第 27 卷第 11 期 Volume 27 Number 11 2017年11月 November 2017

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.11.17

工作气体对 APCVD 石墨 烯薄膜生长和性能的影响

刘庆渊^{1,2},苏东艺²,彭继华¹

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院,广州 5106412. 广州今泰科技股份有限公司,广州 510000)

摘 要: 以铜箔为基底,采用常压化学气相沉积(APCVD)方法制备石墨烯,控制总气体流量不变,改变甲烷流量(甲烷流量与总气体流量之比),利用 RAMAN、SEM、分光光度计、四探针电阻率测试仪等对样品的形貌、结构、透光率及导电性能进行表征,讨论甲烷流量比改变对石墨烯生长过程和性能的影响。结果表明:甲烷流量比越大,甲烷分解出的碳原子越多,铜箔表面覆盖石墨烯越完整。当甲烷流量比增加到一定程度时,会得到过量的碳原子形成碳原子团聚集在铜箔表面。甲烷流量比越大,所制备的石墨烯 *I*_D/*I*_G 比值越大,缺陷越多,导电性降低。石墨烯的透光性受到层数和缺陷的制约,当甲烷流量比为 20%时,透光率最高,波长 550 nm 处透光率达到 86%。

关键词:石墨烯;常压化学气相沉积(APCVD);生长过程;光电性能 文章编号:1004-0609(2017)-11-2315-07 中图分类号:TQ127.1 文献标志码:A

石墨烯的内部载流子密度高达 1.0×10¹³ cm⁻²,室 温下载流子迁移率为 1.5×10⁴ cm²/(V·s),具有极高的 导电性;单层石墨烯的透光率为 97.7%,透光性较高。 从化学稳定性、柔韧性、导电性、透明性、导热性以 及原料成本方面考虑,石墨烯被认为是最有前途的透 明导电薄膜的材料,在光电器件领域有着优异的前景。 此外,对于锂离子电池方面的应用,大规模工业化生 产单层或少层石墨烯也是急需解决的重点问题^[1]。目 前,低成本大规模化制备石墨烯材料对于整个石墨烯 产业的发展至关重要。化学气相沉积(CVD)方法由于 其制备成本较低,石墨烯质量较好,能够大面积生产 等特点,最有可能成为大规模工业化应用石墨烯作为 透明导电膜使用的制备方法。

自从 LI 等^[2]在 2009 年利用在铜表面进行化学气 相沉积方法生成了石墨烯以来,许多研究者投入了 CVD 方法制备石墨烯的相关机理及制备工艺的研究。 目前采用 CVD 方法,已经在 Cu、Ni、Ir、Ru 等金属 基底以及玻璃、蓝宝石等^[3-4]等无机非金属基底上制备 出了石墨烯。LEE 等^[5]采用 CVD 方法制备出了均匀的 双层石墨烯,打破了自限制单层石墨烯的生长模式。 目前的研究表明,在铜基材上制备石墨烯薄膜,其均 匀性和层数可控性上要优于在 Ni 基材上制备的石墨 烯^[6],且其价格低廉,所制备石墨烯易转移^[7],展现了 良好的工业应用发展前景。CVD 方法制备石墨烯薄膜 的质量仍受到诸多因素的影响,研究发现,工作气体 甲烷与氢气的流量比值和气压影响石墨烯的初始形 貌^[8],铜箔退火及稀盐酸处理对生长石墨烯质量也有 较大影响^[9],APCVD 石墨烯的厚度与工作气体甲烷浓 度密切相关^[10]。石墨烯的电阻随生长温度升高而下 降^[11],电阻受制于晶界及内部的缺陷^[12–13]。与低压化 学气相沉积(LPCVD)方法制备石墨烯相比,常压化学 气相沉积(APCVD)对设备要求较少,制备成本相对较 低,但 APCVD 法制备石墨烯的相关研究仍较少,且 目前 APCVD 法制备的石墨烯质量尚难达到工业应用 要求。

为了探索 APCVD 方法制备石墨烯中的气体流量 比,尤其工作气体中碳源流量比对石墨烯的生长过程 和性能的影响,本文作者采用铜箔为基底,控制生长 过程的甲烷流量比(甲烷流量与总气体流量之比)制备 石墨烯薄膜,对样品的形貌、结构、透光率及导电性 能进行表征,为低成本大规模工业化制备石墨烯提供 一定的研究基础。

