

学校编码: 10384
学 号: 19820070153904

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

中美联合培养博士学位论文

超大面积石墨烯化学气相沉积生长、
性质及应用研究

Synthesis, Characterization and Application of
Large Area CVD Graphene

陈珊珊

中方指导教师: 康俊勇

美方指导教师: Rodney S. Ruoff

蔡伟伟

专业名称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2011年 5 月

论文答辩时间: 2011年 5 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: 余金中

评阅人: 马旭村, 陈曦, 贾金锋

2011年5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

石墨烯及其相关材料因为其优异的物理、化学性质在高速计算芯片、复合材料、平板显示、储能元件等方面有着广泛的应用前景。不同于传统材料，人们对这种具有蜂窝结构的二维晶体还知之甚少；其生长、表征还是世界性的研究热点和难点；其应用方面的研究也有待深入拓展。本论文围绕石墨烯生长、表征以及应用三大方面内容，结合化学气相沉积技术、微区 Raman 光谱技术、光学电学性能测试技术，着重从单层、多层石墨烯化学气相沉积制备、热输运性质表征、石墨烯抗氧化性以及石墨烯场效应晶体管应用等方面开展了全面的研究，主要取得如下研究成果：

石墨烯生长方面，采用目前最先进的化学气相沉积制备技术，在 Cu 表面实现晶粒尺寸可控的石墨烯生长；利用同位素追踪技术研究其生长机理；提出应用热氧化法直接在 Cu 衬底表面表征石墨烯的单晶尺寸及其缺陷密度；首次提出在 Ni-Cu 合金衬底上采用化学气相沉积技术制备石墨烯；观察到石墨烯生长的衬底晶向关联行为；成功制备了可控厚度从亚单层到 19nm 的大面积亚单层、单层、大部分双层、多层石墨烯以及超薄石墨；研究了层厚关联的光学、电学特性。

石墨烯表征方面，提出其热输运的非接触光学测量新方法，实现真空和气体环境下，石墨烯热导率的准确测量，并发现了石墨烯和气体的热交换规律；测量不同几何尺寸（2.9—9.7 微米直径）悬空石墨烯的热导率，初步探讨二维石墨烯热导率与尺寸的依赖关系，发现随着石墨烯尺寸增加其热导率缓慢增加，其变化趋势印证了理论预测的二维体系热导率与横向尺寸的对数关系。

石墨烯应用方面，首次提出把石墨烯作为金属表面防护层，并应用到抗氧化、抗腐蚀的领域。测试了石墨烯在高温氧化气体介质和强氧化剂溶液中的抗氧化性能；测试了酸盐溶液中石墨烯的抗腐蚀性能；讨论了石墨烯缺陷、晶界对抗氧化、抗腐蚀性能的影响。此外，在电子器件应用方面，首次提出表面金属掺杂技术，

对石墨烯场效应晶体管的载流子浓度和极性进行调控；探讨石墨烯效应晶体管在传感器等方面的应用，系统研究极性分子（例如 NH_3 ）在石墨烯表面的吸附、解吸附以及电场诱发的翻转行为。最后，还对极性分子与石墨烯之间电荷转移率进行深入研究，发现电荷转移率与极性分子的取向关系。

关键词： 石墨烯；化学气相沉积；热输运；场效应晶体管；抗氧化性。

Abstract

Graphene is a promising advanced material for broad applications in integrated circuits, radio frequency transistor, composite materials, transparent conducting electrodes and energy storage. Although graphene, particularly the electron transport property in graphene, has been widely studied, synthesis, thermal property and application are still challenging. To cover these critical issues, this thesis has studied the synthesis of monolayer and multilayer graphene by chemical vapor deposition(CVD) on Ni-Cu alloy; thermal transport measurement; the oxidation resistance of graphene coating on metals; doping effect of metal deposition on graphene and the application in gas sensor. The major results are as follows:

