

# 单双层石墨烯的制备及电导特性调控

吴雅苹, 康俊勇\*

(厦门大学 物理与机电工程学院, 福建省半导体材料及应用重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 石墨烯二维材料有着优异的物理、化学特性, 在多个科学领域展现出广阔的应用前景. 采用化学气相沉积方法在 Cu-Ni 合金表面制备了二维石墨烯薄膜并揭示其生长机制; 研究生长时间、温度等对石墨烯覆盖度和晶格质量的影响. 通过优化生长条件, 成功制备了大面积单层及具有强烈层间耦合作用的 AB 堆叠双层石墨烯薄膜. 进一步运用表面沉积技术在单层石墨烯上构建零维 Au 团簇和二维 Au 薄膜, 研究其对石墨烯电导特性的影响; 并结合第一性原理计算, 揭示 Au 的形态及覆盖度影响石墨烯电导特性的规律. 据此制作了石墨烯场效应晶体管器件, 通过精确控制 Au 的覆盖度, 实现石墨烯电导类型和载流子浓度的有效调控, 拓展了其在微电子领域的应用.

**关键词:** 石墨烯; 化学气相沉积; 电子结构; 第一性原理计算

中图分类号: O 484

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2014)05-0682-07

石墨烯二维晶体由六角蜂窝状排列的单层碳原子构成, 集多种优异特性于一身, 如超高的载流子迁移率、电导率、透光性、热导率、机械强度等<sup>[1-8]</sup>, 自 1969 年被发现以来<sup>[9]</sup>, 便逐渐展现出振奋人心的应用前景. 其中, 最为显著的弹道传输效应和量子霍尔效应更使其成为未来器件的热门材料<sup>[3,10-11]</sup>. 除了单层石墨烯以外, AB 堆叠结构的双层石墨烯也具有优异的性质. 两层之间的耦合作用使其带隙在电场的调控下可被打开, 呈现出半导体特性, 可用于可调激光二极管和隧道电场传感器等诸多微电子器件<sup>[12-14]</sup>. 在石墨烯制备方面, Geim 等<sup>[2]</sup>最早通过机械剥离法从高定向热解石墨(HOPG)表面剥离, 并转移到 Si 衬底; 由此获得的石墨烯晶体质量较高, 但通常面积较小、耗时量大, 不适合大规模生产. 此外, de Heer 研究组<sup>[15]</sup>利用高温石墨化方法, 在 SiC(0001)表面上外延生长石墨烯薄膜; 但由于 SiC 晶体表面在高温下易发生重构, 较难获得厚度均匀的石墨烯薄膜, 也不易剥离转移到其他衬底上. 相比较而言, 通过化学气相沉积法(CVD)高温分解甲烷、乙烯等含碳化合物, 在金属单晶<sup>[16-17]</sup>或多晶<sup>[18-20]</sup>衬底表面形成的石墨烯薄膜

结构规整, 厚度、尺寸可控, 并可转移至绝缘衬底上, 为制备石墨烯提供了一条有效的路径.

较早用于制备石墨烯的衬底主要有 Pt、Ru、Ir 等过渡金属. 随后, Kong 研究组利用多晶 Ni 箔衬底, 获得了厘米量级尺度的石墨烯薄膜. 2009 年, Ruoff 研究组<sup>[18]</sup>采用类似的生长条件, 在多晶 Cu 箔表面成功制备了大面积、高质量的单层石墨烯. Ni 表面石墨烯的生长遵循溶解析出机制, 多为 AB 堆叠结构, 但通常晶粒小且厚度不均; 而在 Cu 衬底上的生长基于表面沉积机制, 均匀性良好, 但主要为单层或小面积多层结构, 难以控制层数及堆叠方式. 结合这 2 种金属衬底的优缺点, 本文采用 Cu-Ni 合金衬底以调节碳在金属中的溶解度<sup>[21-22]</sup>, 探索石墨烯在其表面的生长机制, 研究生长条件对石墨烯覆盖度和晶格质量的影响, 成功制备了大面积单层及 AB 堆叠双层石墨烯薄膜.

