MPCVD法在镍基底上低温沉积石墨烯的研究

柳国松[1],汪建华[2],熊礼威[2]
(1. 武汉工程大学 等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430073;
2. 中国科学院 等离子体物理研究所,安徽 合肥 230031)

摘要:石墨烯是具有优异性能的二维碳材料。采用微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD),以甲烷和氢气为气源,在镍基底上生长石墨烯薄膜,沉积温度在650 ℃附近。对制备石墨烯薄膜用金相显微镜、原子力显微镜观察其覆盖率和表面形貌,用拉曼光谱仪对沉积薄膜的层数、质量和非晶碳含量进行表征。研究结果表明氢等离子体对表面碳键有明显刻蚀,产生空隙和晶界缺陷;甲烷含量的升高提高了膜层的覆盖率,也促进非晶碳的生成;气压较低时膜层覆盖率较低,较高时膜层厚度明显增加。

关键词:MPCVD;石墨烯;镍基
中图分类号:O484;TQ165 **文献标志码**:A **文章编号**:1006-7086(2014)04-0224-06
DOI:10.3969/j.issn.1006-7086.2014.04.007

LOW TEMPERATURE DEPOSITION GRAPHENE ON NICKEL SUBSTRATE USING MPCVD

LIU Guo-song[1], WANG Jian-hua[2], XIONG Li-wei[2]
(1. Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Huibei 430073, China; 2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei Anhui 230031, China)

Abstract: Graphene is a two-dimensional carbon material with excellent properties. Taking methane and hydrogen as gas sources, the growth of graphene films is implemented on a nickel substrate by MPCVD. The fraction of coverage and surface morphology of the prepared graphene films are observed by metallographic and atomic force microscopy (AFM), the layer numbers, quality and amorphous carbon content are analyzed by Raman spectroscopy. The results show that the ventilation of hydrogen has a significant etching effect on the carbon-carbon bond, causing voids and grain boundary defects; the increase of methane content can improve the coverage rate of the film, which also promotes the generation of amorphous carbon; the coverage rate is low when the atmosphere is relatively lower, and it increased significantly when the atmosphere is higher.

Keywords: MPCVD; graphene; nickel substrate

0 引言

自2004年,英国曼彻施特大学K. Novoselov等[1]用机械剥离法制备出稳定的石墨烯以来,引发了研究者对石墨烯广泛关注,同时也为研究开辟了新思路。石墨烯可以包覆成零维的富勒烯,也可以卷曲成一维的碳纳米管或堆垛成三维的石墨[2]。由于石墨烯是由sp^2杂化的碳原子按正六边形紧密排列成蜂窝状晶格的单层二维平面结构而表现出许多优异的材料性能,如单原子层石墨烯材料理论比表面积可达2 630 m^2/g[3-4];悬浮石墨烯的迁移率高达200 000 $cm^2/(V\cdot s)$,是Si中电子迁移率的100倍[5];杨氏模量约为1.0 TPa;热传导率约为5 000 $W/(m\cdot k)$,是金刚石的3倍;且透光率达到97.7%[6]。同时,由于其独特的二维结构,会表现出类似光子的行为,这也为量子力学现象提供理想的平台[7-10]。尽管石墨烯是由一层单原子构成,但是却是同等条件下比

收稿日期:2014-05-23
基金项目:国家自然科学基金项目:11175137/A050610
作者简介:柳国松(1990-),男,重庆涪陵人,硕士研究生,研究方向:微波等离子体化学气相沉积法制备石墨烯的的研究。
E-mail:lery110@126.com

钻石还坚硬的材料。这些性质都使得石墨烯具有广泛的应用前景。

石墨烯的制备方法有很多,但成膜机理大体相同。由于制备过程中的细微差别,使得制备出来的石墨烯质量差异很大。目前得到石墨烯的方法主要有:机械剥离法、化学还原法、外延生长法和化学气相沉积法(CVD)。其中CVD法[11-14]在铜片(或镍、钴等)上制备少层、大面积的石墨烯是一种比较成熟的方法,但是由于制备是在高温条件下裂解碳源,然后在基底上形成石墨烯层。在未加催化金属的情况下甲烷裂解形成游离碳将在上千摄氏度的情况下,在加了催化金属的情况下会降至1 000 ℃左右。因此,普通的CVD法都是在1 000 ℃左右的高温条件下进行,且生长时间较长。

