

学校编码: 10384
学号: 19820120153901

分类号 密级 公开
UDC

厦门大学

博士学位论文

大面积石墨烯生长、掺杂研究

The study of large-area graphene growth and doping

张灿坤

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: 2015 年 4 月

论文答辩时间: 2015 年 7 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: 杨孔庆教授

评阅人: _____

2015 年 4 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 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

石墨烯具有优异的物理化学性质，自 2004 年成功分离以来，它成为继富勒烯、碳纳米管等碳基材料之后的明星材料，在材料科学与凝聚态物理学领域获得广泛关注，展现出丰富的物理现象及广阔应用前景。同时，石墨烯的发现也打破了之前二维材料无法单独存在的理论预言，引领了二硫化钼、六方氮化硼、单层锡、黑磷、硅烯、锗烯等二维材料的研究热潮。

化学气相沉积法（CVD）生长石墨烯具有生长面积大、结晶质量好、成本低廉、容易转移到其他基底材料上等优点，而备受关注。本论文利用自制 CVD 系统，以铜箔为基底生长石墨烯及掺杂（同位素掺杂、氮掺杂）石墨烯，通过同位素标定技术研究其生长机理，并利用微区拉曼光谱仪、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱（XPS）等对其性质进行表征。

在石墨烯的生长方面，本文首先在表面自限制成核生长单层石墨烯以及微腔 CVD 生长双层石墨烯等生长机制的基础上，研究发现了铜箔生长石墨烯成核过程中碳扩散的第三种方式，即碳在铜衬底上的穿透式扩散。这种扩散方式是形成多层石墨烯的主要原因。通过同位素标定技术和拉曼光谱仪详细表征了多层石墨烯的形成机理。

其次，单晶石墨烯的生长对制备以石墨烯为基础的电子元器件具有重要意义。本文利用氧化石墨烯为晶种，通过合理设置合成工序，成功实现了石墨烯晶向可控生长。

同时，在生长得到的铜基石墨烯基础上，本文针对石墨烯的防腐蚀性，研究了石墨烯的抗氧化性能。发现石墨烯边缘和铜箔间的原电池效应导致这部分覆盖的铜箔氧化腐蚀的更快。随着边缘的逐步氧化，最后石墨烯覆盖的铜箔被严重氧化，且氧化程度比未被石墨烯覆盖的区域更严重。

在掺杂石墨烯生长与表征方面，本文首先研究了同位素掺杂石墨烯的声子行

为。发现 ^{13}C 的出现导致石墨烯的拉曼谱峰位置发生红移，并且红移的大小和拉曼模的频率有关，频率越高则频移越大。同时，我们也发现随着 ^{13}C 浓度从 1% 升到 50%，半高宽会增大；而相反，随着 ^{13}C 浓度继续从 50% 增大 99%，半高宽会减小。掺杂过程中，同位素浓度的变化导致，声子散射概率发生变化，声子的寿命受到影响。根据半高宽数值我们估算得到自然丰度情况下及同位素浓度为 50% 时，iTO 声子的寿命分别为 15.3 ps 和 0.72 ps，在误差范围内，与理论计算值符合的很好。

化学掺杂也是调控石墨烯电子性质的重要手段，不仅能使石墨烯表现为 p 型或 n 型导电，还能改变其能带结构，从而将其由半金属转变为半导体。本文首次提出使用尿素 (urea: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) 和甲烷 (CH_4) 分别作为氮源和碳源，利用 CVD 系统生长大面积氮掺杂石墨烯的方法。这种方法成本低廉，技术成熟具有很好的扩展应用前景。扫描电子显微镜和原子力显微镜表征结果表明生产得到的石墨烯为连续均匀单层石墨烯。掺杂氮含量约为 3.72atom%，为已报道固态氮源掺杂方法中较高含量。XPS 结果显示氮掺杂类型主要为吡咯型掺杂。由于掺杂效应和应力的改变，拉曼光谱谱峰位置随着掺杂浓度的增加发生蓝移，同时声子的散射概率增加，降低了声子的寿命，使得拉曼谱峰半高宽增宽。且 $I_D/I_{D'}$ 约为 1.2。表明缺陷类型为边界缺陷。电学测试结果表明氮掺杂石墨烯为 n 型导电类型，其狄拉克点位于 -52.9 V。测得载流子迁移率为 $74.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，接近已报道的最高值。

