

氢氩比率对石墨烯岛形状的影响

李诚达¹ 周梦¹ 窦富良² 李军^{1*}

(1. 河北工业大学 理学院 天津 300401; 2. 河北工业大学 化工学院 天津 300401)

Influence of Hydrogen to Argon Ratio on the Shape of Graphene Islands

LI Chengda¹, ZHOU Meng¹, DOU Fuliang², LI Jun^{1*}

(1. College of Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. College of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract The structure of materials plays a crucial role in determining their performance. The performance of graphene is not only controlled by the number of layers, but also by the shape of graphene islands, which is an important factor affecting its performance. In this work, Low pressure chemical vapor deposition technology was used to grow graphene islands on the surface of liquid copper. Then, by adjusting the ratio of hydrogen and argon, controllable preparation of graphene single crystal domains with various shapes was ultimately achieved. The research results indicate that the growth rate of hexagonal graphene single crystals is much lower than that of other shapes of graphene. Based on this phenomenon, a theoretical model was proposed that covers the growth mechanism of graphene islands with different shapes. This model not only helps to understand the basic principle of graphene growth, but also will further guide the future experimental design and the development of graphene materials.

Keywords Graphene island, Hydrogen to argon ratio, Chemical vapor deposition, Liquid copper, Growth mechanism

摘要 材料的结构在决定其性能方面起着关键作用。石墨烯的性能除了受到层数的调控之外,石墨烯岛的形状也是影响其性能的一个重要因素。文章使用低压化学气相沉积技术,在液态铜表面生长出石墨烯岛。然后通过调节氢气(H₂)和氩气(Ar)的比率,最终实现了多种形状石墨烯岛的可控制备。研究表明,正六边形石墨烯岛的生长速率远低于其他形状的石墨烯。基于此,提出了一个涵盖不同形状石墨烯岛生长机理的理论模型。这一模型不仅有助于理解石墨烯生长的基本原理,也将进一步指导未来的实验设计和石墨烯材料的开发。

关键词 石墨烯岛 氢氩比 化学气相沉积 液态铜 生长机理

中图分类号:O469

文献标识码:A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202404012

石墨烯(Graphene)是一种由碳原子通过 sp^2 杂化形成的六角形环状结构,这些环进一步以蜂窝状的方式排列,构成了一个单层原子厚度的二维晶体结构^[1]。独特的结构赋予了石墨烯许多卓越的物理性质,如线性能量色散关系,高本征迁移率,高热导率,高透光性,高机械强度,室温量子霍尔效应,非零最小量子电导率和Klein隧穿等。这开启了它在众多领域的广泛应用前景,如场效应晶体管、高频

电子器件、光调制器、透明导电薄膜、功能复合材料、储能材料、传感器等^[2-5]。但是,石墨烯特殊性能的实现很大程度上取决于其结构特性的精确控制。这包括石墨烯的晶体结构是否为单晶,面积大小,层数多少,形状几何等参数。因此,石墨烯的可控制备技术显得尤为重要。截止目前,制备石墨烯的方法众多,主要包括机械剥离法,化学剥离法, SiC 外延生长法,氧化还原法,化学气相沉积法

收稿日期: 2024-04-23

基金项目: 河北省自然科学基金项目(A2019202128)

* 联系人: E-mail: jli@hebut.edu.cn

(Chemical Vapor Deposition, CVD)等^[6-10]。其中,通过CVD法在铜箔表面生长的石墨烯具有高质量、层数可控且面积较大的优势,受到业界广泛的关注。

在铜箔衬底上通过CVD法生长石墨烯是一个表面反应过程,即“自限制生长”(self-limiting growth)。因此,铜箔表面的形貌和结构将对石墨烯的生长质量产生至关重要的影响^[11-15]。由于液态铜是一种非晶结构,具有各向同性的表面特性,石墨烯在其上生长时不受到特定晶格方向的限制。中科院化学所刘云圻院士课题组首次在液态铜表面生长出了取向几乎一致的正六边形单晶石墨烯,为石墨烯的高质量合成提供了新的途径^[16]。但对于不同形状石墨烯的可控生长及其生长机理的全面理解仍然是研究中的一大挑战。可控制备的挑战源于石墨烯生长过程的复杂性,以及其受到多种因素影响特性,包括温度、气体流速、压力、碳源类型、铜表面的形貌等。同时,从动力学的角度来准确的理解石墨烯CVD生长过程,从而揭示生长机制的微观过程,对进一步指导石墨烯生长实验的设计有着重要的意义。

