

铜基大面积单晶双层石墨烯薄膜的化学气相沉积法快速生长

张津铭, 牟海川, 谢海芬

(华东理工大学理学院物理系, 上海 200237)

摘要:通过分段控制甲烷和氢气的比例以及增加氧气的供应, 使用低压化学气相沉积设备(LPCVD)在40 min的生长时间内在铜箔上生长出连续的高质量单晶石墨烯薄膜。研究表明, 双氧钝化的使用和调整甲烷氢气的比例可以达到石墨烯的最佳成核和生长速率, 使得石墨烯可以在短时间内生长为单晶, 连续的薄膜。除此以外, 石墨烯基场效应管(FET)展现了优良的电学特性, 其空穴迁移率可达到 $4347 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。本研究提供了一种简单方法, 通过CVD在铜箔上短时间内制备得到高质量单晶石墨烯薄膜。

关键词:石墨烯; CVD; 双氧钝化; 短时间

中图分类号: O484.4+2

文献标志码: A

石墨烯由于其优异的力学、电学和光学性质而得到了广泛的研究, 自2004年首次被发现以来, 研究工作已取得了蓬勃的进展^[1-5]。与机械剥离相比, 在铜箔上通过化学气相沉积(CVD)的方法制备石墨烯, 由于其易于实现在短时间内生长出大面积的石墨烯薄膜而被认为是最有前景的方法。然而, 与剥离的石墨烯相比, CVD合成的石墨烯多为多晶, 因而通常显示出较差的电学性能, 这限制了CVD法制备的石墨烯在电子学中的应用。因此, 优化CVD技术合成单晶石墨烯是非常必要的。到目前为止, 通过优化CVD制备技术, 例如气体控制和基底处理等, 在单晶石墨烯的研发方面已做出了巨大的努力^[6-7]。氧气是控制石墨烯成核密度的关键因素之一, 并且已经发现了其对成核密度影响的机制, 例如活性成核位点的钝化和烃的分解^[8-10]。尽管已经实现了以毫米甚至厘米为单位的大面积石墨烯制备, 但是其昂贵的CVD处理以及数小时甚至十几小时的生长时间仍不利于大面积石墨烯的工业化生产^[11-12]。此外, 据报道, 碳供应对控制CVD中铜箔上石墨烯的生长速率起着决定性的作用, 多级碳供应有利于单晶石墨烯的快速生长^[13-15]。

本文通过双氧钝化和多级碳供应的优化技术调

节石墨烯成核和生长速率之间的平衡来确保在短时间内实现大尺寸单晶石墨烯的制备。本文研究了氧气和碳源供应对石墨烯生长的影响, 特别是氧气钝化对CVD法制备得到的石墨烯的形成和性质的影响, 并且成功地在40 min的生长时间内制备了连续、单晶的双层石墨烯膜; 同时用双层石墨烯薄膜制备了场效应晶体管(FET)并对其进行了电性测试, 得到其空穴迁移率为 $4347 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 证明了其优异的电学特性。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

铜箔(Cu): $25 \mu\text{m}$, Alfa Aesar公司; 过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: 分析纯, Aldrich公司; 磷酸 (H_3PO_4) : 分析纯, Aldrich公司; 无水乙醇 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 异丙醇 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 测试与表征

LVPOL100型号光学显微镜(日本Nikon公司); GeminiSEM 500场发射扫描电子显微镜(德国Carl Zeiss公司); 15 KV; DI原子力显微镜(美国Veeco公

收稿日期: 2019-11-11

作者简介: 张津铭(1994—), 男, 黑龙江人, 硕士生, 主要研究方向为石墨烯半导体器件, E-mail: 490269370@qq.com

通信联系人: 谢海芬, E-mail: hfxi@ecust.edu.cn

司); JEM-2100 型号透射电子显微镜(日本电子株式会社); Invia Reflex 型号拉曼光谱(英国雷尼绍公司); 激光波长 514 nm; Keithley 4200A 型号半导体分析仪(美国吉时利公司)。

