

石墨烯/碳化硅复合材料的制备: 气体不可忽视的作用

王文虎^{1,2}, 马溪平², 宋雨晴^{2*}, 刘忠范^{2,3*}

1. 中国石油大学理学院, 北京 102249

2. 北京石墨烯研究院, 北京 100095

3. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

* 联系人, E-mail: songyq@bgi-graphene.com; zfliu@pku.edu.cn

2024-08-31 收稿, 2024-10-09 修回, 2024-10-12 接受, 2024-10-14 网络版发表

国家自然科学基金(22105006)资助

摘要 随着半导体工业逐渐接近摩尔指数路线图的终点, 对于新材料探索的必要性使得我们把目光聚焦在不同类型的非传统材料上. 石墨烯拥有无与伦比的物理化学性质, 在传统碳化硅(silicon carbide, SiC)材料表面沉积连续态石墨烯薄膜, 可以赋予其全新的热、力、电等功能. 石墨烯与碳化硅的集成促进了一类新型材料的诞生, 极大拓宽了该类材料在电子器件、航空航天等诸多领域的应用. 石墨烯/碳化硅复合材料的制备一直备受关注, 然而在碳化硅衬底上直接制备高质量、均匀、层数可控的石墨烯仍是需要攻克的难题. 本文聚焦于石墨烯/碳化硅复合材料制备过程中的气相组分, 综述了石墨烯在碳化硅衬底表面生长的前-中-后阶段气体发挥的不同作用, 包括碳化硅衬底刻蚀、改性, 助力石墨烯生长, 石墨烯解耦几个方面, 涵盖了石墨烯/碳化硅复合材料制备过程中的各个关键步骤, 为石墨烯/碳化硅复合材料一体化制备工艺研发提供了全新思路. 本文进一步总结了气体对石墨烯/碳化硅复合材料制备的意义, 展望了其所面临的挑战和未来的发展方向.

关键词 石墨烯, 碳化硅, 化学气相沉积, 复合材料, 气相组分

石墨烯是材料科学领域迅速崛起的明星材料, 是由 sp^2 杂化碳原子键合形成的二维蜂窝状原子晶体材料. 这种严格的二维材料表现出极高的晶体和电子质量, 亦赋予了石墨烯诸多卓越的性质, 例如: 高载流子迁移率($200000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$)^[1]、高热导率($5300\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$)^[2]、高透光性(单层, 97.7%)^[3]、高机械强度(断裂强度 130 GPa , 杨氏模量 1.06 TPa)^[4]、高比表面积($2630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)^[5]、高柔性^[6]、高热稳定性、气体不透过性^[7]等, 使其在新领域电子器件^[8]、高频模拟器件^[9]、传感器^[10]、航空航天^[11]等应用场景中极具竞争力, 有望成为下一个颠覆性材料, 引领新的市场. 化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)技术在金属衬底上合成的石墨烯以其生长质量高、结构可调性好和可扩展性而受到广泛关注, 具有广阔的应用前

景^[12~14]. 然而对于大多数应用场景而言, 通过CVD法在金属衬底上生长的石墨烯必须转移到特定目标衬底上^[15], 并且大面积石墨烯薄膜的完整、洁净和高效转移仍然具有挑战性, 从而极大地阻碍了CVD石墨烯在高性能器件中的实际应用. 为破解原子层厚度的石墨烯薄膜的剥离转移难题, 直接在功能衬底表面通过原位高温生长工艺使得石墨烯在功能衬底表面共形生长成为全新的可替代方案, 激发了巨大的科学和工业兴趣^[16,17].

碳化硅(silicon carbide, SiC)作为第三代半导体材料的典型代表之一, 其导热性能好、热膨胀系数小、耐磨性高, 是高温、高频、抗辐射、大功率应用场景下的理想材料^[8], 也是目前晶体生长技术和器件制造水平最成熟、应用最广泛的宽禁带半导体材料之一,

引用格式: 王文虎, 马溪平, 宋雨晴, 等. 石墨烯/碳化硅复合材料的制备: 气体不可忽视的作用. 科学通报, 2025, 70: 4713–4727

Wang W, Ma X, Song Y, et al. The nonnegligible role of gases during the synthesis of graphene/silicon carbide composites (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4713–4727, doi: 10.1360/TB-2024-0928

目前在全球已经形成了材料、器件和应用产业链^[18]。面对后摩尔时代的到来,芯片性能和计算能力单靠标准的硅材料技术无法维持快速的指数倍增长,高温和漏电两大问题愈演愈烈^[9,10],凭借石墨烯极高的电子迁移率及高导电、导热特性,石墨烯/碳化硅高功率器件可显著降低电子设备的能耗^[19],且能够在更高的温度下提供比传统砷化镓异质结构更高的电阻精度^[20],为高性能电子器件带来了全新的材料选择,满足了更高计算速度和微型化集成电子器件不断增长的需求,无疑将推动着纳米电子领域向更高的水平发展。2024年1月,天津大学Zhao等人^[21]成功在单晶碳化硅衬底表面制得带隙为0.6 eV的半导体外延石墨烯(semiconducting epigraphene, SEG),其室温载流子迁移率超过 $5000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,是硅的10倍、其他二维半导体材料的20倍,且化学、机械和热稳定性高,SEG的问世为半导体行业的发展注入了新的动力。此外,一维的SiC纤维是具有高强度、耐高温、抗氧化、耐化学腐蚀并具有一定电磁波吸收特性的多晶陶瓷纤维,可作为陶瓷基复合材料的纤维增强体^[22]。SiC纤维与石墨烯复合,石墨烯可作为SiC纤维与基体的界面层,不仅能够改善陶瓷基体的脆性,而且可以有效增强陶瓷基复合材料的韧性和损伤容限,提高材料使用的可靠性。同时,复合材料既可以凭借石墨烯的高热稳定性、高强度和气体不透过性提高其热稳定性和机械强度,也可以利用石墨烯的导电性拓宽其电磁吸波频带、增强电磁屏蔽作用。同样在电磁防护领域,三维的SiC粉体^[23]与石墨烯复合所得材料具有轻质、易成型、介电损耗大等优点,石墨烯能够增强复合材料对电磁波的电导损耗、极化损耗、多级反射作用,从而有利于解决电磁污染问题^[24]。石墨烯与SiC粉体复合也可用于光催化等领域^[25]。由此可见,石墨烯/碳化硅纤维、粉体复合材料在各个领域同样拥有广阔的应用前景,值得广大学者深入探究。

目前, SiC表面原位生长石墨烯的方法主要包括化学气相沉积法^[26,27]和碳化硅衬底外延法(silicon carbide epitaxy)^[28,29],这两种方法制备的石墨烯单晶尺寸更大,载流子迁移率更高,受到了半导体行业的持续关注以及广泛的应用探索。近年来, CVD法取得了长足的进步, CVD法通常需要外来气相碳物种作为石墨烯生长碳源,在SiC表面生长石墨烯的反应过程中,气相反应和传质过程发挥着重大作用^[30]。与CVD法($\sim 1000^\circ\text{C}$)相比,碳化硅外延法通常使用的温度更高,高温促使Si原子升华、C原子重构形成石墨烯。通过该方法制备的石

墨烯质量和层数受衬底粗糙度^[31], SiC晶体类型^[32]、晶面^[33]和晶向^[34,35]影响更大。并且,由于C面和Si面的Si脱附反应动力学不同,石墨烯生长速率在C面比Si面快得多,往往需要通过使用高纯氩气(Ar)调控压力从而抑制Si升华的手段以实现石墨烯高品质可控制备^[36]。由此可见,气体在SiC表面生长石墨烯过程中具有举足轻重的地位;同时,气体在SiC材料表面刻蚀^[37]、改性^[38]等前处理及SiC表面石墨烯解耦^[39]等后处理过程中同样具有不可忽视的作用。