镍片沉积石墨烯层数以及成膜的质量主要取决于碳的溶解度和降温析出速率,因此控制碳源的浓度和降温速率是控制成膜质量的关键;而铜的溶解度极低,整个成膜的过程由表面吸附和碳原子重构决定,整个过程对碳源流量、反应气压、反应温度以及成膜时间要求较高[15]。低温的条件下,采用微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)在镍片上制备少层石墨烯,由于制备过程为通过微波等离子体裂解甲烷成为碳源,在催化金属基底上形成石墨烯。因此,这种方法的优点有生长温度在650 ℃附近,不需要在高温条件下裂解碳源气体,同时能在较短时间下成膜。

1 实验过程

实验采用的仪器为韩国Woosin CryoVac公司制造的MPECVD-R2.0系统装置,最大输出功率为2 000 W,工作频率2.45 GHz,功率转换模式TM020,装置基底下有一个自带的碳氮复合材料制成的加热盘,能够加热基片温度达900 ℃,基片台为直径60 mm的纯钼片,来确保基片温度均匀。该仪器工作原理如图1所示。

实验之前先将镍片用无水乙醇反复擦拭干净,并在无水乙醇中超声震荡2次,每次30 min,再用无水乙醇浸泡保存。放入腔体前用稀盐酸浸泡30 s,除去被氧化的金属表面,用酒精洗净、然后吹干,再放入腔体中。实验过程分为两步进行:第一步,将腔体抽真空至1 Pa以下,通入100 ml/min的氢气,调节微波功率至1 300 W,腔体气压保持在2.6 kPa,用氢等离子体轰击镍基片30 min。为了将基片加热到合适的温度以及清除表面的金属氧化物和杂质。第二步,通入碳源气体(甲烷)并调节气体比例开始生长薄膜。沉积时间为120 s,沉积温度在550~750 ℃,气体流量为CH_4/H_2为1/60、1/80、1/100,腔体气压在2.7~4.0 kPa,微波功率为1 300 W。沉积完成后,关掉甲烷气体和微波电源,继续通入H_2使腔体以2~3 ℃/s速率冷却至100 ℃以下。

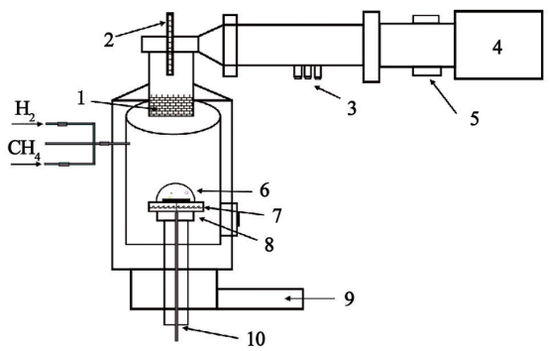

图1 MPCVD装置原理图

1. 石英窗;2. 模式转换天线; 3. 三螺钉;4. 微波源;5. 环形器;
6. 等离子体球; 7. 基片台; 8. 加热盘; 9. 真空系统;10. 热电偶

沉积完成后:采用金相显微镜观察是否生长出石墨烯;并用532 nm波长拉曼测试仪分析确认沉积物质并计算层数;再对样品做原子力显微镜(AFM)分析,对石墨烯形貌和厚度进行分析。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯显微镜图片分析

由少层石墨烯厚度较低,肉眼很难观察是否有薄膜生成,因此每次实验完成后需要对沉积后的基片进行显微镜分析。实验中温度的降低,会使石墨烯形核密度增加;相反,晶粒尺寸减小[16]。低的甲烷浓度是用在生长大面积的石墨烯薄膜上[16]。在低气压条件下,通入氢气是利用氢气易刻蚀sp^2的形成键来提高膜层质量,同时也会增加皱褶的产生[17]。