1.3 实验步骤

通过 LPCVD 方法在铜箔上生长石墨烯, 详细步骤如图 1(a) 所示。首先, 使用过硫酸铵通过化学蚀刻冲洗铜箔表面上的氧化物, 随后用去离子水和乙醇冲洗干净, 然后通过使用三电极法的电化学刻蚀进行铜表面的进一步清洁和平坦化。使用以磷酸, 去离子水, 乙醇, 异丙醇和尿素配成的电解液在 5 V 的电压下持续 90 秒进行电化学刻蚀。在石墨烯生长之前, 将铜箔在 1 045 °C 下, H₂ 中退火 30 min, 以最终清洁和平滑铜箔表面。如图 1(a) 所示, 在石墨烯的初始成核阶段和随后的生长阶段之前, 分别在 10 和 1 min 的短时间内引入少量氧气(分别为 1.5 sccm 和 1 sccm), 同时石墨烯成核阶段的甲烷和氢气的流量比保持在 1.5 : 100 sccm, 石墨烯生长阶段的

甲烷和氢气的流量比变化范围为 5 : 100 至 10 : 100 sccm。总生长时间和工作压力分别保持在 40 min 和 150 Pa。如先前报道的那样, 通过常规的旋涂聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 将石墨烯膜转移到 SiO₂/ Si^[16], 并且通过常规的光刻和剥离技术制造石墨烯基场效应晶体管(FET)。

2 结果与讨论

铜箔的化学和电化学处理将显著增强表面平整度, 如图 1(b) 和 (c) 所示, 其中原始铜箔的机械痕迹几乎被完全蚀刻掉, 粗糙度从 123 nm 降低到 90.8 nm。这种改善的表面形态有利于大尺寸单晶石墨烯的生长。

本文基于双氧钝化和对碳供应的控制, 提出了一种在铜箔上 CVD 法快速生长单晶石墨烯的方法(见图 1(a)), 其中第一次氧气钝化与成核阶段的低碳供应以及第二次氧气钝化与最佳碳源量的供应实