Large area monolayer graphene with controllable domain size varying from few microns to hundreds microns were synthesis by decomposing methane on Cu foil. Carbon isotope-labeling technique has been employed to study the self-limiting growth mechanism. Moreover, domain sizes and grain boundaries as well as the point defects of the as-grown graphene were characterized by thermal oxidation. In addition, submonoalyer, monolayer, multilayer graphene and ultrathin graphite films were successfully grown on Ni-Cu alloy foil by the use of a cold-wall CVD with methane and hydrogen as precursors. The dependence of the growth rate of graphenen islands at early stage on the grain orientation of Ni-Cu foil was clearly observed for the first time. The optical and electrical properties were studied with respect to film thickness.

Using micro-Raman spectroscopy, the thermal conductivity of a graphene monolayer grown by CVD and suspended over holes with different diameters ranging from 2.9 to 9.7 μm was measured in vacuum, thereby eliminating errors caused by heat loss to the surrounding gas. The thermal conductivity values of the suspended graphene were determined to be from (2.6 ± 0.9) to $(3.1 \pm 1.0) \times 10^3$ W/mK near 350K. The preliminary result of the sample size dependence of graphene thermal conductivity was

discussed. Moreover, from Raman measurements performed in air and CO₂ gas environments near atmospheric pressure, the heat transfer coefficient for air and CO₂ was determined and found to be (2.9+5.1/-2.9) and (1.5+4.2/-1.5) × 10⁴ W/m²K, respectively, when the graphene temperature was heated by the Raman laser to about 510 K.

The ability of graphene films grown by CVD to protect the surface of the metallic growth substrates of Cu and Cu/Ni alloy from air oxidation was demonstrated for the first time. In particular, graphene prevents the formation of any oxide on the protected metal surfaces, thus allowing pure metal surfaces only one atom away from the reactive environments. SEM, Raman spectroscopy, and XPS studies showed that the metal surface is well protected from oxidation even after heating at 200°C in air for up to 4 hours. Our work further showed that graphene provides effective resistance against hydrogen peroxide. This protection method offers significant advantages and can be used on any metal that catalyzes graphene growth.

The deposition effect of metals on graphene was studied by in situ field effect transistor (FET) measurements in high vacuum. The shift of Dirac point in graphene was studied as a function of metal (Ag, Au, and Cu) film coverage. It was found that the metals Ag and Cu cause a shift of the Fermi level from Dirac point into the conduction band while Au causes the shift into the valence band, and this was rationalized as due to the difference in work function values between metal and graphene. In addition, we evaluated the ability of graphene FET as a gas sensor by studying the adsorption/desorption of ammonia molecules on the graphene surface. On the basis of a physically plausible model, the adsorption and desorption rates of ammonia molecules on graphene have been extracted from the measured Fermi level shift as a function of exposure time. An electric-field-induced flipping behavior of the ammonia molecules on graphene is suggested based on FET measurements.

Keywords: Graphene; Chemical vapor deposition; Thermal transport; Field effect transistor; Oxidation resistance.

目 录

第一章 绪论	1
1.1 石墨烯的性质特征.....	1
1.2 石墨烯的生长.....	4
1.3 石墨烯的应用前景.....	6
1.4 论文架构.....	7
参考文献.....	9
第二章 石墨烯 CVD 生长和表征系统	12
2.1 化学气相沉积生长系统.....	12
2.1.1 热壁 CVD 系统.....	12
2.1.2 冷壁 CVD 系统.....	14
2.2 表征系统.....	15
2.2.1 结构表征.....	15
2.2.2 物性表征.....	24
参考文献.....	30
第三章 化学气相沉积石墨烯可控生长	32
3.1 超大面积单层石墨烯生长.....	34
3.1.1 表面自限制的单层石墨烯生长.....	38
3.1.2 石墨烯的晶畴尺度控制.....	41
3.2 单层、多层石墨烯以及超薄石墨可控生长.....	43
3.2.1 石墨烯的衬底关联生长行为.....	47
3.2.2 单层和多层石墨烯以及超薄石墨的层厚调控.....	49
3.2.3 层厚关联的光学和电学特性.....	53
3.3 小结.....	55
参考文献.....	56
第四章 石墨烯热输运特性	59
4.1 非接触光学测量新方法.....	61
4.2 真空及气体环境石墨烯热输运测量.....	68