收稿日期: 2016-07-08; 修订日期: 2016-11-20

基金项目: 广东省省级科技计划资助项目(2015B090923006); 广州市科技计划资助项目(201604010020)

通信作者: 彭继华, 副教授, 博士; 电话: 13423634338; E-mail: jhpeng@scut.edu.cn

1 实验

1.1 石墨烯的生长

采用常压化学气相沉积法(APCVD),使用甲烷作为碳源气体,以铜箔作为生长基底,将铜箔依次放于丙酮、无水乙醇、去离子水中进行超声清洗 10 min,去除表面油污等,然后将其用高压气体吹干,置于石英坩埚中,放入管式炉恒温区中。将石英管抽真空,再通入氩气保持管内常压。氩气流量保持 300 mL/min,从室温升至 950 ℃,通入一定量氢气热处理 30 min,去除铜箔表面氧化物;生长过程保持甲烷和氢气的总流量为 50 mL/min 不变,调整不同的工作气体流量配比,不同分组的实验工作气体流量及甲烷流量比见表 1。

表1 制备样品的工作气体流量及甲烷流量比

 Table 1 Working gas flow and methane flow percentage of different group

Sample	Methane flow/	Hydrogen flow/	Methane flow
No.	$(mL \cdot min^{-1})$	$(mL \cdot min^{-1})$	percentage/%
А	2.5	47.5	5
В	5	45	10
С	10	40	20
D	15	35	30
Е	20	30	40

1.2 石墨烯的转移

在制备好的石墨烯表面旋涂一层 PMMA 溶液(质量分数为 6%的 PMMA 溶于苯甲醚溶液),烘干使 PMMA 固化。将所得的 PMMA/石墨烯/铜基底结构样 品置于 68 g/L 的过硫酸铵溶液中,使其漂浮在溶液上, 腐蚀数小时将铜基底彻底溶解去除。将得到的 PMMA/ 石墨烯透明膜用去离子水清洗,用目标基底(如氧化硅 片、石英片等)捞起透明膜,使 PMMA/石墨烯紧贴在 目标基底表面,静置一段时间,再烘干使得石墨烯能 与基底实现紧密接触。将得到的 PMMA/石墨烯/目标 基底浸泡于丙酮中,多次置换丙酮,将 PMMA 溶解 去除,便获得最终的石墨烯转移样品。

1.3 测试与表征

采用法国 HJY 公司生产的 LabRAM Aramis 显微 拉曼光谱仪测试样品的拉曼图谱;采用美国 Agilent 公司生产的 cary60 紫外可见分光光度计对样品的透光 率进行表征;采用广州昆德科技生产的 KDY-1 型四 探针电阻率测试仪对样品的方阻进行表征;采用荷兰 NOVA NANOSEM 430 型扫描电镜获得样品的 SEM 形貌。

2 结果与讨论

2.1 铜箔表面 SEM 及 EDS 表征结果

图1所示分别表示表1中各条件下制备于铜箔上 石墨烯样品的 SEM 像。A 组样品表面存在颜色深浅 区别,图2(a)和2(b)所示为颜色不同的区域EDS结果。 从 EDS 分析结果来看,图 2(a)所示浅色区域的碳含量 较低,仅8.21%、浅色区域外的深色区(见图2(b))中碳 含量则达到 14.17 %。 图 2(c)和(d)所示为 D 样品颗粒 状区域(深色区)及非颗粒状区域的 EDS 结果,同样 地,深色区中碳含量较高。就A组样品而言,工作气 体中甲烷浓度低,此现象产生的原因有两种:一种可 能是由于氢气过量而碳源供应不足,在同等生长时间 内未能在铜箔表面完全覆盖均匀的石墨烯;另一种可 能是部分区域石墨烯与过量的氢气产生反应。就D组 样品而言,因为工作气体中甲烷浓度较高,深色区域 可能是团聚的石墨相颗粒物。表1中列出的其他组别 样品,如C组样品则给出均匀、覆盖完整的膜层。因 此,石墨烯的形貌受制于相关制备工艺参数。

