱吸收特性,设计出了两级串联的石墨烯和光波导集成结构,实现了光谱分光和光电检测的功能。如果能解决光生载流子直接测量和信号增强问题,就能研发出有实用价值的新型石墨烯光谱分析器件,促进光谱分析方面的发展。

关键词: 石墨烯; 常压化学气相沉积法 (APCVD); 工艺优化; 光谱分析

Abstract

Graphene is a new type of ultra-thin super carbon nano materials. The two-dimensional structure is composed of a plurality of hexagonal combination, such as honeycomb . Its thickness is only one carbon atom size, about 0.335nm. Graphite, fullerene and carbon nanotubes and other carbon based materials to form a single element. Mechanics, graphene electrical, optical properties are very good, it is currently the largest material strength. It is also a kind of zero band gap semiconductor material of extremely high mobility, monolayer graphene on the visible light absorption rate was 2.3%, the quantum Holzer effect can occur at room temperature and so on. Because of these excellent properties of graphene, graphene makes in the field of spectrum analysis instrument, semiconductor materials, laser device has a bright prospects for application.

This paper compares several methods of mainstream graphene prior preparation, decided to deposition of graphene in copper substrate by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition (APCVD) , through some important process parameters optimization of experimental device and experimental process complete in the establishment, successfully prepared graphene film quality, and the transfer and characterization. And then studied the application of graphene in spectral analysis, design a new two series of graphene and integrated optical waveguide structure, the realization of the spectral optical and photoelectric detection function.

In this paper, the main work is as follows:

(1) Introduced the properties, structure and application of graphene, by various preparation methods of comparative advantages and disadvantages of graphene, decided to use to study the graphene prepared by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition method(APCVD).

(2) The design of experimental system of APCVD, introduces the experimental apparatus, related tools and materials and processes. Then introduces the various methods of transfer and characterization of graphene, combining theory and practice, the transfer of the graphene samples prepared using the PMMA method to determine

the characterization of the graphene samples after the transfer by Raman spectroscopy and optical microscopy.

(3) Through a large number of experimental data analysis and comparison of the APCVD, preparation of four important parameters in graphene growth substrate, growth temperature, gas flow rate, time of growth is optimized, optimization of data to obtain these parameters, and then use after four big technological parameters optimization of preparation of single-layer graphene films high quality.

(4) Studied the application of graphene instrument in the spectral analysis, according to the spectrum of graphene absorption characteristics, design in the two series of graphene and integrated optical waveguide structure, the realization of the spectral optical and photoelectric detection function. If we can solve the problem of enhancing photocarrier direct measurement and signal model of graphene spectrum analysis device has practical value to research and development, promote the development of spectral analysis.

Keywords: Graphene; Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition (APCVD); Process optimization; Spectral analysis

目录

第一章 绪论	1
1.1 引言（课题背景和意义）.....	1
1.2 石墨烯制备方法综述.....	3
1.3 CVD 法制备石墨烯的国内外研究现状.....	4
1.4 本论文研究的内容.....	7
第二章 石墨烯的常压 CVD 法制备装置及工艺	9
2.1 石墨烯制备原理.....	9
2.2 实验装置和材料.....	10
2.2.1 实验装置.....	10
2.2.2 实验材料.....	12
2.3 常压 CVD 法制备石墨烯的工艺流程.....	13
2.3.1 铜衬底的预处理.....	13
2.3.2 实验系统预备.....	13
2.3.3 生长过程.....	14
2.4 本章小结.....	15
第三章 石墨烯的转移及表征	16
3.1 石墨烯的转移方法.....	16
3.1.1 聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）法.....	16
3.1.2 溶液刻蚀法.....	16
3.1.3 滤纸法.....	17
3.1.4 二甲基硅氧烷（PDMS）法.....	17
3.1.5 静电膜法.....	17
3.2 石墨烯样品的转移.....	18
3.3 石墨烯的表征方法.....	20
3.3.1 拉曼光谱.....	20
3.3.2 扫描电子显微镜.....	23
3.3.3 光学显微镜.....	23