关键词： 石墨烯；化学气相沉积法；同位素标定；氮掺杂；拉曼光谱

Abstract

Graphene, isolated 2004 by Andre Geim and Konstantin Novoselov, is a rising star in material and basic physics research community for its extraordinary properties. It has a broad applications in integrated circuits, radio frequency transistor, composite materials, transparent conducting electrodes and energy storage. This dissertation has studied the mechanism of CVD synthesis method and provides an effective low-cost synthesis and in-depth mechanistic study for high quality large-area nitrogen-doped graphene(NG) films.

We used Cu pockets to create different environments between the inner side and the outer side of a same piece of Cu foil for graphene growth. Comparing the graphene grown on the inner side and that grown on the outer side of the Cu pocket, we found that carbon atoms would diffuse through the 25 micrometer-thick Cu foil and reach the interface between the Cu and the pre-grown graphene layer, which feeds the graphene layers growing under the top layer(s). We obtained bilayer graphene with a coverage of about 78% for the outer side of the Cu pocket with the assistance of a surface-mediated graphene growth process and a carbon penetration-based growth process.

We found that with the existence of Stone-Wales defect at the graphene boundaries, the copper foil and graphene became a galvanic cell with the copper cathode and the graphene anode in humidity condition. As a result copper oxidized much more at the graphene boundaries. So in humidity condition, graphene is not good as a oxidation-resistance for copper.

We used Graphene oxide (G-O) flakes to seed the growth of single crystal graphene islands by chemical vapor deposition (CVD) on Cu foil. Such islands have the G-O seed (which converts to a ‘reduced graphene oxide’ (rG-O) seed due to the CVD

growth conditions used) roughly in the center of the islands. The lateral growth of such single crystal graphene islands was studied by carbon isotope labeling and Raman spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy and selected area electron diffraction. By changing the concentration of G-O in the aqueous dispersion used to deposit the G-O flakes onto the Cu foil by dip-coating, the size of the seeded graphene islands could be precisely controlled on the Cu foil. The crystal orientation of the single crystal graphene islands was found to be identical to that of the G-O seeds.

We synthesized isotope labeled graphene with the concentration of ^{13}C carbon atom of 1%, 25%, 50%, 75% and 99%. The isotope effect on the phonon behavior in graphene was investigated based on the micro-Raman analysis of ^{13}C isotope labeled graphene samples. We found that the phonon scattering was affected by the isotopic carbon atom as a point defect. Based on the experiment results, the lifetime of iTO phonons were estimated, which agreed with other theoretical calculations.

We also provides an effective low-cost synthesis and in-depth mechanistic study for high quality large-area nitrogen-doped graphene(NG) films. These films were synthesized using urea as nitrogen source and methane as carbon source, and were characterized by SEM, Raman spectroscopy and X- ray photoelectron spectroscopy(XPS). The N doping level was 3.72 at. %, and N atoms were suggested to mainly form a pyrrolic N configuration. All distinct Raman peaks display blue shift due to the nitrogen-doping and compressive strain. And the increase of nitrogen concentration broadens the D and 2D peak' s FWHM, due to the decrease of mean free path of phonon. The N-doped graphene exhibited an n-type doping behavior with a considerably high carrier mobility of about $74.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, confirmed by electrical transport measurements.

Keywords: Graphene; Chemical vapor deposition; Isotope labeling; N-doped graphene; Raman spectra

目 录

摘 要	I
英文摘要	III
目 录	V
英文目录	VIII
I 选题意义、研究内容及技术背景介绍	1
第一章 绪论	2
1.1 石墨烯技术发展介绍	2
1.2 石墨烯的结构与性质	3
1.2.1 石墨烯的晶格结构与能带结构	4
1.2.2 石墨烯的性质	6
1.3 选题意义及研究内容介绍	9
第二章 石墨烯的生长方法与表征	10
2.1 石墨烯的生长方法	10
2.1.1 机械剥离法	10
2.1.2 碳化硅外延生长法	11
2.1.3 化学剥离与化学合成	12
2.1.4 化学气相沉积法	13
2.1.5 石墨烯的转移	16
2.2 石墨烯的表征	19
2.2.1 光学显微镜	19

