

CVD 在介电材料表面直接制备石墨烯进展

李 伟¹, 刘林涛², 李争显^{1,2}, 王彦峰², 刘家欢¹, 李龙博³

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 东北大学, 辽宁 沈阳 110004)

摘 要: 石墨烯是一种 SP² 碳杂化的二维平面材料, 因其卓越的电学、机械、光学性能, 在半导体、电子、光学、传感器等多领域具有巨大的应用潜力。虽然石墨烯可以通过直接从母材剥离或过渡金属上生长来制备, 但不受控制的生产或额外的复杂转移过程对石墨烯膜层造成一定损伤, 而在介电衬底上通过 CVD 法直接制备石墨烯成为一个有意义的研究方向。本文综述了国内外介电材料表面 CVD 法直接制备石墨烯研究进展, 系统的介绍了介电材料表面直接制备石墨烯的主要方法, 阐明生长过程中催化条件、生长参数是介电材料表面制备石墨烯的关键。此外, 由于介电材料表面的弱催化作用, 其表面直接制备石墨烯晶畴尺寸小, 电性能较差, 因此实现介电材料表面石墨烯高质量、可控制备是今后研究的方向。

关键词: 石墨烯; 介电材料; 无金属催化; 电性能

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3987-11

石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成的二维蜂窝状结构, 是构成其他维数碳材料(富勒烯、石墨、碳纳米管等)的基本结构单元^[1,2]。其独特的二维平面结构赋予石墨烯许多优异的物理性能, 如电子迁移速率高达 $10^6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{S})$, 热导率高达 $5000 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 良好的透光性(光波吸收率低至 2.3%), 室温霍尔效应等特性^[3,4]。这些独特而优异的性能使其在场效应晶体管、透明导电膜、传感器、超级电容器等领域有广泛的应用前景^[5,6]。

石墨烯的大规模、高质量地制备, 是其应用的关键前提和基础, 也是石墨烯研究领域的重点和热点。目前石墨烯主要的制备方法有机械剥离法、氧化石墨还原法、SiC 热解法和化学气相沉积法(CVD 法)^[7-9]。诺贝尔奖获得者 Geim 等^[10]用胶带黏住石墨片反复剥离从而发现石墨烯的方法便是机械剥离法。由于石墨片的层与层之间是以较弱的范德华力相连接, 施加外力便能使层层之间剥离开来。这种方法制备简单, 得到的样品无污染质量高, 但是由于产量低, 因此该方法不适宜用来大规模制备, 仅适用于基础研究^[11]。氧化石墨还原法制备石墨烯是迄今最广泛使用的一种制备方法, 它是将石墨进行氧化处理, 得到石墨层间化合物, 增大石墨层间距, 便于石墨片层之间的分离, 然

后对氧化处理的石墨进行还原处理, 从而制备出石墨烯^[12]。这种制备工艺生产石墨烯产量大、成本低廉, 但是在制备过程中存在官能团的引入与退去, 造成了碳原子链的断裂, 增加了石墨烯的缺陷, 降低了石墨烯的质量^[13]。SiC 外延生长法的基本原理是在超高真空环境下, 高温热处理 SiC 单晶, SiC 晶体吸收热量后, 晶格震动频率、幅度增大, 当达到一定程度后, 硅原子和碳原子从晶格中脱离, 产生气态原子, 碳原子在 SiC 表面重新排布最终形成石墨烯的过程^[14]。SiC 外延生长法可以直接在半导体 SiC 表面制备石墨烯, 这与当前的集成电路技术具有较好的兼容性。然而该方法制备需要高温和高真空, 且对 SiC 表面平整度有较高要求, 限制了改方法的广泛应用^[15]。

化学气相沉积法(CVD)是在反应室内通入气体反应物, 使碳源在基底上吸附、分解、沉积为石墨烯的方法。可用于制备石墨烯的衬底材料可选范围大, 粗略分为金属类衬底(铜、镍、铂、银等)与非金属类衬底(碳化硅、二氧化硅、蓝宝石等)。与非金属类衬底相比, 金属类衬底研究较多, 它不仅能起到承载石墨烯膜的作用, 更重要的是其具有催化作用, 能降低反应物质的活化能, 易获得大面积、高质量的石墨烯^[16-19]。此外, 可用于 CVD 法制备石墨烯的碳源也

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 陕西省创新人才计划项目(2017CKT-06); 科技部国际合作项目(2014DFR50450); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2019JQ-940); 面向苛刻环境的材料制备与防护技术工业和信息化部重点实验室

作者简介: 李 伟, 男, 1989 年生, 博士生, 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055, 电话: 029-86231117, E-mail: liweibuqi@163.com

是多种多样，可以分为气态（甲烷、乙烷、乙烯）、液态（乙醇、甲苯等）和固态（炭黑，聚苯乙烯）。相比于其他方法，CVD 因其碳源选择多、目标基体广泛、石墨烯可控制备等因素，成为最有可能实现低成本、大面积、高质量石墨烯制备的一种方法(见图 1)^[20,21]。

1 CVD 在介电材料表面直接制备石墨烯

石墨烯在半导体、电子、导热行业的应用，促使研究者在介电材料（Si、SiO₂ 等常用材料）表面开展石墨烯膜制备研究。虽然目前金属表面石墨烯制备工艺成熟，但所制备的石墨烯膜需要转移在目标基体表面才能构筑电学器件，这与当前的半导体加工工艺不兼容，同时转移会造成石墨烯的褶皱、破损和降低其电学性能^[22-24]。如能在绝缘衬底上实现石墨烯的直接生长，那就不需要转移可直接构筑电学器件，这对石墨烯在电子行业的应用意义重大。

1.1 金属催化石墨烯生长

过渡金属 Cu^[25]、Ni^[26]、Ga^[27]、Pt^[28]等在石墨生长过程中有催化作用，能够降低碳前驱体分解能，促进活性碳原子吸附、扩散移动可以制备大尺寸石墨烯膜层。

(1) 金属膜催化生长

通过将 Cu/Ni 等金属沉积在介电材料表面，然后通过 CVD 在金属膜表面生长石墨烯，最后通过腐蚀的方法去除表面的金属膜层，可以在目标基体表面制备出石墨烯膜层，该方法简化了石墨烯膜层的转移过程，提高了石墨烯的质量。

采用铜膜催化石墨烯膜生长，由于其独特的表面生长机制，石墨烯层数一般较少。尽管铜的碳溶解量低于镍，碳原子依然也可以穿过铜膜的晶界在铜膜和基体材料界面形成石墨烯膜。Phong^[29]等通过蒸发沉积在 SiO₂/Si 基体表面预先制备一层多晶铜膜，然后通入 CH₄ 和 H₂ 的混合气体，在铜箔的辅助催化作用下