图2为不同甲烷浓度下的石墨烯薄膜的金相显微镜照片,其中生长时间均为2 min,条件分别为:(a)1 300 W,2.6 kPa,CH_4/H_2气体比例为1/100;(b)1 300 W,2.6 kPa,CH_4/H_2气体比例为1/80;(c)1 300 W,2.6 kPa,CH_4/H_2气体比例为1/60。图2(a)中观察到,在比例为1/100时由于使用氢气等离子体,通过sp^2杂化沉积的碳层会被刻蚀。因此得到的石墨烯薄膜厚度不均匀并伴随着皱褶的产生,且连续分布较差,只呈小块状独立分布,并且从显微

镜图中发现有深色的颗粒沉积。图2(b)中碳源比例增加时，提高了薄膜的连续分布，层数也较图2(a)有明显增加，但图像颜色深浅不同，表明层数仍然不够均匀，并有黑色小颗粒状物质产生。图2(c)由于甲烷比例的增加，石墨烯的层数明显增多，生长情况也更加均匀。整个表面的层数都在10层以上，从图2中的整个形状也可以看出：受氢气浓度以及表面粗糙度的影响，生长的石墨烯存在缺陷，颗粒感较为明显；由于析出的碳形成石墨烯结构之后，沉积的碳层会沿着已有的结构继续沉积。每一小块的边角约为120°，生长的石墨烯呈六边形结构，这恰好和石墨烯的二维六元环结构相对应。总的从镍片上生长的石墨烯来看：甲烷比例增加图像颜色变深，可以得出生长层数增加，多层石墨烯的覆盖更广。同时沉积的黑色非晶碳颗粒也相应增多。

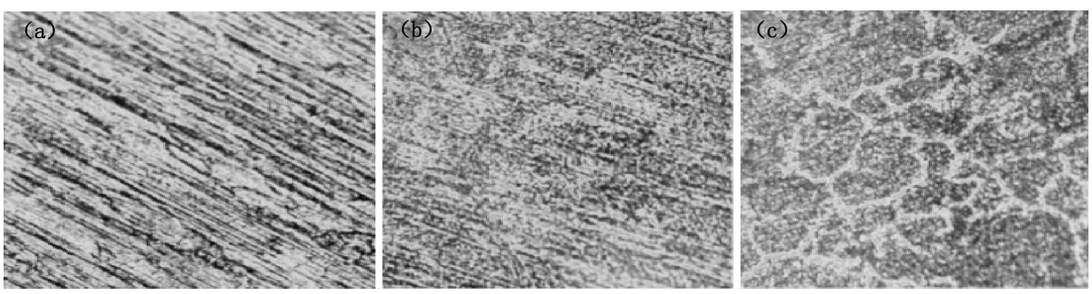

图2 放大倍数为500倍的金相显微镜图片

2.2 石墨烯拉曼光谱分析

拉曼光谱仪在检测石墨烯是否存在以及判断层数上具有重要作用，其中2D峰的半高度与石墨烯的层数密切相关，2D峰高度越高石墨烯层数越少；2D峰的半高宽在60 cm^{-1}、I_{2D}/I_G=2.6时，沉积的石墨烯为单层[18]。图3为不同条件下在镍基底生长石墨烯的拉曼光谱图，微波功率为1 300 W，沉积时间为2 min，未使用加热。在没有转移的情况下直接在镍片上进行检测，测试波长为532 nm。测试结果D峰在1 337 cm^{-1}附近，G峰在1 570 cm^{-1}附近，2D峰在2 694 cm^{-1}附近，D′峰在G峰附近。表明沉积薄膜为石墨烯，并伴随有石墨相的生成，由于I_{2D}/I_G<1判定薄膜为多层膜。由于受到金属基底的影响，光谱曲线会有一定起伏。

