

# 质子辅助生长超平整石墨烯薄膜

袁国文<sup>†</sup> 高力波<sup>†</sup>

(南京大学物理学院 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

2020-02-27收到

<sup>†</sup> email: lbgao@nju.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20200308

石墨烯(graphene), 碳原子组成的二维蜂窝状结构, 是构成其他碳材料的基本单元, 可以蜷曲成零维的富勒烯, 弯曲成一维的碳纳米管, 以及堆垛成三维的石墨<sup>[1]</sup>。石墨烯有着独特的晶体结构和能带结构, 有着区别于块体的多种特异物性, 包括了力、热、光、电学等性能, 有望在多种领域取得颠覆性的应用。正因为如此, 石墨烯一经发现, 便迅速成为物理、化学、材料、电子等多个学科中一颗冉冉升起的新星, 并开启了包括石墨烯在内的多种二维材料及其异质结构的研究热潮<sup>[2]</sup>。据不完全统计, 目前相继有多达 500 多种的二维材料开始深入表征与研究。

一般来说, 新材料的未来应用前景, 不仅取决于材料自身的性质, 更取决于如何可控地制备这种新材料, 即“制备决定未来”。因此, 对于包括石墨烯在内的多种二维材料, 发展出若干种可控制备宏量、高质量样品的制备方法, 是实现其未来“颠覆性”应用, 推动科技发展的前提和保障。石墨烯, 经历了 2004 年首次发现后的 16 年快速发展期, 目前已经开发出了多种制备方法, 包括有胶带剥离法、化学剥离法、碳化硅外延法和化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法等<sup>[2]</sup>。其中, CVD 方法日趋成为制备大面积、高质量石墨烯单晶晶粒或者薄膜的最主要方法。CVD 方法的基本原理, 是利用过渡金属等多种生长基体, 在高温环境下对气态碳源进行催化

裂解, 进而在基体表面生长出单层或者少层的石墨烯<sup>[3-5]</sup>。然而, 生长在金属基体上的石墨烯, 由于金属基体的掺杂, 会丧失其特殊的物性, 因此, 为了进行深入的表征和物性研究, 通常需要将生长完成的样品转移到绝缘衬底上。石墨烯的可控生长和相应的转移技术, 共同组成了 CVD 方法制备石墨烯的完整链条。目前, 通过 CVD 方法制备的石墨烯, 已经可以初步满足一些产业应用的需求。

值得注意的是, CVD 方法获得的石墨烯, 其较高的晶体质量是相对于化学剥离法和碳化硅外延法而言的, 而相较于胶带剥离法获得的石墨烯片层, 仍然有所欠缺。这是因为当前 CVD 方法在制备石墨烯的过程, 仍然会引入晶体缺陷。缺陷的来源主要有两种, 一种是在 CVD 生长过程带来的点缺陷(point defect)、晶界(grain boundary)<sup>[6]</sup>和褶皱(wrinkle)<sup>[7]</sup>; 另一种是转移过程引起的破损(crack)、折叠(fold)和撕裂(tear)等。CVD 方法制备石墨烯, 经过了逾十年的发展, 现在已经发展出了包括局部通入气态碳源等方法在内的多种途径, 成功地生长出厘米级的石墨烯六角形单晶晶粒<sup>[8]</sup>, 以及开发多种转移方式来消除转移缺陷。然而, 这些无点缺陷、无晶界、无转移缺陷的石墨烯晶粒或者薄膜, 其多种物理特性, 尤其是大尺寸下电学输运特性, 依然逊色于本征石墨烯。究其原因, CVD 方法下石墨烯的褶皱, 或许是影响其物性提升的更为重要的因素。

褶皱, 是由石墨烯与生长基体之间的热胀率差异所导致的。传统的 CVD 生长过程中, 石墨烯和生长基体具有比较强的耦合作用。因此, 在生长结束后的降温过程中(通

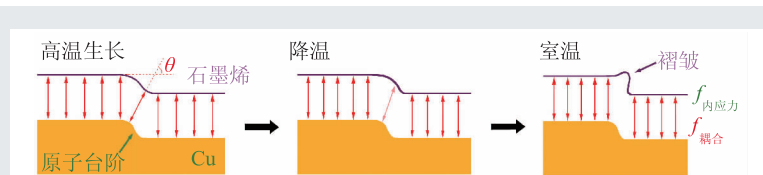


图1 CVD方法生长石墨烯过程中, 形成褶皱的机理示意图

常生长温度大于  $800^{\circ}\text{C}$ ), 石墨烯的低热胀率会为其引入比较大的压应力, 而褶皱作为释放压应力的一种途径, 会频繁地在沿着和垂直于生长基体原子台阶位置出现(图1)。褶皱通常被认为是一种典型的线缺陷, 类似于晶界, 会在一定程度上影响石墨烯的均匀物性。例如, 褶皱位置, 通常容易引发点缺陷, 会影响石墨烯的抗氧化性以及电学输运特性<sup>[9]</sup>。尽管已经有众多的研究组尝试解决这一问题, 例如采用热胀率比较小的金属基体铂, 或者热胀率更小的非金属基体如碳化硅、二氧化硅/硅等, 或者利用更低的生长温度, 或者采用与石墨烯结合能力更强的金属镍作为基体, 然而, 生长出来的石墨烯中, 褶皱仍旧存在。因此, 如何有效根除褶皱, 既是CVD制备石墨烯领域的重点, 又是难点。