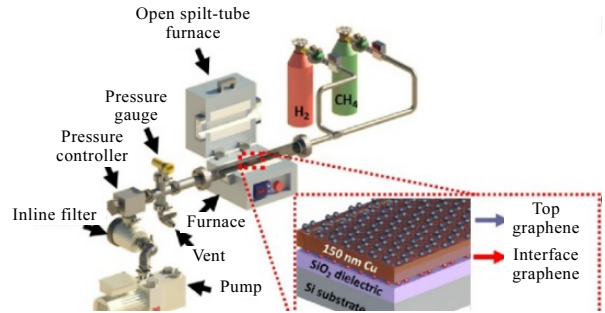


图 2 铜箔催化制备石墨烯

Fig.2 Catalytic preparation of graphene by copper foil^[29]

在铜表面和铜与 SiO₂ 界面处制备了石墨烯膜层（见图 2），最后通过氧等离子刻蚀的方式去除铜表面的石墨烯，用化学试剂去除铜箔，从而在 SiO₂/Si 基体表面制备出高质量的石墨烯膜层。

而采用 Ni 膜作催化金属在非金属基体表面生长石墨烯时，遵循渗碳析碳机制，石墨烯会在镍膜与介电材料界面析出。Mcnerny^[30]等在 SiO₂/Si 基底上，通过电子束蒸镀一层 200 nm 厚的镍膜，并通过 CVD 法在镍膜上下均合成了石墨烯，由于镍具有较高的碳溶解度，镍膜表面的碳原子可以进入镍膜内部，渗透到镍与 SiO₂/Si 的界面上形成石墨烯，从而在镍膜的双面都制备出石墨烯。此外，研究者还通过机械剥离的方法去除了镍及其上表面的石墨烯层，该方法避免了传统施法剥离和蒸发去除 Ni 膜层带来的二次污染，进一步保证了石墨烯膜层的质量。

(2) 金属远程催化生长

采用金属膜涂覆于非金属基片表面催化生长石墨烯膜，省去了复杂的转移步骤，但金属膜去除时不可避免会在石墨烯中引入金属离子，从而对石墨烯造成一些不可避免的损伤。为了避免这些缺点，研究者提出了一种非金属表面远程金属催化石墨烯的生长方法，在这种方法中，石墨烯是由一种没有物理接触的金属蒸气催化而得到的。

金属一般以块状膜状置于非金属基片上游、顶部、周围等位置（见图 3），在 CVD 过程中，金属原子蒸发，催化碳前驱体裂解，然后在非金属基片表面制备石墨烯的过程。Yen^[31]等将金属镍块置于 CVD 炉体的前端，然后通入 CH₄、H₂、Ar₂ 的混合气体在石英片表面制备了石墨烯膜层。此外，研究者还研究了温度、气压对石英片表面石墨烯膜制备的影响，发现当温度低于 900 °C 时，样片表面并无石墨烯膜的形成，温度的升高有利于石墨烯的生成。同时发现制备气压的变化可以影响石墨烯的形成，高的气压活性碳原子容

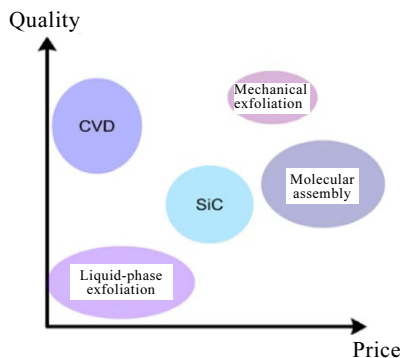


图 1 不同方法制备石墨烯比较

Fig.1 Comparison of graphene prepared by different methods^[21]

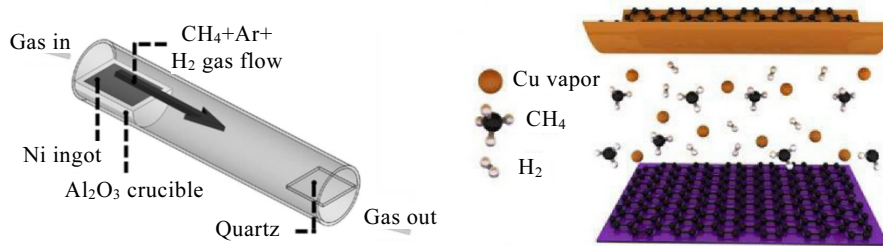


图 3 金属远程催化石墨烯生长

Fig.3 Metal remote catalytic growth of graphene^[31,32]

易形成纳米石墨球,当气压低于某一临界值时,活性碳原子则易形成石墨烯。相对于金属镍,铜的熔点较低,以其作为远程催化剂时,所需的制备温度更低。Kim^[32]等将铜箔置于无定型 SiO₂/Si、石英、六方氮化硼基片顶部,然后通入含碳源,在基片表面制备出大尺寸(1 mm²)单层石墨烯膜层,研究者还发现用低蒸气压(1×10⁻³ Pa)的镍替换掉铜(1×10⁻² Pa)时,在基片表面并未发现石墨烯的存在,说明高气压的铜在同样温度下可以产生更多的金属蒸气,更有利于碳前驱体的分解和石墨烯的形核及长大。

1.2 介电材料表面无金属催化石墨烯生长

金属催化石墨烯生长过程中,不可避免的会出现金属蒸气,因此在所制备的石墨烯膜层中会残留一些金属元素,这对石墨烯质量是不利的。为了解决上述问题,研究者们开展了非金属材料表面无金属催化石墨烯生长的研究,其中碳源、非金属催化作用、生长条件调控等对石墨烯制备有关键影响。

1.2.1 碳源种类

CVD 过程中碳源的裂解难度、裂解速度直接影响 CVD 中活性碳原子的供给量,其对石墨烯的制备至关重要。常用碳源按形态一般可分为固态、液态和气态。不同碳源裂解难度、速度和反应产物都有差异,直接决定了石墨烯生长的温度和时间。因此,碳源的选择对介电材料表面石墨烯的制备至关重要。

CVD 中固态碳源一般包括石墨、聚苯乙烯、煤等,一般是将固态碳源粉末平铺于基材衬底表面,然后其在 CVD 过程中分解并形成石墨烯。Lee 等^[33]采用固态碳源(四苯基萘)900 °C 生长温度下,在 SiO₂/Si 表面制备石墨烯膜层(少层)。Jing 等^[34]采用导电聚合物聚噻吩作为碳源在 SiO₂ 表面制备了少层石墨烯,并发现随着制备温度的升高,衬底表面由石墨逐渐转变为石墨烯。此外,液态碳源如乙醇、甲醇、丙醇也被用于石墨烯的制备。Miyasaka 等^[35]以乙醇碳源在蓝宝石表面制备了多层石墨烯,发现当温度高于 800 °C 时试样表面出现了多层石墨烯。