除了可控生长以外, 电输运性质的精确控制也成为石墨烯在微电子器件中应用发展的关键. 研究发现, 利用金属团簇与石墨烯的表面相互作用可改变石墨烯的电学特性, 且避免杂质散射引起载流子迁移率的降低<sup>[23]</sup>. 掺杂金属的种类、数量, 甚至维度, 均对石墨烯的电学性质产生重要影响; 其中, 种类和数量的影响可归因于 2 种材料间功函数的差别, 而维度的影响则更主要反映了两者间的界面相互作用. 本文在单层石墨烯的基础上, 进一步采用表面沉积技术构建零维 Au 团簇和二维 Au 薄膜, 并结合第一性原理计算,

收稿日期: 2014-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(11304257, 91321102, 61227009); 福建省自然科学基金(2014J01026)

\* 通信作者: jy kang@xmu.edu.cn

研究不同维度形态的 Au 影响石墨烯电导特性的规律. 通过精确控制 Au 的覆盖度, 实现石墨烯场效应晶体(FET)电导类型和载流子浓度的有效调控.

## 1 实验与理论方法

### 1.1 石墨烯的制备和转移

为了研究石墨烯在 Cu-Ni 合金表面的生长, 采用热壁 CVD 方法, 以 120  $\mu\text{m}$  厚度的 Cu-Ni 合金(Cu 和 Ni 的质量比约 8:889)作为金属衬底, 制备石墨烯薄膜. 制备过程如下: 生长前, 将腔中背景真空降至 0.133 mPa, 去除腔内残余气体; 以 2 mL/min 的流速通入  $\text{H}_2$  (99.999%), 控制气压约为 2.67 Pa; 接着将衬底升温至 150  $^\circ\text{C}$  去除水蒸气, 约 10 min 后继续升温至 1050  $^\circ\text{C}$  并保持 30 min, 退火去除衬底表面氧化物, 同时金属表面发生重结晶, 晶粒尺寸可由几十微米增大至毫米量级, 获得晶体质量较好且利于石墨烯生长的平整衬底表面; 随后, 通入高纯甲烷 ( $\text{CH}_4$ , 99.999%) 气体, 保持一定时间后将管式炉冷却至室温. 实验中可调控  $\text{CH}_4$  流速、生长时间(高温保持时间)及冷却速率, 以研究各生长条件的影响, 获得不同覆盖度的石墨烯.

生长后的石墨烯附着于 Cu-Ni 合金表面, 为了研究其性质, 往往需转移至其他衬底. 首先, 在石墨烯表面旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA); 待 PMMA 固化后, 将样品浮于浓度约 1 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液表面以溶解金属衬底; 然后, 将带有石墨烯的 PMMA 转移至目标衬底上(285 nm- $\text{SiO}_2/\text{Si}$  或透射电镜(TEM)铜网); 待残留液体晾干后, 将样品在 180  $^\circ\text{C}$  下加热 1 h, 使石墨烯和目标衬底之间的水及空气分子蒸发更为充分彻底, 且 PMMA 发生适度软化, 保证石墨烯薄膜与衬底紧密接触; 最后, 把样品浸泡于丙酮中数小时, 以彻底溶解 PMMA, 实现石墨烯薄膜的物理转移<sup>[24]</sup>.

### 1.2 石墨烯 FET 器件的制备

将石墨烯转移至 285 nm- $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底后, 在 Si 衬底背面制作背栅电极, 并选取均匀性较好的石墨烯区域, 通过覆盖掩模板, 在真空环境中蒸镀面积为 5 mm $\times$ 5 mm, 厚度为 500 nm 的源、漏 Au 电极, 两电极之间石墨烯沟道长 1 mm、宽 5 mm, 构成石墨烯场效应晶体管(FET)器件.

### 1.3 样品表征

实验中采用 FEI Quanta-600 型扫描电子显微镜

(SEM, 加速电压 30 kV, 空间分辨率达 10 nm)观测 CVD 法生长后石墨烯薄膜的厚度、均匀性等形貌特征. 采用 JEOL2010F 型 TEM(加速电压 200 kV)获取石墨烯薄膜的选区电子衍射(SAED)图像, 以表征其厚度和晶格结构. 采用美国 WITec 公司 Alpha 300 型共聚焦显微 Raman 光谱仪(波长 532 nm, 50 mW)表征石墨烯的晶体质量、层数、层间堆叠方式及掺杂程度等性质.

### 1.4 理论模拟

为了研究不同形态 Au 金属与石墨烯间的相互作用, 本文采用基于密度泛函理论的 VASP 程序包进行第一性原理计算, 分别模拟单层石墨烯与 Au 团簇和薄膜接触体系的宏观平均静电势, 认识 2 种不同维度形态的 Au 对石墨烯电导特性的调控规律.

