



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102120574 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 13

(21) 申请号 201110060953. 3

(22) 申请日 2011. 03. 15

(71) 申请人 东南大学

地址 210096 江苏省南京市四牌楼 2 号

(72) 发明人 倪振华 詹达 申泽骧 丁荣

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51) Int. Cl.

C01B 31/04 (2006. 01)

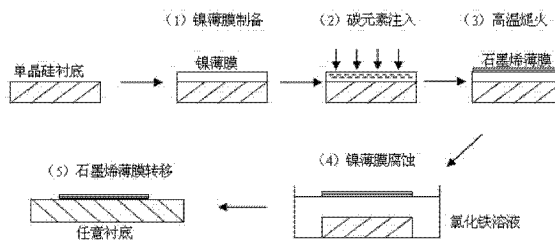
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

制备大范围二维纳米材料石墨烯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备大范围二维纳米材料石墨烯的方法,首先在单晶硅表面镀 100-300 纳米 (nm) 镍薄膜,然后利用离子注入的方式,将碳元素注入到镍薄膜中。再经过高速退火(退火温度在 600-1000 摄氏度之间,真空度为 10^{-5} 至 1 帕 (Pa),退火时间 15 分钟至一小时),然后降至室温,使碳原子从镍膜中析出并重组。至此,镍薄膜表面就会有一层石墨烯薄膜(薄膜厚度取决于各实验参数,如碳注入含量等)。将样品放入氯化铁 ($FeCl_3$) 溶液中,镍薄膜会被腐蚀,石墨烯薄膜会分离并漂浮在液体表面。此时,可以用任意衬底将此石墨烯薄膜从液体中转移出。这样大范围的石墨烯薄膜就制作完成,大小可达数厘米。



1. 一种制备大范围二维纳米材料石墨烯的方法,其特征是利用碳元素高速离子注入的方式提供碳源来制备大范围石墨烯;具体步骤如下:

一、镍薄膜制备:采用溅射法或脉冲激光沉积法方法制备镍薄膜,薄膜厚度在100-300nm之间,

二、碳元素注入:利用高速离子注入的方法,将碳元素注入到镍薄膜的表面,离子注入的剂量(Dose)范围为 5×10^{15} - 5×10^{16} cm^{-2} ,能量为:500-1000eV,

三、高温退火:在温度为600-1000摄氏度下退火,退火时间为15分钟-60分钟,真空条件为 10^{-5} Pa至1Pa,

四、镍薄膜腐蚀:利用溶液浓度在0.25-1摩尔/升的氯化铁或硝酸铁溶液腐蚀镍薄膜,使石墨烯薄膜漂浮在溶液表面,腐蚀时间在3-24小时,

五、石墨烯薄膜转移:利用任意衬底,将漂浮在溶液表面的石墨烯薄膜转移出,即获得大范围的石墨烯薄膜;这样大范围的石墨烯薄膜就制作完成,大小可达数厘米。

2. 根据权利要求1所述的制备大范围二维纳米材料石墨烯的方法,其特征是所述的镍薄膜可以是铜或其它过渡金属薄膜。

制备大范围二维纳米材料石墨烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二维纳米材料石墨烯的制备方法,及其制备工艺,特别是一种利用碳元素注入的方式制备大范围石墨烯的方法,及其制备工艺。本发明属材料技术领域。

背景技术

[0002] 石墨烯(graphene)是由碳原子构成的二维晶体,也有人使用“单层石墨”作为其称呼。在石墨烯中,碳原子以 sp^2 杂化并排列成蜂窝状六角平面结构。石墨烯也是其它碳材料同素异形体的基本构成单元。

[0003] 石墨烯是由 2004 首先被英国曼彻斯特大学的科学家发现的,石墨烯的发现者于 2010 年获得了诺贝尔物理学奖。石墨烯中载流子的室温迁移率 $>20000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,比目前所知的任何半导体材料都高,包括半导体行业中大规模应用的硅材料,被认为是未来纳米电子器件中硅的替代者。石墨烯在光电领域的应用也非常广泛,包括基于石墨烯的太阳能电池,光电探测器等。石墨烯在光电、生物及其他材料领域的应用都是基于大范围生长的石墨烯薄膜的基础上的。