气态碳源(甲烷、乙炔、乙烯)是 CVD 在介电材料表面制备石墨烯最常用的碳源,并可以通过控制气体流量、温度和时间实现石墨烯的可控生长。CH₄ 作为一种 CVD 制备石墨烯常用的碳源,来源广泛,化学性质稳定,在高温下可以分解产生活性碳原子和氢气,活性碳原子在基体表面分布均匀,更有助于石墨烯质量的提高^[36]。然而甲烷裂解需要断裂的 C-H 键数量多,产生活性碳原子需要的能量较大^[37]。相比之下乙烷、乙炔、乙烯等气体碳源 C/H 比较低,其裂解能较低,产生活性碳原子更容易,能够显著降低生长温度,提高石墨烯的生长速率^[38,39]。

1.2.2 非金属辅助催化

改变衬底表面性质(与催化活性相关的表面自由能或衬底类型)和微观结构可以显著影响石墨烯的成核和生长过程。介电材料表面存在 SiC、O、SiO₂ 等物相含量都对石墨烯形核长大有重要的影响。因此,对非金属材料表面进行一定的前处理,可以一定程度上促进石墨烯的生长。

SiO₂ 化学性质稳定,熔点高达 1650 °C,且其对碳的溶解度极低,此外 SiO₂ 的存在可以降低碳前驱体分解势垒,降低石墨烯形核能,并促进石墨烯的生长^[40]。Chen 等^[41]用 SiO₂/Si 为试样,在 800 °C 通入空气对试样进行 3 h 的前处理,在 SiO₂/Si 表面形成含氧位点,然后通入 CH₄、H₂、Ar 的混合气体进行石墨烯的生长,由于试样表面存在含氧位点,能够促进 CH₄ 裂解后产生的活性碳原子形核、长大形成石墨烯膜。

介电材料表面 SiC 的存在,也被认为有利于石墨烯的生长。Medina 等^[42]电子回旋共振化学气相沉积法在石英表面制备了石墨烯膜,分析发现随着生长时间的延长在石墨烯生长之前存在 SiC,并且时间延长 SiC 和石墨烯含量增加,说明 SiC 的存在促使 C 前驱体裂解及石墨烯的形核长大(见图 4)。

水对非晶碳和缺陷碳具有氧化腐蚀作用,其已成功地用于大幅提高碳纳米管的生长速度和质量的关键因素^[43]。Wei 等^[44]利用水的温和氧化作用和加速从

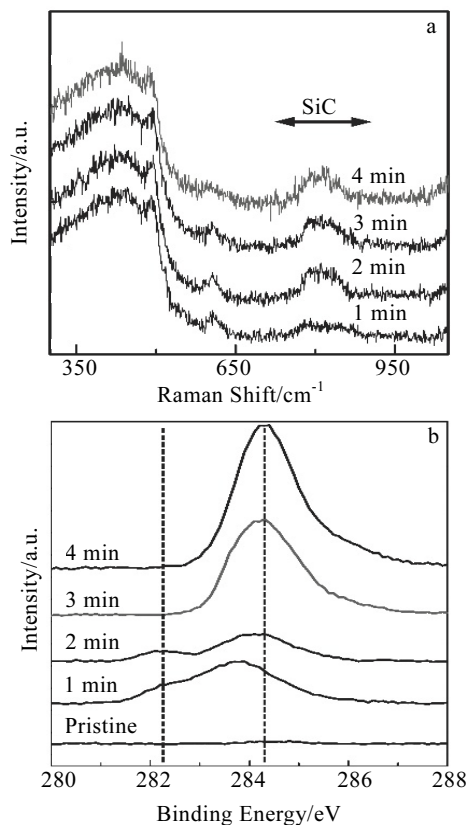


图 4 碳化硅辅助石墨烯生长

Fig.4 Silicon carbide assisted graphene growth^[42]: (a) Raman spectra and (b) XPS spectra

SiO₂/Si 基底释放氧的作用，并且通过降低生长动力学势垒使单层石墨烯快速生长，提高石墨烯膜的结构均匀性和生长速率，在 SiO₂/Si 衬底上快速生长出单层石墨烯膜 (见图 5)。

1.2.3 生长条件

CVD 制备石墨烯的生长条件如生长步骤、温度、碳前驱体含量对石墨烯的生长也有重要的影响。

(1) 温度控制

在制备石墨烯过程中，温度是一个重要的参数，较高的温度不仅可以促进碳前驱体的分解，还有助于活性碳原子在衬底材料表面的生长，其对石墨烯的形核和生长过程具有关键的影响。Xu 等^[45]通过双温度区域在 SiO₂ 表面制备石墨烯膜，通过在高温区 (1100 °C) 促进 C-H 键断裂，产生活性碳原子，并吸附在基体表面，然后在低温区 (800 °C) 降低活性碳原子的热震动，促进石墨烯的形核和长大 (见图 6)。所制备的石墨烯层数在 1~10 层，四探针法测得的石墨烯面电阻为 650 Ω/sq，透光率高达 97%。

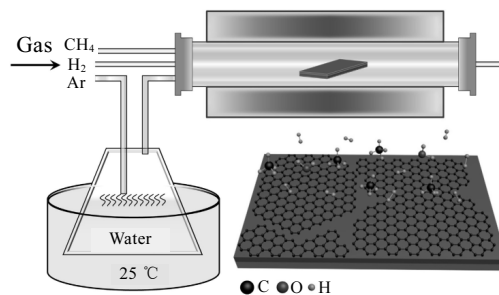


图 5 水辅助石墨烯生长

Fig.5 Water-assisted graphene growth^[44]

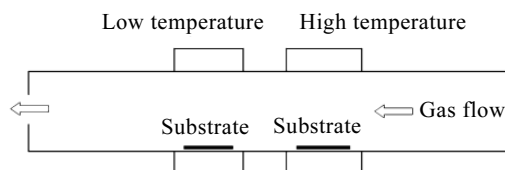


图 6 双温度调控石墨烯制备

Fig.6 Preparation of graphene with dual temperature control^[45]

Kim 等^[46]选用品向为 (100) 的单晶硅为基片，通入 C₂H₂、Ar 混合气体，在 800、900、1000、1100 °C 下进行石墨烯生长。发现 Si 片表面形成三角形纳米石墨烯晶，且随着温度升高三角石墨烯尺寸不断增加，当温度升高到 1100 °C 时石墨烯晶体形状由三角形变为圆形。