早期,研究者主要关注并研究了SiC衬底表面石墨烯的生长行为,往往忽视了气相因素的影响,且缺乏系统的梳理。本文将综述石墨烯在SiC材料表面生长过程前-中-后阶段气体起到的作用(图1)。首先总结了氢气(H_2)、四氟化硅(SiF_4)、二氯硅烷(SiH_2Cl_2)等气体对SiC表面的刻蚀作用和规律;其次论述了氧气(O_2)、氯气(Cl_2)、氟气(F_2)等气体对SiC衬底进行表面改性的机理;并梳理了在碳化硅外延法、CVD法制备石墨烯的过程中气相组分发挥的不同作用;最后讨论了 H_2 、 O_2 等气体辅助SiC表面石墨烯解耦。本文总结了气体对石墨烯/碳化硅复合材料制备的意义,并展望了石墨烯/碳化硅复合材料面临的挑战和未来的发展方向。

1 气体对碳化硅衬底的刻蚀与改性

SiC材料表面尤其是SiC晶圆表面石墨烯的生长质

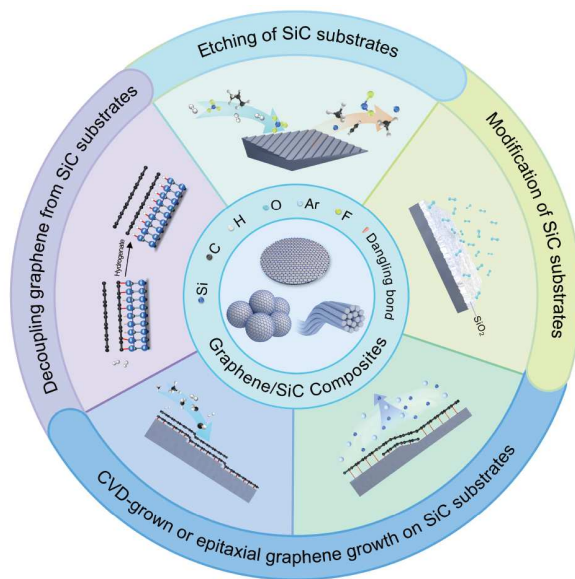


图1 气体在制备石墨烯/碳化硅复合材料中的作用
Figure 1 The role of gases in fabricating graphene/SiC composites

量及层数与SiC的表面结构、组成以及微观形貌密切相关,因此在SiC晶圆表面生长高质量石墨烯,首先要得到低缺陷、高平整度的衬底表面,以减少衬底及外延层缺陷对电子器件性能的影响^[18,40]。而对于更为复杂的异质结构的制备,可对衬底表面改性后进行石墨烯的生长^[41]。因此,碳化硅衬底的刻蚀与改性是石墨烯外延生长开始前的重要步骤。

1.1 气体刻蚀作用

由于SiC具有很高的机械硬度和化学稳定性,尽管机械抛光能够在宏观尺度上实现近镜面表面,但微观形态上表面损伤仍然存在,因此获得原子级平整的SiC衬底十分不易^[42]。传统的等离子刻蚀、化学机械抛光和湿式氧化法对去除衬底上的划痕虽具有一定作用,但是原位干法刻蚀^[18]不仅可以去除各种与抛光相关的表面和亚表面损伤以及表面污染物,并且能够促使表面形成有序的台阶,同时暴露SiC衬底上的悬挂键以便促进石墨烯生长,因此获得了广泛关注和研究。

原位干法刻蚀通常选择H₂,或者含氟、氯、氧元素的气体与H₂混合作为刻蚀剂。Rana等人^[18]在1600℃,300 Torr热壁CVD炉中,对比了H₂、H₂+SiF₄、H₂+SiH₂Cl₂、H₂+丙烷(C₃H₈)的混合气体对于[11 $\bar{2}$ 0]晶向斜切角分别为0°、4°、8°的4H-SiC衬底的刻蚀速率与形貌变化差异。对于不同斜切角的衬底,SiF₄/H₂比率增大,刻蚀速率差异变大。相比纯H₂刻蚀,在H₂中混入SiF₄后衬底刻蚀速率大大提高,而混入SiH₂Cl₂和C₃H₈可延缓刻蚀速率,且SiH₂Cl₂延缓作用更强。当SiF₄/H₂比率为0.05时,衬底刻蚀速率由纯H₂刻蚀的1.8 mm h⁻¹增至43 mm h⁻¹,且最优条件下SiC表面粗糙度下降至0.5 nm。这是由于H₂与SiF₄的协同刻蚀作用(图2(a))克服了衬底表面Si、C去除速率差异较大的难题(SiF₄与SiC表面上的Si反应生成二氟化硅(SiF₂)气体,H₂与SiC表面上的C反应生成甲烷(CH₄)、乙炔(C₂H₂)气体),从而避免SiC表面液态Si的形成(图2(b))。通过添加盐酸(HCl)或使用甲基三氯硅烷(SiCH₃Cl₃)、四氯硅烷(SiCl₄)、三氯硅烷(SiHCl₃)等氯化气体同样能够抑制SiC表面液态Si的形成^[43]。SiCl₂H₂作为一种具有相对较弱Si-Cl键(相比SiF₄中的Si-F键)的氯硅烷气体,在高温下容易分解形成气态Si从而延缓衬底刻蚀,C₃H₈则通过抑制氢碳反应的方式延缓刻蚀速率,同时能够减少表面蚀坑形成^[44],乙烯(C₂H₄)等其他碳氢物种同样具有类似C₃H₈的作用^[45]。

为了获得原子级平整的SiC表面, Lee等人^[40]首次提出了超精密的等离子体SiC原子刻蚀工艺,即首先在反应腔室中通入含F反应气体,如六氟化硫(SF₆),随后清除SiC表面未吸附的气体,再以等离子体产生的氟离子轰击来促进表面的Si转化为挥发性气体从表面分离。同样,在清除掉反应气体后,向腔室通入与C高度反应的气体来刻蚀C层,如O₂、H₂,然后进行与Si层刻蚀类似的步骤,即完成一个SiC双原子层刻蚀循环(图2(c))。通过重复该循环,可以控制原子层级的刻蚀速度并保持相同的表面粗糙度。如若需要进一步减小表面粗糙度,则需适当调节气体比例。当SF₆/H₂、SF₆/O₂比率分别为0.75、0.8时,可在斜切角4°的4H-SiC衬底上获得最小的归一化表面粗糙度(表面粗糙度增量/刻蚀深度),这是由于SF₆/H₂、SF₆/O₂可将SiC转化为SiF₂、CH₄、C₂H₂、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)气体去除。继续增加H₂和O₂量反而会使归一化表面粗糙度增加,这是因为过量H会在衬底表面形成C-H-F薄膜从而产生掩蔽效应,而富O会将衬底氧化为SiO_x降低衬底刻蚀的速率和均匀性。

当温度超过1400℃时单独使用H₂作为刻蚀剂,则主要是以Si蒸气和碳氢化合物的形式去除SiC,能够有效控制衬底表面台阶的形成,因此提高温度或降低压力均能提高SiC刻蚀速率。在高刻蚀速率(>15 mm h⁻¹)下,SiC扭结和台阶方向上刻蚀效果差异减小,并由于Schwoebel效应导致台阶聚束增加^[18]。Nakajima等人^[46]利用原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)和高分辨透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)观测1600℃,1 atm H₂作用下6H-SiC(0001)台阶形成过程,发现SiC刻蚀表面形成了3种类型的台阶聚束:高度为6个双原子层的垂直台阶、高度为6个双原子层的垂直台阶和纳米表面、高度为3个双原子层的锯齿形台阶(图2(d))。这一结果归因于横向刻蚀速率的各向异性和邻面的表面自由能差异,即该刻蚀条件6H-SiC[11 $\bar{2}$ 0]晶向的刻蚀速率高于[1 $\bar{1}$ 00]晶向。这一结论由Frye等人^[47]以氮气(N₂)和H₂的混合气体作为刻蚀剂得以证实(图2(e))。