本文探讨了在液态铜上通过调节氢气(H_2)和氩气(Ar)比率对石墨烯岛生长形状的影响。通过精确控制气氛的组成,作者制备出具有不同形状的石墨烯岛。实验表明,更低的 H_2 比率更有利于形成正六边形石墨烯,反之,随着 H_2 比率的增大,会促成其他形状的石墨烯岛出现。基于实验结果和文献分析,推断出六边形石墨烯岛的生长速率远低于其他形状,最后,从唯象的角度解释了不同形状石墨烯晶畴生长的机理,为制备具有特定形状和优良性质的石墨烯材料提供了理论基础。

1 实验与表征

本文以铜箔为生长衬底,钨箔作为支撑衬底在液态铜上制备石墨烯。铜箔和钨箔均是从Alfa Aesar公司购买的,厚度分别为250 μm 和500 μm 。首先,将铜箔和钨箔裁剪成1 cm \times 1 cm大小的方形,依次在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗10 min,以去除衬底表面的污染物。然后,在 N_2 环境下干燥。将铜箔放置在钨箔上,二者共同放入石英舟中,然后置于管式炉内加热区。使用机械泵抽真空至负压,随后引入 H_2/Ar 混合气体。70 min内将温度由室温升高至1100 $^\circ\text{C}$,并在此温度下退火30 min。随

后,调整 H_2/Ar 混合气体流量并通入 CH_4 以开始石墨烯生长。在以下所涉及到的实验中, CH_4 的通入流量为10 mL/min(standard cubic centimeter per minute), H_2 的通入流量固定为25 mL/min。通过调节Ar流量来实现不同的氢氩比。当 H_2/Ar 比为1:7时,Ar流量为175 mL/min,腔内压强约为 3.9×10^2 Pa。需要说明的是,其它参数下的气压值也在此数值附近浮动。生长结束后,关闭 CH_4 ,让系统自然冷却到室温。

在本实验中,采用光学显微镜、扫描电子显微镜和拉曼光谱对制备的石墨烯样品进行了表征。使用光学显微镜(OM; Olympus BX51)在反射模式下获得石墨烯表面形貌的照片。为了更清楚地观察石墨烯的形貌,对样品进行热退火处理(将Cu/W上的石墨烯样品放置在热板上加热,温度为200 $^\circ\text{C}$,持续20 min)。扫描电子显微镜(SEM; S-4800, JEOL)用来表征石墨烯的形貌和缺陷。拉曼光谱(LabRAM HR-Evolution, Horiba Jobin Yvon)用于评估石墨烯的质量和层数。

2 实验结果与讨论

实验表明,在低压下用CVD法(Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD)生长的石墨烯更倾向于形成各种形状的岛状而非连续薄膜。这与其他低压化学气相沉积生长石墨烯的报道是一致的^[17-18]。在低气压条件进行CVD生长石墨烯时,铜箔表面的铜原子因为高温更快蒸发。这种蒸发影响了铜箔表面的稳定性,不利于连续石墨烯薄膜的形成。图1(a)显示了在液态铜上生长的石墨烯晶畴的典型光学显微镜照片。在光学显微镜表征之前,已将样品放置在空气中于200 $^\circ\text{C}$ 氧化处理,所以石墨烯的形貌在光学显微镜下就可以清晰地呈现出来^[19-20]。可以看出,制备的石墨烯的形状主要是正六边形,其尺寸大约在几个微米左右。拉曼光谱可以快速、无损地检测石墨烯的质量、层数和堆积顺序^[21]。图1(b)显示了六边形石墨烯岛的拉曼光谱。石墨烯的两个典型的拉曼峰位于1589 cm^{-1} 和2695 cm^{-1} 处,分别对应G峰和2D峰。2D峰与G峰的强度之比(I_{2D}/I_G)为3.9,2D峰的半高宽大约是24 cm^{-1} ,这些是单层石墨烯的典型特征^[22]。