(2) 时间控制

时间对石墨烯的制备至关重要，石墨烯的形核长大，都受时间控制，较短的时间，石墨烯生长不完全，连续性较大，而过长的时间则易导致石墨烯层数增加，甚至形式石墨或无定型碳。Liu 等^[47]通过 CVD 发在 SiO₂/Si 表面制备了纳米级别的多晶石墨烯膜层，并研究了时间对衬底表面石墨烯膜层生长的影响，当生长时间小于 4 h 时，石墨膜的 I_{2D}/I_G 的值约为 1，说明石墨烯层数约为 2 层，且在这个时间范围内，随着生长时间增减，石墨烯的 D 峰不断降低，说明石墨烯缺陷降低。当生长时间大于 4 h 时，石墨烯层数大于 2 层，且随着生长时间延长，石墨烯的 D 峰强度增加，2D 峰强度降低，说明石墨烯层数和膜层中缺陷增加，其不利于石墨烯质量的提高 (见图 7)。Chen 等^[48]在石英管中建立垂直玻璃模型，以显著提高碳前驱体和活性碎片与玻璃表面之间的碰撞概率，同时研究了生长时间对玻璃表面石墨烯质量的影响，发现生长时间为 15 min 时石墨烯尺寸小于 10 nm，随着时间增加到 45

min 石墨烯尺寸在 30 nm 左右。并发现在生长时间为 35 min 时, 石英玻璃在透光度为 93.08% 时, 面电阻为 1.48 kΩ/sq, 其性能远高于化学剥离和还原氧化石墨烯法所制备的石墨烯。

(3) 碳源含量

在 CVD 法制备石墨烯的过程中, 碳源提供碳原子, 氩气作为载流气体, 碳源含量直接决定着其分解产生活性碳原子浓度, 从而对石墨烯的生长产生关键影响。Chen 等^[49]通过两步法在单晶 Si₃N₄ 表面制备了石墨烯膜层(载流子迁移速率, 1510 cm²/V·s), 研究者通过控制通入气氛中 CH₄ 和 Ar 其流量比, 在形核阶段通过低 CH₄ 含量在 Si₃N₄ 表面进行石墨烯的形核, 在石墨烯生长阶段增加 CH₄ 含量, 提高活性碳原子产生量, 促进石墨烯的长大。Barbosa 等^[50]在 CVD 系统中通入 CH₄/H₂/Ar 混合气体, 在 SiO₂/Si 表面开展了石墨烯制备研究, 发现石墨烯的生长受制备气压和 CH₄ 流量影响较大。工作压力为 1×10⁴ pa 时, 衬底几

乎检测不到 SP² 碳, 气压升高到 3×10⁴ Pa, D 峰和 G 峰分别出现, 表明存在典型的 SP² 碳特征。随着气压继续升高, 出现了明显的 2D 峰等, 且 I_D/I_G 比值随着生长压力的增大而减小, I_{2D}/I_G 比值随着生长压力的增大而增大, 说明气压升高时, 石墨烯缺陷降低, 层数减少, 但当气压升至常压衬底表面的石墨烯转化为石墨(见图 8)。此外, 适当增加 CVD 气氛中 CH₄ 含量可以促进石墨烯生长, 降低石墨烯缺陷, 提高石墨烯质量。

(4) 气体刻蚀作用

石墨烯平面内的碳原子以共价键的形式结合, 而垂直平面的碳原子则以范德瓦尔斯键结合, 其结合能较弱, 容易被 CVD 气氛中的 H₂、O₂、CO₂ 刻蚀掉, 从而抑制了石墨烯在 C 轴方向上的生长, 提高了石墨烯质量。因此, 硅表面石墨烯生长过程中, H₂、O₂、CO₂ 辅助气体的引入, 可以通过辅助气体对活性碳原子的刻蚀作用, 提高石墨烯在平面方向的生长速率, 抑制石墨烯在 C 轴方向上的生长, 实现硅表面石墨烯的高质量生长。

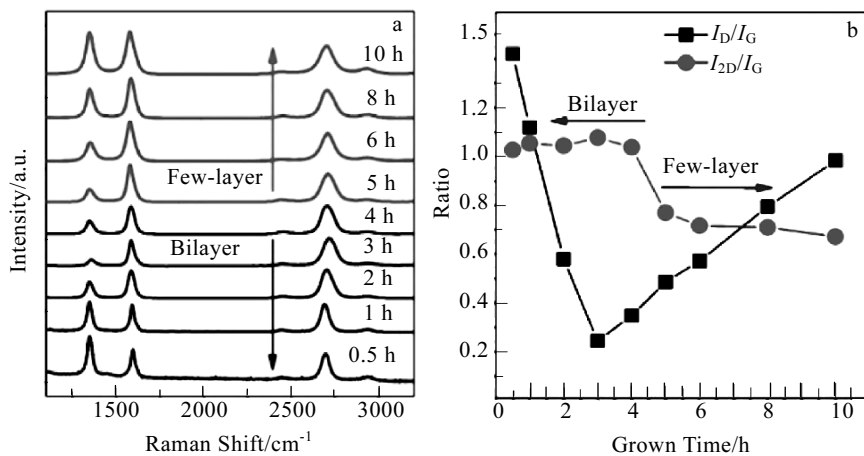


图 7 不同生长时间石墨烯特征

Fig.7 Graphene characteristics at different growth time^[47]: (a) Raman spectra of the graphene grown on SiO₂ and (b) evolution of the I_D/I_G and I_{2D}/I_G of the graphene with the duration growth time

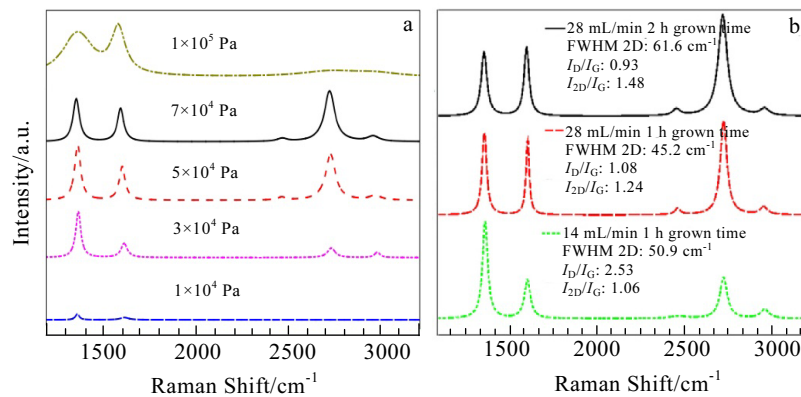


图 8 不同气压和甲烷流量石墨烯拉曼图谱

Fig.8 Raman spectra of graphene of different gas pressures^[46] (a) and methane flow rates (b)