台阶聚束会导致石墨烯生长的不均匀性,因此衬底表面台阶解聚十分必要。Sakakibara等人^[48]在4H-SiC(0001)面氢刻蚀过程中观察到了台阶解聚现象:在1600℃ Ar+H₂(4%, 1 slm)常压混合气中,斜切角0.19°的4H-SiC(0001)表面首先生成高度为5~10 nm、平台宽度为2~3 μm的大台阶聚束,随后在1 min内冷却至

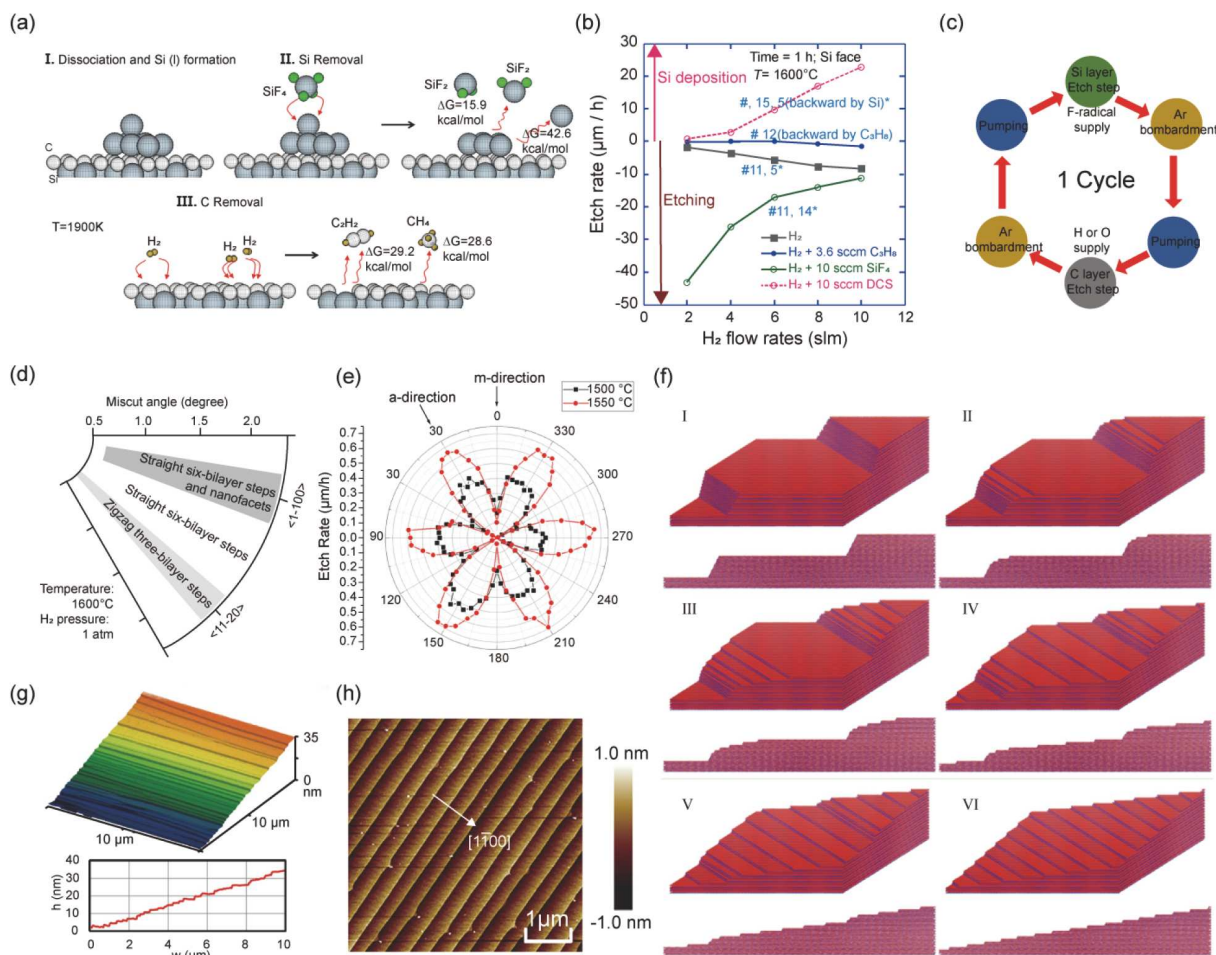


图2 气体刻蚀碳化硅衬底. (a) 碳化硅衬底 H_2+SiF_4 刻蚀机理^[18]; (b) 氢气中不同浓度、种类掺混气刻蚀速率^[18]; (c) 碳化硅原子层刻蚀工艺流程^[40]; (d) 6H-SiC(0001)面刻蚀台阶结构示意图^[46]; (e) 6H-SiC m -晶向和 a -晶向的横向刻蚀速率^[47]; (f) 台阶解聚过程示意图^[48]; (g) 4H-SiC(0001)面在 1600°C 退火10 min后在1 min内冷却至 1400°C 保持60 min后AFM结果^[48]; (h) 4H-SiC(0001)面在 1450°C 200 mbar H_2 退火20 min后AFM形貌^[49]

Figure 2 Gaseous etching of SiC substrates. (a) Mechanism of SiC etching using SiF_4 and H_2 ^[18]; (b) etch rates using various precursor gases with various concentrations in H_2 gas^[18]; (c) process sequence of SiC atomic layer etching (ALE)^[40]; (d) step-structure diagram of the etched 6H-SiC(0001) surface^[46]; (e) lateral etch rates toward m -direction and a -direction of 6H-SiC^[47]; (f) schematic diagram of the process of the step unbunching phenomenon^[48]; (g) AFM results of 4H-SiC(0001) surface annealed at 1600°C for 10 min, subsequently cooled to 1400°C in 1 min and kept for 60 min^[48]; (h) AFM topography of 4H-SiC(0001) surface etched in H_2 pressure of 200 mbar at 1450°C for 20 min^[49]

1400°C 保持60 min, 大台阶尖锐的边缘逐渐演化为由小台阶组成的圆形边缘, 最终衬底表面大台阶聚束解聚为高度1.0或1.5 nm平台宽度均匀一致的台阶(图2(f, g)). 这一解聚现象被归因于外部大台阶聚束驱动力消失以及台阶间的相互排斥作用. Zhang等人^[49]提出了一种近平衡状态氢气刻蚀法, 能够在低表面能的4H-SiC(0001)面形成了具有规则的宽台阶、无蚀坑的表面(图2(h)), 同时近平衡的氢刻蚀导致台阶方向由 $[11\bar{2}0]$ 转变为表面能低的 $[1\bar{1}00]$.

1.2 气体改性作用

SiC表面化学惰性大, 在其表面直接通过物理蒸镀、浸渍涂覆等手段所得异质层界面结合力较弱, 不足以维持复杂异质结构的稳定性. 因此, 通过气体对SiC表面进行化学改性以制备高稳定性异质结构意义非凡^[38]. 目前SiC表面气体改性主要应用于SiC粉体、纤维材料, 但该类方法对二维晶圆等同样具有潜在的应用价值.

