

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19820120153894

UDC_____

廈門大學

博 士 学 位 论 文

基于同位素标定技术化学气相沉积法
石墨烯的生长机制研究

The study of chemical vapor deposition
graphene growth mechanism based on
isotope labelling technique

黎琼钰

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: 2016年4月

论文答辩时间: 2016年5月

学位授予日期: 2016年6月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016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

石墨烯是一种只由单个碳原子层构成的理想二维材料，自 2004 年首次被 Novoselov 等人采用胶带法从高定向热解石墨表面剥离出来后，其高电子迁移率，高热导，高硬度，高透光率等一系列独特优异的物理化学性质就不断被揭示，近十几年来一直保持着其研究热点的领先地位，同时还带动了其他二维层状材料的研究热潮。

目前石墨烯主要的制备方法分为以下四类：机械剥离法、氧化还原法、碳化硅外延法和化学气相沉积法；其中化学气相沉积法在生长高质量大面积石墨烯方面表现出很大的优势，尤其是在铜衬底上已获得 30 英寸的大尺寸单层石墨烯；再加上铜箔本身的低成本、易转移等特点，使得其成为实现石墨烯商业化生产的首要衬底；因此完善化学气相沉积法铜基上石墨烯生长机理的研究也显得尤为重要。本文基于此中心思想，结合同位素标定技术与拉曼光谱技术，系统研究了化学气相沉积法铜基上石墨烯的生长机制：

首先，利用实验室自搭建的化学气相沉积系统，研究了以氧化石墨烯片（生长过程中转变成部分还原的氧化还原石墨烯）做为晶种，在铜衬底上侧向外延单晶石墨烯的生长过程；拉曼扫描图和扫描电镜图表明每个石墨烯晶粒都以氧化石墨烯晶种为成核中心开始生长，石墨烯的成核密度与晶粒大小能够通过调节晶种溶液的浓度和生长条件来控制；透射电镜和选区电子衍射图证明这种晶种辅助成核生长的单层石墨烯为单晶，并且具有与氧化石墨烯晶种相同的晶向；这些结论在一定程度上为实现大规模单晶石墨烯生长提供了指导信息。

其次，在铜表面催化自限制生长单层石墨烯的基础上，研究了铜箔上双层石墨烯的生长过程，结果表明双层石墨烯上下两层具有相同的成核中心，同时开始生长同时结束生长；随后分别通过氧等离子体刻蚀前后拉曼谱图对比和飞行时间二次离子质谱仪测试两种方法论证了双层及多层石墨烯的堆叠顺序，即铜箔上生长多层石墨烯的堆叠方式犹如一个倒立的婚礼蛋糕，最上面一层面积最大，越靠近衬底面积越小；根据这些实验结果，提出了纳米化学气相沉积腔双层石墨烯的生长机制：首先，甲烷在铜的催化作用下裂解形成碳源，第一层开始成核生长，这样在第一层和衬底之间就形成了一个纳米化学气相沉积腔；随后，一部分的

甲烷或者是碳氢活性基团越过第一层的边界扩散到纳米腔内,在铜的催化作用下裂解成碳源沉积成面积相对较小的双层;基于这个生长原理,通过优化生长条件,得到了当时尺寸最大的双层石墨烯,对角直径约有 410um。

最后,采用同位素标定技术追踪铜盒子内外表面石墨烯的生长过程,结合拉曼表征,解释了铜盒子内外表面石墨烯生长的位置关联性,提出了铜箔上化学气相沉积法石墨烯的第三种生长机制:碳的溶解扩散析出生长,即高温下甲烷在裸露铜表面催化裂解的一部分活性碳源会溶解在铜箔里,随之扩散至对立表面相同位置析出形成双层或者多层石墨烯。铜盒子外表面这种碳溶解扩散析出生长多层石墨烯的层数和尺寸与内表面石墨烯的成核密度和生长速度密切相关,因此可以通过调节内表面的生长参数来控制外表面多层石墨烯的生长;基于此原理,优化生长获得了占石墨烯总面积 78%的双层区域,并且其中 AB 堆叠双层区域比例高达 80%。

关键词: 石墨烯; 同位素标定; 拉曼光谱; 化学气相沉积法; 生长机制

Abstract

Graphene is an ideal two dimensional material with only one layer carbon atoms. Its unique physical and chemical properties such as high electronic mobility, high thermal conductivity, extreme mechanical hardness and high transparency have been revealed since it was first synthesized using the tape method in 2004. It has been keeping the leading research hotspot in recent years and has also motivated the study of other two dimensional layered materials.