[0004] 目前制备石墨烯薄膜的方法大致有以下几种:胶带剥离法、碳化硅外延生长法、氧化石墨还原法、溶液直接剥离法、化学气相沉积法等。以上提到的方法各有其利弊:胶带剥离法可以制备高质量的石墨烯,但是目前此方法制备的石墨烯面积小于 $1 \text{ 毫米} \times 1 \text{ 毫米}$,只能用于基础实验研究。碳化硅上外延生长的石墨烯,虽然面积大且均匀,但是此方法获得的石墨烯质量还有待提高,且石墨烯与碳化硅衬底间有较强的相互作用,碳化硅衬底也极其昂贵。氧化石墨还原法或溶液直接剥离法,虽然可以获得较大面积的石墨烯薄膜,但是由于制备过程在石墨烯中引进了较多的缺陷,且单片石墨烯尺寸过小(约 100 纳米),从而导致得到的薄膜不连续,其导电性也急待提高。最近,研究者们发现在镍或铜等过渡金属表面利用化学气相沉积法可以制备大面积的石墨烯薄膜,且质量也不错。但是此方法获得的石墨烯薄膜厚度的可控性较差,镍金属上会长出厚度不均匀的多层膜,而铜上只能生长出单层薄膜和少量的双层薄膜。

发明内容

[0005] 技术问题:本发明所要解决的技术问题是提出一种制备大范围二维纳米材料石墨烯的方法,利用碳元素注入的方式制备石墨烯薄膜,以克服现有诸多方法的弊端,如石墨烯尺

寸小、质量不高、厚度可控性较差等。

[0006] 技术方案:本发明利用碳元素高速离子注入的方式提供碳源,制备大范围石墨烯薄膜:首先,在单晶硅表面镀 $100\text{--}300\text{nm}$ 镍薄膜,然后利用离子注入的方式,将碳元素注入到镍薄膜中,再经过退火(退火温度在 $600\text{--}1000$ 摄氏度之间,真空度 10^{-5} 至 1 帕,退火时间 15 分钟至 1 小时),然后降至室温,使碳原子从镍膜中析出并重组生成石墨烯薄膜。最后,利用氯化铁溶液腐蚀镍薄膜,然后用任意衬底将此石墨烯薄膜从液体表面转移出,这样

大范围的石墨烯薄膜就制作完成,大小可达数厘米。

[0007] 该制备工艺流程及控制条件具体如下:

一、镍薄膜制备:采用溅射法 (Sputtering) 或脉冲激光沉积法 (Pulsed Laser Deposition) 等方法在单晶硅表面镀镍薄膜,薄膜厚度在 100-300nm 之间,

二、碳原子注入:利用高速离子注入的方法,将碳元素注入到镍薄膜的表面,离子注入的剂量 (Dose) 为 5×10^{15} - 5×10^{16} cm^{-2} ,能量为 500-1000eV,

三、高温退火:在 600-1000 摄氏度下退火,退火时间为 15 分钟-60 分钟,真空条件为 10^{-5} Pa 至 1Pa,

四、镍薄膜腐蚀:利用浓度为 0.25-1 摩尔/升的氯化铁溶液腐蚀镍薄膜,使石墨烯薄膜从衬底分离并漂浮在溶液表面,腐蚀时间为 3-24 小时,

五、石墨烯薄膜转移:用任意衬底将漂浮在溶液表面的石墨烯薄膜转移出,即获得大范围的石墨烯薄膜。

[0008] 有益效果:此方法获得的石墨烯薄膜,具有大尺寸(数厘米或更大)、质量好、且厚度可调(通过碳元素注入剂量来调控)等优势:相比与胶带剥离法,此方法获得的石墨烯尺寸非常大;相比于氧化石墨还原法,此方法获得的石墨烯单片尺寸大,且质量较高;相比于碳化硅外延生长法,此方法获得的石墨烯成本低廉,且与衬底无相互作用;相比与化学气相沉积法,此方法获得的石墨烯具有厚度可调的特点。并且,此生长方法与目前的半导体工艺条件结合的非常好,其中镍薄膜的沉积、碳元素离子注入、退火等手段在目前半导体行业都是非常成熟的工艺。这就极大的节省了开发及设备成本。所以此生长方法将能更快地推动石墨烯在半导体工业界的广泛应用,并能产生巨大的经济效应。