为了清楚呈现接触界面两侧的电势差异, 利用经典电磁学基本概念, 沿石墨烯[0001]晶向计算宏观平均静电势<sup>[25-26]</sup>:

$$\bar{f}^{(\text{macro})}(r) = \int w_B(r-r') \int w_A(r'-r'') \bar{f}^{(\text{micro})}(r'') dr'' dr', \quad (1)$$

其中  $w_A(r)$  和  $w_B(r)$  为构成异质界面的 2 种材料的滤波函数, 由超原胞几何结构决定. 对于晶格较为匹配的 2 种材料形成的异质结构, 滤波函数可简化为一个与材料无关的量:

$$w(z) = \frac{1}{a} \Theta\left(\frac{a}{2} - |z|\right), \quad (2)$$

式中  $\Theta$  为一维阶梯函数, 因此该宏观平均静电势可改写为:

$$\bar{f}^{(\text{macro})}(z) = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \bar{f}^{(\text{micro})}(z') dz', \quad (3)$$

其中,  $\bar{f}^{(\text{micro})}(z') = \frac{1}{S} \int_S f^{(\text{micro})}(x', y', z') dx' dy'$ . (4)

通过这一方法得到的静电势体现了体系的宏观电学特性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu-Ni 合金表面石墨烯覆盖度调控

为了实现石墨烯薄膜的可控生长, 首先必须了解生长条件对其覆盖度和晶体质量的影响. 碳原子在金属衬底中的溶解度往往与衬底温度紧密相关, 为此我们分别在 1035, 1050, 1065 及 1080  $^\circ\text{C}$  温度下生长了 4 个样品, 其  $\text{CH}_4$  流速均为 10 mL/min, 分压均保持在 19.9 mPa, 生长 10 min 后以 30  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的降温速

率将样品冷却至室温. 获得的一系列石墨烯样品在 Cu-Ni 合金表面的 SEM 形貌如图 1 所示.

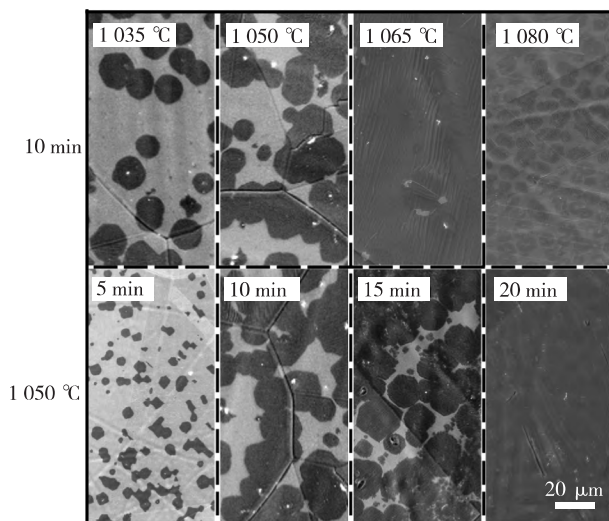


图 1 不同生长温度及生长时间下制备的石墨烯在 Cu-Ni 合金表面的 SEM 形貌图

Fig. 1 SEM images of different coverage graphene films on Cu-Ni alloy foils obtained at different growth temperatures and growth times

图 1 中不同衬度反映了石墨烯覆盖度的不同, 主要包括 0, 1, 2 层 3 个厚度不等的区域. 图中可见, 在 1 035 °C 较低生长温度下, 合金表面获得亚单层石墨烯小岛, 此时覆盖度约为 40%; 随着温度的升高, 小岛密度逐渐增大, 在 1 050 °C 下, 覆盖度达到 70%, 进而在 1 065 °C 下形成 100% 完整覆盖的单层薄膜; 直至 1 080 °C 较高生长温度下, 石墨烯不但完全覆盖合金表面, 且出现了一些衬度更暗的第 2 层小岛, 其等效覆盖度约为 130%. 可见, 生长温度的提高明显增加了石墨烯的覆盖度. 从碳原子在合金中的溶解机制解释, 溶解和扩散系数与温度之间分别满足以下关系:

$$N_c = N_c^0 \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right), \quad (5)$$

$$D_c = D_c^0 \exp\left(\frac{-Q_D}{RT}\right), \quad (6)$$

式中,  $N_c^0$  和  $D_c^0$  分别为溶解和扩散常数,  $\Delta H^0$  为碳的偏摩尔溶解焓,  $Q_D$  为扩散激活能,  $R$  为宇宙气体常数. 由式(5), (6)可知, 升高温度有利于促进碳原子在 Cu-Ni 合金中的溶解与扩散, 从而在冷却时, 有更多碳原子可析出到表面形成石墨烯薄膜. 这一生长特点明显不同于石墨烯在 Cu 衬底上的表面沉积机制, 而是与在 Ni 衬底上的生长机制更为接近.