Recently chemical vapor deposition (CVD) has developed as a most promising method for the preparation and production of high quality and large area graphene, especially 30-inch monolayer graphene has been obtained on copper (Cu) substrate. With its low cost and easily transferring, Cu substrate has become the first choice to achieve commercialized production of graphene. Therefore, completing the study of growth mechanism of CVD graphene on Cu is particularly important. Based on this concept, combining isotope labelling technique with Raman spectroscopy, the growth mechanism of CVD graphene on Cu was investigated. The results are as follows:

First, lateral epitaxial growth mechanism of graphene on Cu was studied by using isotope labelling technique. Micro-Raman spectroscopy and mapping show graphene oxide flakes served as seeds for the growth of single layer or multilayer graphene from their edges. And the single layer graphene islands are single crystal and of the same crystal orientation as the graphene oxide flakes, the epitaxial relationship was confirmed by TEM and SAED. SEM also shows the size of the single crystal graphene can be controlled by adjusting the areal density of the seeds. These findings can provide guidance to some extent for achieving large area single crystal without grain boundaries.

Then in order to obtain high quality and large area uniform AB stacking bilayer graphene, the bilayer graphene on Cu was characterized by micro-Raman mapping and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry. During growth at high

temperature the adlayers formed simultaneously and beneath the top, continuous layer of graphene and the Cu substrate; the adlayers share the same nucleation center and all adlayers nucleating in one place exhibit the same edge termination. These results suggest that adlayer growth proceeds by catalytic decomposition of methane (or CH_x , $x < 4$) trapped in a “nano-CVD” chamber between the first layer and the substrate. Based on these results, submillimeter bilayer graphene was synthesized by applying a much lower growth rate.

Finally a correlation between the graphene domains grown on the outer and inner surface of a Cu pocket was discovered. In order to explain this phenomenon, isotope labelling technique was used to track the interval status of the graphene growth and the Raman results showed that such a phenomenon was caused by the asymmetric environment on the outer and the inner surfaces of the Cu pocket, which allows the active carbon species to diffuse from the bare Cu surface to the outer surface through the Cu wall, thus feeding the growth of additional graphene domains between the pre-grown graphene film and the Cu surface. This process provides a very effective way to grow bilayer graphene with a domain size of tens of micrometers, coverage of 78%, and an AB-stacked region amount of 80%.

Keywords: Graphene; Isotope labelling; Raman spectroscopy; Chemical vapor deposition; Growth mechanism

目录

摘要.....	I
英文摘要.....	III
目录.....	V
英文目录.....	VII
第一章 绪论.....	1
1.1 石墨烯的结构与性质特征.....	2
1.2 石墨烯的生长与转移方法.....	5
1.3 石墨烯的表征系统.....	10
1.4 选题的意义以及研究内容介绍.....	21
参考文献.....	22
第二章 基于同位素标定技术 CVD 石墨烯的生长与拉曼表征... 31	31
2.1 同位素标定 CVD 石墨烯的生长与转移.....	31
2.2 同位素标定石墨烯的拉曼表征.....	36
2.3 同位素标定技术在 CVD 石墨烯领域的应用.....	43
参考文献.....	48
第三章 氧化石墨烯同质侧向外延生长单晶石墨烯..... 51	51
3.1 引言.....	51
3.2 实验过程.....	53
3.2.1 氧化石墨烯种子溶液的制备与表征.....	54
3.2.2 铜衬底的预处理.....	55
3.2.3 ¹³ C 同位素标定生长过程与样品转移.....	55
3.3 石墨烯可控侧向外延生长机制研究.....	56
3.4 小结.....	62
参考文献.....	62