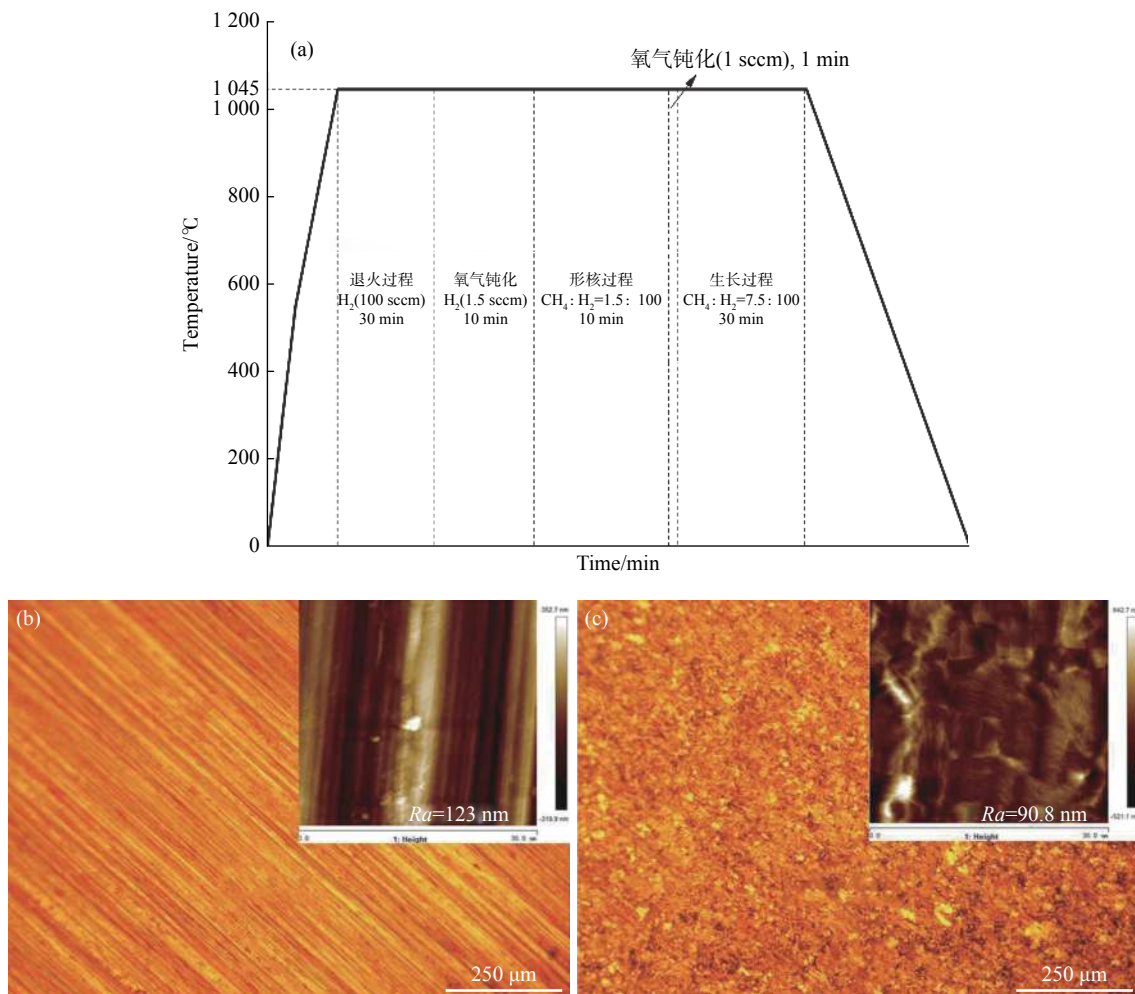


图 1 石墨烯生长条件曲线 (a), 未经过电化学抛光 (b) 和经过电化学抛光 (c) 的铜箔的 AFM 形貌图

Fig. 1 Graphene growth condition curve (a), AFM topography of copper foil without electrochemical polishing (b) and with electrochemical polishing (c).

现了同时抑制石墨烯的成核速率和提高石墨烯的生长速率, 从而在短时间内形成连续的单晶石墨烯薄膜。图 2(a)~2(e) 显示了在不同条件下在铜箔上生长的石墨烯膜的光学显微镜图像。将所有样品在空气中在 300 °C 下加热 2 min 以区分石墨烯覆盖的 Cu 和裸露的 Cu。可以发现, 在成核或生长阶段(单氧钝化, 在生长阶段甲烷氢气流量比 $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 7.5 : 100$ sccm)中没有氧钝化的将产生尺寸以微米为单位分布的石墨烯畴。而伴随着成核和生长阶段的氧钝化(双氧钝化), 可以发现分布的更大尺寸的石墨烯畴, 随着 $\text{CH}_4 : \text{H}_2$ 比例从 5 : 100 增加到 7.5 : 100 sccm, 石墨烯从相对密集分布的微米尺寸区域转变成连续的石墨烯薄膜, 如图 2(c) 和 (d) 所示, 这证实了在一定范围内随着碳供应的增加石墨烯的生长尺寸会增大。这是由于气体比例对石墨烯晶胞结晶及尺寸的影响来源于以甲烷为碳源的 CVD 法石墨烯制备过程中, 氢气在石墨烯生长过程中起到的双重作用, 即一方面促进甲烷分子的分解及另一方面刻蚀石墨烯。因此控制气体比例会对石墨烯晶胞的尺寸和结晶产生极大的影响。在高氢气分压的条件下, 石墨烯第一层生长缓慢, 并且单层晶胞下方会出现第二层形核点; 同时高氢气分压会增强氢气的刻蚀作用, 降低石墨烯的成核密度^[14-15]。当氢气分压较低时, 石墨烯的生长是一个扩散-限制的生长过程^[17-19], 通过