石墨烯生长过程中 H₂、O₂、CO₂ 被认为可以刻蚀垂直石墨烯平面堆积的碳原子，从而有利于石墨烯层数减小和尺寸的增长。Zhai 等^[51]通过热丝化学气相沉积法 (HFCVD) 以 C₂H₂ 为碳源，H₂ 为辅助气体，在玻璃表面开展了石墨烯研究。通过改变气氛中氢气比例 (H₂/C₂H₂+H₂)，发现当氢气比例较低 (<80%) 时，拉曼光谱出现了代表无定型碳的 D 峰和 G 峰。而当氢气比例 >80% 时，氢气对无定型碳的刻蚀作用增加，拉曼光谱中出现了代表石墨烯的 2D 峰，说明氢气可以促进无定型碳向石墨烯的转变，有利于石墨烯质量提升 (见图 9)。Adhikari 等^[52]以 C₂H₂ 为碳源采用微波表面等离子体化学气相沉积法 (MW-SWP-CVD)，在无金属催化作用下，实现 Si 表面 500 °C 生长石墨烯膜。研究发现气氛中氢气流量对 Si 表面石墨烯质量有重要影响，随着氢气流量由 0 mL/min 增加到 25 mL/min 石墨烯的 I_D/I_G 降低，I_{2D}/I_{2G} 增加，说明石墨烯的缺陷和石墨烯层数都在降低，但当氢气流量增加到 35 mL/min 时，其 I_D/I_G 增加，说明氢气量过大石墨烯的缺陷开始增多。与氢气类似，CVD 气氛中的氧也可以和活性碳原子结合形成 CO 或 CO₂，从而对石墨烯起到刻蚀作用^[53]。

氢气和氧气可以对石墨烯表面的活性碳原子进行刻蚀，但是氢气和氧气的刻蚀作用强烈，如控制不当，易对石墨烯平面内碳原子形成刻蚀，从而造成石墨烯新缺陷产生。为此，研究者开展了利用弱氧化剂 CO₂ 对石墨烯质量进行控制^[54,55]。基于石墨烯表面无定形碳污染物富含缺陷结构，故而有较高的化学反应活性的特点，Zhang 等^[50]采用 CO₂ 这种弱氧化剂，成功实现了对石墨烯膜表面无定形碳污染物的高选择性刻蚀，而未对石墨烯结构造成额外

的破坏^[56]。

1.3 PECVD 在介电材料表面制备石墨烯

由于介电材料在石墨烯生长过程中催化作用弱，碳前驱体裂解及石墨烯的形核困难。而在 CVD 制备石墨烯过程中可以引入等离子体，通过等离子体对碳源进行活化，促进碳源的分解，为扩散吸附在衬底表面的分解物提供能量，可以实现在低温下介电材料表面石墨烯的制备。等离子体增强化学气相沉积系统 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PE-CVD) 根据等离子产生的方式，一般可分为直流等离子体化学气相沉积 (direct current plasma enhanced chemical vapor deposition, DC-PECVD)、射频等离子体化学气相沉积 (radio frequency plasma chemical vapor deposition, RE-PECVD)、微波等离子体化学气相沉积 (microwave plasma chemical vapor deposition, MP-PECVD) 等^[57-61]。

Guo 等^[62]利用 PECVD 在表面存在镍膜的 SiO₂ 表面制备了大面积单层石墨烯，并发现石墨烯的生长温度可以降低到 700 °C，这比传统 CVD 制备温度降低了 300 °C。此外，该方法还可在毫米级沟槽的石英衬底上制备导电石墨烯膜，这为无转移石墨烯器件在高灵敏度传感器/探测器和透明电极方面的进一步发展提供了基础。Rajackaitė 等^[63]以 C₂H₂ 为碳源，通过 PE-CVD 法在 Si 表面制备了石墨烯膜，发现温度为 550 °C，生长时间仅为 20 min 时，Si 表面出现了晶畴尺寸为 2 nm 的石墨膜层，且随着时间增加，石墨烯的缺陷程度降低。Muñoz 等^[64]在石英玻璃衬底表面制备了石墨烯膜 (尺寸 500 nm)，并通过调控生长参数 (温度、时间、H₂ 流量)，采用形核-生长两步法制备石墨烯，并发现 650 °C 制备的石墨烯缺陷少、尺寸大，温度升高到 700 °C 时，石墨烯膜层中缺陷增加，石墨烯膜尺

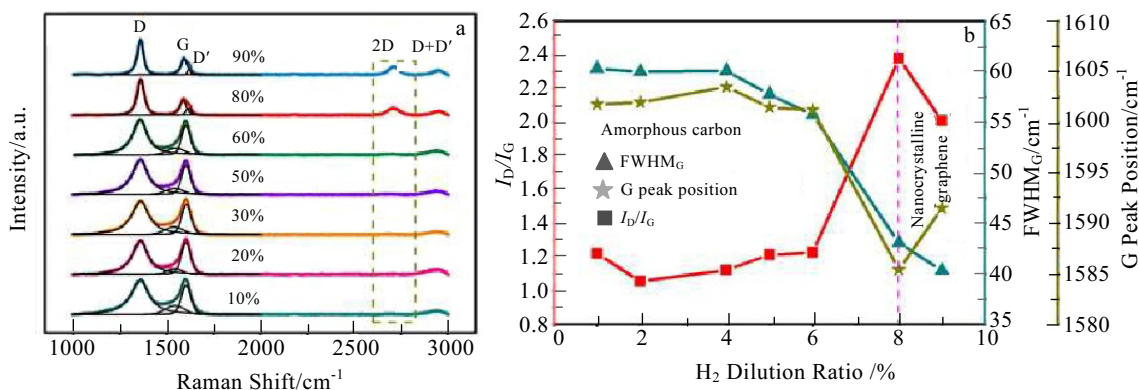


图 9 氢气辅助石墨烯生长

Fig.9 Hydrogen-assisted graphene growth: (a) Raman spectra of carbon films grown on quartz glass with different H₂ dilution ratios and (b) I_D/I_G, FWHM_G and G peak position as a function of H₂ dilution ratio^[51]

寸减小 (见图 10)。此外, 还发现石墨烯晶界出氢元素的掺杂增大了石墨烯膜的面电阻 ($3.4 \text{ k}\Omega/\text{sq}$), 石墨烯膜在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, 氢元素从石墨烯膜中逃离溢出, 增加了膜层的导电性 (面电阻 $900 \text{ }\Omega/\text{sq}$)。

2 介电材料表面石墨烯生长机制

石墨烯在过渡金属表面制备机理已经被充分研究, 基本分为溶碳-析碳机制和表面生长机制。然而, 在无金属元素催化条件下, 介电材料表面石墨烯生长则遵循不同的生长机制。到目前为止, 已经进行了大量的理论研究, 探索了无金属情况下石墨烯成核和生长的主要驱动力。然而, 对该系统详细的生长机制的认识非常有限, 至今还没有公认的机制。目前研究者提出石墨烯在介电材料表面生长机制主要包括界面反应、表面生长和范德瓦尔斯外延生长机制。

(1) 界面反应机制

SiC 被用于外延生长碳纳米管和石墨烯已经由来已久。研究者发现当 SiO_2 被用于催化碳原子 SP^2 杂化时也会出现 SiC 相, 这是由于活性碳原子与 SiO_2 之间发生碳热还原反应 ($3\text{C}+\text{SiO}_2\rightarrow\text{SiC}+2\text{CO}$) 产生的 (见图 11)^[65]。在硅表面制备石墨烯时 SiC 的出现被认为更有利于促进碳的 SP^2 杂化, 从而更有利于石墨烯的生长。