第四章 铜箔上双层石墨烯的生长机制研究	68
4.1 引言.....	68
4.2 实验过程.....	72
4.3 双层石墨烯生长机制的讨论与研究.....	72
4.4 大面积 AB 堆叠双层石墨烯的生长与表征.....	81
4.5 本章小结.....	82
参考文献.....	83
第五章 铜盒子上多层石墨烯扩散生长机理研究	88
5.1 引言.....	88
5.2 实验过程.....	90
5.2.1 铜衬底抛光.....	90
5.2.2 毫米尺寸单晶石墨烯生长过程.....	90
5.2.3 ¹³ C 同位素标定多层石墨烯的生长过程.....	91
5.3 铜盒子上多层石墨烯扩散生长机理.....	91
5.4 本章小结.....	97
参考文献.....	97
第六章 总结与展望	100
6.1 总结.....	100
6.2 展望.....	101
- 博士期间发表论文.....	102
致谢.....	104

Contents

Abstract	III
Contents	VII
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Structure and properties of graphene	2
1.2 Preparation and transfer methods of graphene	5
1.3 Characterizations of graphene.....	10
1.4 Research purpose and significance.....	21
Reference.....	22
Chapter 2 Growth and Raman characterization of isotope labelled graphene	31
2.1 Growth and transfer of CVD isotope labelled graphene	31
2.2 Raman characterization of isotope labelled graphene.....	36
2.3 Graphene research based on isotope labelling technique.....	43
Reference.....	48
Chapter 3 Lateral epitaxial growth of single crystal graphene by using graphene oxide as seeds	51
3.1 Introduction	51
3.2 Experimental method.....	53
3.2.1 Preparation and characterization of graphene oxide seeds	54
3.2.2 Pretreatment of Cu.....	55
3.2.3 Growth procedure of ¹³ C isotope labelled graphene.....	55
3.3 Controlled lateral epitaxial growth mechanism of graphene.....	56
3.4 Conclusions	62
Reference.....	62

Chapter 4	Research on growth mechanism of adlayer graphene on Cu.....	68
4.1	Introduction	68
4.2	Experimental procedure.....	72
4.3	Study on growth mechanism of adlayer graphene.....	72
4.4	Growth and characterization of large area AB stacking bilayer graphene.....	81
4.5	Conclusions	82
	Reference.....	83
Chapter 5	Study on the diffusion mechanism of multilayer graphene grown on Cu pockets.....	88
5.1	Introduction	88
5.2	Experimental details	90
5.2.1	Polishing treatment of Cu.....	90
5.2.2	Growth of millimeter size single crystal graphene.....	90
5.2.3	Growth and transferring of ¹³ C isotope labelled graphene.....	91
5.3	Study on diffusion mechanism of multilayer graphene.....	91
5.4	Conclusions	97
	Reference.....	97
Chapter 6	Conclusions and expectations	100
6.1	Conclusions	100
6.2	Expectations.....	101
	Publications.....	102
	Acknowledgement.....	104

第一章 绪论

碳是自然界中最常见的元素之一，也是推动人类科技发展的重要组成部分。碳的原子序数是 6，核外电子排布方式为 $1S^22S^22P^2$ ，碳 12(^{12}C)和碳 13(^{13}C)是其最常见的两种同位素形态。碳的神奇之处在于它能借助碳原子间不同的成键轨道杂化方式，形成多种性质截然不同的同素异形体，如富勒烯、石墨、碳纳米管、金刚石和石墨烯。