4.2.1 真空及气体环境石墨烯热运输.....	68
4.2.2 气体环境热交换系数.....	70
4.2.3 石墨烯热导的尺寸效应.....	71
4.3 小结.....	73
参考文献.....	74
第五章 石墨烯的抗氧化防腐蚀性能.....	76
5.1 石墨烯的抗氧化性能.....	78
5.2 石墨烯抗酸和盐腐蚀性能.....	83
5.3 石墨烯晶界和缺陷对抗氧化、防腐蚀性能的影响.....	84
5.4 小结.....	84
参考文献.....	86
第六章 石墨烯场效应晶体管及其应用.....	89
6.1 石墨烯 FET 的制备.....	90
6.2 石墨烯 FET 的可控表面掺杂.....	93
6.3 石墨烯 FET 的气体传感器.....	96
6.4 小结.....	102
参考文献.....	103
第七章 总结与展望.....	106
附录.....	108
致谢.....	110

Contents

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Nature of Graphene.....	1
1.2 Synthesis of graphene.....	4
1.3 Application of graphene.....	6
1.4 Thesis structure.....	7
References.....	9
Chapter 2 CVD system and characterization methods.....	12
2.1 CVD system.....	12
2.1.1 Hot-wall CVD system.....	12
2.1.2 Cold-wall CVD system.....	14
2.2 Characterization methods.....	15
2.2.1 Geometric properties.....	15
2.2.2 Physical properties.....	24
References.....	30
Chapter 3 Synthesis of large area graphene by CVD.....	32
3.1 Synthesis of monolayer graphene on Cu.....	34
3.1.1 Self-limited monolayer growth.....	38
3.1.2 Size control of graphene domains.....	41
3.2 Synthesis of controllable graphene layers and ultrathin graphite film on Ni-Cu alloy foils.....	43
3.2.1 Orientation dependent growth	47
3.2.2 Thickness control in graphene growth.....	49
3.2.2 Thickness dependent optical and electrical properties.....	53
3.3 Conclusions.....	55
References.....	56

Chapter 4 Thermal transport of suspended graphene.....	59
4.1 Novel non-contact thermal measurement via optical method.....	61
4.2 Thermal transport in vacuum and gaseous environment.....	68
4.2.1 Thermal conductivity of graphene in vacuum.....	68
4.2.2 Heat transfer coefficient between graphene and gases.....	70
4.2.3 Size effect on graphene thermal conductivity.....	71
4.3 Conclusions.....	73
References.....	74
Chapter 5 Oxidation and corrosion resistance of graphene.....	76
5.1 Oxidation resistance of graphene.....	78
5.2 Corrosion resistance of graphene.....	83
5.3 Role of graphene grain boundary and defects.....	84
5.4 Conclusions.....	84
References.....	86
Chapter 6 Graphene FET and its application.....	89
6.1 Fabrication of Graphene FET.....	90
6.2 Controllable doping in Graphene FET.....	93
6.3 Gas sensor by graphene FET.....	96
6.4 Conclusions.....	102
References.....	103
Chapter 7 Summary and prospect.....	106
Appendix.....	108
Acknowledgements.....	110

第一章 绪论

1959年在加州理工学院的物理学年会上，著名物理学家费曼做了一次富有想象力的演说。他指出“倘若我们能按意愿操纵一个个原子，将会出现什么奇迹？”在这次著名的演讲中，他指出未来世界将是纳米技术发展的时代。费曼的幻想点燃了纳米科技之火，五十多年后的今天，人们在纳米科技方面取得许多重大成果。本论文立足于纳米科技的一个重要分支—低维纳米材料的制备，着眼于这一分支中的一个重要研究方向—石墨烯，围绕石墨烯制备、表征以及应用三大方面内容开展了全面的研究。