附图说明

[0009] 图 1 是本发明的流程示意图。

[0010] 图 2 为本发明实例 1 中获得的石墨烯薄膜的拉曼光谱图。

[0011] 具体实施方式

制备方法:(1)首先在单晶硅表面镀 100-300nm 的镍薄膜。可用溅射法 (Sputtering) 或其他薄膜生长方法,

(2)利用离子注入的方式,将碳元素子注入到镍薄膜中。碳原子在镍薄膜中的分布可用软件精确模拟得出,碳原子的含量也可精确控制,

(3)将样品高速退火后降至室温,退火温度在 600-1000 摄氏度 ($^{\circ}\text{C}$) 之间,真空度 10^{-5} Pa 至 1Pa,退火时间 15 分钟至一小时。至此,镍薄膜表面会有一层石墨烯薄膜,

(4)将含有石墨烯薄膜的样品放入氯化铁溶液中(时间为 3 小时以上)。镍薄膜会被腐蚀,石墨烯薄膜会从衬底分离并漂浮在液体表面,

(5)此时,可以用任意衬底将此薄膜从液体中转移(可以用表面有 300nm SiO_2 薄膜的单晶硅衬底)。这样大范围的石墨烯薄膜即制作完成,大小可达数厘米。

[0012] 参照图 1 所示实验流程,以下用 3 个实施例,在允许范围内选择三组不同的实验控制参数,进行实施具体说明。

[0013] 实施例 1:按如下五个步骤实施

一、镍薄膜制备:利用溅射法 (Sputtering) 在单晶硅片(0.7 毫米厚)表面镀上均匀的

镍薄膜,厚度为 300nm,

二、碳元素注入:利用离子注入的方式将碳元素注入到镍薄膜中。离子注入的能量为 600eV, 剂量为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$,

三、高温退火:将注入碳元素后的样品放入高温炉中退火,退火温度为 900°C,退火时间为 30 分钟,真空度 10^{-5} Pa 。并在退火后降至室温。至此,镍薄膜表面会生长出一层石墨烯薄膜,

四、镍薄膜腐蚀:将表面有石墨烯薄膜的衬底放入氯化铁溶液中腐蚀,溶液浓度为 1 摩尔/升, 腐蚀时间为 10 小时。至此,镍薄膜会被完全腐蚀,而石墨烯薄膜则会分离并漂浮在溶液表面,

五、石墨烯薄膜转移:用表面有 300nm SiO_2 薄膜的硅衬底,将漂浮在溶液表面的石墨烯薄膜转移出,即获得大范围的石墨烯薄膜。

[0014] 按上述实验步骤获得石墨烯薄膜的拉曼光谱图在附图 2 中。

[0015] 实施例 2:一、镍薄膜制备:利用溅射法 (Sputtering) 在单晶硅片 (0.7 毫米厚) 表面镀上均匀的镍薄膜,厚度为 300nm,

二、碳元素注入:利用离子注入的方式将碳元素注入到镍薄膜中。离子注入的能量为 1000 eV, 剂量为 10^{16} cm^{-2} ,

三、高温退火:将注入碳元素后的样品放入高温炉中退火,退火温度为 800°C,退火时间为 45 分钟,真空度 1Pa。并在退火后降至室温。至此,镍薄膜表面会生长出一层石墨烯薄膜,

四、镍薄膜腐蚀:将表面有石墨烯薄膜的衬底放入氯化铁溶液中腐蚀,溶液浓度为 1 摩尔/升, 腐蚀时间为 10 小时。至此,镍薄膜会被完全腐蚀,而石墨烯薄膜则会分离并漂浮在溶液表面,

五、石墨烯薄膜转移:用表面有 300nm SiO_2 薄膜的硅衬底,将漂浮在溶液表面的石墨烯薄膜转移出,即获得大范围的石墨烯薄膜。

[0016] 省略检测结果。实施例 3:

一、镍薄膜制备:利用溅射法 (Sputtering) 在单晶硅片 (0.7 毫米厚) 表面镀上均匀的镍薄膜,厚度为 200nm,

二、碳元素注入:利用离子注入的方式将碳元素注入到镍薄膜中。离子注入的能量为 600eV, 剂量为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$,