Raman mapping 可以用于确定石墨烯的均匀性。

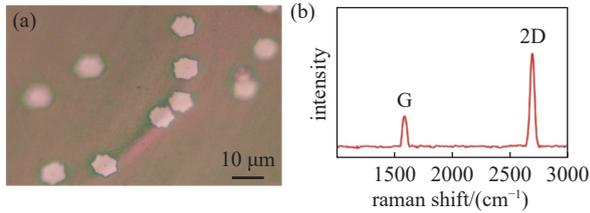


图1 典型的六边形石墨烯岛的 OM 照片以及对应的 Raman 光谱表征结果。(a) OM 照片(样品已被氧化处理), (b) 石墨烯 Raman 光谱特性

Fig. 1 The typical OM photo of hexagonal graphene islands and corresponding Raman spectroscopic characterization results. (a) The OM photo (sample has been oxidized), (b) Raman spectroscopic properties of graphene

图 2 展示了转移到 SiO_2/Si 衬底上两种不同形貌石墨烯岛的 Raman mapping 表征结果。图 2(a)–(c) 对应的是四叶形石墨烯岛, 而图 2(d)–(f) 对应的是六叶形石墨烯岛。图 2(c) 和 (f) 分别显示出四叶形和六叶形石墨烯的 Raman 光谱中 2D 峰与 G 峰的强度比大约为 4, 这是单层石墨烯的典型特征。这表明四叶形和六叶形石墨烯岛为均匀的单层。此外, 图 2(d)–(f) 中的亮点可能是由于转移过程中引入的杂质或残胶所致。

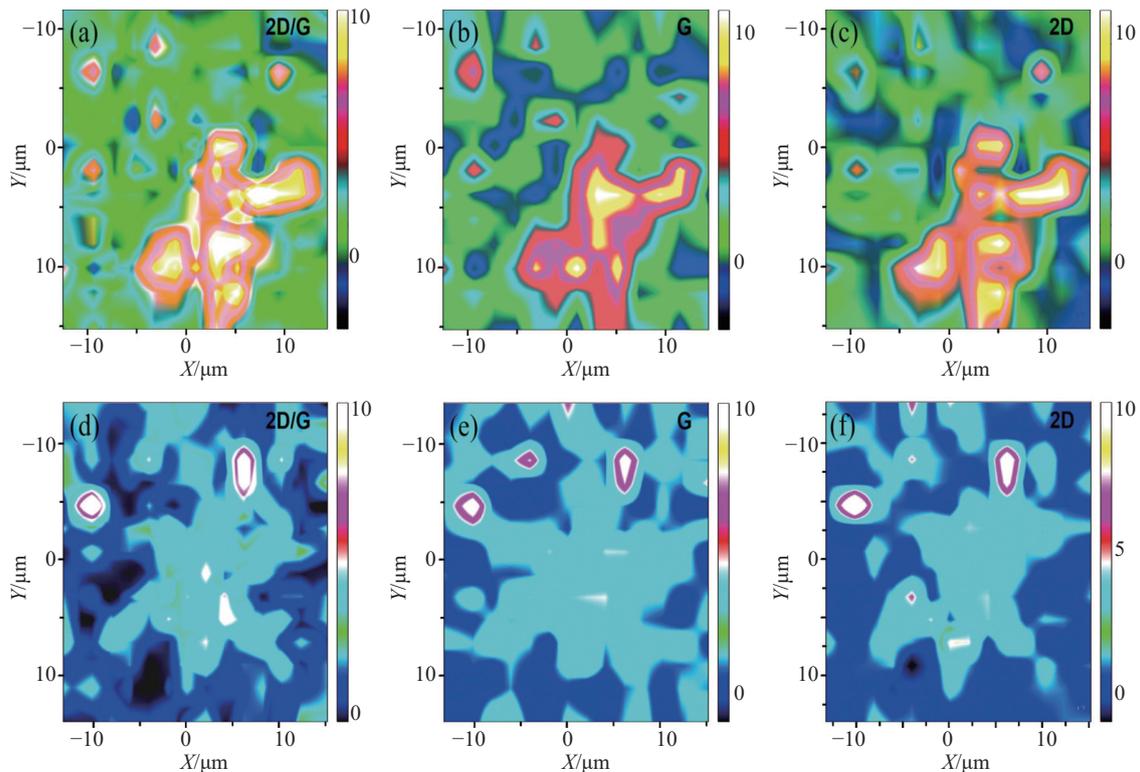


图2 石墨烯岛的拉曼 mapping 表征。(a)–(c) 四叶形, (d)–(f) 六叶形

Fig. 2 Raman mapping characterization of graphene islands. Panels (a)–(c) four-lobed, (d)–(f) six-lobed