如图3所示，其中，功率为1 300 W，甲烷与氢气比例和气压分别为(a) 1∶100, 4 kPa；(b) 1∶100, 2.7 kPa；(c) 1∶80, 2.7 kPa；(d) 1∶60, 2.7 kPa。图3(b)可以得出，在流量比CH_4∶H_2=1∶100、腔体气压在2.7 kPa的情况下：I_{2D}/I_G=1/1.5，半高宽为60 cm^{-1}，得到石墨烯层数在4~5层[19]。从图中D峰较高说明缺陷较多，由$I_D/I_{D'}$<1得出缺陷类型为晶界缺陷，说明膜层的连续程度较差[20]。当腔体气压在4 kPa如图3(a)时，得到的石墨烯D峰降低，2D峰升高、2D峰半高宽变化不大。说明甲烷比例的升高使薄膜缺陷降低，同时生长薄膜层数也降低，由I_{2D}/I_G=0.8、I_{FWHM}≈55 cm^{-1}得出薄膜在3~4层。当增加甲烷比例如图3(c)时，气体比例在1∶80、腔体气压在2.7 kPa时。D峰和2D峰都降低，同时2D峰半高宽也增加。说明升高甲烷比例使得薄膜缺陷降低、膜层质量增加、层数也增多。随着甲烷浓度的继续升高，当气体比例为1∶60如图3(d)时，薄膜中石墨相含量增多，同时缺陷增加，但膜层基本保持不变。甲烷浓度在1∶80左右为最佳浓度。从总的拉曼图来看，生长石墨烯的石墨G峰较高，得出基片上有非晶碳的产生。

如图4所示，功率为1 000 W，气体比例CH_4/H_2=1/80，气压(a)2 kPa、(b)2.7 kPa、(c)3.3 kPa、(d)4 kPa。由于氢等离子体会刻蚀碳键，氢气的流量增加时，D峰与G峰的比值会逐渐减少，相应的G峰与2D峰的比值会偏大[18]。

图4为不同气压条件下生长石墨烯的拉曼光谱图，气压在2 kPa图4(a)时，缺陷峰D峰较高，I_{2D}/I_G≈0.8，2D峰半高宽在70 cm^{-1}左右，石墨烯层数在6~10层。由$I_D/I_G=C(\lambda)/L\alpha$，其中$C(\lambda)=(2.4\times10^{-10})\lambda^4$[20]得出晶粒尺寸在13 nm左右。当气压升高到2.7 kPa如4图(b)时，缺陷D峰仍然较高，$I_D/I_{D'}$≈2，说明石墨烯缺陷较高，缺陷类型为晶界缺陷[21]。I_{2D}/I_G≈1，2D峰半高宽在50 cm^{-1}左右，说明石墨烯的层数约为3层。继续升高气压到4 kPa时，石墨烯的层数有所增加。当气压升高到4 kPa如4图(d)时，I_D/I_G≈3，D′峰减弱，说明石墨烯层数增加，晶粒尺寸也明显增大，并伴随着有裂解后的碳形成非晶碳沉积在基片上覆盖了原有的石墨烯层。从分析中得出石墨烯质量