2.2.2	扫描电子显微镜	21
2.2.3	原子力显微镜	22
2.2.4	共聚焦拉曼光谱仪	24
2.2.5	X 射线光电子能谱	28
II 石墨烯的生长与抗氧化性能研究		31
第三章 铜基 CVD 石墨烯生长机制的研究		32
3.1	铜基 CVD 石墨烯的可控生长流程	34
3.1.1	普通石墨烯的生长	34
3.1.2	同位素标定石墨烯的生长	35
3.2	铜基 CVD 石墨烯的生长机制	38
3.2.1	碳在铜箔表面扩散——单层石墨烯生长机制：表面自限制生长	38
3.2.2	碳在石墨烯和铜箔之间扩散——双层石墨烯生长机制：CVD 微腔生长	39
3.2.3	碳在铜箔两侧扩散——多层石墨烯生长机制：碳的渗透式扩散生长	41
3.3	小结	45
第四章 单晶石墨烯可控生长-晶种生长石墨烯		47
4.1	实验过程	48
4.2	实验结果讨论	49
4.3	小结	50
第五章 铜基石墨烯防腐蚀性能研究		52
5.1	实验设计及结果讨论	55
5.2	小结	57

III 掺杂石墨烯生长及其性质研究	59
第六章 同位素掺杂石墨烯的生长及其声子行为	60
6.1 实验过程	60
6.2 结果与讨论	61
6.2.1 石墨烯的拉曼光谱	61
6.2.2 石墨烯的半高宽成像	63
6.2.3 石墨烯的拉曼线宽	66
6.3 小结	72
第七章 氮掺杂石墨烯的生长及其拉曼光谱	74
7.1 氮掺杂石墨烯概述	77
7.1.1 氮掺杂石墨烯生长方法	77
7.1.2 氮原子在掺杂石墨烯中的构型	78
7.1.3 氮掺杂石墨烯的表征	78
7.2 尿素作为固态氮源掺杂石墨烯生长方法及表征	82
7.2.1 生长方法及装置	83
7.2.2 结果表征	83
7.3 小结	95
IV 总结与展望	96
第八章 总结与展望	97
参考文献	99
博士期间发表的论文	114
致 谢	116

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Abstract	III
Contents	VIII
Chapter 1 Introduction	2
1.1 Brief introduction of graphene	2
1.2 Structure and properties of graphene	3
1.2.1 Lattice and energy band structure of graphene	4
1.2.2 The properties of graphene	6
1.3 Significance and Content	9
Chapter 2 Growth and characterizations of graphene	10
2.1 Growth of graphene	10
2.1.1 Mechanical exfoliation	10
2.1.2 Thermal decomposition of SiC	11
2.1.3 Chemical synthesis method	12
2.1.4 Chemical vapor deposition	13
2.1.5 Transfer of graphene	16
2.2 Characterization of graphene	19
2.2.1 Optical microscope (OM)	19
2.2.2 Scanning electron microscope (SEM)	21
2.2.3 Atomic force microscope (AFM)	22
2.2.4 Confocal raman spectrometer	24
2.2.5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	28
Chapter 3 The study of Mechanism of CVD graphene growth	

on copper foil	32
3.1 Process of controlable CVD growth of graphene on copper substrates	34
3.1.1 General process of graphene growth	34
3.1.2 Process of isotopic graphene growth	35
3.2 Mechanism of CVD graphene growth on copper foil	38
3.2.1 Self-limited mechanism	38
3.2.2 Nano-CVD chamber mechanism	39
3.2.3 Diffusion across copper foil mechanism	41
3.3 Conclusions	45
 Chapter 4 Seeding growth of graphene	 47
4.1 Process of seeding growth	48
4.2 Results and discussion	49
4.3 Conclusions	50
 Chapter 5 Graphene on copper and its corrosion resistance property	 52
5.1 Results and discussions	55
5.2 Conclusions	57
 Chapter 6 Growth and phonon behaviors of isotope labeled graphene	 60
6.1 Experimental process	60
6.2 Results and discussion	61
6.2.1 Raman spectra of ¹³ C labeled graphene	61
6.2.2 FWHM mapping of graphene	63
6.2.3 Full width at half maximum of graphene raman spectra	66
6.3 Conclusion	72

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.