自 20 世纪 80 年代纳米碳材料走进历史舞台开始，碳元素在纳米材料史上铸就了三次辉煌：第一次是富勒烯的发现^[1]；1985 年三位英美科学家发现了首个由 60 个碳原子构成的“足球”分子 C_{60} ，命名富勒烯；富勒烯是零维晶体材料，它的出现开启了碳纳米材料的新篇章，而这三位科学家也因此获得了 1996 年瑞典皇家学院颁发的诺贝尔化学奖；第二次是 1991 年碳纳米管的发现^[2]；碳纳米管是石墨层片沿同轴卷曲构成的圆管状碳纳米结构，它的出现吸引了科学家们的众多关注，现今已成为一维纳米材料的典型代表，而发明者也于 2008 年获得了卡弗里纳米科学奖；第三次即是 2004 年石墨烯的问世^[3]；石墨烯是一层由六边形排列的碳原子构成的理想二维晶体材料，由英国 Manchester 大学的 Novoselov 等人首次利用胶带反复撕扯高定向热解石墨获得，一经报道并引起了材料科学和凝聚态物理学领域的轰动，至今一直保持着其研究热度的领先地位。而两位科学家也获得了 2010 年诺贝尔物理学奖。碳纳米材料的整个发展过程实际上是实现碳家族点、线、面、体统一的过程，如图 1.1，而石墨烯的出现为这个过程画上了完美的句号。

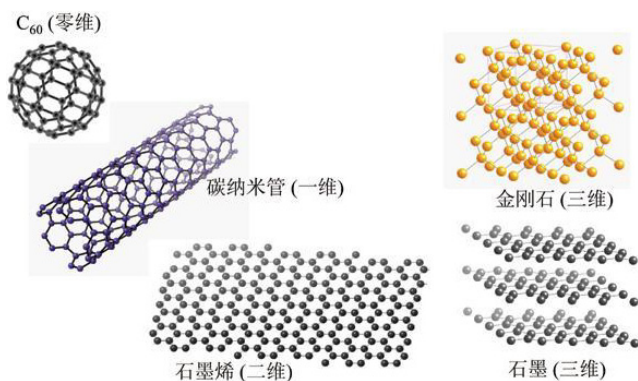


图 1.1 碳的晶体结构^[4]。

1.1 石墨烯的结构与性质特征

1.1.1 石墨烯的结构

在理论物理学界，石墨烯并不是新面孔，早在 20 世纪 40 年代，理论科学家们就对石墨烯的电子结构^[5]、波函数方程^[6]以及导电性^[7]等开展了研究，并且一直作为碳材料的基本结构单元参与各种理论计算；在 2004 年之前，石墨烯一直都只是一个理论上的存在，因为各种理论^[8-10]研究均表明准二维晶体材料由于其自身热稳定性问题是不能稳定存在的；直到 2004 年曼彻斯特大学的科学家们在 *Science* 杂志上首次宣布获得单层石墨烯^[3]，石墨烯才算正式走进大众视野。随后的研究也对石墨烯存在的稳定性做了解释^[11-12]，透射电镜下的石墨烯表面包含很多波纹状起伏，也就是说它并不是一个完美的二维平面，如图 1.2，石墨烯能通过调节自身碳碳键的长度来适应这种热波动，所以严格意义上来讲石墨烯的存在并没有违背 Landau 二维晶体不能稳定存在的理论^[8]。

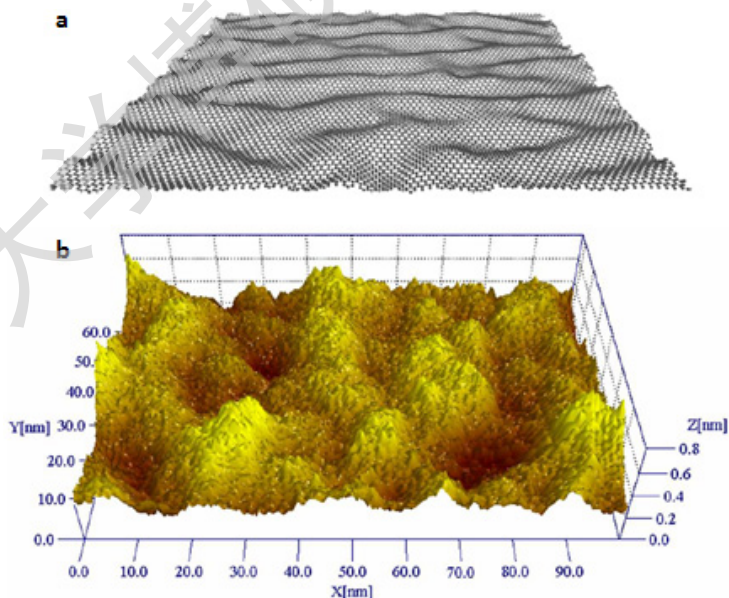


图 1.2 (a) 石墨烯表面起伏结构^[11]；(b) 硅片上石墨烯的 STM 图^[12]。

石墨烯是只由一个碳原子层紧密排列形成的二维晶体结构^[13]，如图 1.3(a)所示，它由两个等价的碳子格 A 和 B 构成；图 1.3(b)中是标明了高对称点 M, K,