Wei等人^[50]利用低温等离子体改性 β -SiC粉末, 在

6.65 Pa, N_2 气氛下, SiC粉体表面活性明显得到提升(图3(a)), 粉体表面诱导接枝反应效果显著, 间接证明了该方法对SiC表面活化的有效性。SiC表面惰性氧化是改变SiC半导体介电性能的有效策略, 因此在各个领域受到了广泛关注。Hay等人^[41]对Si/C接近1的Hi-NicalonTM-S SiC纤维的表面氧化、结晶动力学进行了研究, 纤维在700~1400℃的干燥空气中氧化, 氧化初期会形成含有少量碳的非晶态 SiO_x , 而在1000℃氧化100 h或在1300℃氧化1 h, 纤维表面氧化层开始结晶为鳞石英和方石英。采用Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)法分析纤维表面 SiO_2 结晶动力学(图3(b)), 以及Deal-Grove模型分析非晶 SiO_2 形成动力学(图3(c)), 可见高温长时间氧化更利于表面氧化层结晶。虽然晶体氧化层会降低氧的渗透性, 但其在冷却过程中因热残余应力和相变而开裂。除空气或 O_2 对SiC表面惰性氧化外, O_2 对SiC表面的活性氧化^[51], 以及 Cl_2 、 O_2+Cl_2 混合气对SiC表面氧化行为同样受到了关注^[52]。表面氟化也是SiC表面改性的手段之一。Namie等人^[53]在100~300℃, 380 Torr F_2 气

氛中直接对SiC基底氟化, 机理简图如图3(d)所示。当温度 $\geq 100^\circ C$ 时, SiC表面的天然氧化层 SiO_x 首先被刻蚀, 在SiC表面形成Si-F和C-F键, 100~200℃则转化为疏水基团(- CF_2 和- CF_3), 这会导致表面润湿性差和化学镀膜附着力差。这些疏水基团在 $\geq 300^\circ C$ 气化生成四氟化碳(CF_4), 增加了SiC衬底的粗糙度和亲水性(图3(e))。

2 气体作用于石墨烯生长

碳化硅外延法和CVD法是在SiC衬底上生长连续态石墨烯的主要方式。相比CVD法复杂的气相反应及表面反应, 碳化硅外延法生长机制较为简单, 通常在超高真空条件(ultrahigh vacuum, UHV)或在较低压力下控制Si升华, 从而在表面生长石墨烯, 但气体在两种方法中发挥的作用各不相同。

2.1 气体辅助石墨烯生长

虽然碳化硅外延法中使用的气体不直接参与石墨烯生长反应, 但对石墨烯生长质量有着举足轻重的作

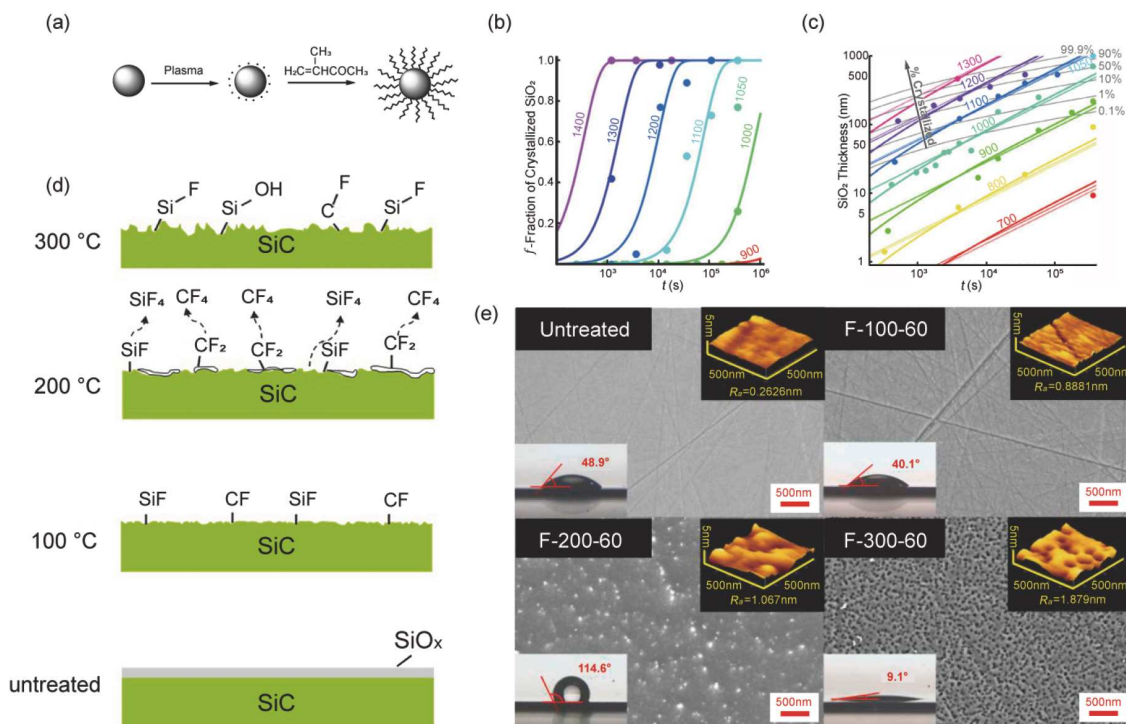


图3 气体改性碳化硅衬底。(a) 等离子体诱导接枝反应机理^[50], (b) KJMA分析 SiO_2 结晶^[41], (c) Hi-NicalonTM-S纤维氧化形成非晶 SiO_2 Deal-Grove动力学(粗线)^[41], (d) 不同氟化温度下 F_2 改性的SiC表面示意图^[53], (e) 未处理和氟化后SiC样品场发射电子显微镜、AFM、水接触角图^[53]

Figure 3 SiC substrates modified by various gases. (a) Plasma induced grafting reaction mechanism^[50], (b) KJMA analysis of crystallization of the SiO_2 scale^[41], (c) Deal-Grove kinetics (thick lines) for Hi-NicalonTM-S fiber oxidation for amorphous SiO_2 scale formation^[41], (d) schematic of the surface states of SiC samples modified at different fluorination temperatures with F_2 gas^[53], (e) field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) images, AFM images, and water contact angles of the untreated and fluorinated SiC samples^[53]

用。在外延法生长过程中, SiC的分解不是一个自限制过程, 衬底表面的C-Si键发生断裂, 由于Si的蒸气压远高于C, 因此Si原子会先于C原子升华, 剩下的C原子在SiC表面自组装形成石墨烯^[54,55]。大量研究表明, 在超高真空下, SiC表面Si原子升华不可控, 且对于表面能较低的C面更甚, 所以该条件下石墨烯的生长可控性低、均匀性差、单晶尺寸小, 且不同厚度石墨烯的区域共存^[56,57]。而不均匀的石墨烯薄膜无法满足大规模器件生产的需求。因此, 通过控制SiC表面Si升华从而实现石墨烯高品质生长成为关注热点, 随之限制控制升华法(confinement controlled sublimation, CCS)^[58]应运而生, 即将SiC置于石墨腔室中(真空或惰性气体中)限制Si逸出, 从而保持较高的Si蒸气压, 从而使石墨烯在近热力学平衡条件下生长(图4(a))。

de Heer等人^[58]对比了SiC在超高真空和限制控制升华条件下石墨烯的不同生长行为, SiC首先在退火过程中形成均匀的台阶, 但在随后的石墨烯生长过程中表现各异, Si面在超高真空外延得到纳米级单层石墨烯, 且台阶形貌消失(图4(b)), 反观限制控制升华法能够在Si面获得微米级均匀的单层石墨烯(图4(c)), 通过限制控制升华法在Si面和C面生长石墨烯(图4(d)), 其表面台阶形貌基本不变, 间接验证了限制控制升华法能够有效抑制Si不可控升华带来的台阶迁移、孔洞形成等问题。通过对应的低能电子衍射图(low-energy electron diffraction, LEED)可以看出, Si面上单层石墨烯有序且与SiC的基面单位矢量成 30° 角, 形成非金属性质的 $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ 界面缓冲层, 即零层石墨烯, Si面上的零层石墨烯也可通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)C1s谱进行表征。而C面上的单层石墨烯具有与独立石墨烯相同的电子特性, 并且C面上的多层石墨烯具有特定的旋转取向^[37], 这与C面上通过超高真空外延所得多层石墨烯随机取向不同。