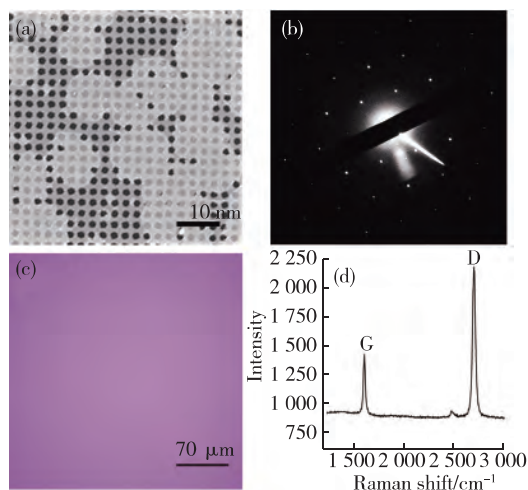
对于溶解析出机制而言, 除温度外, 生长时间对石墨烯覆盖度也有重要影响. 为此我们在 1 050 °C、

CH<sub>4</sub> 流速 10 mL/min、分压 19.9 mPa、降温速率 30 °C/min 条件下, 分别以 5, 10, 15, 20 min 的生长时间制备了 4 个样品, 其 SEM 表面形貌如图 1 所示. 生长时间为 5 min 时, 合金表面出现一些尺寸小于 2 μm 的石墨烯小晶粒, 覆盖度约 30%; 晶粒尺度随着生长时间的延长而增大; 当生长时间延长至 10 和 15 min 时, 覆盖度分别增长为 70% 和 86%; 生长时间达到 20 min 时, 正好形成一个完整的单层石墨烯. 其覆盖度随着生长时间的延长而增大的现象表明, 在高温保持过程中, 碳原子持续扩散进入合金体内, 直至 20 min 后中仍未达到饱和溶解度, 这也预示了调控石墨烯层厚度, 生长多层石墨烯薄膜的可能性. 结合图 1 中亚单层结构可见, 较高生长温度产生石墨烯二维岛的密度较高; 而较长生长时间促使二维岛的尺寸增大, 换言之, 生长温度和生长时间分别通过影响石墨烯的成核密度和晶核尺寸来提高其覆盖度. 我们推测这一现象源于衬底冷却过程中温度梯度对石墨烯析出和成核过程的作用. 此外, 研究发现, 增大 CH<sub>4</sub> 气体流速及减慢降温速率也都将促使石墨烯覆盖度增加.

## 2.2 Cu-Ni 合金表面单双层石墨烯的制备和表征

在石墨烯生长过程中形成的亚单层晶粒几乎都呈现出六边形形貌, 最大尺寸可达 25 μm. 对于这些六边形晶粒, 采用 TEM 的 SAED 表征其晶向, 以评估石墨烯的晶体质量. 图 2(a) 为转移到 TEM 铜网上的亚单层石墨烯 SEM 图像, 转移后的晶粒仍保持六边形形状且没有明显破损和污染, 显示出较高的转移质量. 在对几十个六边形晶粒作 SAED 表征之后, 发现每个晶粒的衍射图像中仅有一组六重对称的衍射斑点, 且一级衍射强度高于二级衍射, 如图 2(b) 所示. 该结果表明, 构成石墨烯的六边形晶粒为单层薄膜, 且内部只有一种晶格取向, 为单晶结构, 由此形成的单层石墨烯将具有较好的晶体质量.

由上述生长条件调控结果可知, 通过在 1 065 °C 下生长 10 min, 或 1 050 °C 下生长 20 min 均可在 Cu-Ni 合金表面获得连续完整的单层石墨烯薄膜 (CH<sub>4</sub> 流速 10 mL/min、分压 19.9 mPa、降温速率 30 °C/min). 将单层石墨烯从合金表面转移至 285 nm-SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上, 其光学显微图像如图 2(c) 所示. 图像衬度均匀, 表明该单层石墨烯完整性较好且厚度一致. 进一步采用 Raman 散射谱表征其晶体质量, 如图 2(d), 谱线中缺陷峰 D 峰强度极弱,  $I_G/I_{2D}$  比率约 0.3, 2D 峰半高宽约 32 cm<sup>-1</sup>, 说明薄膜为质量较好, 不存在明显缺陷的大面积单层石墨烯.