3.3.4 X 射线衍射.....	24
3.3.5 原子力显微镜.....	25
3.4 石墨烯样品的表征.....	26
3.4.1 表征仪器设备.....	26
3.4.2 光学显微镜表征结果.....	26
3.4.3 拉曼光谱表征结果.....	27
3.4.4 表征结果和讨论.....	27
3.5 本章小结.....	28
第四章 石墨烯的常压 CVD 法制备工艺参数研究.....	29
4.1 氢气流量.....	29
4.2 生长温度.....	31
4.3 生长时间.....	33
4.4 生长衬底.....	35
4.5 其他研究.....	36
4.5.1 铜膜衬底研究.....	37
4.5.2 常压 CVD 法和低压 CVD 法的优劣比较.....	37
4.6 本章小结.....	38
第五章 石墨烯实现光谱分光功能的设计.....	40
5.1 石墨烯的光谱吸收特性分析.....	40
5.2 石墨烯的分光和光电转换集成器件结构设计.....	43
5.3 需要解决的问题.....	44
5.4 本章小结.....	44
第六章 结论与展望.....	46
6.1 结论.....	46
6.2 展望.....	48
参考文献.....	49
致谢.....	53

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction (Background and significance of the subject)	1
1.2 Graphene preparation method summary	3
1.3 Research status in inland and abroad	4
1.4 Research contents and arrangement of chapters	7
Chapter 2 Synthesis of graphene by APCVD	9
2.1 Principles of synthesis	9
2.2 Devices and materials of experiment	10
2.2.1 Devices of experiment	10
2.2.2 Materials of experiment	12
2.3 Introduction of synthesis process	13
2.3.1 Preprocess of copper foil	13
2.3.2 Preparation of system	13
2.3.3 Process of growing stage	14
2.4 Summary	15
Chapter 3 Transfer and characterization of graphene	16
3.1 Transfer methods of graphene	16
3.1.1 PMMA	16
3.1.2 Solution etching	16
3.1.3 Filter paper	17
3.1.4 PDMS	17
3.1.5 Electrostatic film	17
3.2 Transfer of graphene samples	18
3.3 Characterization methods of graphene	20
3.3.1 Raman spectra	20
3.3.2 Scanning electron microscope	23
3.3.3 Optical microscope	23

3.3.4 ray diffraction X.....	24
3.3.5 Atomic force microscope	25
3.4 Characterization of graphene samples	26
3.4.1 Devices	26
3.4.2 Results of optical microscope	26
3.4.3 Results of raman spectra	27
3.4.4 Results and discussion	27
3.5 Summary	28
Chapter 4 Research of optimization of synthesis of grapheme by	
APCVD	29
4.1 Gas flow	29
4.2 Growth temperature	31
4.3 Growth time	33
4.4 Growth substrate	35
4.5 Other research	36
4.5.1 Copper film substrate	37
4.5.2 Comparison of atmospheric pressure CVD method and low pressure CVD method.....	37
4.6 Summary	38
Chapter 5 Design of graphene to achieve spectral splitting function..	40
5.1 Characteristic analysis of graphene absorption spectra	40
5.2 Graphene spectroscopic and photoelectric conversion integrated device structure design.....	43
5.3 Problems need to be solved	44
5.4 Summary	44
Chapter 6 Summary and Forecast	46
6.1Summary	46
6.2 Forecast	48

Reference	49
Acknowledgements	53

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言（课题背景和意义）

碳元素在自然界中的分布极广，是人类接触和利用最早的元素之一。众所周知，生命的基本单元氨基酸、核苷酸就是以碳元素为骨架变化，再一节节碳链地接长，演变为蛋白质和核酸。从这个意义上说，生命的主旋律是碳元素的化学演变，没有碳元素就没有生命，生命的世界的栋梁之才是碳元素。C—C 键之间的柔韧性使碳元素在自然界中存在多种同素异形体，比如最常见的金刚石和石墨，以及发现于 1985 年的富勒烯^[1,2] (富勒烯的三位发现者夺得 1996 年的诺贝尔化学奖)和发现于 1991 年的碳纳米管^[3,4]。在 2004 年，英国的物理学家安德烈·海姆^[5]和他的学生康斯坦丁·诺沃肖洛夫等人采用微机械剥离法成功制备出一种新型碳纳米材料石墨烯(Graphene)，从而夺得 2010 年的诺贝尔物理学奖。近些年来碳纳米材料一直是科学研究热点，拥有众多独特性质的石墨烯的发现更是推动了这一领域的发展。