这种作用生长出一个边缘树枝状的多叶结构石墨烯晶胞, 这种结构使更多的碳基团扩散进入单层石墨烯之下进行第二层的生长; 同时适当降低氢气分压也会促进石墨烯的快速生长, 从而得到大面积的石墨烯薄膜。同时我们在实验过程中引入氧气, 在第一次引入氧气时由于铜衬底为多晶, 适当的引入氧气不仅可以使氧原子占据铜箔位点, 降低石墨烯的形核数目, 同时还可以改善铜箔的晶向, 使铜箔在高温下发生晶向重组, 形成单晶铜; 由于石墨烯在铜箔表面属于外延生长, 这样更有利于生长大面积的单晶石墨烯。第二次引入氧气则是为了通过氧气刻蚀掉面积过小的形核点; 并且根据密度泛函理论(DFT)氢终止边缘比普通的石墨烯边缘更容易吸引活性碳基团, 而通入的氧能帮助石墨烯的边缘脱氢形成 -OH 基团, 所以通过 DFT 计算得出氧能够降低石墨烯边缘的势垒^[10], 从而促进碳基团的吸附与石墨烯晶胞的生长。因此本实验的过程中采用分段调控甲烷和氢气的比例以及两次引入氧气的供应使得石墨烯能生长成较大面积的连续、单晶、高质量的石墨烯薄膜。此外, 随着碳供应量的进一步增加 ($\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 10 : 100$ sccm 的比例), 我们可以看到连续的石墨烯薄膜仍然会出现, 但石墨烯薄膜边缘零星分布的石墨烯畴的尺寸显着减小, 如图 2(e), 表明过量的碳的供应会对石墨烯的生长产生不利的影响。即较高浓

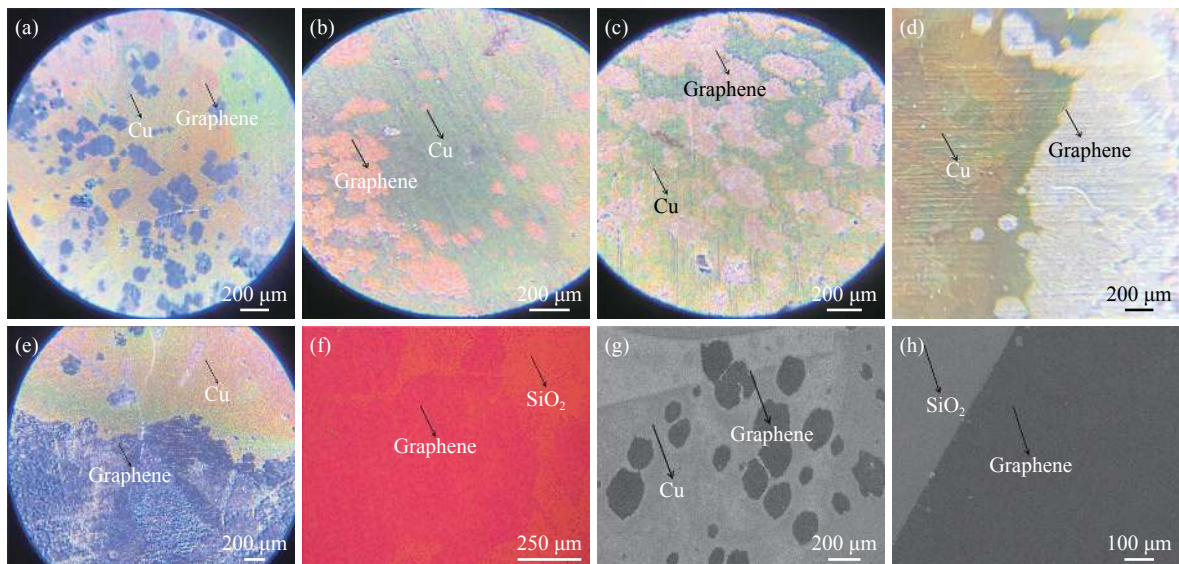


图 2 形核阶段前不通氧气 (a) 和生长阶段前不通氧气 (b) 所制备的铜基石墨烯光学照片 (生长阶段为 $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 7.5 : 100$), 生长阶段为 $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 100$ (c), $7.5 : 100$ (d) 和 $10 : 100$ (e) 的石墨烯光学照片 (形核和生长前均通入氧气), 生长条件为 $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 7.5 : 100$ 的石墨烯转移到硅片后的光学照片 (f) 和 SEM (h) 照片, (g) 生长条件为 $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 7.5 : 100$ 的石墨烯在铜上的 SEM 照片。