2.2 拉曼光谱分析

图 3 所示为 5 组不同工作气体所制备的石墨烯样 品的拉曼表征结果,图 4 所示为根据拉曼结果计算出 的相关比值及 2D 峰半峰宽值(FWHM)。从图 3 可以看 出,5 组样品均出现了位于 1350 cm⁻¹ 附近的 D 峰(sp² 杂化碳蜂窝状结构的无序度指纹峰)、1580 cm⁻¹ 附近 的 G 峰(由 sp²杂化 C—C 的面内伸缩振动引起)以及 2700 cm⁻¹ 附近的 2D 峰(为双声子双共振拉曼过程,与 石墨烯的层数有关)等石墨烯的特征峰^[14-15]。可以判断 在本实验条件下,在铜箔表面生成的薄膜为石墨烯。

根据相关研究, D 峰是涉及一个缺陷散射的双共 振拉曼过程, 所以石墨烯的缺陷会反映在其拉曼图谱 的 D 峰上, 通常可用 *I*_D/*I*_G 的比值表征缺陷密度, 比值 越大表示缺陷密度越高^[16]。2D 峰是双声子拉曼共振 峰, 为区域边界声子的二级拉曼散射峰, 通常对石墨 烯层数有直观反应, 而且随着石墨烯层数的增加, 2D 峰的半高宽会逐渐增加, *I*_{2D}/*I*_G 的比值会逐渐减 小^[17-19]。由图 3 和 4 的拉曼表征结果可以看出, 随着 甲烷流量比的增加, *I*_D/*I*_G 的比值在甲烷流量比为 5%~ 20%之间有缓慢增加的趋势,在20%~30%之间增加较快,而在30%~40%之间增加缓慢。因此,在本实验条件下,随着甲烷流量比的增加,所制备的石墨烯缺陷呈现逐渐增多的趋势,且增速不均匀。在甲烷流量比为5%~20%时,*I*_{2D}/*I*_G的比值随着甲烷流量比的增加呈现增加的趋势;在20%~30%时,随甲烷流量比的增加 呈现减小的趋势;当甲烷流量比大于30%时,随甲烷 流量比的增加又呈现增加的趋势。2D峰的FWHM在 甲烷流量为5%~10%时随甲烷流量比增加而减小,在 甲烷流量比为10%~30%时随随甲烷流量比增加而减小,在 甲烷流量比大于30%随甲烷流量比增加而减小。 2D峰的FWHM与*I*_{2D}/*I*_G的变化规律所反映的石墨烯 的厚度变化趋势类似,5组实验的*I*_{2D}/*I*_G比值均小于1,可以判断为少层石墨烯,且其中D组样品厚度最大, B、C和E组相对较薄。这表明在常压状态下,总气 体流量一定时,石墨烯厚度的变化并不仅仅随着甲烷 流量增加而增加,而且会根据其中的气体流量配比不 同而变化,与工作气体中的甲烷和氢气的流量比有着 密切的关系。

2.3 工作气体对 APCVD 石墨烯生长的影响

对于少层石墨烯的生长原理,目前主要有两种观 点。其一是生长初始阶段,所形成的石墨烯晶核是少 层的,形核后靠近衬底的石墨烯生长速度预计比项层 的快,而且有研究发现氢气可以将上层多余的石墨烯 片层刻蚀^[20-21]。其二是新的一层的石墨烯直接在已经 存在的石墨烯和铜基底的界面空间中形核生长^[22]。对 于石墨烯生长过程,起着关键作用的是甲烷和氢气这 两种工作气体。由式(1)可知,甲烷作为碳源气体,在 高温下,C—H 键逐渐断裂,同时产生氢气。甲烷脱





图 2 铜箔表面的 EDS 结果

Fig. 2 EDS results of different samples: (a), (b) Sample A; (c), (d) Sample D





Fig. 3 Raman spectra of graphene film samples prepared at various methane flow ratio

氢后,形成的碳原子或者其他单体会在金属表面上互相聚集,形成新的 C—C 键、团簇,开始成核长大过

程。临界晶核形成后,后续的碳原子(单原子或团簇) 会附着到临界晶核上,使晶核长大^[23]。目前的研究表 明,氢气在石墨烯生长过程中主要有两方面的作用, 一是氢气高温下分解出氢原子可以作为催化剂,促进



图4 拉曼峰统计值及 2D 峰半高宽

Fig. 4 Raman peak statistical results of graphene

甲烷分解,其二是氢气能够刻蚀石墨烯的边界和内部 缺陷^[24]。此外,根据相关理论研究,氢气的引入可以 带走一些额外的吸附在石墨烯表面上多余的碳原子, 或者修复缺陷^[25]。反应式(1)如达到动力学平衡,将确 定基体附近碳势,即限制新核的形成和石墨烯畴的长 大速度。