我们尝试过多种方法调控用来消除褶皱, 效果依然有限。在总结大量实验结果的基础上, 我们发现, 极低碳氢比( $\text{CH}_x:\text{H}_2$ )的生长参数, 会在一定程度上弱化石烯与生长基体之间的耦合作用, 进而降低石墨烯的平均褶皱高度。因此, 我们认为, 减弱石墨烯与生长基体之间的耦合作用, 或许是消除褶皱的唯一途径。为此, 我们通过理论模拟发现, 处于石墨烯与生长基体之间的氢, 在高浓度和高温条件下, 可以增大两者之间的层间距, 并起到减弱耦合的作用。考虑到在热氢气的组分中, 只有质子<sup>[10]</sup>和电子能够自由穿梭于石墨烯的蜂窝状晶格, 我们再次推测质子在穿透石墨烯后, 会有一定概率再次与电子结合成氢, 进而起到减弱石墨烯与生长基体的耦合作用。

有鉴于此, 我们在生长过程中引入了等离子体辅助技术, 促使气体能够有效分解, 同时采用氢气( $\text{H}_2$ )、氘气( $\text{D}_2$ )、氦气( $\text{He}$ )等离子体, 进行了辐照处理效果的对比, 结果进一步验证了我们所设想的脱耦过程。唯有增加质子密度, 并使其重

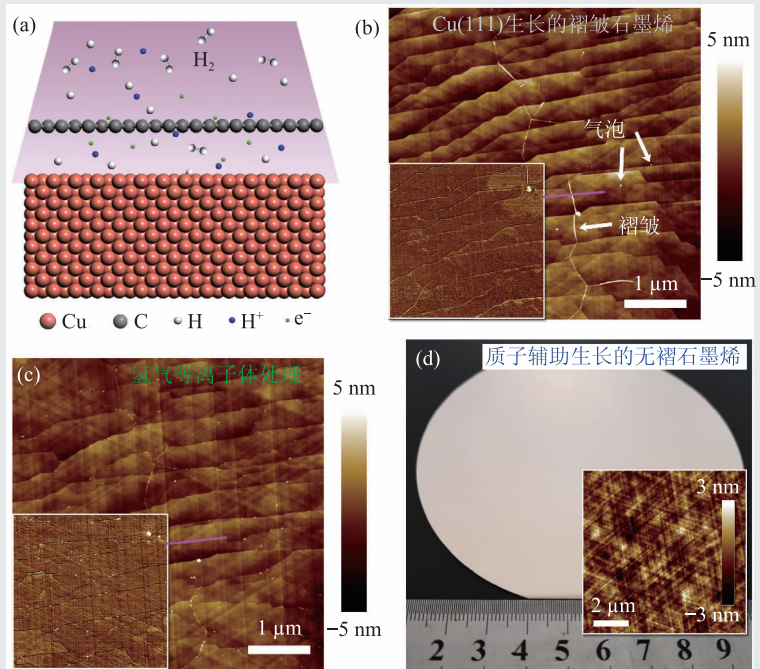


图2 (a)质子渗透和氢辅助脱耦合模型; (b)普通CVD方法生长的有褶皱石墨烯; (c)氢气等离子体处理后的同位置褶皱变化; (d)质子辅助生长的超平整石墨烯薄膜

新结合成足够浓度的氢, 这是减弱二者耦合作用的关键途径。因此, 我们采用了氢气等离子体处理褶皱化的石墨烯薄膜, 并辅以高温, 发现可以逐步减弱并彻底消除已经存在的石墨烯褶皱。如果在生长石墨烯的同时, 引入氢气等离子体辅助, 则生长出来的为超平整、无褶皱的石墨烯薄膜(图2)。

为了全方位地表征石墨烯是否真正无褶皱, 除了常规的原子力显微镜(AFM)表征形貌, 我们同时也采用了多种结构表征工具, 包括扫描隧道显微镜(STM)表征莫尔条纹变化、扫描隧道谱(STS)对比能隙、角分辨光电子能谱(ARPES)观测大尺寸下石墨烯与生长基体的耦合作用变化、变温拉曼光谱对比内应力变化等, 结果都表明了这种超平整的石墨烯薄膜, 处于与生长基体脱耦合、自身无掺杂的形态。