此外, 在反应腔室中通入一定量的惰性气氛或硅烷等, 同样具有控制Si升华的作用。Emtsev等人^[36]比较了超高真空和Ar环境下6H-SiC(0001)原位退火制备石墨烯差异(图4(i)), 超高真空下退火后表面形貌由宽度、高度均匀一致的原子级平坦的台阶转变为由约10 nm深坑覆盖的粗糙表面, 而正是由于基底本身形态的粗糙化导致了其表面石墨烯厚度的不均匀分布。如低能电子显微镜(low-energy electron microscopy, LEEM)表征结果所示(图4(e)), 不规则形状的石墨烯岛大小仅有

几百纳米, 零层、单层、双层石墨烯岛以及石墨烯未覆盖区域共存, 这与de Heer等人^[58]的结果一致。而通过Ar气氛退火样品除了台阶边缘处的窄条纹外, 原子级平坦的台阶均由单层石墨烯均匀覆盖, 其单层石墨烯晶体尺寸明显大于真空退火样品(图4(f))。由Ar气氛退火样品剖面图不难看出(图4(g)), 石墨烯层的成核始于SiC基底表面的台阶边缘处, 且由于第二层和第三层成核, 台阶边缘存在高度分别为4、8 Å的凹陷, 因此降低多层石墨烯的成核密度可通过减少台阶数量来实现。拉曼光谱同样证明了Ar气氛退火能够在SiC表面获得质量更高的石墨烯薄膜(图4(h))。Li等人^[59]在850 mbar Ar气氛中1800℃退火1、15、30 min在3C-SiC衬底(111)面上生长零层、单层、双层石墨烯, 在2000℃退火30 min得到四层石墨烯(图4(j))。原位生长四层石墨烯需要提供更高温度, 这是因为碳化硅外延石墨烯的生长模式使得Si原子需要克服已经形成石墨烯的阻碍作用。Shi等人^[60]同样在850 mbar Ar气氛下1800℃退火, 但 4° 离轴3C-SiC(111)面生长的石墨烯不同于Si面, 其表面石墨烯单晶尺寸更大, 可达微米级大小(图4(k)), 且微低能电子衍射(micro low-energy electron diffraction, μ -LEED)显示双层石墨烯区域存在 $4^\circ \sim 7^\circ$ 以及 30° 优势扭转角(图4(l))。相比于Ar等惰性气氛, 硅烷等气体能够分解形成Si蒸气, 从而通过提高Si分压来抑制Si升华, 因此也被用作外延生长前的反应抑制剂^[33]。由此可见, 气体在碳化硅外延法中控制石墨烯单晶尺寸及厚度具有十分重要的作用, 是生长过程需要考虑的重要影响因素之一。

2.2 气体参与石墨烯生长

不同于碳化硅外延法, CVD法生长石墨烯需要通入碳源, 一般以气相或气液相碳源为主, 如 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、丙烯(C_3H_6)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)等。该类碳源热裂解温度相对SiC自身热裂解温度低, 因此CVD法生长温度普遍低于碳化硅外延法^[20]。此外, 虽然CVD法包含复杂的气相反应与表面反应, 但CVD生长石墨烯受SiC表面缺陷等的影响更小^[31], 并且能够良好地控制石墨烯层数和掺杂水平^[61], 因此得到了广大学者的深入研究。

Dagher等人^[62]基于热力学模拟计算与实验, 对比了 H_2 气氛下CVD法与碳化硅外延法的差异。热力学模拟计算表明总压0.8 bar, 1900 K温度下气相Si物种分压仅 10^{-7} bar(图5(a)), 基本不发生SiC热解; 同时实验在相

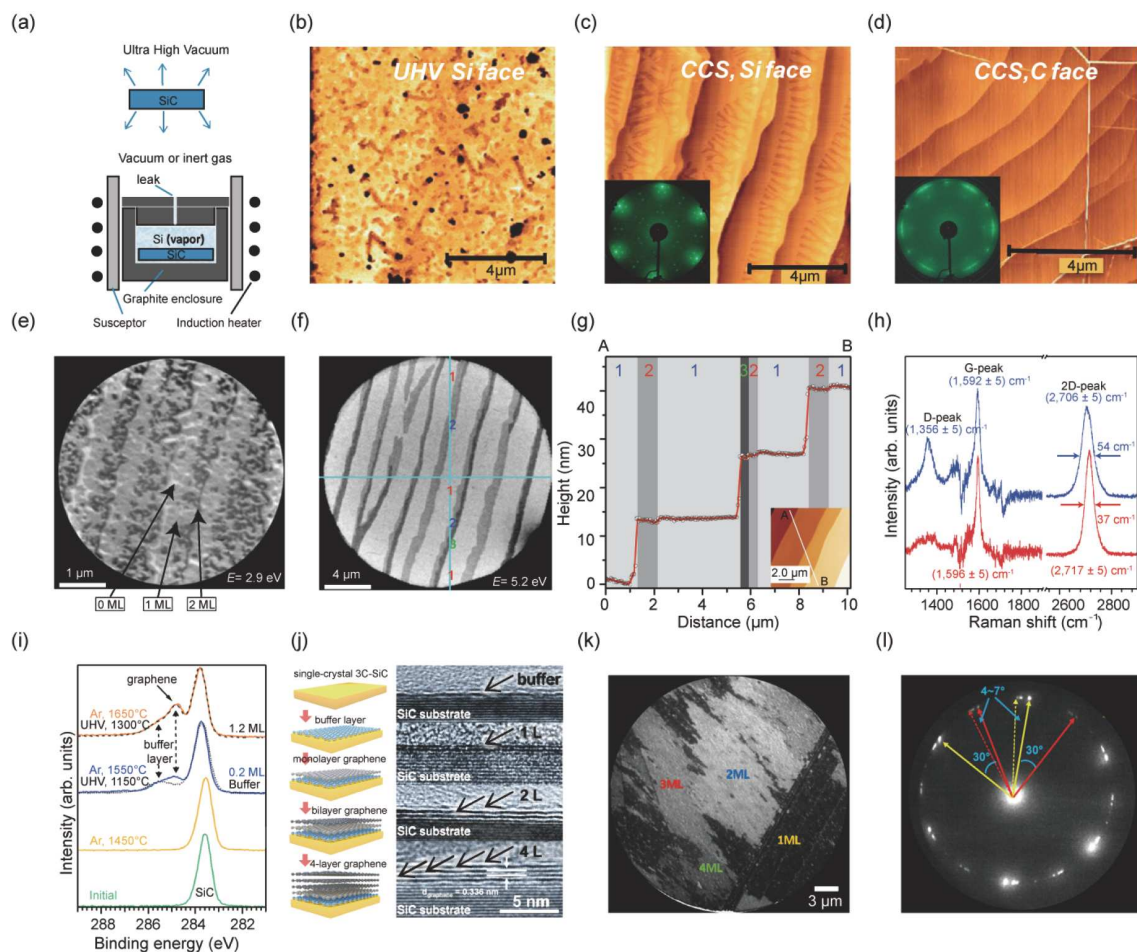


图4 对比超高真空和限制控制升华法在碳化硅衬底生长外延石墨烯。(a) 超高真空和限制控制升华法示意图^[58]；(b~d) Si面超高真空、限制控制升华条件下生长单层以及C面限制控制升华生长多层石墨烯AFM图(插图为对应的LEED图)^[58]；(e) 6H-SiC(0001)上超高真空生长1.2层石墨烯薄膜的LEEM图^[36]；(f) 6H-SiC(0001)上Ar退火($p=900$ mbar, $T=1650^\circ\text{C}$)生长1.2层石墨烯薄膜的LEEM图^[36]；(g) 6H-SiC(0001)Ar退火生长石墨烯剖面图(插图为对应的AFM图)^[36]；(h) 6H-SiC(0001)上Ar(红色)和超高真空(蓝色)生长外延石墨烯拉曼光谱^[36]；(i) 6H-SiC(0001)上不同温度下Ar气氛和超高真空生长外延石墨烯阶段C1s谱^[36]；(j) 石墨烯/3C-SiC制备过程示意图和3C-SiC上生长的缓冲层、单层、双层、四层石墨烯样品的横截面HRTEM图^[59]；(k) 在3C-SiC离轴C面上生长的石墨烯的LEEM图^[60]；(l) 双层石墨烯 μ -LEED图^[60]