三、高温退火:将注入碳元素后的样品放入高温炉中退火,退火温度为 1000°C,退火时间为 15 分钟,真空度 10^{-5} Pa 。并在退火后降至室温。至此,镍薄膜表面会生长出一层石墨烯薄膜,

四、镍薄膜腐蚀:将表面有石墨烯薄膜的衬底放入氯化铁溶液中腐蚀,溶液浓度为 0.5 摩尔/升, 腐蚀时间为 24 小时。至此,镍薄膜会被完全腐蚀,而石墨烯薄膜则会漂浮在溶液表面,

五、石墨烯薄膜转移:用表面有 300nm SiO_2 薄膜的硅衬底,将漂浮在溶液表面的石墨烯薄膜转移出,即获得大范围的石墨烯薄膜。

[0017] 省略检测结果。

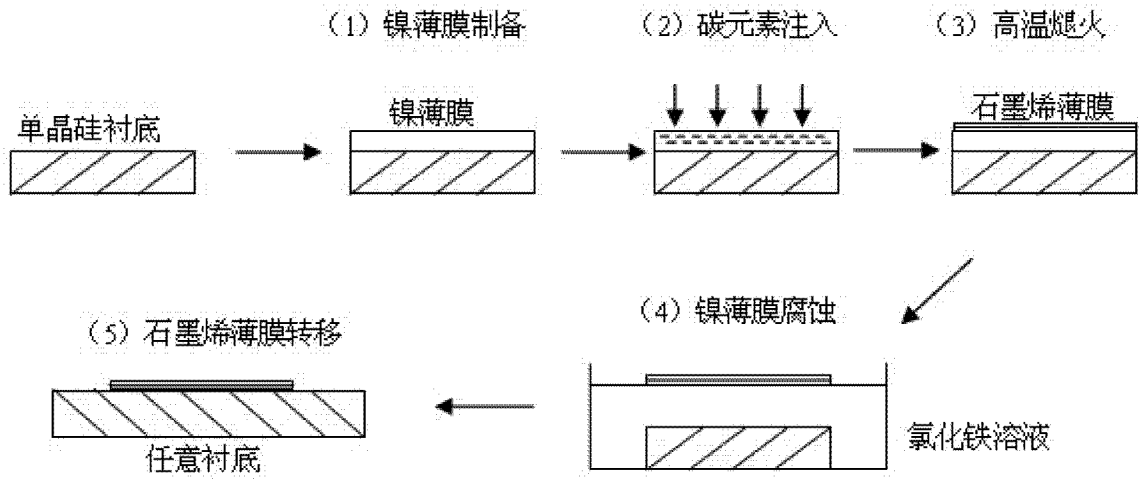


图 1

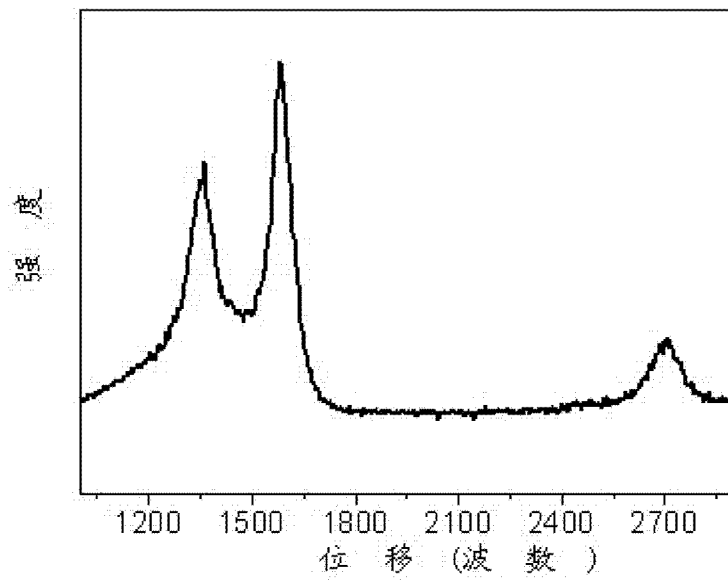


图 2