由于石墨烯薄膜的超平整特性, 因此在清除其表面的其他污染物, 尤其是石墨烯转移过程中的转移介质(通常为PMMA)残留时, 表现出极易清洁的优点。为了突显这种超平整石墨烯薄膜的

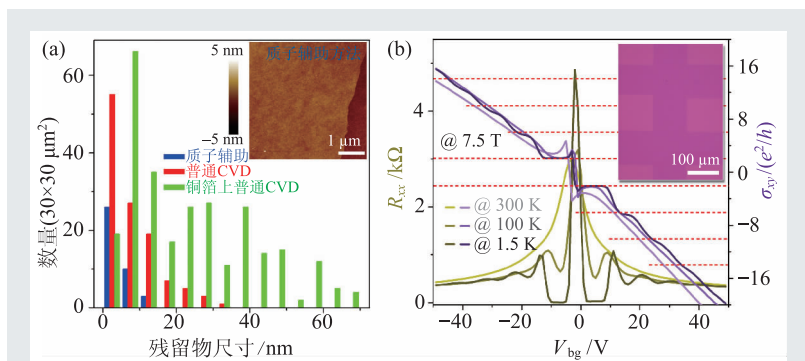


图3 (a)超平整石墨烯的易清洁特性；(b)100  $\mu\text{m}$ 线宽下的石墨烯量子霍尔效应，出现的阈值与本征石墨烯相当

特点，即大尺寸均匀和高品质，我们进行了不同沟道线宽下的量子霍尔效应测量，线宽分别为2  $\mu\text{m}$ 、20  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$ 、500  $\mu\text{m}$ 。此前，有碍于大尺寸石墨烯样品的均匀性，石墨烯量子霍尔效应能够出现的最大线宽为50  $\mu\text{m}$ 。而这种方法生长出来的超平整石墨烯薄膜，量子霍尔效应出现的阈值

条件，和1  $\mu\text{m}$ 线宽时测量的本征石墨烯(胶带法获得)几乎相当。更为重要的是，对于不同沟道线宽，量子霍尔效应的阈值几乎不变(图3)。本研究结果也最终证明，只有消除褶皱，才能在最大程度上实现了高品质石墨烯在大尺寸下的均质化。

本项研究成果近期已于*Nature*上刊登发表<sup>[11]</sup>。这种质子辅助方法制备的超平整石墨烯薄膜，根除了CVD石墨烯中的褶皱，保证了石

墨烯薄膜的超高质量，对未来实现石墨烯在高端产业化应用，或许会起到较大的推动作用。不仅如此，提出和有效验证的质子渗透模型，可以很容易拓展到其他材料，为调控其掺杂和内应力等，或可打开新的研究思路。

## 参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 183
- [2] Novoselov K S *et al.* *Nature*, 2012, 490: 192
- [3] Reina A *et al.* *Nano Lett.*, 2009, 9: 30
- [4] Kim K S *et al.* *Nature*, 2009, 457: 706
- [5] Li X S *et al.* *Science*, 2009, 324: 1312
- [6] Huang P Y *et al.* *Nature*, 2011, 469: 389
- [7] Gao L B *et al.* *Nat. Commun.*, 2012, 3: 699
- [8] Wu T R *et al.* *Nat. Mater.*, 2016, 15: 43
- [9] Zhu W *et al.* *Nano Lett.*, 2012, 12: 3431
- [10] Hu S *et al.* *Nature*, 2014, 516: 227
- [11] Yuan G W *et al.* *Nature*, 2020, 577: 204

## 新书推荐

读者和编者

《惊艳一击——数理史上的绝妙证明》，外语教学与研究出版社2019年9月出版，由中国科学院物理研究所曹则贤研究员撰写，系作者2016年出版的《一念非凡——科学巨擘是怎样炼成的》一书的姊妹篇。该书讲述历史上一些绝妙的数学、物理证明，共涉及数学证明18篇、物理证明12篇，包括尺规法作17边形、费马数 $F_5$ 不是素数、五次代数方程没有有限根式代数解、黎曼猜想、费马大定理、六方密堆积、准晶是高维晶体的投影、速降线、电磁波的存在、反粒子的存在、引力弯曲光

线等诸多有趣且影响深远的问题的证明。当然，数理不分家一直是作者宣扬的理念，在本书各篇中都始终得到了或多或少的体现。本书关注待证明问题的起源以及证明的细节，特别是努力恢复那些证明完成者在证明完成后拆除了的脚手架，这有助于广大数学、物理爱好者深化对相关问题的理解。本书的特点是数学物理交融、浅沟深壑交错、注重思想源流、原始文献齐备，适合高中以上智识水平的各层面数学、物理爱好者参考。