1.1 石墨烯的性质特征

继1985年发现 C_{60} 和1991年发现碳纳米管之后，碳纳米材料始终是纳米材料和纳米科学研究的重点。多种多样的纳米碳晶体、富勒烯(C_{60})、碳纳米管、碳纳米锥、石墨烯等层出不穷。其中，石墨烯是碳原子以 sp^2 轨道杂化组成六角形蜂巢状晶格的二维(2D)晶体，可以看作是所有碳纳米材料的基础结构(图1.1)。石墨烯可以曲翘成零维(0D)的富勒烯(fullerene)；卷曲成一维(1D)的碳纳米管(carbon nanotube, CNT)或堆叠成三维(3D)的石墨(graphite)^[1]。

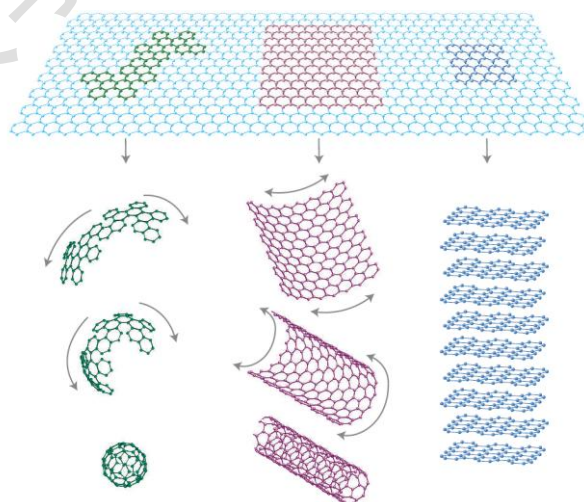


图 1.1^[1] 二维的石墨烯作为碳材料的基本单元，可以曲翘成零维

富勒烯、卷曲成一维碳纳米管或堆叠成三维的石墨。

传统统计物理认为，在温度不为零的情况下，由短程相互作用结合在一起的

二维材料的长程序是不存在的^[2],也就是说热扰动会把石墨烯打成碎片。因此当单层石墨烯在实验室制备出来时,立刻在科学界激起了巨大的波澜。目前人们通常认为,由于石墨烯的表面并不是完美平整的(图 1.2 a),而是具有纳米级别褶皱的微观扭曲的二维结构(图 1.2 b)^[3]。