Fig. 2 Optical pictures of graphene (growth stage $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 7.5 : 100$) prepared without oxygen before nucleation (a) and growth (b), Optical pictures of graphene on copper with $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 100$ (c), $7.5 : 100$ (d) and $10 : 100$ (e) with oxygen before both nucleation and growth), Optical picture (f) and SEM image (h) of graphene on silicon wafers (growth stage $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 7.5 : 100$), SEM image (g) of graphene on copper (growth stage $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 7.5 : 100$).

度的碳源供应反而会抑制石墨烯的生长尺寸。因此,在我们的实验中,可以发现在双氧钝化下石墨烯快速生长的 $\text{CH}_4 : \text{H}_2$ 的最佳比例为 7.5 : 100 sccm。我们可以通过图 2(g)看到 SEM 照片中铜箔边缘的石墨烯晶胞生长到了超过 200 μm , 将石墨烯转移到硅片上后我们可以通过图 2(f)和图 2(h)看到石墨烯已经形成了连续的薄膜,这有利于石墨烯在半导体器件中的应用。

为了彻底研究石墨烯结构,在甲烷氢气体流量比为最佳的 7.5 : 100 sccm 和双氧钝化的条件下制备得到的石墨烯薄膜的 TEM 图像和 SAED 分别如图 3(a)和 (b)所示。我们可以从 TEM 图像中观察到光滑的石墨烯边缘,在 SAED 衍射花样中看到一套六边形衍射斑点,并且外圈的光斑亮度强于内圈的光斑亮度,这证明了石墨烯膜的单晶双层性质。拉曼光谱对 $\text{CH}_4 : \text{H}_2$ 比例的依赖关系如图 3(c)所示,表明氧气钝化和 $\text{CH}_4 : \text{H}_2$ 的比例不仅影响石墨烯的生长速率,而且影响石墨烯的质量。石墨烯在没有氧钝化的条件下 ($\text{CH}_4 : \text{H}_2=7.50 : 100$ sccm)和有双氧钝化但在 $\text{CH}_4 : \text{H}_2=5 : 100$ sccm 时均显示明显的缺陷峰 D 峰 (1352 cm^{-1}),而峰强度比 I_D/I_G (1580 cm^{-1})和 I_{2D} (2700 cm^{-1})/ I_G 分别接近 0.3 和 1。随着在双氧钝化下 $\text{CH}_4 : \text{H}_2$ 的比例增加到 7.5 : 100 sccm,可以看到石墨烯的质量为最佳, D 峰消失,而 I_{2D} / I_G 的比值维持在 1 左右。值得注意的是, $I_{2D} / I_G=1$ 通常表示

双层石墨烯薄膜,由于其存在的带隙,有利于 FET 制造^[20],这与我们在 SAED 看到的衍射花样强度结果相吻合。进一步增加 $\text{CH}_4 : \text{H}_2$ 的比例至 10 : 100 sccm 将导致 D 峰的再现和 I_{2D} / I_G 的峰强度比为 0.6,表明由于碳的过量供应而形成多缺陷的多层石墨烯。因此,最佳生长条件下可以生长出连续的,高质量的双层石墨烯薄膜,这也可以通过图 3(d)~3(e)中所示的拉曼面扫描(mapping)分析来证实。D 峰的强度可忽略不计, G 峰强度高, I_D / I_G 和 I_{2D} / I_G 强度均匀,表明通过最佳生长条件制备得到的石墨烯具有高质量和比较优异的均匀性。

