

利用快速拉曼成像揭开支配石墨烯化学气相沉积的奥秘

Mark H. Wall, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA

Robert M. Jacobberger, 美国威斯康星州麦迪逊威斯康星大学材料科学与工程系

Elena Polyakova, 石墨烯实验室, Ronkonkoma, NY, USA

关键词

DXRxi 拉曼成像显微镜、铜基质、化学气相沉积、CVD、石墨烯合成、部分生长研究、单层石墨烯膜

引言

自 2004 年首次被发现后，由于具有独特的力学、电子、热和光学性能，石墨烯引起了极大关注。已经使用包括扫描电子显微术（SEM）、透射电子显微镜法（TEM）、X 射线光电子能谱法（XPS）、原子力显微技术（AFM）和拉曼光谱来表征石墨烯，揭示了大量信息。

拉曼光谱对人们了解石墨烯产生了尤其深远的影响。可以使用这一信息量丰富的光谱对石墨烯进行分子级研究以获取更多了解。例如，可以使用石墨烯的拉曼光谱方便准确地确定从单层试样到二十层以内试样的层数。拉曼光谱还可用于判定石墨烯膜的总体质量和均匀性。之前发布过阐述上述结果的应用说明 — 《Thermo Scientific 应用说明（AN）52552：石墨烯的拉曼光谱和层厚测定》。



石墨烯业目前面临的一项重大挑战在于使用工业化方法大面积生产时难以控制石墨烯片的质量。解决这一挑战的关键是全面掌握制造宏观尺寸单层石墨烯膜时所使用的合成方法。

在该项工作中，我们将展示如何利用拉曼成像深入了解通过化学气相沉积（CVD）控制石墨烯成核和生长的关键参数和机制。我们利用该知识制定可扩展技术，以设计性能出众的优质石墨烯样品。此外，本应用说明引入了可通过 CVD 合成阐释石墨烯生长的最新工具 — Thermo Scientific™ DXR™xi 拉曼成像显微镜。



DXRxi 拉曼成像显微镜

石墨烯合成、部分生长研究及拉曼成像光谱

有两种合成途径可以产生单层石墨烯。一种途径是自上而下的方法，从石墨（高定向热解石墨，HOPG）开始，通过机械或化学剥离获得单层石墨烯。这种方法能够产生优质石墨烯，但无法控制石墨烯的层数，样本大小仅限于数十微米，导致其可扩展性不可行。另一种方法包括 CVD，依靠自下而上的化学方法合成单层石墨烯片。

在 CVD 过程中，碳前驱体被转化为催化剂表面上的石墨烯。在该项工作中，使用甲烷作为前驱体，使用铜作为催化剂。CVD 反应通常在 1000°C 左右的高温下发生。在 CVD 过程中，碳前驱体在催化剂表面进行吸收，随后被分解，形成在石墨烯生长过程中充当基本构件的各种碳物种。这些碳物种在催化剂表面扩散，直到最终通过相互反应形成小的碳簇。一旦碳簇超过临界尺寸，石墨烯晶体成核。随着沉积的继续，碳物种继续加入到石墨烯岛的边缘，最终形成连续的单层石墨烯。形成完整的单层后，由于石墨烯表面与催化剂表面相比反应性较低，通常不会再有其他层生长。成核和生长高度依赖于合成条件（包括生长温度、压力、前驱体通量和成分）和催化剂性质（包括结晶度、成分、小晶界面和表面粗糙度）。

可在各石墨烯岛合并在一起前提前停止沉积，以便获取晶体生长信息。这些部分生长研究使我们能够了解上述合成参数如何影响石墨烯的晶形、方向、结晶度、成核密度、缺陷密度和演变 (Jacobberger, R. M.; Arnold, M. S. *Chem. Mater.*, 2013, 25, 871–877)。例如，在低压环境中，石墨烯岛的顶点沿特定的铜结晶方向延伸，形成反映潜在铜晶格的形状 [Cu (100) 上为方形，Cu (110) 上为矩形，Cu (111) 上为六边形]。另一方面，在大气压环境中，岛的所有表面均为六角面，表明晶体形态与潜在的铜方向无关。此外，氢对甲烷通量比不断升高，从而产生从树枝状到平面的过渡，使得晶形更具平面性，在热力学方面更有利，同时边缘更加平滑，缺陷减少。