K'和 Γ 的石墨烯第一布里渊区；石墨烯的厚度理论值约为 0.334 nm, C-C 键的长度是 0.142 nm；平面内每个碳原子均以 sp^2 杂化方式与邻近的三个碳原子构成三个共价键，形成非常稳固的六边形结构；在垂直于石墨烯平面碳原子还会形成一个共轭键，这个键在石墨烯电荷传输中发挥了很大的作用^[14]。

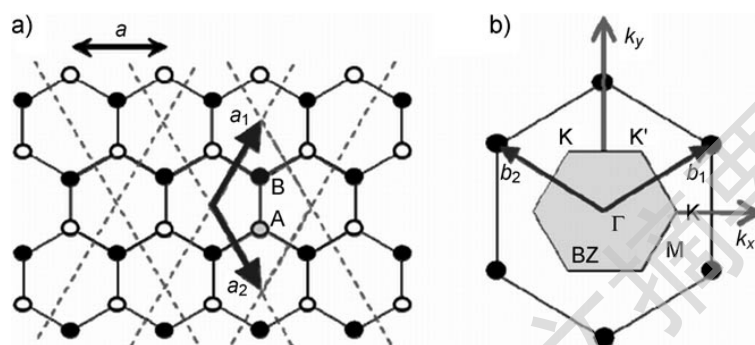


图 1.3 (a) 石墨烯的二维晶格结构， a_1 和 a_2 为单位矢量；(b) 石墨烯的倒晶格结构，阴影部分是第一布里渊区， b_1 和 b_2 是倒晶格矢量^[13]。

本征单层石墨烯具有线性的电子能谱关系^[15]，导带和价带相交于布里渊区 K 点，如图 1.4 所示；石墨烯的电子能带结构还与其层数和层间对称性相关，本征单层石墨烯的带隙是零，呈现出半金属特性，AA 堆叠双层石墨烯的电子结构特性与单层石墨烯的相似，也是半金属，而 AB 堆叠的双层石墨烯的带隙能通过掺杂或者外加电场调控打开，呈现出半导体特性^[16]。

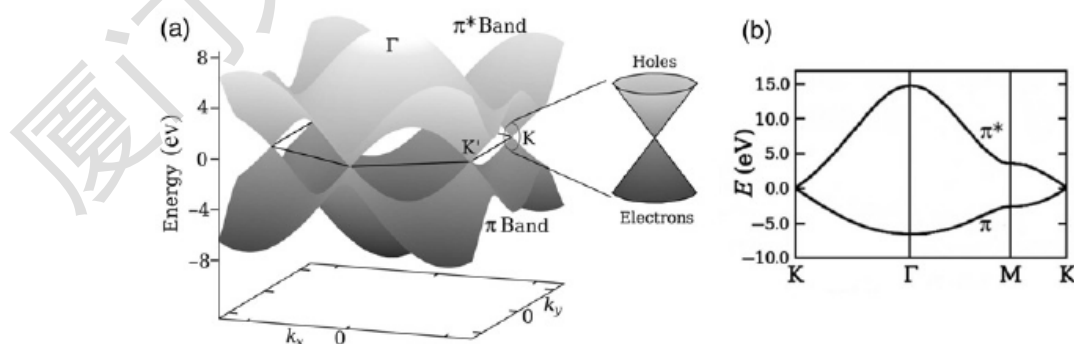


图 1.4 (a) 石墨烯的能量色散关系， π 代表价带， π^* 代表导带，放大图表明 K 点附近能带结构呈线性关系；(b) 石墨烯沿着布里渊区高对称点线上的能量色散关系^[15]。