我们通过常规的光刻和蒸镀技术制备了如图 4(a)的石墨烯 FET,并利用半导体参数仪器计算其载流子迁移率,其中图 4(b)为 FET 的光学照片。基于石墨烯的单晶 FET 的转移和输出特性分别如图 4(c)和 (d)所示。显然,Dirac 点移动到大约 12 V,表明其为 P 型掺杂,和先前的广泛报道相吻合。这是由于电子转移到吸附的氧和 SiO_2 衬底以及石墨烯的转移过程所导致的。同时,良好的欧姆接触以及栅极电压 (V_g) 的调制效应也可以通过 $I_{ds}-V_{ds}$ 特性的线性关系和斜率变化来证明。此外,我们在实验过程中共成功制备石墨烯 FET 样品 10 个批次,对其进行的电学性能测试结果表明空穴迁移率最高能达到 $4347 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,且所有石墨烯 FET 的空穴迁移率均在 $3800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上,这与所报道的最佳值^[21]相当,

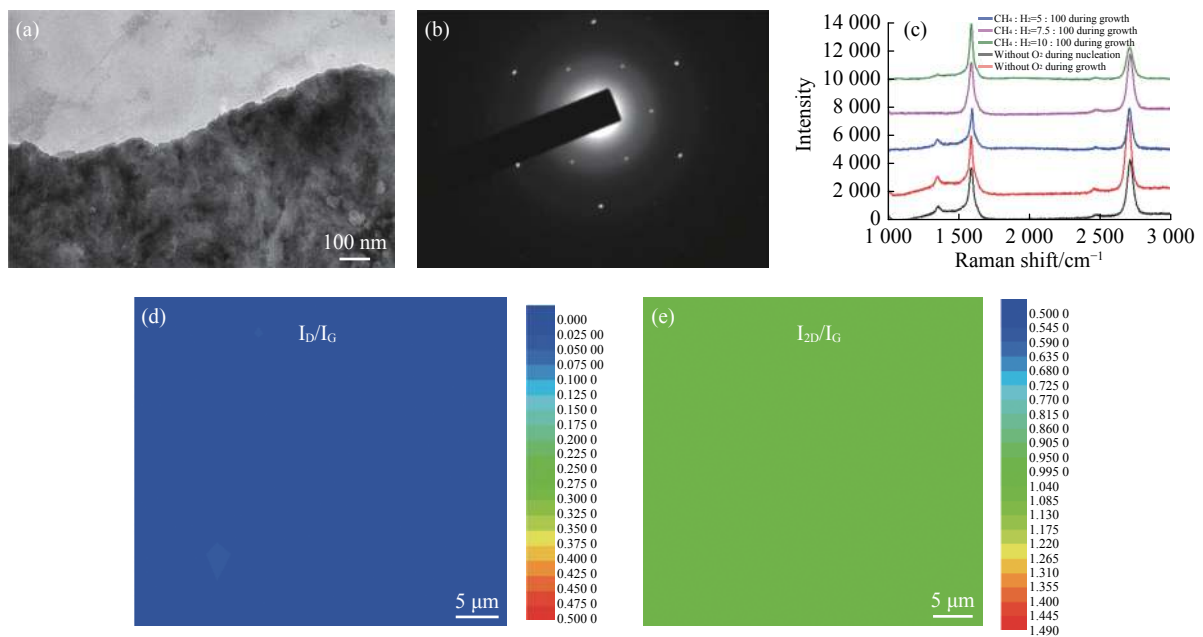


图 3 最佳制备条件下得到的石墨烯的 TEM 照片 (a) 和 SAED 衍射花样照片 (b), 不同条件下生长的石墨烯的拉曼谱 (c), 最佳条件下生长的石墨烯薄膜拉曼面扫 I_{2D}/I_G (d) 和 I_D/I_G 图 (e)。

Fig. 3 TEM photograph (a) and SAED diffraction pattern (b) of graphene grown under optimal condition, Raman spectra of graphene grown under different conditions (c), Raman mapping analysis of I_{2D}/I_G (d) and I_D/I_G (e) of the graphene grown under optimal condition.