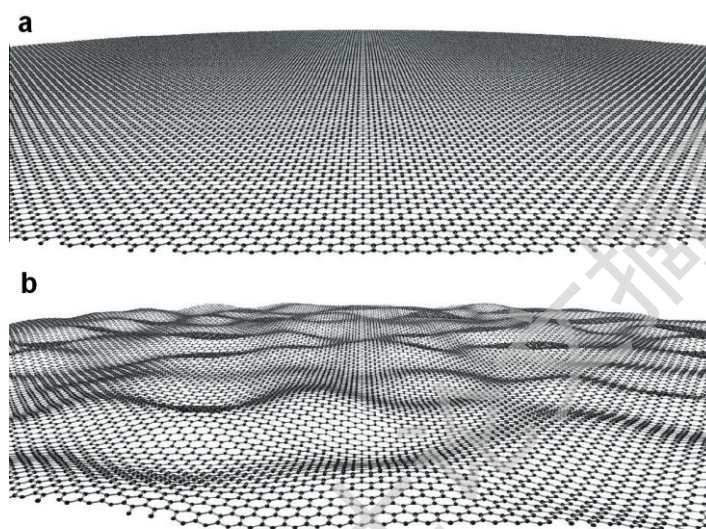


图 1.2 (a) 表面平整的二维石墨烯。(b) 表面褶皱的二维石墨烯。

作为理想的二维晶体材料,石墨烯呈现诸多神奇的物理特性。其中研究得最为深入的是电学性质,这也是石墨烯最为独特的性质。如图 1.3 所示,石墨烯的电子能谱—电子的能量与动量呈线性关系^[4],即石墨烯的价带和导带线性相交于布里渊区 $K(K')$ 点,呈现零带隙半金属特征。位于 $K(K')$ 点附近的电子不再遵循传统的薛定谔方程,只能由类 Dirac 方程描述^[5],故称 $K(K')$ 点为狄拉克点。在 K 点附近,电子的静止有效质量为零,其费米速度高达 10^6 m/s,是光速的 $1/300$ ^[5]。第二,石墨烯中的电子波在仅有一个原子厚的薄层中传播,具有二维电子气的性质。这就使它们在高磁场下容易形成朗道能级,进而出现量子霍尔效应。且由于电子赝自旋的存在,导致电子在运动过程中对声子散射不敏感(声子对电子的散射不满足自旋选择定则)。因此,石墨烯即使在室温下都能观察到量子霍尔效应^[6](图 1.4)。与传统的二维电子体系相比,石墨烯的这一特性为二维电子气研究提供一个良好的平台。第三,石墨烯的载流子浓度和极性可以通过掺杂得到改变。在进行替位掺杂^[7]或者表面掺杂^[8]后,容易得到高载流子浓度的 n 型或者 p 型石墨烯。更为有

有趣的是，石墨烯的电子结构特性与其层数及层间对称性有关。比如单层石墨烯是零带隙的半金属；AA 堆叠的双层石墨烯也是零带隙的半金属(图 1.5a)；AB 堆叠的双层石墨烯在电场的调控下会打开带隙，呈现半导体特性(图 1.5b)。

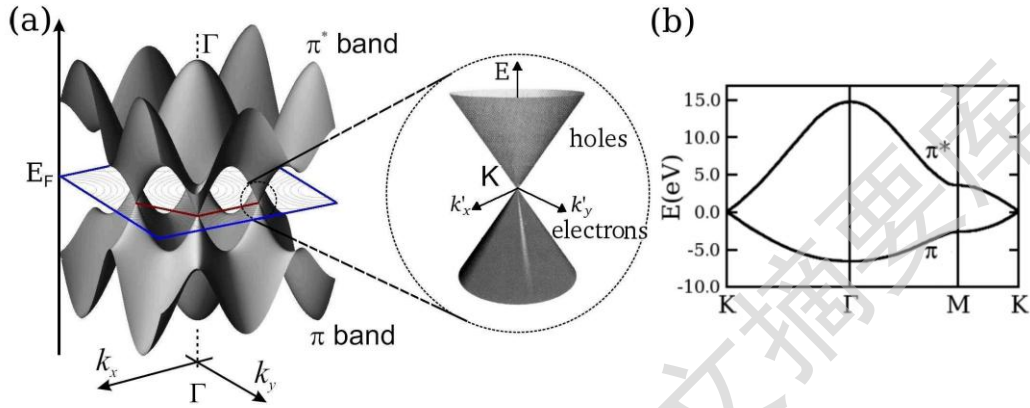


图 1.3^[4] (a) 石墨烯的能量色散关系，费米面以下的 π 带被电子填满而 π^* 带均为空穴。插图指出 K 点附近能带结构呈线性。(b) 沿着高对称点 K- Γ -M 石墨烯的能量色散关系。