石墨烯的结构是类似蜂巢状的六角晶格，如图 1.1 所示，是由碳原子和其共价键形成的原子网络，在平面网络内，每个碳原子中的 2s, 2p_x, 2p_y 轨道价电子总共形成了三个杂化轨道，分别与周围最邻近的三个碳原子形成处于同一平面的三个很强的 σ 键，构成了极为稳定的六边形平面结构。由于这些碳原子间的连接很柔韧，石墨烯成为结构非常稳定的材料。还有一个剩下的未成键的 2p_z 轨道价电子与周围未成键的价电子通过共价键作用构成垂直于石墨烯平面的 π 轨道，这个 π 电子能够在晶体中自由移动，使得石墨烯具备优异的电子传输性能。

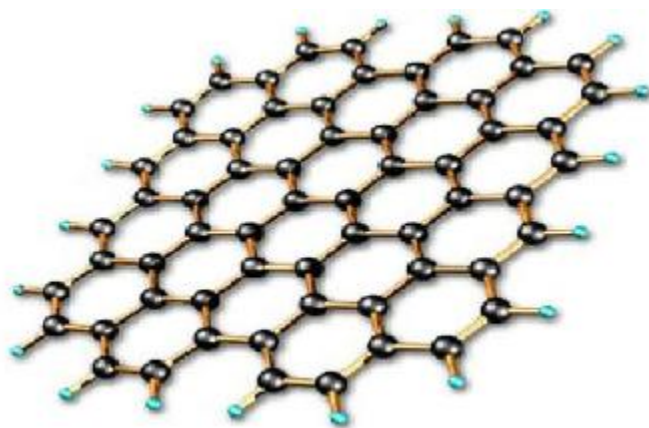


图 1.1 石墨烯的结构^[5]

理想的石墨烯是单层碳原子厚度的二维晶体薄膜^[5]，是世界上已知最薄最坚

硬的材料，其厚度只有 0.3354nm。它是构成下列碳材料的基本单元：石墨、富勒烯和碳纳米管^[6]。如图 1.2 所示，二维的石墨烯通过平行堆叠而成了三维石墨。零维的富勒烯像个足球，由石墨烯包裹起来形成，一维的碳纳米管则是以石墨烯平面上的某一直线为轴卷曲而成。

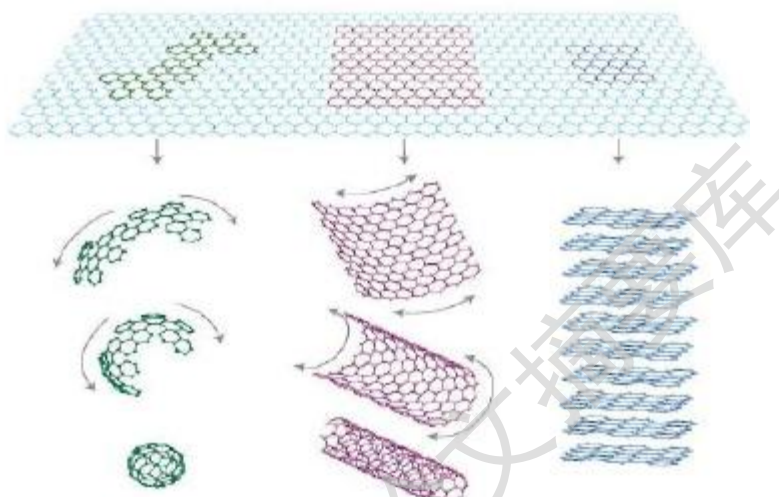


图 1.2 石墨烯、富勒烯、纳米碳管以及石墨的化学结构^[6]

在石墨烯被发现之前，科学界普遍的观点是完美的二维结构在非绝对零度的情况下无法稳定存在。因为二维平面结构不稳定的热力学性质，长程有序的二维晶体将会受到长波长起伏的破坏。一直到 2004 年，英国的海姆研究小组首次利用微机械剥离的制备方法成功制备出二维的单层石墨烯，二维晶体材料无法存在的主流观念才被彻底颠覆。他们在发现二维单层石墨烯时还同时观测到有一些两层、三层乃至十层石墨烯组成的片层，可以称之为两层或多层石墨烯，但是只有单层石墨烯算是理想的二维晶体材料。一般情况下，当石墨烯的层数 >10 时，石墨烯片跟普通石墨的能带结构和性质比较相似，可以看做是三维石墨。层数 <10 的时候，其能带结构和性质跟普通的三维石墨相比有明显差异，可以称为二维石墨烯；