图 1 所示为扫描电子显微图像，展示了在氢对甲烷通量比较低的 Cu (111) 上的低压环境中合成的石墨烯的树枝状生长。



图 1: Cu (111) 上树枝状石墨烯生长的 SEM 图像，其中 Cu (111) 由氢对甲烷通量比较低的低压 CVD 合成。

SEM 揭示了特定 CVD 沉积条件产生的形态特征，但是，需要使用其他方法更加深入地了解沉积的石墨烯。拉曼光谱，特别是快速拉曼成像提供了关于上述部分生长试样的大量信息。例如，可通过石墨烯的拉曼光谱测定石墨烯层数，并且提供生长期间融入石墨烯晶格的缺陷密度信息。此外，空间映射揭示了石墨烯覆盖范围、成核密度和岛形态。该信息可用于了解控制石墨烯生长和成核的关键合成参数和机制，还可以作为优化生长条件的反馈，以尽量减小这些石墨烯膜的缺陷密度。

快速拉曼成像是相对较新的技术，仅在最近通过改进探测器、自动载物台、数据采集和传输技术才可使用。本应用说明中使用的仪器是 DXRxi 拉曼成像显微镜。其利用最新的 CCD 探测器、自动 xyz 载物台、软件以及数据采集和控制技术。这些技术的集成形成了能够以极快速度成像的系统，该系统在 4x3 英寸区域上的成像速度最高为 600 光谱/秒，并且具有亚微米空间分辨率。由于采集速度提高并且能够在更大的区域进行成像，DXRxi 拉曼成像显微镜开拓了到目前为止尚不可行的研究新途径。迅速的数据采集、共焦光学和精确的载物台移动使得该仪器与石墨烯生长动态研究相关度非常高。

图 2 所示为铜上已经转移至 SiO_2/Si 的石墨烯部分生长拉曼化学图像。采用 532 nm 激发采集了该拉曼图像，该图像代表着 50x50 微米区域上的总计 10,000 个光谱。图像采集时间为 17 分钟，在这些特定生长条件下，石墨烯成核并不均匀，岛的形状也不统一。

DXRxi 拉曼成像显微镜配有全套数据分析工具，能够生成数据的各种视图或文件，从而使人们能够深刻了解所研究的试样。这套工具能够提供图像的各种视图或透视图，包括：相关性 — 相对于已知参考光谱或所采集数据内光谱的强度标；基于峰高或峰面积的强度；基于峰高或两个峰面积比的强度；基于峰位置的强度；统计方法多元曲线分辨（MCR）。MCR 计算识别了数据集中主要、唯一的光谱成分。识别主要成分后，为各成分分配颜色，对图像进行再处理以显示有颜色编码的主要成分的分布。图 2 所示的化学图像是利用石墨烯光谱两个峰（在 2700 与 2800 cm^{-1} 之间居中的 2D 峰和在 1580 与 1590 cm^{-1} 之间居中的 G 峰）的峰高比生成的。颜色强度图像中 $I_{2\text{D}}$ 与 I_{G} 的面积比约为 2，表明生长以单层状态均匀进行，没有出现多层同时生长的情况。该图像还提供了成核密度和速度等选定合成条件独有的其他有用信息。

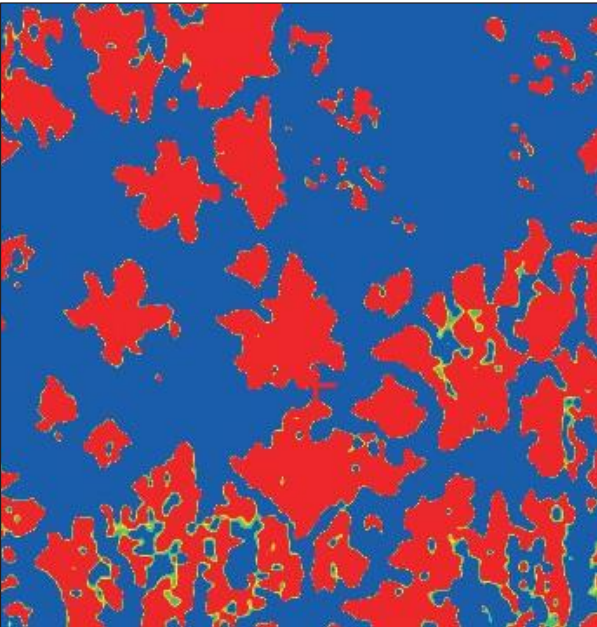


图 2：在铜上生长并且已经转至 SiO_2/Si 的单层石墨烯岛生长的化学拉曼图像。该图像包含 50×50 微米区域上的 10,000 个光谱，使用 3mW 下的 532 nm 激发测量，采集速度为 100 光谱/秒，并进行 10 次共同添加扫描。总采集时间为 16.7 分钟。