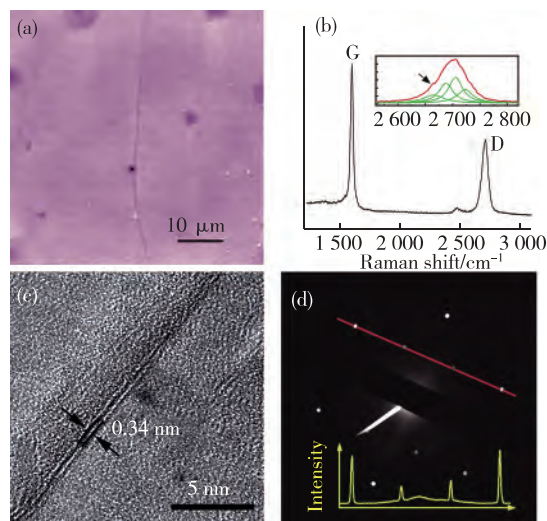
(a), (b) 转移到 TEM 铜网上的亚单层六边形石墨烯晶粒 SEM 及 SAED 图像; (c), (d) 转移到 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底表面的单层石墨烯光学显微图像及相应的 Raman 散射光谱。

图 2 单层石墨烯的晶体质量和晶格结构

Fig. 2 The crystal structure and quality of single-layer graphene

由于石墨烯在 Cu-Ni 合金表面的生长基于溶解析出机制, 生长温度、生长时间、CH<sub>4</sub> 流速、降温速率都直接影响其覆盖度。据此, 通过精确控制实验条件, 不仅可获得亚单层、单层石墨烯, 还成功地制备了大面积双层石墨烯薄膜。制备过程如下: 经 1 050 °C 退火 30 min 后, 通入 3 mL/min 的 CH<sub>4</sub>, 保持 100 min 后以 5 °C/min 的速率降至室温, 生长结束后将石墨烯薄膜转移至 285 nm-SiO<sub>2</sub>/Si 衬底。图 3(a) 为面积 80 μm × 80 μm 区域的光学显微图像, 图中衬度均匀性良好, 厚度相同的区域达到 96% 以上。采用 Raman 散射光谱表征该双层石墨烯的晶体质量、层数及层间堆叠方式, 结果如图 3(b) 所示。谱线中 D 峰几乎不可分辨, 说明薄膜晶格质量较好; I<sub>G</sub>/I<sub>2D</sub> 比率约 2, 相比单层石墨烯而言, 2D 峰位向高频方向蓝移约 13 cm<sup>-1</sup>, 峰宽为 48 cm<sup>-1</sup>; 更重要的是, 主峰左侧还有一个清晰可辨的肩峰, 如图 3(b) 中箭头所示, 此 2D 峰可分解为中心分布在 2 658, 2 688, 2 706, 2 721 cm<sup>-1</sup> 的 4 个洛伦兹峰<sup>[27]</sup>, 由此证明该区域石墨烯薄膜为典型双层结构, 且两层间存在强烈耦合。

层间耦合程度直接决定于石墨烯的堆叠方式, 为了确认双层石墨烯的堆叠方式, 我们将其转移至铜网上, 通过 TEM 观测获得其高分辨明场像, 如图 3(c)。图中折叠处呈现两道间距 0.34 nm 的平行条纹, 恰好对应于双层石墨烯的厚度。图 3(d) 为相应的 SAED 图样, 图中仅存在一组六重对称的衍射点, 且沿红线位



(a), (b) 转移到 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底的双层石墨烯光学显微图像及相应的 Raman 散射光谱; (c), (d) 双层石墨烯高分辨明场 TEM 图像、SAED 图样, 插图为沿图中红线位置测得的衍射斑点强度分布。