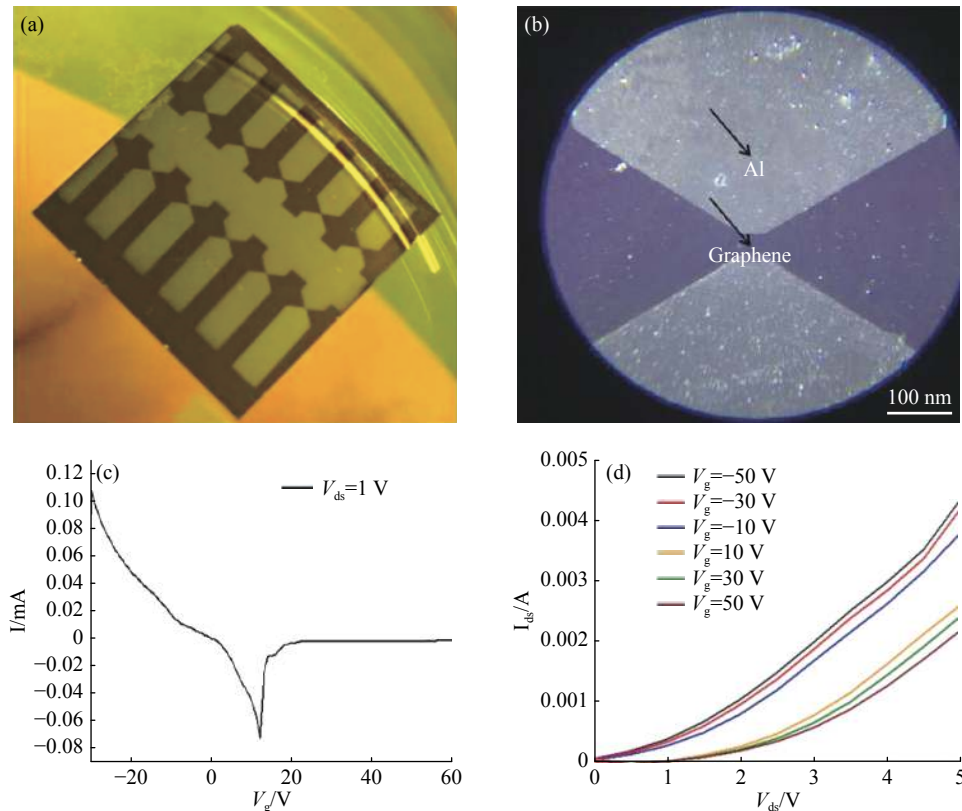


图4 石墨烯 FET 图片 (a) 和其光学照片 (b), FET 转移特性曲线 (c), FET 输出特性曲线 (d)。

Fig. 4 Graphene FET image (a) and the optical picture (b), FET transfer characteristic curve (c), FET output characteristic curve (d).

显示出我们制备的单晶双层石墨烯的优异电学性能。

3 结论

本研究通过双氧钝化和优化碳源供应来实现单晶, 连续, 双层石墨烯薄膜的快速生长。研究结果表明石墨烯的形核和生长能够通过同时进行双氧钝化和调节氢气/氧气比例来进行有效调节。以双层石墨烯制备的 FET 实现了 $4\ 347\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率, 证明了其优越的电学性能。本研究为高质量铜基石墨烯薄膜的快速生长提供了一种有效方法。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] NETO A H C, GUINEA F, PERES N M R, *et al.* The electronic properties of graphene[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 109-162.
- [3] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9): 351-355.
- [4] DU X, SKACHKO I, BARKER A, *et al.* Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(8): 491-495.
- [5] LEE C, WEI X, KY SAR J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [6] 吴涛, 蒋业华, 张晓伟. 铜基板上CVD法生长单晶石墨烯及研究状况[J]. *功能材料*, 2015, 46(16): 16037-16043+16051.
- [7] LEE D, KWON G D, KIM J H, *et al.* Significant enhancement of the electrical transport properties of graphene films by controlling the surface roughness of Cu foils before and during chemical vapor deposition[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21): 12943-12951.
- [8] ZHANG Z H, XU X Z, QIU L, *et al.* The Way towards Ultrafast Growth of Single-Crystal Graphene on Copper[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(9): 1700087.
- [9] BRAEUNINGER-WEIMER P, BRENNAN B, POLLARD A J, *et al.* Understanding and controlling Cu catalyzed graphene nucleation: The role of impurities, roughness and oxygen scavenging[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(24): 8905-8915.
- [10] HAO Y F, BHARATHI M S, WANG L, *et al.* The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper[J]. *Science*, 2013, 342(6159): 720-723.
- [11] NAM J, KIM D C, YUN H, *et al.* Chemical vapor depos-