随着气压的升高先增加后减少,气压在2.7 kPa时,　　生长膜层质量最佳。

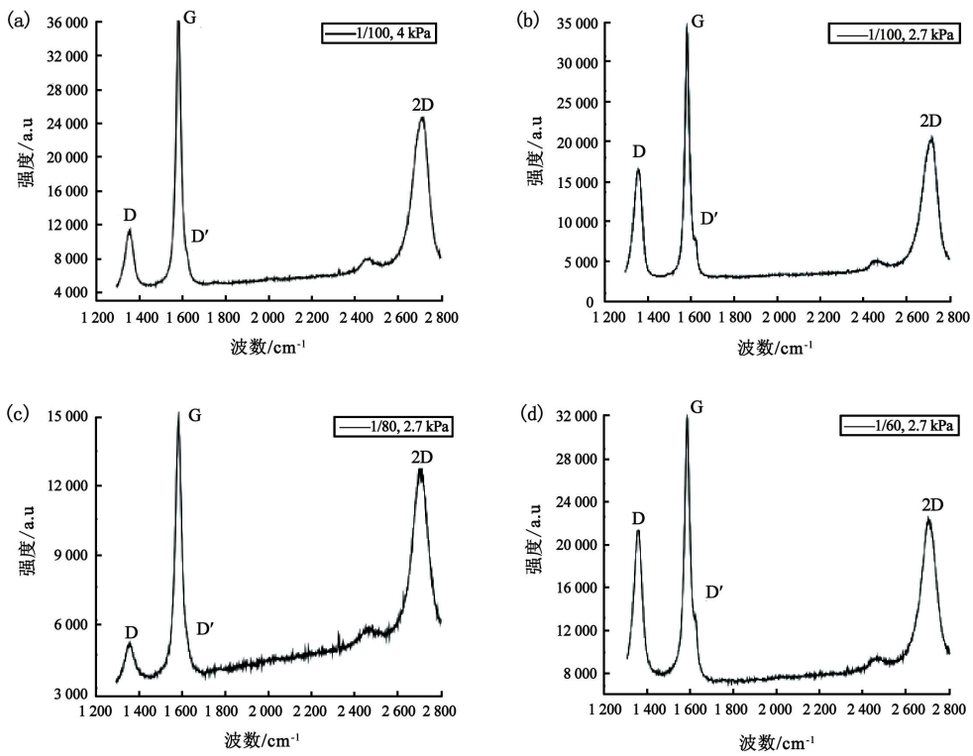

图3　不同气体比例下镍基底石墨烯的拉曼光谱图

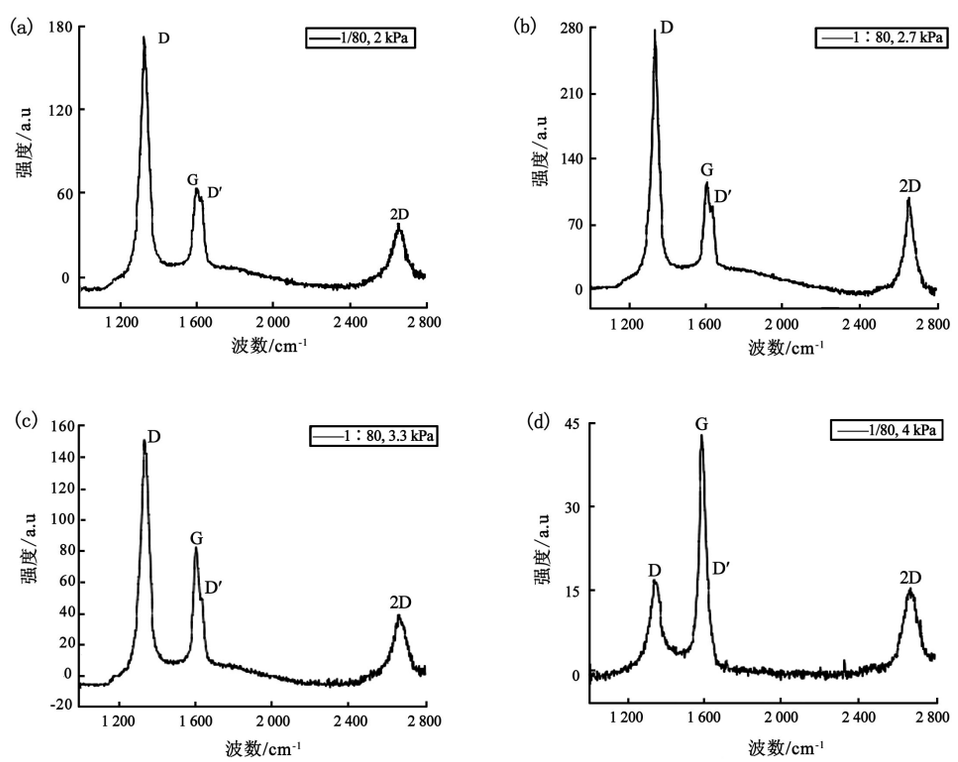

图4　不同气压下镍基石墨烯的拉曼光谱图

2.3 石墨烯的原子力显微镜图片分析

在较低的温度时，渗入在镍基片中的碳较少，降温时也很难析出形成连续的石墨烯；随着生长温度的升高，渗入基片的碳增多，氢气的相对刻蚀速率降低[22-23]，这就使得有多层的石墨烯和三维的无定形碳生成，同时氢气的作用也促使皱褶和缺陷的出现。