图 3 双层石墨烯的晶体质量和晶格结构

Fig. 3 The crystal structure and quality of double-layer graphene

置测得的衍射强度表明, 二级衍射强度高于一级衍射, 证明了所生长的石墨烯薄膜为 AB 堆叠的双层结构<sup>[28]</sup>。

### 2.3 石墨烯电导特性调控

为了实现对石墨烯电导特性的调控, 我们采用表面掺杂方式在单层石墨烯表面沉积 Au 团簇和薄膜 2 种不同维度形态及覆盖度的 Au 原子, 研究其与石墨烯的相互作用, 揭示电导类型与 Au 金属形态的关系。实验中, Au 原子沉积量可通过改变沉积时间而精确控制, 结合 TEM 形貌观测确认, 当沉积时间为 10, 20, 30, 40 s 时, Au 原子在石墨烯表面自组织形成一些孤立的六角形纳米团簇; 而沉积时间达到 60, 70 s 时, Au 团簇尺寸逐渐增大, 并相互连接成片状薄膜结构。对不同沉积时间下获得的石墨烯表面掺杂样品, 我们采用 Raman 散射光谱表征其电导特性, 通过分析谱线上 G、2D 峰位和峰形的变化<sup>[29]</sup>, 评估其掺杂程度。由图 4 可见, 当 Au 沉积时间由 0 增加到 40 s 的过程中, G 峰频率由 1 582 cm<sup>-1</sup> 逐渐蓝移至 1 587 cm<sup>-1</sup>; 同时, 2D 峰由 2 676 cm<sup>-1</sup> 逐渐红移至 2 660 cm<sup>-1</sup>, 呈现出典型的 n 型半导体性质; 随着沉积时间增加到 60 s, G 峰由 1 587 cm<sup>-1</sup> 移至 1 578 cm<sup>-1</sup>, 而 2D 峰由 2 660 cm<sup>-1</sup> 移至 2 672 cm<sup>-1</sup>, 两者呈现出相反的频移趋势, 表明 n 型电导性逐渐减弱; 当沉积时间进一步增加到 70 s



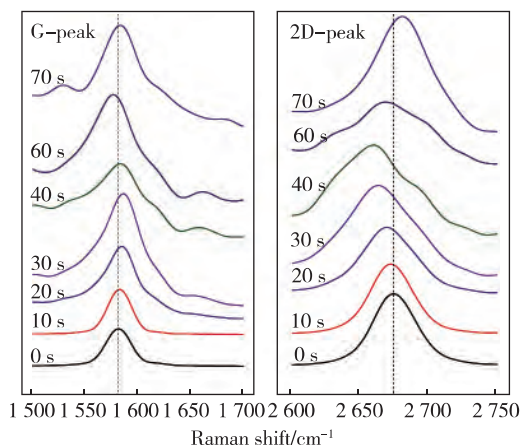


图 4 逐渐增加 Au 的沉积时间, 石墨烯 Raman 散射光谱 G 峰和 2D 峰的演变

Fig. 4 The G-and 2D-peak positions in Raman spectra as a function of Au deposition time

后, G 和 2D 峰分别蓝移至  $1\ 585$  和  $2\ 682\ \text{cm}^{-1}$ , 呈现出 p 型半导体行为. 该结果表明, 孤立的 Au 团簇在石墨烯中引入 n 型电导, 而连续的 Au 薄膜则使其呈现 p 型电导特性.

为了揭示其理论根源, 我们分别构建了石墨烯与 Au 团簇及薄膜接触的 2 个超原胞模型. 其中单层石墨烯由 72 个 C 原子构成, C—C 键长为  $0.14\ \text{nm}$ , 表面分别放置 3 个原子单层厚度的 Au 团簇或薄膜, 并优化真空层厚度以形成表面. 经优化后的真空层厚度为  $1\ \text{nm}$ , Au 团簇和薄膜的  $[111]$  晶向与二维石墨烯的表面垂直. 采用第一性原理密度泛函理论计算两界面体系的宏观平均静电势, 结果如图 5 所示, 以真空处为电势曲线零点, 曲线左、右侧波谷分别代表 Au 和石墨烯的静电势. 当石墨烯与 Au 团簇接触时, 电势曲线往石墨烯一侧倾斜, 界面电势差约为  $0.71\ \text{eV}$ , 电子由 Au 团簇转移到石墨烯, 从而产生一个从 Au 指向石墨烯的内建电场. 电子的注入抬升了石墨烯的费米面, 使其呈现 n 型半导体电导特性. 当与 Au 薄膜接触时, 石墨烯表现出较高电势, 在界面处产生一个高度约  $0.71\ \text{eV}$  的电势差, 因此电子从石墨烯转移到 Au 膜, 形成了由石墨烯到 Au 方向的内建电场. 空穴的注入降低了石墨烯的费米面, 使其呈现 p 型电导. 这一理论模拟结果揭示了石墨烯与不同维度形态 Au 之间的电荷转移特性, 因此, 利用其异质结构的相互作用, 可以有效控制石墨烯的电导类型.