(2) 表面生长机制

通过 C-Si 相图可以得出, C 在 Si 表面的溶解度极低, 且 Si 对 C 的亲合力较低, 因此 Si 表面石墨烯形成机制和铜类似, 符合表面生长机制。研究者发现 Si 表面石墨烯的生长也遵循活性碳原子产生、活性碳原子吸附到基体表面、活性碳原子聚集形核长大过程, 与金属表面不同的是, 活性碳原子在 Si 表面扩散移动阻力交大, 石墨烯生长缓慢, 尺寸较小^[66]。研究者还别采用 H_2 、Ar 对 Si 片表面进行前处理, 发现 H_2 处理后会除去 Si 表面的氧原子, 增加 Si 表面活性, 促进石墨烯生长。而 Ar 气处理后, Si 表面活性较低, 需要更高的温度, 才能促进石墨烯的生长。此外, 一些研究者^[67,68]还发现, 介电材料表面在 CVD 制备石墨烯过程中, 与 H_2 产生交互作用, 从而在介电材料表面产生一些凹坑等点缺陷, 其可为石墨烯的形核提供位点, 降低了石墨烯形核势垒, 促进石墨烯生长 (见图 12)。

(3) 范德瓦尔斯生长

由于石墨烯往往与介电材料亲和力较低, 其与介电材料之间往往会范德瓦尔斯键结合, 因此石墨烯的生长模型也复合范德瓦尔斯外延生长。在范德瓦尔斯外延生长过程中石墨烯与衬底的晶格匹配度对石墨烯的生长过程影响重大, 蓝宝石范德瓦尔斯生长表明, 石墨烯的 $[10\bar{1}0]$ 和蓝宝石 $[11\bar{2}0]$ 晶面匹配度高达 $80\%\sim 90\%$, 高的匹配度有助于石墨烯质量的提升 (见

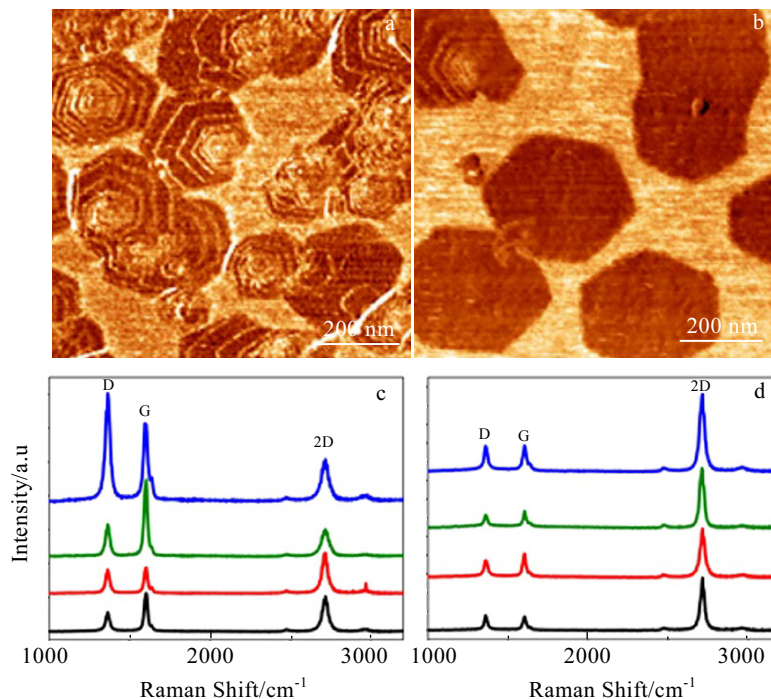


图 10 不同生长温度石英玻璃表面石墨烯特征

Fig.10 Characteristics of graphene on the surface of quartz glass at different growth temperatures: AFM lateral force images of the sample grown at $T=700 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) and $T=650 \text{ }^\circ\text{C}$ (b); Raman spectra of surface at $T=700 \text{ }^\circ\text{C}$ (c) and $T=650 \text{ }^\circ\text{C}$ (d)^[64]

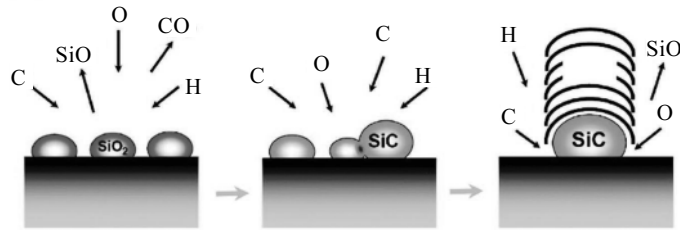


图 11 界面反应生长石墨烯

Fig.11 Graphene growth by interfacial reaction^[65]

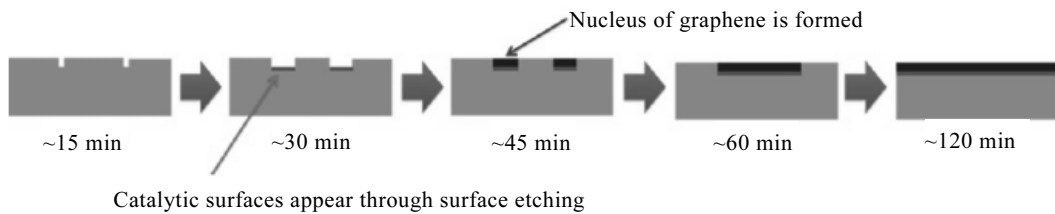


图 12 介电衬底表面石墨烯生长

Fig.12 Graphene growth on the dielectric substrate^[67]

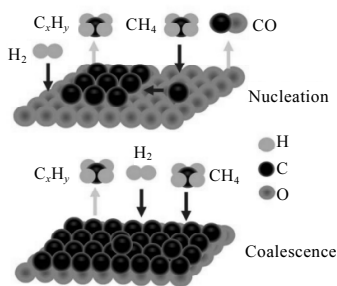


图 13 蓝宝石表面石墨烯生长

Fig.13 Growth model for CVD graphene on sapphire^[69]

图 13), 其所制备石墨烯的载流子迁移速率高达 $2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[69]。此外, 介电材料中 h-BN 与石墨烯具有良好的相容性, 两者之间的晶格失配只有 1.7% 具有较大能隙, 原子级平整面结构, 没有悬挂键, 因此 h-BN 表面可以避免电荷的积累, 与其接触的石墨烯的载流子在传输过程电荷散射程度降低, 有利于电性能的提升^[70]。

到目前为止, 石墨烯的生长机理仍然是理论和实验研究的一个活跃领域, 大量的研究已经用来解释非催化 CVD 过程中石墨烯域的演化。然而, 关于从碳前驱体到晶体石墨烯结构转变机制的整个复杂生长过程的具体机制目前还存在争论。因此, 深入了解介电材料表面石墨烯的详细生长机理, 将会对实现介电材