Figure 4 Comparison of UHV and CCS grown epitaxial graphene on SiC substrates. (a) Schematic of the UHV and CCS method^[58]；(b~d) AFM images of UHV grown monolayer on the Si-face, CCS monolayer grown on the Si-face and multilayer epitaxial graphene on the C-face (Insets are corresponding LEED patterns)^[58]；(e) LEEM image of a UHV grown graphene film on 6H-SiC(0001) with a nominal thickness of 1.2 monolayers (ML)^[36]；(f) LEEM image of graphene on 6H-SiC(0001) with a nominal thickness of 1.2 ML formed by annealing in Ar ($p=900$ mbar, $T=1650^\circ\text{C}$)^[36]；(g) the profile of graphene on 6H-SiC(0001) formed by annealing in Ar (Inset is the corresponding AFM image)^[36]；(h) comparison of Raman spectra of Ar-grown (red) and UHV-grown (blue) epitaxial graphene on 6H-SiC(0001)^[36]；(i) C1s spectra of the 6H-SiC(0001) surface taken during initial stages of graphene formation in argon atmosphere or UHV at different temperatures^[36]；(j) schematic illustration of the graphene/3C-SiC preparation process and cross-sectional HRTEM images of the buffer layer, monolayer (1L), bilayer (2L), and four-layer (4L) graphene samples grown on 3C-SiC^[59]；(k) LEEM image of the graphene grown on the off-axis C-face 3C-SiC^[60]；(l) μ -LEED patterns collected on the bilayer domains^[60]

同压力下 1550°C , H_2 气氛下生长石墨烯, 在不通入 C_3H_8 气体时, SiC表面无石墨烯生成, 证明该条件下通过CVD法在SiC表面生长石墨烯需要外来碳源. 而生长石墨烯所需的 C_3H_8 气量会随着气体混合物中的 H_2 气量的变化而变化, 即 C_3H_8 需要平衡 H_2 的刻蚀作用以及石墨烯生长对碳源的需求. Michon等人^[30]更加系统地研究

了 $\text{C}_3\text{H}_8+\text{H}_2$ 体系下SiC表面CVD生长石墨烯的差异(图5(b)). 不同于超高真空生长或以Ar作为载气CVD生长时, 石墨烯与SiC界面和石墨烯结构特性主要取决于SiC表面的极性. 在以 H_2 为载气CVD生长时, SiC(0001)面的悬挂键会发生表面氢化, 即形成Si-H键, 与Si-C键形成竞争, 减小了其表面能, 从而有利于面内旋转无序

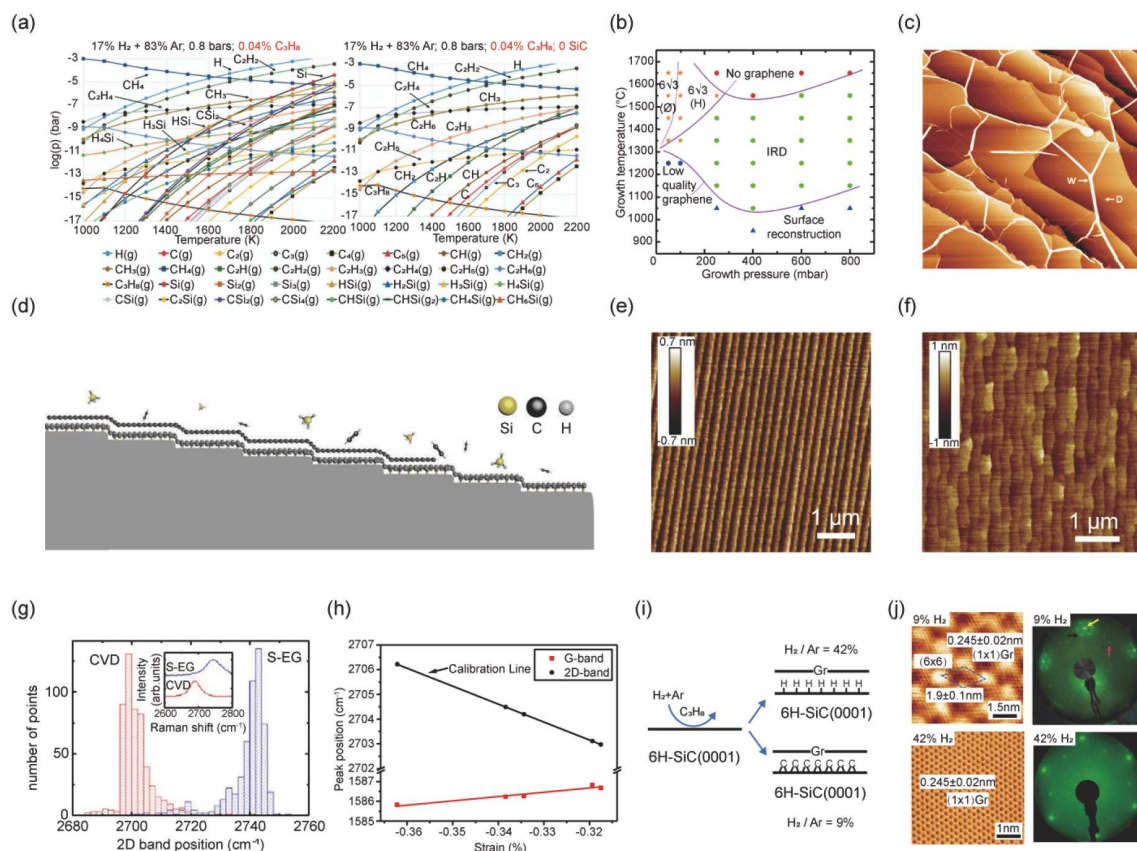


图5 CVD法直接在碳化硅衬底上生长石墨烯. (a) H_2 -Ar- C_3H_8 -SiC和 H_2 -Ar- C_3H_8 体系中C-、Si-气相物种的分压随温度的变化^[62]; (b) 根据LEED结果所得石墨烯结构与生长压力、温度关系图, 石墨烯在大多数生长条件下为IRF结构(绿色六边形), 但在低压高温下为 $6\sqrt{3}$ 结构(橙色星号), 橙色和绿色星号对应 $6\sqrt{3}$ /IRF混合结构, 蓝色圆圈对应低质量石墨烯, 蓝色三角形对应SiC表面重构, 红色圆圈对应不含石墨烯^[30]; (c) 1450 °C, 800 mbar下生长样品的扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)观察结果($800\times 800\text{ nm}^2$, $z=2.5\text{ nm}$)^[30]; (d) 乙炔-硅烷体系1300 °C SiC表面石墨烯生长示意图^[63]; (e) 预处理后具有有序台阶的SiC表面^[63]; (f) 在SiC表面生长单层石墨烯^[63]; (g) CVD-EG和S-EG 2D峰直方图(插图为2D峰波数范围)^[31]; (h) G峰和2D峰位与应变关系图^[64]; (i) 高/低氢气通量下的CVD生长示意图^[65]; (j) 高/低氢气通量下的STM原子分辨图和LEED图^[65]