- ition of graphene on platinum: Growth and substrate interaction[J]. *Carbon*, 2017, 111: 733-740.
- [12] ZHOU H L, YU W J, LIU L X, *et al.* Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene[J]. *Nature Communications*, 2013: 4.
- [13] LI X S, CAI W W, AN J H, *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [14] VLASSIOUK I, REGMI M, FULVIO P, *et al.* Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(7): 6069-6076.
- [15] ZHANG X Y, WANG L, XIN J, *et al.* Role of hydrogen in graphene chemical vapor deposition growth on a copper surface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(8): 3040-3047.
- [16] MU H C, ZHANG Z Q, WANG K K, *et al.* High sensitive formaldehyde graphene gas sensor modified by atomic layer deposition zinc oxide films[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(3): 033107.
- [17] LOGINOVA E, BARTELT N C, FEIBELMAN P J, *et al.* Factors influencing graphene growth on metal surfaces[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(6): 063046.
- [18] SONG Y N, PAN D Y, CHENG Y, *et al.* Growth of large graphene single crystal inside a restricted chamber by chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2015, 95: 1027-1032.
- [19] BARTELTAL N C, MCCARTYA K F. Graphene growth on metal surfaces[J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37: 1158-1165.
- [20] ESHKALAK M A, ANVARIFARD M K. A novel graphene nanoribbon FET with an extra peak electric field (EFP-GNRFET) for enhancing the electrical performances[J]. *Physics Letters A*, 2017, 381(16): 1379-1385.
- [21] DONG J Y, LIU S, FU Y Z, *et al.* Investigation of strain-induced modulation on electronic properties of graphene field effect transistor[J]. *Physics Letters A*, 2017, 381(4): 292-297.

Large Area Single Crystal Bilayer Graphene Films On Cu Prepared By Fast Growth Chemical Vapor Deposition

ZHANG Jinming, MU Haichuan, XIE Haifen

(Department of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this study, continuous and single crystal graphene films on copper (Cu) are synthesized by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) in the growth time of 40 minutes with the meticulously modulation of the oxygen and carbon supply in multistages synthesis processing and graphene properties dependence on the oxygen and carbon supply has been investigated. Optical microscope, field emission scanning electron microscope (FESEM) and atomic force microscope (AFM) are employed for morphology characterization while the graphene films structure are measured by transmission electron microscope (TEM), selected area electron diffraction (SAED) and Raman spectrum. It is found that double oxygen passivation (with the oxygen passivation in both nucleation and growth stages) together with the optimal methane (CH_4) : hydrogen (H_2) ratio will lead to the balance between nucleation and graphene growth rate to accomplish continuous single crystal bilayer graphene films in short time. The remarkable properties difference between the graphene processed by single and double oxygen passivation as well as the strong properties dependence on ratio of $\text{CH}_4:\text{H}_2$ with double oxygen passivation indicate that the nucleation and growth of graphene domains can be properly modulated by the oxygen passivation and carbon supply. Moreover, the graphene-based field effect transistor (FET) reveals the superior hole mobility of $4347 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Our study provides a simple LPCVD procedure to achieve high quality graphene film on Cu in short time.

Key words: graphene; CVD; oxygen passivation; short time