石墨烯拥有很多独特优异的性质，它是目前世界上最薄最坚硬的纳米材料，强度比世界上最好的钢铁还要高上百倍，甚至比钻石还要坚硬。它几乎是完全透明的，只吸收 2.3% 的光^[7]，导热系数高达 $5300 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ^[8]，比碳纳米管和金刚石高，常温下它的电子迁移率超过 $15000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ，又比纳米碳管或硅晶体高，而电阻率只约 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，比铜或银更低，是目前世界上电阻率最小的材料^[9]。

性质优异的石墨烯可被广泛应用于各领域，根据其超薄、强度超大的特性，可用于制作超轻防弹衣，超薄超轻型飞机材料。根据其优异的导电性，使它在微电子领域也具有巨大的应用潜力，被期待用于发展出更薄更小、导电速度更快的新一代电子元件或晶体管。石墨烯的电阻率极低，电子迁移的速度极快，实质上是一种透明、良好的导体材料，也适合用于制造透明触控屏幕、光板、甚至是太阳能电池。石墨烯有可能将会成为硅的替代品，制造超微型的晶体管，用来生产未来的超级计算机，因为石墨烯更高的电子迁移率可以使未来的计算机获得更高的运行速度。另外石墨烯材料还是一种优良的改性剂，在新能源领域如超级电容器、锂离子电池方面，由于其高传导性、高比表面积，可用来作为电极材料助剂等。总之石墨烯的出现有望在现代电子科技领域引发新一轮革命。

1.2 石墨烯制备方法综述

石墨烯的发展前景吸引了国内外研究人员制备探索的兴趣，目前石墨烯材料的制备方法已报道的有：微机械剥离法^[5]、化学剥离法^[10]、溶剂剥离法、碳化硅外延生长法^[11]和化学气相沉积法（CVD）等，下面简要介绍石墨烯的几种主要制备方法的原理和特点。

微机械剥离法(又称胶带剥离法):由英国曼彻斯特大学的海姆研究组在2004年所发明的一种石墨烯制备方法。它将高定向热裂解石墨(highly oriented pyrolytic graphite)、鳞片石墨等材料多次粘贴在胶带上，进行层层剥离以获得石墨薄片，这是反复剥离粘贴的过程。接着将粘贴有石墨薄片的胶带放到硅片衬底上用丙酮等溶剂除去胶带，最后在硅片等衬底上可以获得单层和少层的石墨烯。这种方法简单明了，制备出来的石墨烯质量很高，在早期被广泛用于石墨烯研究，但是过程费时费力，产量又低，难以实现石墨烯的大规模工业化制备，只能作为一些实验室的制备研究。

化学剥离法:利用氧化反应在石墨片层间引入大量含氧官能团，增大石墨的层间距，削弱石墨片层间的相互作用，接着将氧化石墨用快速膨胀或超声层层分离以得到氧化石墨烯，最后将氧化石墨烯利用高温还原或化学还原等方法除去含氧官能团，这样便能获得石墨烯。因为氧化石墨烯可以很好地分散在水里、便于组装，所以化学剥离法是大量制备石墨烯的方法，可以被广泛用于储能、复合材料和透明导电薄膜等研究。但是在制备过程中，氧化、超声和还原等步骤往往会

导致碳原子的缺失,制备出来的石墨烯有比较多缺陷,质量一般。

溶剂剥离法:其原理是将少量的石墨溶解于溶剂中,形成一些低浓度的分散液,利用超声波的作用破坏石墨层间的范德华力,此时溶剂可以插入石墨层间,进行层层剥离,制备出石墨烯。研究发现高定向热裂解石墨、热膨胀石墨和微晶人造石墨适合用于溶剂剥离法制备石墨烯。溶剂剥离法可以制备高质量的石墨烯,整个液相剥离的过程没有在石墨烯的表面引入任何缺陷,为其在微电子学、多功能复合材料等领域的应用提供了广阔的应用前景。缺点是产率很低。

碳化硅(SiC)外延生长法:在超高真空(通常 $<10^{-6}$ Pa)和高温(通常 $>1300^{\circ}\text{C}$)条件下加热单晶碳化硅,去除硅原子,剩下的碳原子在碳化硅表面通过重排结构形成了石墨烯。这种方法可以制备大面积高质量的单层石墨烯。缺点是单晶碳化硅价格昂贵,要求生长条件苛刻且生长出来的石墨烯转移困难,应用范围很小,主要是用于衬底是碳化硅的石墨烯研究。