Figure 5 Direct growth of graphene by CVD on SiC substrates. (a) Partial pressure of the C- and Si-gaseous species as a function of temperature in the H_2 -Ar- C_3H_8 -SiC and H_2 -Ar- C_3H_8 system^[62]. (b) Graphene structure deduced from LEED observations as a function of pressure and temperature. Graphene takes the IRF structure for most of the growth conditions (green hexagons), but at low pressures and high temperatures, graphene takes the expected $6\sqrt{3}$ structure (orange stars). Orange and green stars correspond to $6\sqrt{3}$ /IRF mixed structures, blue circles to low quality graphene, blue triangles to SiC surface reconstruction, and red circles to samples without graphene^[30]. (c) STM observations of a sample grown at 1450 °C, 800 mbar ($800\times 800\text{ nm}^2$, $z=2.5\text{ nm}$)^[30]. (d) Schematic of graphene growth on SiC in the presence of ethyne and silane at 1300 °C^[63]. (e) SiC surface with ordered terraces after pre-treatment^[63]. (f) Monolayer graphene grown on SiC^[63]. (g) Histograms of the positions of 2D bands of CVD-EG and S-EG (Inset: The corresponding spectra within 2D line range)^[31]. (h) Peak positions of G-band and 2D-band as a function of strain^[64]. (i) Schematic representation of the CVD growth process at high- and low- H_2 flows^[65]. (j) STM atomic resolution images and LEED patterns at high- and low- H_2 flows^[65]

(in-plane rotational disorder, IRD)结构形成. SiC氢化反应在高氢气分压、低温下易发生, 形成的石墨烯IRF结构类似于C面生长的石墨烯, 其掺杂水平低于Si面上 $6\sqrt{3}$ 结构石墨烯的掺杂水平. 而在低压并且高温条件下, 表面氢化作用弱, Si面上的石墨烯易成 $6\sqrt{3}$ 结构. 就石墨烯质量而言, 与在C面超高真空外延生长的石墨烯类似, Si面上CVD生长的IRF结构石墨烯同样存在线性缺陷(defect lines, “D”), 其高度不超过1 nm, 同时还有

石墨烯褶皱(wrinkles, “W”)形成, 其高度超过2 nm, 这是由于冷却过程中石墨烯和SiC衬底之间热失配造成的(图5(c)).

相较于传统CVD法, Chen等人^[63]首先在Ar+ H_2 中退火获得0.5、2、15 nm高度台阶的SiC表面(图5(e)), 随后以 C_2H_2 为碳源, 以硅烷(SiH_4)为催化助剂, 1300 °C 低压CVD条件下实现了在不同台阶高度的4H-SiC (0001)面上合成石墨烯(图5(d)), 生长单层石墨烯后的

衬底表面台阶结构仍清晰可见(图5(f)). 由于石墨烯与衬底成键形成零层石墨烯, 因此石墨烯表现为n型掺杂. 通过在SiC衬底表面制备石墨烯量子霍尔电阻标准(graphene quantum Hall resistance standards, G-QHRS)器件, 测试发现具有较小台阶高度的G-QHRS具有更好的量子霍尔效应(quantum Hall effect, QHE), 具有0.5 nm台阶高度的G-QHRS在 $B=6$ T、 $T=4.5$ K的量子电阻测量中, 在7 d内拥有 1.15×10^{-8} 的精度以及 3.6×10^{-9} 的可重复性. CVD法在SiC表面生长零层石墨烯必然导致应力的产生, Strupinski等人^[31]利用拉曼光谱对比了4H-SiC表面CVD生长石墨烯与Si升华外延生长石墨烯(sublimated epitaxial graphene, S-EG)应力水平差异, 因为应变会引起石墨烯晶格常数的变化, 从而导致拉曼频率的变化. 从二者拉曼2D峰图谱(受SiC背景减法的影响最小)可以看出(图5(g)), 与机械剥离的石墨烯2D峰 2680 cm^{-1} 相比, CVD法生长石墨烯2D峰蓝移了 20 cm^{-1} , S-EG的2D峰蓝移 63 cm^{-1} , 二者均是由石墨烯受到压缩应变所致, 但S-EG受到的压缩应变更大, 这是因为S-EG生长Si升华始于原子台阶边缘或表面缺陷处, 所以生成的石墨烯层将在该区域钉扎在SiC表面上, 从而导致冷却过程中的应变较大, 最终导致石墨烯质量下降. 而CVD石墨烯呈“台阶流”模式外延生长, 多层石墨烯与第一层石墨烯相互作用弱, 应变可以在冷却期间部分释放, 因此CVD石墨烯质量更高. Chong等人^[64]同样利用石墨烯G峰、2D峰位移对SiC表面CVD石墨烯应变水平进行了规律性研究, G峰位移方向与2D峰位移方向相反(图5(h)). 氢介导CVD生长外延石墨烯中氢气作用^[65]与上文氢化作用相同, 高 H_2 通量下, 可在SiC衬底Si面得到准独立的石墨烯(graphene on hydrogen, H-Gr), 而低 H_2 通量下, H_2 从台阶边缘或缺陷处解吸, 石墨烯重构形成 $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ 界面缓冲层, 缓冲层上石墨烯为 (6×6) 结构(图5(i, j)), 控制 H_2 通量可以调节准独立石墨烯与重构石墨烯占比, 从而有效调控石墨烯应力水平与电子性能. 此外, 杂原子掺杂可作为调节石墨烯电子特性的方法之一. Urban等人^[61]以 C_3H_8 为碳源、 N_2 作为氮源, 通过CVD法在4H-SiC(0001)面上生长氮掺杂石墨烯, 虽然仍难以精确控制外延石墨烯的载流子浓度, 但对材料的功能化和电化学性能调节是有利的. 相较碳化硅外延法, CVD法在碳化硅表面生长石墨烯过程中气体的影响更为复杂、作用更广, 但相对降低的生长温度及可调的掺杂水平等优势使其成为更有前景的石墨烯/碳化硅复合材料制备工艺.

Peng等人^[66]报道了一种相较碳化硅外延法和CVD法工艺条件更加温和的石墨烯制备方法, 即在相对低温 800°C 和常压 Cl_2 气氛中将非晶态SiC(a-Si $_{1-x}$ C $_x$)纳米壳/膜直接转化为石墨烯. 非晶态SiC中的缺陷可以降低其转化为石墨烯所克服的能垒, 因此利用富含缺陷的非晶态SiC可以显著降低反应所需温度. 然而, 通过该方法制得的复合结构并不唯一(图6(a)), 碳化硅@非晶碳化硅(SiC@a-Si $_{1-x}$ C $_x$)纳米颗粒(图6(b))可转化为碳化硅@石墨烯(SiC@Graphene)、无定形碳(amorphous carbon, a-C)@石墨烯(a-C@Graphene)、无定形碳@石墨烯@无定形碳(a-C@Graphene@a-C). a-C@Graphene@a-C可使用电化学剥离技术(electrochemical erosion, ECE)将最外层的a-C剥离, 从而得到a-C@Graphene, 其HRTEM图如图6(e)~(g)所示. Cl_2 可以与a-Si $_{1-x}$ C $_x$ 纳米壳内的Si原子发生反应, 形成厚且缺陷密度高的富C层, 富C层坍塌为数层石墨烯(图6(c)); 另一方面, a-Si $_{1-x}$ C $_x$ 中有序的石墨片可以作为无序碳原子成核位点, 极大降低了反应势垒(图6(d)). 生成的石墨烯层能够有效阻挡 Cl_2 进一步与SiC反应, 而对于a-Si $_{1-x}$ C $_x$ 没有全部转化为石墨烯, Peng等人^[66]认为a-Si $_{1-x}$ C $_x$ 只有在某些特定的 x 值范围内才会转变为石墨烯. 虽然目前该方法尚且存在诸多不足, 但同样为石墨烯/碳化硅复合材料制备提供了一种新的思路.