$CH_4(g) \leftrightarrow C(s) + 2H_2(g)$ (1)

在本实验条件下总的气体流量不变的情况下,随 着甲烷流量比的增加,相对的氢气流量逐渐减少,根 据式(1),存在一个平衡常数,氢气减少,平衡右移, 有助于甲烷的高温分解过程,碳势高促进了石墨烯的 形核和生长过程。图 1(a)和(b)中还有部分贫碳区域, 到图 1(c)中碳层基本分布均匀,表明随着甲烷流量比 的增加,式(1)中的反应右移,甲烷分解速度加快,碳 的形核和生长过程也加快,使得样品表面碳层的覆盖 速度加快。随着甲烷流量比继续增加,分解过程继续 右移,分解出过量的碳聚集成团,分布在铜箔表面, 如图 1(d)和 1(e)所示。此外,随着甲烷流量比的增加, 氢气流量减少,氢气对石墨烯的边界和内部缺陷刻蚀 作用比较小,对吸附在表面的多余碳原子的移除能力 也下降,导致所制备的石墨烯样品的缺陷逐渐增加, 与图4中I_D/I_G的比值呈现逐渐增加的趋势一致。因此, 在制备温度一定条件下,制备片层石墨烯的表面质量 受制于反应气氛的碳势。

2.4 石墨烯光电性能表征

图 5 所示为各组石墨烯样品转移至石英玻璃片后 所测得的透光率,通常以 550 nm 波长的可见光做判 断。其中 A、D 两组样品透光率偏小,C组的透光率 最大,达到 86%,其次为 B 组,再次为 E 组。相关研 究表明,随着石墨烯的层数增加,其透光率将下降。 根据图 4 中的 *I*_{2D}/*I*_G比值,这 A、D 组样品相对较小, 表明石墨烯厚度相对较大,故而这两组的透光率较低。 而对于 B、C、E 这 3 组样品,其 *I*_{2D}/*I*_G比值相对较接 近,其中 C 组略大于 B 组,且 B 组略大于 E 组,表 明三者厚度中 C 组较小,E 组较厚。此外,由图 1(c) 可知,C 组样品表面的碳颗粒和浅色贫碳区域较少, 整体较为均匀,故其透光率较大。总体来说,石墨烯 的透光率与其 *I*_{2D}/*I*_G 比值密切相关,即与石墨烯的厚 度相关程度较大,此外也受石墨烯的均匀性和缺陷程 度的影响。

图 6 所示为将石墨烯转移至石英玻璃片后各组样 品的方阻的测试结果,其中每组样品的方阻取是用四

探针电阻率测试仪压头任意选取覆盖了石墨烯的样品 区域多个位置求得平均值,其中工字形表示其标准差, 其标准差值较大说明生长的石墨烯并不均匀, 与图 1 所示碳分布并不均匀的结果是一致的。从图 6 中可以 看出,随着甲烷流量比增大,样品方阻值从 2118 Ω/□ 增至 5870 Ω/□, 呈现出逐渐增大的总趋势; 再由图 4 可知,方阻值有随 I_D/I_G的比值增大而增大的趋势,表 明石墨烯的方阻与其中的缺陷有着密切的联系,缺陷 越多,导致其导电性能越差。根据图4中I_D/I_G的比值, 虽然C组样品的缺陷比B组样品的多,但C组样品的 方阻与 B 组相比并未呈现显著的增加;而由图 1(c)和 (b)可知, C 组样品的贫碳区少,相对更均匀,这可能 是导致其方阻并未显著增加的原因,表明石墨烯的方 阻与其均匀性有关。此外,其方阻值较大与转移过程 中 PMMA 残留有关,对其转移过程中的 PMMA 去除 方法需进一步改善。



图5 石墨烯透光率测试结果

Fig. 5 Visible light transmittance of graphene film



图6 石墨烯方阻测试结果

Fig. 6 Sheet resistance of graphene film

3 结论

1) 以铜箔为基底,采用低成本的常压化学气相沉积法(APCVD),制备出少层石墨烯,其中在甲烷流量比为 5%时,所得到的石墨烯缺陷最少,其 *I*_D/*I*_G的比值为 0.18;在甲烷流量比为 20%时,所制备的石墨烯可见光透光率最大,为 86%。