料表面石墨烯大面积、高质量、可控制备打下坚实的基础。

3 结束语

石墨烯独特的二维平面结构赋予其优异的光、电性能, 使其在半导体、透明电极、散热等领域具有巨大的应用潜力。目前金属表面催化生长石墨烯质量高、尺寸大, 并可以实现流水线式的生产。然而, 金属表面制备的石墨烯膜层并不能直接应用于半导体行业, 必须经过复杂的化学转移方法, 将其转移到介电材料表面才能获得应用。然而石墨烯转移中涉及化学蚀刻、金属蒸发、甲基丙烯酸甲酯使用等复杂过程, 这一过程涉不可避免的造成石墨烯样品表面化学试剂残留污染、表面褶皱和破损等缺陷。因此, 在介电材料表面直接制备石墨烯是研究者们关注的热点。

在介电层表面上直接生长石墨烯后, 就可直接利用目前的硅加工工艺制备器件, 从而避免因转移而引起的污染、破损, 进而有望得到高质量、无污染的石墨烯样品。然而介电层表面制备石墨烯目前还存在如下问题:

(1) 介电表面化学活性低, 对碳前驱体裂解并无催化作用, 此外活性碳原子在介电材料表面扩散移动阻力较大 (远大于 Cu、Ni 表面)。因此, 石墨烯在其表面由扩散主导的边缘生长被抑制, 所制备的石墨烯尺寸仅为纳米级别, 即使采用金属或非金属催化生长, 石墨烯晶畴依旧较低 (纳米级别), 距离实际应用还有

一定距离 (见表 1)。

(2)介电材料自身对碳前驱体裂解和石墨烯形核并无催化作用,因此需要借助过渡金属进行催化。利用金属催化作用降低反应难度的同时无需转移步骤,然而无论是金属薄膜还是远程金属催化,都无法避免金属蒸气的产生,这并不利于石墨烯质量的提升。

目前实现介电材料表面石墨烯的高质量可控制备,

是石墨烯材料研究的重点和难点。深入开展介电材料表面石墨烯生长机制研究,阐明介电基底上石墨烯的生长速率及成核密度的调控机制,将有助于实现介电材料表面石墨烯的可控制备。此外,进一步降低石墨烯制备温度、时间,实现介电材料表面石墨烯大规模工业化制备,这对推动石墨烯在半导体、电子行业的应用意义重大。

表 1 介电衬底表面生长石墨烯的各种方法的对比

Table 1 Comparison of various methods for growing graphene on a dielectric substrate

Method	Substrate	Growth temperature/°C	Layer number	Graphene size/nm	Migration rate/cm ² ·(V·s) ⁻¹	Ref.
Metal catalyzed	SiO ₂ /Si	750~900	Monolayer or few-layer	140	233	29
Metal catalyzed	SiO ₂ /Si	875	Monolayer or few-layer	300	-	30
Metal catalyzed	sapphire	1000~1100	Few-layer	32	170~200	31
Metal catalyzed	SiO ₂ (amorphous)	1000	Few-layer	150	-	32
Metal catalyzed	SO ₂	1050	Few-layer	200	3.8	71
Metal catalyzed	SiO ₂ /Si	1000	Bilayer	-	220	72
Metal free	SiO ₂ /Si	1000	Monolayer or few-layer	-	543	41
Metal free	Quartz	400	Monolayer or few-layer	3~5	-	42
Metal free	SiO ₂ /Si	1100	Few-layer	0.4	365	44
Metal free	SiO ₂	1100/800	Monolayer or few-layer	-	-	45
Metal free	SiO ₂	1000~1100	Monolayer or bilayer	-	80.1	47
Metal free	Sapphire	1100	Monolayer or few-layer	-	35.6	48
Metal free	Si ₃ N ₄	1100	Few-layer	-	1500	49
Metal free	Si	1050	Bilayer	-	-	50
Metal free	h-BN/SiO ₂	1050	Monolayer or few-layer	200	-	68
PECVD	SiO ₂	550	Bilayer or few-layer	-	-	58
PECVD	Si	500	Few-layer	-	-	63
PECVD	Si/quartz	650	Few-layer	110	600 Ω/sq	64
PECVD	h-BN	1200	Few-layer	270	-	73

参考文献 References

- [1] Tsang C H A, Huang H, Xuan J *et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2020, 120: 109 656
- [2] Yang Y, Liu R, Wu J *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 5: 13 480
- [3] Zhao H, Ren Y, Fang L *et al. Results in Physics*[J], 2020, 16: 102 971
- [4] Tiwari S K, Mishra R K, Ha S K *et al. Chem Nano Mat*[J], 2018, 4(7): 598
- [5] Du J, Yue R, Ren F *et al. Biosensors & Bioelectronics*[J], 2014, 53(4): 220
- [6] Zhang Y P, Gao F, Song P P *et al. Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2019, 7: 3176
- [7] Zhong Y, Zhen Z, Zhu H. *Flatchem*[J], 2017, 4: 20
- [8] Walimbe P, Chaudhari P. *Materials Today b Sustainability*[J], 2019, 6: 100 026
- [9] Lancellottia L, Bobeicoa E, Della M *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 525: 146 443
- [10] Geim A K. *Science*[J], 2009, 324(5934): 1530
- [11] Ma F K, Liu L Q, Wang X L *et al. Composites Science and Technology*[J], 2020, 185: 107 895
- [12] Betancur A F, Ornelas-Soto N, Garay-Tapia A M *et al. Materials Chemistry & Physics*[J], 2018, 218: 51
- [13] Tiwari S K, Sahoo B, Wang N *et al. Journal of Science: Advanced Materials and Devices*[J], 2020, 5(1): 10
- [14] Kruskopf M, Pierz K, Pakdehi D M *et al. Thin Solid Films*[J], 2018, 659: 7
- [15] Lee X J, Hiew B Y Z, Lai K C *et al. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*[J], 2019, 98: 163
- [16] Zhang H, Zhou Y, Ma Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 740: 174
- [17] Zhang Y, Fu Y F, Edwards M *et al. Materials Letters*[J], 2017, 193: 255
- [18] Wang Z J, Weinberg G, Zhang Q *et al. ACS Nano*[J], 2015, 9(2): 1506
- [19] Qi P, Huang Y, Yao Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 493: 81
- [20] Wu J, Li Y C, Pan D F *et al. Carbon*[J], 2019, 147: 434
- [21] Abdel G N A, Elsherif S A, Handal H T *Surfaces and Interfaces*[J], 2019, 9: 93
- [22] Mu Ñ Oz R, Munuera C, Martínez J I *et al. 2D Materials*[J], 2016, 4(1): 015 009
- [23] Naghdi S, Rhee K Y, Park S J. *Carbon*[J], 2018, 127: 1