除了常见的正六边形石墨烯岛之外, 我们还通过精确地控制 H_2 与 Ar 的比率, 探索和优化出其他形状石墨烯晶畴的生长条件。图 3 给出了几种典型的石墨烯岛的形貌, 结果表明 H_2/Ar 比率对石墨烯岛的形状影响很大。当 H_2/Ar 比为 1:2 时, 大部分石墨烯岛表现出现了五角星形状, 具有独特的五重对称性。如图 3(a) 和 (e) 所示。当 H_2/Ar 比为 1:5 时, 石墨烯岛出现了四叶形形状, 近似具有四重对称性, 如图 3(b)、(f) 所示。当 H_2/Ar 比为 1:7 时, 石墨烯岛以六叶形形貌为主, 石墨烯岛具有了六重对称性, 如图 3(c)、(g) 所示。当进一步降低 H_2 比例, H_2/Ar 比为 1:13 时, 石墨烯岛主要表现为正六边形, 如图 3(d)、(h) 所示。以上结果反映了 H_2 的刻蚀作用, 能够帮助形成特定的晶畴边缘形貌。从尺度上来说, 从四叶形, 五角星形到六叶形, 石墨烯的尺度大小都在几十到一百多微米。而正六边形石墨烯岛的大小只有几个到几十个微米, 差了一个数量级。这个尺度差异表明不同形状的石墨烯岛在生长过程中的动力学或许有所不同, 也表明六边形石墨烯岛生长的微观机理可能与前几种形状石墨烯岛可能不一样。

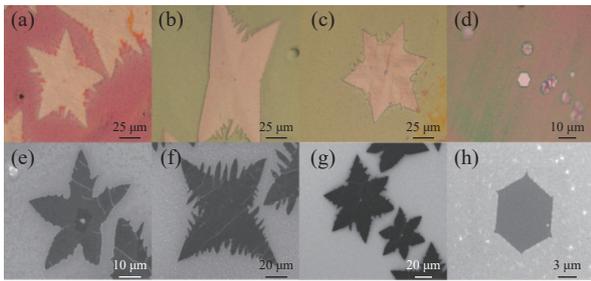


图3 几种典型的石墨烯岛光学显微镜照片与SEM照片。(a)–(d)分别为五叶形,四叶形,六叶形及六角石墨烯岛的光学显微镜照片(样品已氧化处理),(e)–(h)为不同形状的石墨烯岛的SEM照片

Fig. 3 OM and SEM images of graphene islands. (a)–(d) OM photos of graphene islands of five-lobed, four-lobed, six-lobed, and hexagonal graphene, respectively (samples have been oxidized), (e)–(h) SEM images of graphene islands with different shapes

为了进一步考察不同形状石墨烯晶畴CVD生长的区别,作者定量地计算了各种形状石墨烯晶畴的生长快慢,及其与 H_2/Ar 比率之间的关系。石墨烯的生长速率定义为单位时间内石墨烯尺度大小的增加量,即为石墨烯晶畴的尺度大小除以生长时间。对于每一种形状,随机选择了30个石墨烯晶畴来计算生长速率,最后得到该种形状石墨烯岛的平均生长速率,计算结果如图4所示。可以看出,对于正六边形石墨烯岛,其生长速率约为 $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$,而四角形,五角星形,以及六角形的生长速率分别为 $6.9 \mu\text{m}/\text{min}$, $4.2 \mu\text{m}/\text{min}$, $5.0 \mu\text{m}/\text{min}$ 。相较于其

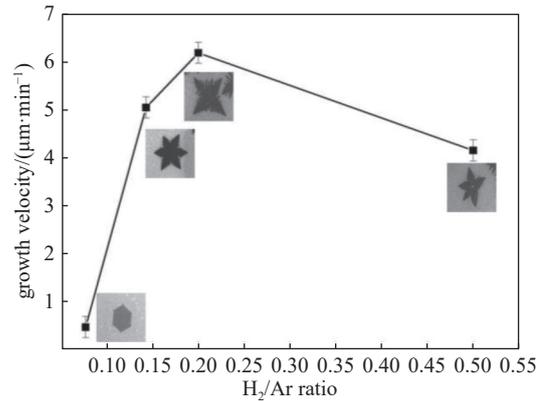


图4 不同 H_2/Ar 比率下的石墨烯的平均生长速率,此处的生长速率定义为单位时间内石墨烯岛尺度的增加量

Fig. 4 The average growth rate of graphene under different H_2/Ar ratios, where the growth rate is defined as the increase in the scale of graphene islands per unit time