2) 在保持总气体流量不变的条件下,甲烷流量比 越大,甲烷分解出的碳原子越多,铜箔表面覆盖石墨 烯越完整,但在本实验条件下甲烷流量比大于 20%时, 会导致过量的碳原子形成碳原子团聚集在铜箔表面。 同时,甲烷流量比越大,所制备的石墨烯 *I*_D/*I*_G比值从 0.18 增加至 0.35,缺陷呈现增加的趋势,方阻从 2118 Ω/□增至 5870 Ω/□,导电性呈现下降的趋势。

REFERENCES

- 曹 亮, 王安安, 艾立华, 贾 明, 刘业翔. 石墨烯在锂离子 电池材料性能优化中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 807-820.
 CAO Liang, WANG An-an, AI Li-hua, JIA Ming, LIU Ye-xiang. Application of graphene in performance optimization of lithium ion battery materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 807-820.
- [2] LI X, CAI W, AN J. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. Science, 2009, 324(5932): 1312–1314.
- [3] 陈旭东,陈召龙,孙靖宇,张艳锋,刘忠范. 石墨烯玻璃: 玻 璃表面上石墨烯的直接生长[J]. 物理化学学报, 2016, 32(1): 14-27.
 CHEN Xu-dong, CHEN Zhao-long, SUN Jing-yu, ZHANG Yan-feng, LIU Zhong-fan. Graphene glass: Direct growth of graphene on traditional glasses[J]. Acta Physico-Chimica Sinica,
- 2016, 32(1): 14-27.
 [4] 刘庆彬, 蔚 翠, 何泽召, 王晶晶, 李 佳, 芦伟立, 冯志红. 蓝宝石衬底上化学气相沉积法生长石墨烯[J]. 物理化学学报, 2016, 32(3): 787-792.
 LIU Qing-bin, YU Cui, HE Ze-zhao, WANG Jing-jing, LI Jia, LU Wei-li, FENG Zhi-hong. Epitaxial graphene on sapphire substrate by chemical vapor deposition[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(3): 787-792.
- [5] LEE S, LEE K, ZHONG Z. Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition[J]. Nano Letters, 2010, 10(11): 4702–7.
- [6] 张 玮, 满卫东, 涂 昕, 林晓棋. 衬底对 CVD 生长石墨烯 的影响研究[J]. 真空与低温, 2013, 19(4): 195-202, 213.

ZHANG Wei, MAN Wei-dong, TU Xin, LIN Xiao-qi. Substrates for CVD growth of graphene research[J]. Vacuum and Cryogenics, 2013, 19(4): 195–202, 213.

 [7] 陈 昱,何凯新,刘雨彤,张 端.大面积单层石墨烯薄膜的 生长与转移[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2016, 37(2): 29-33.

CHEN Yu, HE Kai-xin, LIU Yu-tong, ZHANG Duan. The growth and transfer of the large-area single-layer graphene films[J]. Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition), 2016, 37(2): 29–33.

- [8] 葛 雯, 吕 斌. Cu 箔衬底上石墨烯纳米结构制备[J]. 材料 科学与工程学报, 2013, 31(4): 489-494.
 GE Wen, LU Bin. Growth of graphene nanostructure on Cu foils[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2013, 31(4): 489-494.
- [9] 宋瑞利,刘 平,张 柯,刘新宽,陈小红,李 伟,马凤仓, 何代华. 铜箔表面化学气相沉积少层石墨烯[J]. 材料科学与 工程学报, 2016, 34(1): 96-100, 165. SONG Rui-li, LIU Ping, ZHANG Ke, LIU Xin-kuang, CHEN Xiao-hong, LI Wei, MA Feng-cang, HE Dai-hua. Synthesis of few-layer graphene on cooper foil surface by CVD[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2016, 34(1): 96-100, 165.
- [10] KUI H, CUN Z J, JIAN Z H. Growth behaviors of graphene on Cu foil by APCVD using methane[C]//International Photonics and Optoelectronics Meetings. Nanophotonics, Nanoelectronics and Nanosensor 2013. America: Optical Society of America, 2013: N3 Poster Session. 55.
- [11] 王永祯,王 勇,刘志涛,蔡晓岚. 石墨烯透明导电薄膜的合成与表征[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1817–1822.
 WANG Yong-zhen, WANG Yong, LIU Zhi-tao, CAI Xiao-lan. Synthesis and characterization of graphene transparent conductive films[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7): 1817–1822.
- [12] CUMMINGS A W, DUONG D L, NGUYEN V L. Charge transport in polycrystalline graphene: Challenges and opportunities[J]. Advanced Materials, 2014, 26(30): 5079–5094.
- [13] HUANG P Y, RUIZ-VARGAS C S, van der ZANDE A M, WHITNEY W S, LEVENDORF M P, KEVEK J W, GARG S, ALDEN J S, HUSTEDT C J, ZHU Y, PARK J W, MCEUEN P L, MULLER D A. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts[J]. Nature, 2011, 469(7330): 389–392.
- [14] DRESSELHAUS M S, JORIO A, HOFMANN M. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy[J]. Nano Letters, 2010, 10(3): 751–758.
- [15] 黄宛真,杨 倩,叶晓丹,孔凡志.石墨烯层数的表征[J].材料导报,2012,26(4):26-30.
 HUANG Wan-zhen, YANG Qian, YE Xiao-dan, KONG Fan-zhi. Characterization of graphene layers[J]. Materials Review, 2012, 26(4): 26-30.

