[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201603012

www.whxb.pku.edu.cn

厘米级单晶石墨烯的可控生长方法

刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院, 北京大学纳米化学研究中心, 北京 100871)

石墨烯是一种由 sp^2 杂化的碳原子构成的六元碳环为基本单位的蜂窝状二维原子晶体。自发现以来受到了物理、化学和材料科学界的广泛关注, 相关性能的研究取得了飞速进展¹。值得关注的是, 它超高的电子传输速率有望让这种材料成为下一代芯片的理想材料, 能够制造高频率电子器件。

要实现石墨烯材料高性能的利用价值, 需要找到合适的大规模制备方法。目前, 化学气相沉积(CVD)法相比于其他合成方法具有易规模化、相对成本低等优点, 是制备大面积、高质量单层石墨烯薄膜的主要合成方法。该方法通过将甲烷等含碳前躯体在催化基底表面加热分解形成碳碎片, 然后重新组装成二维薄膜的化学反应过程来生长石墨烯。研究发现, 在金属铜箔表面生长可以得到单层大面积多晶石墨烯², 由不同取向的单晶晶畴相互连接而成并产生晶界。通常载流子在石墨烯中传输时, 会在晶界处发生散射, 传输速率降低。因此减少晶界、提高单晶晶畴的面积是CVD法合成石墨烯的主要挑战。控制石墨烯的成核密度是提高单晶晶畴尺寸的有效方法。已有研究表明, 通过对反应物浓度、生长温度、压力等参数的优化和催化基底的特殊处理能够有效减少成核点, 将晶畴尺寸从毫米级提升到厘米级甚至英寸级^{3–6}。然而, 这些制备方法的工艺参数各不相同, 并且均需要一定的前处理步骤, 不甚适合规模化生产。

Advanced Materials 最近刊出了华中科技大学王帅教授课题组的相关研究成果⁷。他们发现微量水蒸气和氧气能够显著影响石墨烯的成核密度和生长速率。通常储存氢气的钢瓶中有不确定含量的水蒸气, 使用不同钢瓶中的氢气, 会在相同的气氛比例下得到完全不同的生长结果。因此, 实现石墨烯单晶的稳定生长依赖于对体系中水、氧杂质的精确控制。在CVD系统中加入气体干燥装置, 吸附大量含量不确定的水蒸气杂质, 然后定

量通入微量的氧气, 能够精确控制石墨烯成核密度和生长速率。他们通过对比实验发现, 微量氧气能在富氢环境中刻蚀基底表面的石墨烯。调节氢气和氧气的比例能够连续控制刻蚀速率, 这种氧化性刻蚀能够有效降低石墨烯的成核密度, 调节单晶晶畴的生长速率。通过调控甲烷、氢气和氧气合适的比例和浓度, 成功地实现了厘米级单晶石墨烯的可控生长。

王帅等人的研究结果表明, 通过对气氛中微量氧气的有效控制, 可以实现高质量石墨烯薄膜的稳定生长, 并且不需要对基底做任何特殊处理。需要指出的是, 厘米级单晶石墨烯还不能满足工业对石墨烯薄膜质量的要求, 低成本快速制备晶圆级单晶石墨烯还有许多问题有待解决。

References

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666. doi: 10.1126/science.1102896
- (2) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* **2009**, *324*, 1312. doi: 10.1126/science.1171245
- (3) Yan, Z.; Lin, J.; Peng, Z.; Sun, Z. W.; Sun, Z. Z.; Zhu, Y.; Li, L.; Xiang, C. S.; Samuel, E. L.; Kittrell, C.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2013**, *6*, 9110. doi: 10.1021/nn303352k
- (4) Zhou, H.; Yu, W. J.; Liu, L.; Cheng, R.; Chen, Y.; Huang, X.; Liu, Y.; Wang, Y.; Huang, Y.; Duan, X. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2096. doi: 10.1038/ncomms3096
- (5) Hao, Y.; Bharathi, M. S.; Wang, L.; Liu, Y.; Chen, H.; Nie, S.; Wang, X.; Chou, H.; Tan, C.; Fallahazad, B.; Ramanarayan, H.; Magnuson, C. W.; Tutuc, E.; Jakobson, B. I.; McCarty, K. F.; Zhang, Y. W.; Kim, P.; Hone, L.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* **2013**, *342*, 720. doi: 10.1126/science.1243879
- (6) Wu, T.; Zhang, X.; Yuan, Q.; Xue, J.; Lu, G.; Liu, Z.; Wang, H.; Wang, H.; Ding, F.; Yu, Q.; Xie, X.; Jiang, M. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 43. doi: 10.1038/nmat4477
- (7) Guo, W.; Jing, F.; Xiao, J.; Zhou, C.; Lin, Y.; Wang, S. *Adv. Mater.* **2016**, doi: 10.1002/adma.201503705