1.1.2 石墨烯的性质特征

石墨烯的电学性能

石墨烯的电学性质是其最为独特的性质，如上面所述，碳原子 p 轨道电子在垂直于石墨烯平面杂化形成一个强大的共轭键，这个电子是可以自由移动的，因此赋予了石墨烯优异的导电性能，室温下，石墨烯的电子迁移率可达到 $200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[17]，电导率可达 10^6 S/m ^[18]，是目前已知材料中导电性能最好的；此外，由于石墨烯特殊的半金属能带结构使得它同时具有电子和空穴两种载流子，具有双极性电场效应；石墨烯中的电子传输还能体现出量子霍尔效应^[19-20]和相对论粒子效应^[21]。

石墨烯的光学性能

石墨烯具有很优秀的光学性质，单层石墨烯的可见光吸收率仅为 2.3%，既透光率高达 97.7%^[22]；单层石墨烯对可见光吸收率不随入射光的光强及波长发生变化，而且在一定层数范围内，多层石墨烯的光吸收与层数呈现出线性关系；石墨烯优异的光学性质结合其良好的导电性，可以替代氧化铟锡等传统导电薄膜材料，应用于透明电极、触摸屏等领域。另外，石墨烯还具有可饱和吸收的非线性光学行为，即当入射光的强度超过某一临界值时，石墨烯对其的吸收会达到饱和，这可以用于激光的锁模技术领域；再加上石墨烯独特的零带隙能带结构，它能吸收所有波段的光，可实现全频带锁模。

石墨烯的热学性能

石墨烯具有超高的热导率，这主要取决于它的声子传输；实验结果表明微机械剥离法制备的石墨烯室温热导率可达 5000 W/mK ^[23]，化学气相沉积法生长的石墨烯室温热导率约为 2500 W/mK ^[24]；由于石墨烯层间低频声子的散射，石墨

烯的热导率会随石墨烯的层数的增加而降低。石墨烯良好的热稳定性，结合其突出的电荷传输能力，能促进其在芯片制冷以及微热电子器件领域的应用。

石墨烯的力学性能

实验证明石墨烯的强度和硬度是已知材料中最高的，硬度的实验值达到了 300 ~ 400 N/m，具有极好的力学性能；实验测得石墨烯的抗拉强度约为 125Gp，是普通钢的 100 倍；它的断裂强度能达到 42 N/m²，约为钢的 200 倍^[25]；同时石墨烯的弹性延展也高于其他一切晶体，延展率可达 20%；石墨烯的弹性常数为 1~ 5 N/m，杨氏模量高达 1.0TPa；基于这些优点石墨烯可以应用于力学传感器和共振器领域。

1.2 石墨烯的生长与转移方法

1.2.1 机械剥离法

机械剥离法的基本思路就是利用机械方法克服层间范德瓦耳吸引力，将石墨烯从石墨上一层层剥离下来，它是最早见证石墨烯能独立存在的方法，2004 年英国 Manchester 大学的 Novoselov 等人首次用胶带成功地将单层石墨烯从高定向热解石墨(HOPG)上撕扯下来^[3]；胶带法制备石墨烯的简要过程解析如图 1.5^[26]；他们首先利用氧等离子体在 HOPG 表面刻蚀出一系列的小微槽，并用光刻胶将其粘在 SiO₂/Si 衬底上，加热后用透明胶带多次撕揭，去除多余的石墨片，随后将载有石墨薄片的衬底浸入丙酮溶液中超声得到高质量的石墨烯，最后用光学显微镜即可找到单层或者多层石墨烯区域。机械剥离法得到的石墨烯结构最完整，质量最好，被广泛用于基础研究，许多石墨烯的优异性质都是在此制备方法的基础上研究得到验证^[3,22]；但是这种方法很费力耗时，而且所制备的石墨烯厚度、尺寸、位置都很难控制。为了克服这些缺点，人们也尝试了多种解决方案，例如 2008 年 coleman 课题组^[27]报道了通过超声辅助液相剥离石墨获得高产石墨烯的方法；2010 年 Knieke^[28]和 Zhao 等人^[29-30]利用改进的球磨法剥离石墨制备石墨

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.