它形状石墨烯岛,正六边形石墨烯在生长速率上低了一个数量级左右。这一点与绝缘衬底上石墨烯的生长也是一致的,绝缘衬底上石墨烯的生长速率一般都很低,而且生长出的石墨烯大多数情况下也是正六边形^[23-27]。石墨烯属于二维六角晶系,正六边形也恰好是这种微观晶体结构在宏观上的反映。生长速率的巨大差别其实也反应了正六边形与其他形状石墨烯生长的微观机理的不同。

基于以上的实验结果,并结合文献,给出了液态铜表面生长正六边形与其他形状石墨烯岛的微观机理,如图5所示。第一步,成核阶段,在高温情况下, CH_4 发生脱氢反应生成碳的自由基,如 CH_3 ,

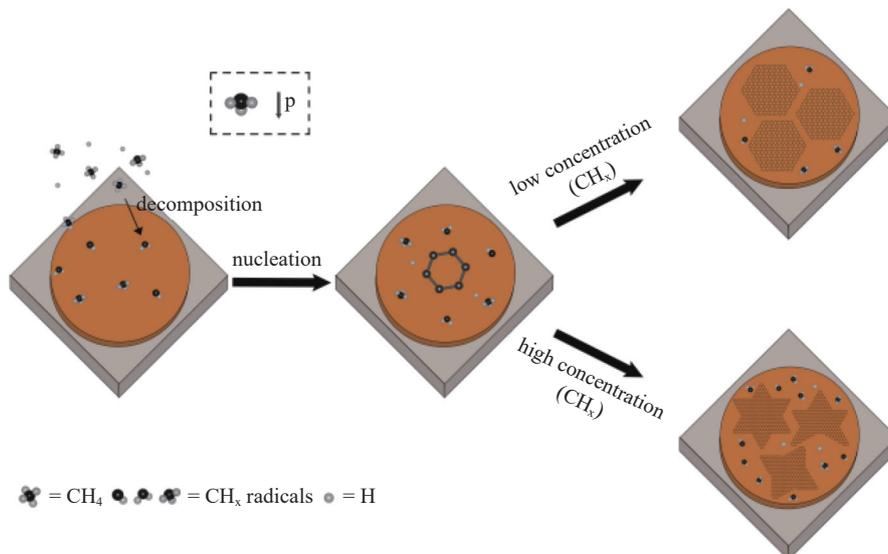


图5 不同形状石墨烯晶畴的成核生长机理

Fig. 5 The nucleation and growth mechanism of graphene crystal domains with different shapes

C₂H₅ 等。这些自由基的偶极矩不为零,其方向由碳原子的几何中心指向氢原子的几何中心(见图 5 中虚线框中所示方向)。因此,各种碳自由基之间存在电磁相互作用,这也是它们形成更大的活性碳物种或者成核生长的内在驱动力。当然,碳自由基与铜表面也有相互作用,但由于液态铜表面各向同性,此相互作用不再考虑。第二步,生长阶段,此阶段分两种情况。在 H₂ 占比较低时,其还原的碳自由基的浓度也较低,自由基之间距离较远,其相互作用可以忽略。这时,石墨烯的成核点或边缘与碳自由基之间的相互作用占主导地位,碳自由基会有足够的时间寻找能量最低的位置安定下来。由于石墨烯中 Zigzag 边缘具有最低能量,这导致最终生长出的石墨烯形状倾向于正六边形。这也解释了正六边形石墨烯相对于其他形状具有更低的生长速率。当 H₂ 占比较高时,其还原的碳自由基的浓度也较高,自由基之间距离较近,他们之间相互作用变得重要,再加上石墨烯成核点或边缘的作用,这会导致石墨烯的形状演变为四角形,五角星形,六角形等其他形状。因此,可以通过调节 H₂/Ar 比率,进而控制石墨烯的生长速率,实现对石墨烯的形貌调控。

3 结论

通过 LPCVD 的方法,在液态铜表面生长孤立石墨烯岛,并通过调节 H₂ 与 Ar 的比率来精确控制石墨烯岛的形状。实验结果揭示了低浓度的氢导致石墨烯生长速率的减慢,有利于石墨烯边缘原子的有序排列,形成能量较低的正六边形结构。这是因为较慢的生长速率为碳自由基提供了足够的时间在液态铜表面移动和寻找最稳定的结合位置。本项工作为理解和控制石墨烯的生长机制提供了新的实验策略和见解,有望推动 CVD 法石墨烯可控制备的进一步发展。