据此, 我们制作了石墨烯 FET 器件, 精确控制沟道中 Au 的沉积量, 使其逐渐由团簇合并为连续薄膜, 同时原位测量石墨烯电导的栅极电压响应, 得到其电

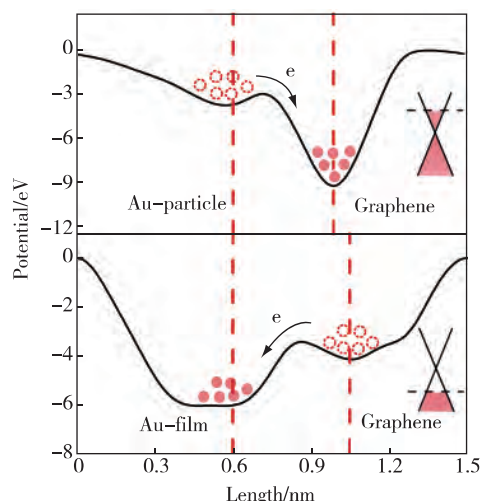


图 5 石墨烯与 Au 团簇、石墨烯与 Au 薄膜体系中, 沿石墨烯  $[0001]$  晶向的宏观平均静电势

Fig. 5 Average effective potentials in graphene-Au nanoparticle and graphene-Au film systems along graphene  $[0001]$  direction

学性质与金属覆盖度间的关系. 电输运测试结果表明, 石墨烯 FET 的电导类型可在 n 与 p 两者之间发生转变. 如图 6 所示, 器件的电导极小值起初向负栅压移动, 在沉积时间为  $40\ \text{s}$  时, 移动幅度达到  $-26\ \text{V}$ , 随后又逐渐回移, 越过零栅压点后, 转向向正栅压方向偏移, 最后到达  $+6\ \text{V}$  位置. 由公式  $n = C_g V_{\text{Dirac}} / e$  ( $V_{\text{Dirac}}$  为电导极小值处的栅压相对于初始值的移动幅度,  $e$  为电子电荷)<sup>[30]</sup>, 进一步计算得到零栅压下的载流子浓度. 结果表明, 利用 Au 零维团簇和二维薄膜的表面掺杂效应, 并通过改变 Au 的尺寸, 可在  $-1 \times 10^{12} \sim 2 \times 10^{12}\ \text{cm}^{-2}$  内精细调控石墨烯的电子浓度. 同时由费米能级表达式  $\Delta E_f(n) = \hbar |v_f| \sqrt{\pi n}$ <sup>[30]</sup> 可得, 相应的费米能级可在  $-0.09 \sim +0.12\ \text{eV}$  范围内移动, 其中正负号分别代表低能和高能方向.

### 3 结 论

采用 CVD 方法在 Cu-Ni 合金表面制备了二维石墨烯薄膜, 并揭示其生长机制为溶解析出. 较高的生长温度、较长的生长时间、较大的  $\text{CH}_4$  流速以及较慢的冷却速率均产生较高覆盖度的石墨烯薄膜. 通过对生长机制的理解和实验条件的精确控制, 不仅在合金表面获得了单层和亚单层石墨烯, 还成功制备了大面积双层石墨烯薄膜, 且经 Raman 散射光谱和 TEM、SAED 图像证明其为具有强烈层间耦合的 AB 堆叠结构. 以单层石墨烯为基础, 运用表面沉积技术在其上

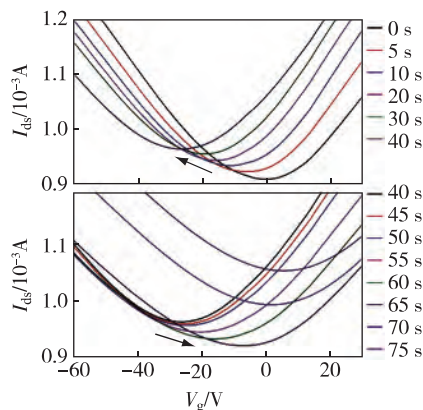


图 6 石墨烯 FET 器件的  $I_{ds}$ - $V_g$  曲线与 Au 沉积时间的关系

Fig 6 The  $V_g$  dependent  $I_{ds}$  at various Au deposition times for graphene FET device

构筑零维 Au 团簇和二维 Au 薄膜,通过 Raman 散射光谱和 TEM 形貌观测发现零维 Au 团簇对石墨烯引入 n 型电导,而二维 Au 薄膜引入 p 型电导的规律.进一步结合第一性原理计算方法,揭示了石墨烯与不同维度形态 Au 之间的电荷转移规律.据此制作了石墨烯 FET 器件,通过精确控制 Au 表面掺杂的维度形态及覆盖度,实现对石墨烯电导类型和载流子浓度的有效地调控.