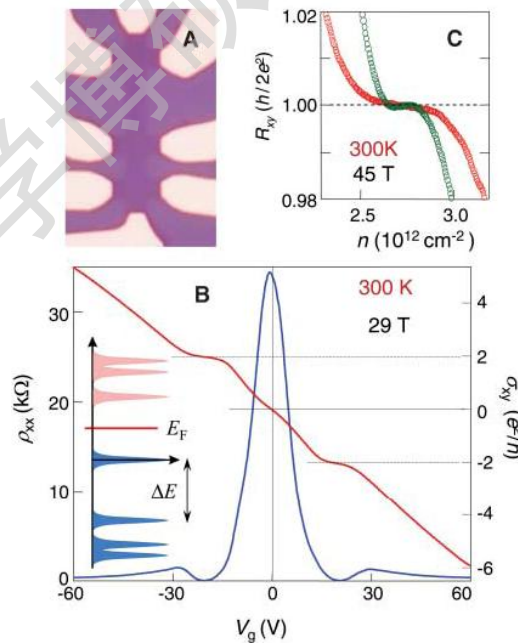


图 1.4^[6] 石墨烯室温量子霍尔效应。(a) 量子霍尔测试电极光学照片。(b) 室温 29T 磁场下，霍尔电导与门电压的关系。(c) 室温 45T 磁场下，电子(红圈)和空穴(绿圈)的量子化霍尔电阻。

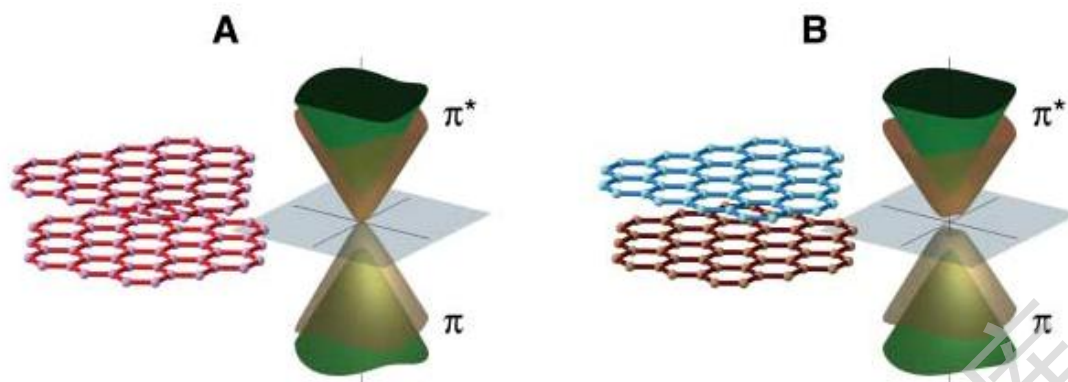


图 1.5^[9] (a) AA 堆叠的双层石墨烯能带结构。(b) AB 堆叠的双层石墨烯能带结构。

除了优异的电学特性，石墨烯还具有极好的机械强度^[10, 11]和最高的热导率。2008 年，首次报道了对石墨烯机械性质的测定。其断裂强度为~40N/m，杨氏模量为~1.0TPa^[10]，接近理论极限^[10]；石墨烯弹性延展率可达 20%，高于其它晶体。同年，Balandin 等人报导了采用微机械剥离法得到的高质量石墨烯的室温热导为~5000W/m K^[12]，远高于金刚石。2010 年，Cai 等人在化学气相沉积生长的石墨烯上也测得高达~2500W/m K(350K)的热导率^[13]。石墨烯独特的二维结构，使其高导热性有望在芯片制冷和微尺度热控制等领域得到广泛应用。然而，由于石墨烯样品制备和转移技术的限制，以及测试的难度，对于石墨烯热运输的研究多集中在理论，实验数据十分有限。而石墨烯作为目前发现的唯一存在的二维晶体，对于检验材料特性的维度依赖关系的理论研究提供了实验验证的可能性。