参 考 文 献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183–191
- [2] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 109–162
- [3] Schwierz F. Graphene transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(7): 487–496
- [4] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T. Graphene photonics and optoelectronics[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 611–622
- [5] Pumera M. Graphene in biosensing[J]. *Materials Today*, 2011, 14(7-8): 308–315
- [6] Sinclair R C, Suter J L, Coveney P V. Micromechanical exfoliation of graphene on the atomistic scale[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(10): 5716–5722
- [7] Feng H B, Wu Y M, Li J H. Direct exfoliation of graphite to graphene by a facile chemical approach[J]. *Small*, 2014, 10(11): 2233–2238
- [8] Speck F, Ostler M, Besendörfer S, et al. Growth and intercalation of graphene on silicon carbide low-energy electron microscopy[J]. *Annalen Der Physik*, 2017, 529(11): 1700046
- [9] Chi C X, Qiao X L, Zhao D J, et al. Synthesis of graphene by oxidation-reduction method[J]. *Chemical World*, 2016, 57(4): 251–256 (迟彩霞, 乔秀丽, 赵东江, 等. 氧化-还原法制备石墨烯 [J]. *化学世界*, 2016, 57(4): 251–256 (in Chinese))
- [10] Liu S, He B Z, Yang W, et al. In situ growth of high-quality single-crystal twisted bilayer graphene on liquid copper[J]. *Advanced Materials*, 2023, 36(11): 2312125
- [11] Song R L, Liu P, Zhang K, et al. Effect of copper foil surface morphology on the quality of graphene grown by CVD[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2016, 30(4): 255–262 (宋瑞利, 刘平, 张柯, 等. 铜箔表面形貌对 CVD 法生长石墨烯质量的影响 [J]. *材料研究学报*, 2016, 30(4): 255–262 (in Chinese))
- [12] Feng W, Zhang J H, Yang L Q. Morphology effect of polished copper on the graphene quality by CVD[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(1): 1129–1134 (冯伟, 张建华, 杨连乔. 抛光铜衬底表面形貌对 CVD 制备石墨烯的影响 [J]. *功能材料*, 2015, 46(1): 1129–1134 (in Chinese))
- [13] Procházka P, Mach J, Bischoff D, et al. Ultrasoother metallic foils for growth of high quality graphene by chemical vapor deposition[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(18): 185601
- [14] Rasool H I, Song E B, Allen M J, et al. Continuity of graphene on polycrystalline copper[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(1): 251–256
- [15] 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

- [16] Wu B, Geng D C, Xu Z P, et al. Self-organized graphene crystal patterns[J]. *NPG Asia Materials*, 2013, 5: e36
- [17] Celebi K, Cole M T, Choi J W, et al. Evolutionary kinetics of graphene formation on copper[J]. *Nano Letters*, 2013, 13: 967
- [18] Wang Z J, Weinberg G, Zhang Q, et al. Direct observation of graphene growth and associated copper substrate dynamics by in situ scanning electron microscopy[J]. *ACS Nano*, 2015, 9: 1506
- [19] Guo Z, Zu P J, Liu Z, et al. The role of etching on growth of adlayer graphene by chemical vapor deposition[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 119: 108549
- [20] Guo Z, Li C D, Zu P J, et al. The kinetics of crack propagation in CVD graphene film[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 126: 109056
- [21] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97: 187401
- [22] Sharma S, Kalita G, Hirano R, et al. Synthesis of graphene crystals from solid waste plastic by chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2014, 72: 66–73
- [23] Song H J, Son M, Park C, et al. Large scale metal-free synthesis of graphene on sapphire and transfer-free device fabrication[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(10): 3050–3054
- [24] Cheng T, Liu Z R, Liu Z F, et al. The mechanism of graphene vapor-solid growth on insulating substrates[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 7399–7408
- [25] Li Y H, Zhou K X, Ci H N, et al. Recent advances in transfer-free synthesis of high-quality graphene[J]. *ChemSusChem*, 2023, 16(21): e202300865
- [26] Chen Z L, Chang H L, Cheng T, et al. Direct growth of nanopatterned graphene on sapphire and its application in light emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31): 2001483
- [27] Chen Z L, Xie C Y, Wang W D, et al. Direct growth of wafer-scale highly oriented graphene on sapphire[J]. *Science Advances*, 2021, 7(47): eabk0115