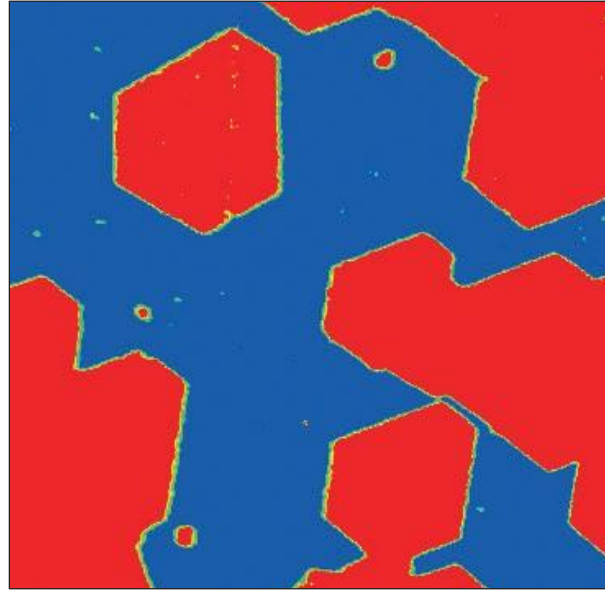


图 3：已经转移至 SiO_2/Si 的六边形石墨烯岛的化学图像。采用 532 nm 激发在 175×175 微米范围内获得了该图像，数据点间距为 0.5 微米。通过 10 次共同添加扫描以 100 光谱/秒的速度获得了 122,000 个光谱，红色区域为单层石墨烯，蓝色区域为 SiO_2/Si 。

通过 CVD 研究石墨烯生长时，必须分析许多成核位置。这不仅需要有精细的载物台移动以确保每次能够进行连续光谱采集，在许多情况下，还需要能够在较大的区域范围内采集拉曼化学图像。图 2 所示的石墨烯成核位置相对较小，因此可以对相对较小的区域进行成像，以研究一组足够大、能够在统计上得出关于 CVD 生长动态的确切结论的成核位置。成核密度较小时，在较大区域上进行空间映射的能力很重要，研究 CVD 石墨烯生长动态时尤其如此，因为主要目标之一是获得较大的单一晶畴。图 3 所示为六边形生长，该生长起源于导致成核密度下降的条件。采用 MCR，识别了两个成分，即单层石墨烯（以红色表示）和 Si （以蓝色表示）。

图 3 中的石墨烯岛与图 2 相比较大，要求更大的成像区域，因此需要采集大量光谱才能提供同等详细的信息。图 2 中采集的光谱数量为 10,000，图 3 为 122,000，采集时间分别为 16.7 分钟和 3.4 小时。如果使用普通非快速成像拉曼显微镜，采集上述光谱分别需要 6 个多小时和 68 个多小时。因此，对于这些较大的详细区域内的图像采集，DXRxi 的生产率优势很明显。

将图 2 和图 3 中的试样转移至 Si/SiO₂ 基质，以避免使用 532nm 激发进行分析时因铜基质产生荧光干扰。将通过 CVD 生长的石墨烯从铜转移至 Si/SiO₂ 的步骤包括在石墨烯上铺上聚合物

(PMMA) 层，将铜腐蚀掉，将石墨烯/PMMA 薄膜转移至 SiO₂/Si，使用丙酮溶解 PMMA。该过程是人工密集型过程，同时也可能造成试样污染和石墨烯膜出现缺陷。

作为该转移的替代方案，可以利用产生无荧光光谱的高能量激光激发源（如 455 nm 激光）直接测量铜基质上通过 CVD 生长的石墨烯。可为 DXRxi 成像显微镜配置 455 nm 激光。与 514、532、633 和 785 nm 等其他能量较低的常用励磁源相比，455 nm 源不会从潜在的铜基质中产生荧光，因此无需将石墨烯转移到其他基质上。这就节约了大量时间，避免了转移过程中可能出现的并发症，如石墨烯晶格污染或缺陷等。此外，与其他能量较低的激光激发相比，455 nm 激发时的拉曼散射强度（其对激光波长的依赖性为 $1/\lambda^4$ ）更大。