- [16] LI B, ZHOU L, WU D. Photochemical chlorination of graphene[J]. ACS Nano, 2011, 5(7): 5957–5961.
- [17] BAE S, KIM H, LEE Y. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(8): 574–578.
- [18] 吴娟霞,徐华,张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. 化学学报, 2014, 72(3): 301-318.
 WU Juan-xia, XU Hua, ZHANG Jin. Raman spectroscopy of graphene[J]. Acta Chimica Sinica, 2014, 72(3): 301-318.
- [19] MALARD L M, PIMENTA M A, DRESSELHAUS G Raman spectroscopy in graphene[J]. Physics Reports, 2009, 473(5): 51–87.
- [20] KALBAC M, FRANK O, KAVAN L. The control of graphene double-layer formation in copper-catalyzed chemical vapor deposition[J]. Carbon, 2012, 50(10): 3682–3687.
- [21] WU W, YU Q, PENG P. Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive

electrodes[J]. Nanotechnology, 2011, 23(3): 035603.

- [22] WU B, GENG D, GUO Y. Equiangular hexagon-shapecontrolled synthesis of graphene on copper surface[J]. Advanced Materials, 2011, 23(31): 3522–3525.
- [23] 马秀芳, 孙科举, 李微雪. 金属衬底上石墨烯生长机理研究 进展[J]. 科学通报, 2012, 57(12): 987-994.
 MA X F, SUN K J, LI W X. Progress in studies of graphene growth mechanism on transition-metal surfaces[J]. Chin Sci Bull (ChinVer), 2012, 57(12): 987-994.
- [24] VLASSIOUK I, REGMI M, FULVIO P. Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene[J]. ACS Nano, 2011, 5(7): 6069–6076.
- [25] 武 平.金属表面石墨烯生长机理的理论研究[D].合肥,中 国科学技术大学, 2014: 82-86.

WU Ping. Theoretical studies of graphene growth on metal surface[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014: 82–86.

Influence of working gas on growth and property of graphene film prepared by APCVD

LIU Qing-yuan^{1, 2}, SU Dong-yi², PENG Ji-hua¹

School of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;
 Guangzhou GrandTech Company Limited, Guangzhou 510000, China)

Abstract: Graphene films were prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) method using cooper foils as substrates. The morphology and structure of graphene were tested by SEM and Raman spectroscopy, and the optical and electrical properties were analyzed by UV spectrometer and four-probe instrument. The influences of various methane flow percentage in a certain total flow on the growth and properties of the prepared graphene were studied. The results show that with the increase of methane flow percentage, there are more carbon atoms decomposed by methane, and more area is covered by graphene. When methane flow percentage increases to a certain extent, there is an excess of carbon atoms which is responsible for carbon aggregation forming the clusters on the surface of Cu foil. Meanwhile, with the increase of methane flow percentage, the I_D/I_G ratio increases, which means there are more defect of graphene and the deterioration of electrical conductivity. The transparency of grapheme film is controlled by its thickness and defects, which can be 86% at 550 nm in wavelength, when the methane flow percentage is 20%. **Key words:** graphene; atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD); growth; property

Foundation item: Project(2015B090923006) supported by Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China; Project(201604010020) Supported by Science and Technology Program of Guangzhou, China

Received date: 2016-07-08; Accepted date: 2016-11-20

Corresponding author: PENG Ji-hua; Tel: +86-13423634338; E-mail: jhpeng@scut.edu.cn

(编辑 何学锋)