### 参考文献:

- [1] Dreyer D R, Ruoff R S, Bielawski C W. From conception to realization; an historical account of graphene and some perspectives for its future [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 9336-9344.
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [3] Katsnelson M I. Graphene: carbon in two dimensions [J]. *Materials Today*, 2006, 10: 20-27.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Firsov two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438: 197-200.
- [5] Bunch J S, van Der Z A M, Verbridge S S, et al. Electro-mechanical resonators from graphene sheets [J]. *Science*, 2007, 315: 490-493.
- [6] Du X, Skachko I, Barker A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 491-495.
- [7] Standley B, Bao W, Zhang H, et al. Graphene-based atomic-scale switches [J]. *Nano Lett*, 2008, 8: 3345-3349.
- [8] Williams J R, Dicarloand L, Marcus C M. Quantum hall effect in a gate-controlled p-n junction of graphene [J]. *Science*, 2007, 317: 638-641.
- [9] May J W. Platinum surface leed rings [J]. *Surf Sci*, 1969, 17: 267.
- [10] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nat Nanotechnol*, 2007, 6: 183-191.
- [11] 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: 201-204.
- [12] Luo Z, Yu T, Shang J, et al. Large-scale synthesis of bi-layer graphene in strongly coupled stacking order [J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 911-917.
- [13] Yan K, Peng H, Zhou Y, et al. Formation of bilayer ber-nal graphene: layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition [J]. *Nano Lett*, 2011, 11: 1106-1110.
- [14] Lee S, Lee K, Zhong Z. Wafer scale homogeneous bilayer graphene films by chemical vapor deposition [J]. *Nano Lett*, 2010, 10: 4702-4707.
- [15] Berger C, Song Z M, Li X B, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene [J]. *Science*, 2006, 312: 1191-1196.
- [16] Land T A, Michely T, Behm R J, et al. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt (111) by hydrocarbon decomposition [J]. *Surf Sci*, 1992, 264: 261-270.
- [17] Marchini S, Gunther S, Wintterlin J. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001) [J]. *Phys Rev B*, 2007, 76: 075429.
- [18] Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. *Science*, 2009, 324: 1312-1314.
- [19] Reina A, Jia X T, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition [J]. *Nano Lett*, 2009, 9: 30-35.
- [20] Wu Y, Hao Y, Jeong H Y, et al. Crystal structure evolution of individual graphene islands during CVD growth on copper foil [J]. *Adv Mater* 2013, 25: 6744-6751.
- [21] Lopez G A, Mittermeijer E. The solubility of C in solid Cu [J]. *Scripta Mater*, 2004, 51: 1-5.
- [22] Weatherup R S, Bayer B C, Blume R, et al. In situ characterization of alloy catalysts for low-temperature graphene growth [J]. *Nano Lett*, 2011, 11: 4154-4160.
- [23] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, et al. Doping graphene with metal contacts [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 026803.
- [24] Li X S, Zhu Y W, Cai W W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes [J]. *Nano Lett*, 2009, 9: 4359-4363.

- [25] Lin X G, Li J C, Kang J Y. Design of type-II Mg( $x$ )Zn(1- $x$ )O:N/ZnO superlattices for UV photodetector applications [J]. *Semicond Sci Tech*, 2010, 25: 045012.
- [26] Peressi M, Binggeli N, Baldereschi A. Band engineering at interfaces: theory and numerical experiments [J]. *J Phys D Appl Phys*, 1998, 31: 1273-1299.
- [27] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Geim Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 187401.
- [28] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets [J]. *Nature*, 2007, 446: 60-63.
- [29] Das A, Pisana S, Chakraborty B, et al. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3: 210-215.
- [30] Ren Y, Chen S, Cai W, et al. Controlling the electrical transport properties of graphene by in situ metal deposition [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 053107.

## Control Growth of Mono-and Bilayer Graphene Films and the Modulation of Graphene Conductivity

WU Ya-ping, KANG Jun-yong\*

(Key Lab of Semiconductor Materials and Applications of Fujian Province, School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A hot wall chemical vapor deposition (CVD) system is used to synthesize two-dimensional graphene films on Cu-Ni alloy foils. Growth parameters are modulated to investigate their effects on graphene coverage. By understanding the growth mechanism and optimizing growth parameters, large-area uniform monolayer and strong coupling bilayer graphene are successfully achieved. Based on the monolayer graphene, Au nanoparticles and films are deposited respectively, displaying a size-dependent electronic characteristic: isolated Au nanoparticles produce n-type doping of graphene, while continuous Au films produce p-type doping. First-principle calculations suggest that different doping properties of Au-graphene system are induced by interactions between graphene and different Au configurations. Accordingly, graphene field effect transistors (FET) are fabricated, with the in situ measurements suggesting the tunable conductivity type and level by well controlling the Au configurations.

**Key words:** graphene; chemical vapor deposition; electronic structure; the first-principles calculations