图 4 所示为 Cu (111) 试样上的石墨烯拉曼化学图像，它采用 455 nm 激发波长。MCR 结果表明存在三个明显的主要成分：裸铜基质（蓝色）、单层石墨烯（红色）以及意料之外的氧化铜（黄色）。因为试样贮存在环境条件下，所以产生了铜氧化。图像表明，相对于裸铜和石墨烯岛内部下方的铜，位于树枝状石墨烯岛边缘的铜基质更容易发生氧化。目前正在研究引起石墨烯边缘氧化反应性增强的确切机制，这将成为日后应用说明的主题。

结论

本应用说明着重介绍了将快速拉曼成像用于石墨烯 CVD 生长动态领域的有效性。集成 455 nm 激光激发后，无需再进行将通过 CVD 生长的石墨烯从铜转移到 SiO₂/Si 等其他不同基质（拉曼信号在此得到增强，同时尽量减少了荧光）这项耗时很长的人工密集型工作。利用 Thermo Scientific DXRxi 拉曼成像显微镜对生长过程的详细研究有助于监控影响 CVD 生长的因素。此外，在为生产缺陷密度较低因而性能出众的单层石墨烯膜制定 CVD 方法时，快速拉曼成像提供了关键信息。

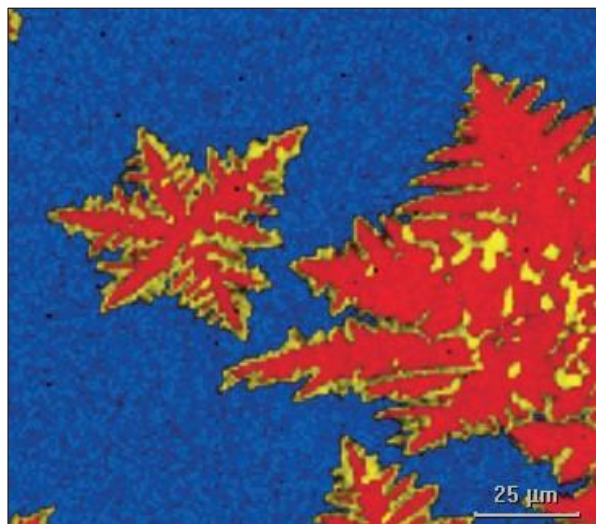


图 4: Cu (111) 上树枝状石墨烯生长的拉曼化学图像。该图像展示了将多元曲线分辨 (MCR) 应用于采集到的拉曼图像的成果。MCR 结果表明存在三个成分：铜（以蓝色表示）、单层石墨烯（以红色表示）、氧化铜（以黄色表示）。如图所示，外露的石墨烯边缘促进了铜氧化。采用 445 nm 激发采集了该图像，图像中包含了 150x150 微米区域内的 90,000 个光谱。

www.thermoscientific.com

© Thermo Fisher Scientific Inc. 2014 年版权所有。所有商标均归 Thermo Fisher Scientific 及其子公司所有。本信息仅作为 Thermo Fisher Scientific 产品功能的举例。不鼓励以侵犯其他方知识产权的方式使用这些产品。技术参数、术语和定价可能会发生变更。并非所有产品在所有国家均有售。请咨询当地的销售代表了解详细信息。

非洲 +43 1 333 50 34 0
 澳大利亚 +61 3 97574300
 奥地利 +43 810 282 206
 比利时 +32 53 73 42 41
 加拿大 +1 800 530 8447
 中国 +86 21 6865 4588

丹麦 +45 70 23 62 60
 欧洲-其他 +43 1 333 50 34 0
 芬兰/挪威/瑞典
 +46 8 556 468 00
 法国 +33 1 60 92 48 00
 德国 +49 6103 408 1014

印度 +91 22 6742 9494
 意大利 +39 02 950 591
 日本 +81 45 453 9100
 拉美 +1 561 688 8700
 中东 +43 1 333 50 34 0
 荷兰 +31 76 579 55 55

新西兰 +64 9 980 6700
 俄罗斯/CIS +43 1 333 50 34 0
 西班牙 +34 914 845 965
 瑞士 +41 61 716 77 00
 英国 +44 1442 233555
 美国 +1 800 532 4752

Thermo
 SCIENTIFIC
 Thermo Fisher Scientific 旗下