化学气相沉积法(Cheical Vapor Deposition, CVD):碳源为甲烷等含碳化合物,通过其在衬底表面的高温分解析出石墨烯。从生长机理上主要可以分为两种^[12]。一种是表面生长机制:使用铜等跟碳几乎不相溶的金属衬底,气态碳源在高温时裂解析出的碳原子会吸附在衬底表面,形成一个个“石墨烯岛”,随着“石墨烯岛”的二维生长可以获得连续的石墨烯薄膜。一种是渗碳析碳机制:使用镍等跟碳可以少量相溶的金属衬底,在高温下气态碳源裂解析出的碳原子会渗入金属衬底内,在降温时再从金属衬底内部析出成核,进而生长成为石墨烯。由于CVD方法工艺完善,能够制备出大面积高质量的石墨烯,并且方法简单容易操作,制备出的石墨烯的转移也相对方便,因此该方法目前已经逐渐成为制备高质量石墨烯的主要方法,被广泛用于制备石墨烯晶体管等新型半导体材料。

1.3 CVD 法制备石墨烯的国内外研究现状

石墨烯自从2004年被发现之后,以其独特优异的性质:零带隙、高载流子迁移率、高透明性以及高机械强度等吸引了众多研究者的目光。在研究石墨烯领域,近些年关于石墨烯的制备方法发展相当迅速,衍生出很多种不同的制备方法,如微机械剥离法、化学剥离法、碳化硅外延生长法等,然而这些方法制备出来的石墨烯大都具有产量小、质量低、杂质多等缺点,无法制备出大面积高质量的石墨烯。化学气相沉积法(CVD)是目前工艺最为完善、产量质量最为良好的制备石墨

烯方法，有望在未来解决石墨烯的制备难问题。

在 20 世纪 60 年代，化学气相沉积法(CVD)起初是一种基于物理化学原理的高纯度薄膜制备方法，主要用来制备高质量、高纯度的固体材料。起初这种方法用于在合金刀具上，为了实现表面改性而镀膜。其后，由于 CVD 法的诸多特性，它逐渐被用来制备集成电路工艺中的一些高质量薄膜，比如制备氧化硅层和单晶硅膜。近些年来，CVD 法发展迅猛，被广泛用于制备各种新型的纳米材料，如碳纳米材料、氮化物的纳米材料等。

早在 20 世纪 70 年代，便有利用 CVD 法制备纳米级厚度石墨的研究报道^[13]，衬底采用的是单晶 Ni，但是当时缺乏精确的表征手段，制备出的质量如何不清楚，难以考证。之后三十年，接连报道过在低压和超高真空生长条件下，在 Co、Pt、Pd、Ir、Ru 等衬底^[14]也制备出了石墨烯，但是质量和连续性不能让人信服。直到 2004 年，英国的物理学家安德烈·海姆^[5]和他的学生康斯坦丁·诺沃肖洛夫等人采用微机械剥离法成功制备出真正高质量的石墨烯，才使人们对石墨烯的一些独特性质有了清楚的认识。而到了 2009 年初，麻省理工学院的 Jing Kong 研究组^[15]和韩国成均馆大学的 B. H. Hong 研究组^[16]各自采用 CVD 法，以镀有多晶 Ni 膜的硅片作为衬底，真正意义上制备出大面积少层数的石墨烯，并从衬底完整地转移出大面积的石墨烯，从此掀起了 CVD 法制备石墨烯的热潮。

CVD法制备石墨烯主要涉及三个因素：衬底、碳源和生长条件。

衬底:衬底对石墨烯的生长起决定作用，当前主流采用金属箔或者特定基体上的金属薄膜来作为衬底。金属衬底主要有Ni、Cu、Ru以及合金等,其选择的主要依据是能否大面积高质量制备出石墨烯、是否容易分离转移，成本是否低廉。衬底的选择决定了石墨烯的生长条件、生长机制等。

碳源:目前人们大都采用烃类气体作为碳源来制备石墨烯，如甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)等。以气态碳源为主，很少采用固体碳源来制备石墨烯。选择气态碳源主要是因为烃类气体在合适的温度气压下容易解析出碳原子，便于制备大面积高质量的石墨烯。选择气态碳源很大程度上会影响到制备石墨烯的生长温度，选择合适的碳源会有效降低石墨烯的生长温度，降低制备难度。

生长条件:衬底和碳源选定之后，石墨烯的生长主要受温度、气压、时间和载气类型的影响。根据生长温度的不同，可以分为低温($<600^\circ\text{C}$)、中温(600°C —

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.

厦门大学博硕士学位论文摘要库