- [24] Karamat S, Celik K, Zaman S S *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 442(1): 720
- [25] Gnanaprakasa T J, Gu Y, Eddy S K *et al. Microelectronic Engineering*[J], 2015, 131: 1
- [26] Othman M, Ritikos R, Rahman S A. *Thin Solid Films*[J], 2019, 685: 335
- [27] Yang J, Jiang Q, Chen Z *et al. Diamond & Related Materials*[J], 2019, 91: 122
- [28] Naghdia S, Rhee K Y, Park S J. *Thin & Thick Films*[J], 2018, 657: 55
- [29] Phong N, Behura S K, Seacrist M R *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(31): 26 517
- [30] Mcnerny D Q, Viswanath B, Copic D *et al. Scientific Reports*[J], 2014, 23(4): 5049
- [31] Yen W C, Chen Y Z, Yeh C H *et al. Scientific Reports*[J], 2014, 9(4): 4739
- [32] Kim H, Song I, Park C *et al. ACS Nano*[J], 2013, 7(8): 6575
- [33] Lee E, Lee S G, Lee H C *et al. Advanced Materials*[J], 2018: 28: 1 706 569
- [34] Jing H, Min M, Seo S *et al. Carbon*[J], 2015, 86: 272
- [35] Miyasaka Y, Nakamura A, Temmyo J. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2011, 50: 4
- [36] Huet B, Raskin J P. *Chemistry of Materials*[J], 2017, 29(8): 3431
- [37] Mueller N S, Morfa A J, Abou-Ras D *et al. Carbon*[J], 2014, 78: 347
- [38] Xu Chunlei(徐春雷), Zu Lingyue(朱凌岳). *New Chemical Materials(化工新型材料)*[J], 2018, 46(9): 17
- [39] Akiba S, Kosaka M, Ohashi K *et al. Thin Solid Films*[J], 2019, 675: 136
- [40] Xu X Z, Zhang Z H, Qiu L *et al. Nat Nanotechnol*[J], 2016, 11(11): 930
- [41] Chen J, Wen Y, Guo Y *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(44): 17 548
- [42] Medina H, Lin Y C, Jin C *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(10): 2123
- [43] Hata K, Futaba D N, Mizuno K *et al. Science*[J], 2004, 306 (5700): 1362
- [44] Wei S J, Ma L P, Chen M L *et al. Carbon*[J], 2019, 148: 241
- [45] Xu S C, Man B Y, Jiang S Z *et al. Crystengcomm*[J], 2013, 15(10): 1840
- [46] Kim K B, Lee C M, Choi J. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115(30): 14 488
- [47] Liu Q, Gong Y, Wang T *et al. Carbon*[J], 2016, 96: 203
- [48] Chen Z T, Guo X L, Zhu L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(10): 209
- [49] Chen J, Guo Y, Wen Y *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(7): 992
- [50] Barbosa A N, Ptak F, Mendoza C D *et al. Diamond & Related Materials*[J], 2019, 95: 71
- [51] Zhai Z, Shen H, Chen J *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(20): 17 427
- [52] Adhikari S, Aryal H R, Uchida H *et al. Journal of Materials Science and Chemical Engineering*[J], 2016, 4: 10
- [53] Li J, Wang D, Wan L J. *Chemical Communications*[J], 2015, 51(85): 15 486
- [54] Strudwick A J, Weber N E, Schwab M G *et al. ACS Nano*[J], 2015, 9(1): 31
- [55] Weber N E, Binder A, Kettner M *et al. Carbon*[J], 2017, 112: 201
- [56] Zhang J, Jia K, Lin L *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2019, 58(41): 14 446
- [57] Guo L, Zhang Z, Sun H *et al. Carbon*[J], 2017, 129: 456
- [58] Song X, Liu J, Yu L *et al. Materials Letters*[J], 2014, 137(15): 25
- [59] Avouris P, Dimitrakopoulos C. *Materials Today*[J], 2012, 15 (3): 86
- [60] Kumar A, Khan S, Zulfeqar M *et al. Applied Surface*[J], 2017, 402(30): 161
- [61] Zhao X, Gou L. *Vacuum*[J], 2018, 153: 48
- [62] Guo L, Zhang Z, Sun H *et al. Carbon*[J], 2018, 129: 456
- [63] Rajackaitė E, Peckus D, Gudaitis R *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 395: 125 887
- [64] Muñoz R, Munuera C, Martínez J I *et al. 2D Materials*[J], 2016, 4(1): 015 009
- [65] Bachmatiuk A, Böttner F, Grobosch M *et al. ACS Nano*[J], 2009, 3(12): 4098
- [66] Lee D W, Seo J W. *Applied Surface Science*[J], 2019, 492: 23
- [67] Saito K, Ogino T. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118(10): 5523
- [68] Qinke W, Joohyun L, Jia S *et al. Carbon*[J], 2018, 138: 76
- [69] Hwang J H, Kim M K, Campbell D *et al. ACS Nano*[J], 2013, 7(1): 385
- [70] Souibgui M, Ajlani H, Cavanna A *et al. Superlattices & Microstructures*[J], 2017, 112: 394
- [71] Murakami K, Tanaka S, Hirukawa A *et al. Applied Physics Letters*[J], 2015, 106(9): 662
- [72] Yan Z, Peng Z, Sun Z *et al. ACS Nano*[J], 2011, 5(10): 8187
- [73] Tang S, Ding G, Xie X *et al. Carbon*[J], 2012, 50(1): 329

Progress in Direct Preparation of Graphene on the Surface of Dielectric Substrate by CVD

Li Wei¹, Liu Lintao², Li Zhengxian^{1,2}, Wang Yanfeng², Liu Jiahuan¹, Li Longbo³

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Graphene, a one-atom-thick layer of carbon with SP² hybrid orbital bonding and two-dimensional structure material, has excellent electrical, mechanical, and optical properties. With its extraordinary structure and excellent properties, graphene has great application potential in many fields such as semiconductors, electronics, optics, and sensors. While graphene can be prepared by direct exfoliation from mother materials or growth on transition metals, the uncontrolled production or the additional complex transfer process has been challenging for graphene applications. Therefore the direct preparation of graphene on the dielectric substrate by CVD has become an interesting research direction. This paper reviews the research progress of direct preparation of graphene by CVD on dielectric substrates surface, systematically introduces the main methods of direct preparation of graphene on dielectric material surface, and expounds that the catalytic conditions and growth parameters during the growth process are the key to the preparation of graphene on dielectric substrates. In addition, due to the weak catalysis on the surface of dielectric materials, the direct preparation of graphene on the surface has small domain size and poor electrical properties. Therefore, the realization of high quality and controllable preparation of graphene on the surface of dielectric materials is the future research direction.

Key words: graphene; dielectric materials; metal-free catalysis; electrical properties

Corresponding author: Liu Lintao, Ph. D., Center of Corrosion and Protection, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: llt_2013@126.com