图5中石墨烯的原子力显微镜图像，甲烷浓度分别为(a) 1/120、(b) 1/60，甲烷浓度的增加划痕变得不明显薄膜厚度增加，伴随着有颗粒状物质的产生。图5(a)中样品表面基本平整，基片表面本身有一定划痕，白点较少说明颗粒状的含碳物质较少，但从图5(b)中看到白色颗粒状物质明显增多，含碳物质增多。经过图像分析得到样品整体厚度在15~20 nm；由于本身划痕有一定的深度约为15 nm，以及皱褶的出现，石墨烯原子本身厚度在0.34 nm左右，可以判定(a)石墨烯膜层的层数约为5层，(b)中薄膜厚度为15层上下。

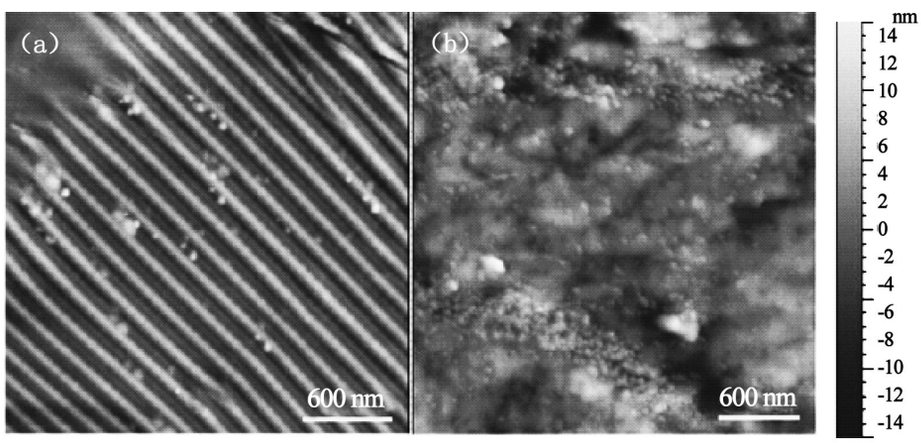

图5 镍片上生长石墨烯的原子力显微镜图

3 结论

本实验利用MPCVD法在低温条件下成功生长出镍基石墨烯薄膜，通过分析发现生长石墨烯为多层。实验中发现石墨烯的质量和层数与碳源浓度密切相关，碳源浓度较低时，膜层覆盖率较低；碳源浓度较高时，生长石墨烯质量增加，但是非晶碳含量也增加。在增加腔体气压的情况下，膜层的质量先增加后减少，继续升高气压会伴随有非晶碳的生成。

参考文献

[1] Novoselov K, Geim A, Morozov S, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.

[2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.

[3] Bolotin K I, Sikes K, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Commun, 2008, 146(9/10): 351-355.

[4] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer[J]. Phys Rev Lett, 2008, 100(1): 016602 - 4.

[5] Du X, Skachko L, Barker A, and Andrei Y E, Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. Nature Nanoteclmoiogy, 2008, 3(8): 491-495.

[6] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. Adv Mater, 2010, 22(35): 3906-3924.

[7] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7605): 201-204.

[8] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065): 197-200.

[9] Geim A K, Graphene: status and prospects[J]. science, 2009, 324(5934): 1530-1534.

[10] Katsnelson M I. Graphene: carbon in two dimensions[J]. Materials Today, 2006, 10(1-2): 20-27.

[11] Li X S, Cai W, Kim S, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. Science, 2009, 324: 1312-1314.

[12] Gao L B, Ren W C, Zhao J P, et al. Efficient growth of high-

quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition[J]. Appl Phys, 2010, 97(18): 3109-3111.

[13] Bae S K, Kim H K, Lee Y B, et al. Roll-to-roll production of 30 inch graphene films for transparent electrodes[J]. Nature Nanotechnol, 2010, 5(8): 574-578.