1.2 石墨烯的生长

2004 年英国 Manchester 大学的 Geim 和 Novoselov 等人利用微机械剥离法，也就是用胶带撕石墨^[14]获得了单层石墨烯，并验证了二维晶体的独立存在。他们利用氧等离子束在 1mm 厚的高定向热解石墨(HOPG)表面刻蚀出 20 微米见方、深 5 微米的微槽，并将其用光刻胶压制在 SiO₂/Si 衬底上，然后用透明胶带反复撕揭，剥离出多余的石墨片。随后将粘有剩余微片的 SiO₂/Si 衬底浸入丙酮溶液中，超声去除样品表面残余的胶和大多数较厚的片层。所得到的厚度小于 10nm 片层主要依靠范德华力吸附在硅片上。最后通过光学显微镜和原子力显微镜挑选出单层石墨烯薄片。利用该方法可以获得高质量的石墨烯，但缺点是所获得石墨烯尺寸太小，仅几十或者上百微米。且制备过程不易控制，产率低，不适合大规模的生产和应

用。

同年美国佐治亚理工学院 W.A. de Heer 等人通过加热单晶 6H-SiC 脱除 Si, 在单晶 SiC (0001) 面上外延生长石墨烯^[15]。具体过程是: 将经氧气或氢气刻蚀处理得到的 SiC 在高真空下通过电子轰击加热, 除去氧化物。用俄歇电子能谱确定表面的氧化物完全被移除后, 将样品加热使之温度升高至 1250~1450℃后保持 1 分钟到 20 分钟, 以形成极薄的石墨层。目前 Berger 等人已经成功应用此法可控制备出单层或是多层石墨烯^[15]。相比微机械剥离法, 外延生长法可以实现较大尺寸, 高质量石墨烯制备, 是一种对实现石墨烯器件的实际应用非常重要的制备方法, 然而石墨烯的厚度由加热温度决定, 大面积制备单一厚度的样品比较困难, 且 SiC 过于昂贵, 得到的石墨烯难以转移到其它衬底上。

然而, 不管机械剥离法还是外延生长法都不适合大规模的工业应用。2006 年, Ruoff 课题组提出制备石墨烯基化合物“氧化石墨烯”的化学方法, 又称为氧化还原法^[16], 其核心是通过剥离氧化石墨形成单层氧化石墨烯。氧化石墨是石墨在 H₂SO₄、HNO₃、HClO₄ 等强氧化剂的作用下, 或电化学过氧化作用下, 经水解后形成的。氧化石墨同样是层状共价化合物, 层间距离依制备方法而异, 大约为 0.8nm(石墨为 0.335nm)。一般认为, 氧化石墨中含有 -C-OH、-C-O-C, 甚至 -COOH 等基团。与石墨不同, 由于极性基团的存在, 氧化石墨片层具有较强的亲水或极性溶剂的特性。因此, 氧化石墨在外力(如超声波)的作用下, 在水中或其它极性溶剂中可以发生剥离, 形成单层氧化石墨烯。制得氧化石墨烯后, 再通过化学还原使所制氧化石墨烯脱氧重新石墨化, 在保持其几何形貌的同时可恢复其部分导电性。虽然在氧化还原过程中只是部分还原其导电性(破坏了石墨烯本身的高电子迁移率), 但是氧化石墨烯具有相当高的粉末比表面积(>700m²/g), 且过程相对简单。

化学气相沉积法(CVD)为实现结构规整、厚度和尺寸可控的高质量石墨烯的大规模、可重复材料制备提供了一条有效的途径。该方法主要以过渡金属为衬底, 通过高温分解含碳化合物(如甲烷、乙烯等), 在金属表面形成石墨烯薄膜, 最后用化学腐蚀法去除金属衬底即可分离出石墨烯。该法已经成功地用在 Ru^[17, 18]、Ir^[19]、Pt^[20]等金属衬底表面。最近, Kong^[21]和 Kim^[22]研究组分别用 CVD 法在多晶 Ni 薄膜表面制备了尺寸可达厘米量级的石墨烯。他们在硅衬底上先蒸镀一层 400 纳米 Ni 膜^[22], 或者直接使用 1 微米 Ni 箔。在 900-1000℃的甲烷气体中加热, 在金属

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