[14] Kang J, Wang S H, Kim M H, et al. Efficient transfer of large-area graphene films onto rigid substrates by hot pressing[J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5360-5365.

[15] 皱志宇,戴博雅,刘忠范. 石墨烯化学气相沉积生长与过程工程学研究[J]. 中国科学(化学), 2013, 14(3): 1-17.

[16] Gao L B, Ren W C, Xu H L, Ma T, et al. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with milimetre-size single-crystal grains using platinum[J]. Nature communication, 2012, 28(3): 1702.

[17] Kim J H, Masatou Ishihara, Sumio Lijima, et al. Low-temperature synthesis of large-area graphene-base transparent comductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition[J]. Appled physics letters, 2011, 98(9): 1502-1505.

[18] Shihao Chan, Shenghui Chen, Weiting Lin, et al. Low-temperature synthesis of graphene on Cu using plasna-asisted thermal chemical vapor deposition[J]. Nanoscale research letters, 2013, 8: 285.

[19] Yufeng Hao, Yingying Wang, Lei Wang, et al. Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by raman spectroscopy[J]. small, 2006, 6(2): 195-200.

[20] Cancado L G, Takai K, Enoki T, et al. General equation for the determination on the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy[J]. Appl Phys, 2006, 88(16): 163106.

[21] Axel Eckmann, Alexandre Felten, Artem Mishchenko, et al. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy[J]. Nano Letters, 2012, 12(8): 3925-3930.

[22] Yang Rong, Zhang Lianchang, Wang Yi, et al. An anisotropic etching effect in the graphene basal plane[J]. Advanced Mater, 2010, 22(36): 4014-4019.

[23] Zhang Lianchang, Shi Zhiwen, Liu Donghua, et al. Vapour phase graphene epitaxy at low temperatures[J]. Nano research, 2012, 5(4): 258-264.

(上转第212页)

(1)采用均匀层密度时,随多层绝热厚度增加,热流密度逐渐降低,降低幅度逐渐减小;当层密度从5~25层/cm时存在一个最佳层密度使得热流密度最小;

(2)上述主要是针对均匀层密度来讲,根据前期的计算[9],提出三区域模型计算各区域采用不同层密度时漏热变化(即变密度多层绝热:VD-MLI),得出选用层密度3时热流密度最小,并分析了冷边界温度、层间压力不同时总热流变化情况,得出压力小于0.01 Pa大于100 Pa时热流密度趋于平缓;

(3)最后根据在地面和空间中遇到的实际情况,提出了复合多层绝热的概念:SOFI/VD-MLI,并从理论上证明了采用此种方法的有效性,将在后期的试验中得到验证。

参考文献:

[1] Barth W, Lehmann W. Experimental investigations of superinsulation models equipped with carbon paper [J]. Cryogenics, 1988, 28: 317-319.

[2] 陈国邦,张鹏. 低温绝热与传热技术[M]. 北京:科学出版社, 2004: 29-31.

[3] 张建可. 多层绝热的间隔材料有效低温热导率测试研究[J]. 真空与低温, 2007, 13(1): 38-40.

[4] 朱浩唯,黄永华,许奕辉,等. 变密度多层绝热的理论分析[J]. 低温工程, 2011, 184(6): 43-44.

[5] 肖志宏,汪荣顺,石玉美,等. 应用Layer-by-Layer传热模型分析高真空多层绝热中的传热过程[J]. 真空科学与技术学报, 2004, 24(2): 113-114.

[6] Steven G Sutherlin. Methane Lunar Surface Thermal Control Test [R]. NASA/TM-2012-217427, 2012: 4-15.

[7] Johnson W L. Thermal Performance of Cryogenic Muhilayer Insulation at Various Layer Spacing [D]. Florida: B A E Auburn Uuniversity, 2007: 3-95.

[8] Hastings L J, Hedayat A, Brown T M. Analytical modeling and test correlation of variable density multilayer insulation for cryogenic storage [R]. NASA-213175, 2004.

[9] 冶文莲,王田刚,王小军,等. 应用于低温贮箱的变密度多层绝热传热分析[J]. 低温与超导, 2012, 40 (12): 6-8.