3 气体辅助碳化硅衬底上石墨烯解耦

不论是碳化硅外延法还是CVD法, 在SiC衬底C面生长的石墨烯层数、均匀性难以控制, 虽然Si面生长石墨烯可控性更高, 但难免有缓冲层生成. 缓冲层中部分C原子与衬底表面Si原子成键, 丧失了石墨烯典型的线性色散关系^[67], 缓冲层以上的石墨烯层间没有共价键, 其电荷传输方式类似于单层石墨烯. 与机械剥离石墨烯相比, 石墨烯与衬底耦合是SiC衬底Si面上生长的石墨烯迁移率大幅降低的主要原因之一. 因此, 对SiC衬底Si面上生长石墨烯的部分实际应用, 需要对石墨烯解耦以消除本征掺杂, 从而在SiC衬底表面得到准独立单层石墨烯^[68].

Riedl等人^[69]通过常压下 H_2 气氛热处理实现了SiC(0001)表面石墨烯氢插层, 从而获得了准独立外延石墨烯. H进入零层石墨烯和SiC衬底之间, 并与表面Si原子形成Si-H键, 将Si悬挂键饱和, 同时诱导零层石墨Si-C键断开^[70], 以实现石墨烯解耦(图7(a)), Si面上石墨烯层数由 n 变为 $n+1$ ($n=0, 1, 2, 3$). Si面上零层石墨烯氢插层

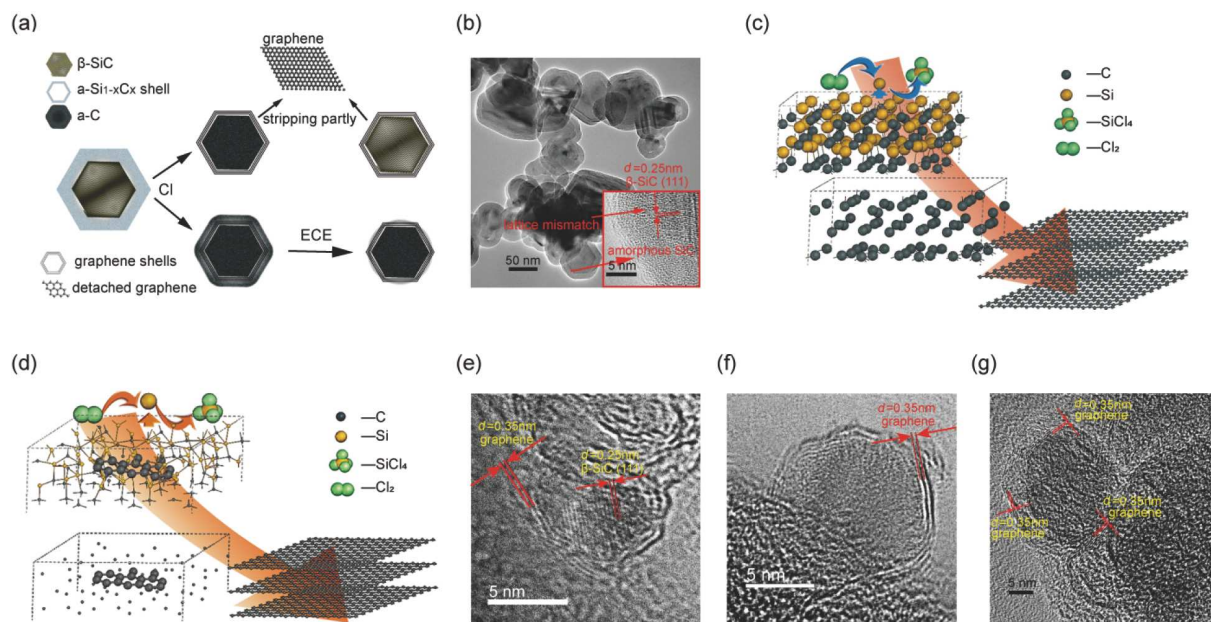


图6 低温常压下非晶碳化硅直接转化为石墨烯。(a) 将 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 转变为3种石墨烯形态的示意图^[66]；(b) $\text{SiC}@a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 纳米颗粒HRTEM图^[66]；(c) $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 转化为石墨烯机理示意图^[66]；(d) 内有石墨畴区的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 转化为石墨烯机理示意图^[66]；(e) $\text{SiC}@a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 纳米颗粒HRTEM图^[66]；(f) $a\text{-C}@a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 纳米颗粒HRTEM图^[66]；(g) $a\text{-C}@a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ 纳米颗粒ECE技术剥离72 h后HRTEM图^[66]

Figure 6 Direct transformation of amorphous silicon carbide into graphene under low temperatures and ambient pressures. (a) Schematic of $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys transformation into three graphene morphologies^[66]; (b) the $\text{SiC}@a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ nano-particle HRTEM image^[66]; (c) schematic of the transformation of $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys into graphene^[66]; (d) schematic of the transformation mechanism of $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys into graphene with the nuclei of ordered graphitic domains^[66]; (e) the $\text{SiC}@a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ nano-particle HRTEM image^[66]; (f) the $a\text{-C}@a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ nano-particle HRTEM image^[66]; (g) the $a\text{-C}@a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ nano-particle HRTEM image after 72 h ECE technique^[66]

前后LEED如图7(b, c), 零层石墨烯重构形成的超结构衍射点在氢插层后信号明显减弱, 单层石墨烯信号显现, 证明氢插层是辅助 $\text{SiC}(0001)$ 面上石墨烯解耦的有效方法. 氢插层后样品可通过 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 退火恢复原先的结构状态, 通过角分辨光电子能谱(angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)测量石墨烯布里渊区 Γ 、 $\bar{K}$ 点附近的价带结构, 对于零层石墨烯, 氢插层后出现了单层石墨烯的线性色散带, 随后加热脱气阶段, 加热到 700°C 能带逐渐减弱, 直到 900°C 能带消失. 而对于单层石墨烯, 氢插层后出现双层石墨烯能带结构, 并在 1000°C 加热脱气后逆转为初始单层石墨烯, 这与 Si-H 键在大于 700°C 开始断裂并逐渐解吸有关(图7(e)). 同样的结果可由图7(d)中电子反射光谱凹陷波数在 900°C 热处理后分别减一得到. Robinson等人^[68]同样利用氢插层技术对 $\text{SiC}(0001)$ 面外延石墨烯解耦, 解耦后零层石墨烯的XPS $\text{C}1s$ 能谱 $S1$ 、 $S2$ 拟合峰消失(图7(f)), 证明了 SiC 衬底与石墨烯间缓冲层的消失. 缓冲层解耦初期拉曼D峰逐渐增强, 这是因为部分 Si-C 键断裂引入缺陷, 随着缓冲层转变为高质量的石墨烯层, 拉曼

D峰消失(图7(g)). 霍尔效应法测量表明, 在相对较低温度 600 或 750°C 下氢化 30 min , 石墨烯部分解耦, 这将导致石墨烯样品中同时存在n型和p型掺杂, 从而使得传输性能显著下降, 载流子迁移率降低. 而 900°C 以上高温氢化后, 石墨烯解耦完全, 石墨烯由n型掺杂转变为p型掺杂, 载流子迁移率极大提升(图7(h)).

不同于氢插层, Oliveira等人^[71]利用低温空气退火法, 在 $\text{SiC}(0001)$ 上制备具有不同宽度的准独立AB双层石墨烯纳米带(graphene nanoribbon, GNR). 首先, 通过高温外延法在 SiC 台阶边缘生成少层石墨烯, 之后缓冲层在台阶上形成连续层, 随后第二层石墨烯沿着缓冲层下方向外延伸, 成为新的缓冲层, 而前者则转化为单层石墨烯. 控制生长温度和时间能够有效控制Si原子升华从而调节GNRs宽度. 随后在 600°C 空气中进行退火, 台阶表面裸露的缓冲层发生氧化刻蚀被去除, 而单层石墨烯覆盖的缓冲层由于 SiC 表面被氧化而发生解耦(图7(i)). 通过该方法获得的准独立的双层GNRs结构如截面TEM(图7(j)), 但该方法会导致 SiC 表面 SiO_xC_y 非晶区的产生^[72]. 同样利用氧元素对 SiC 衬底的钝化作用,

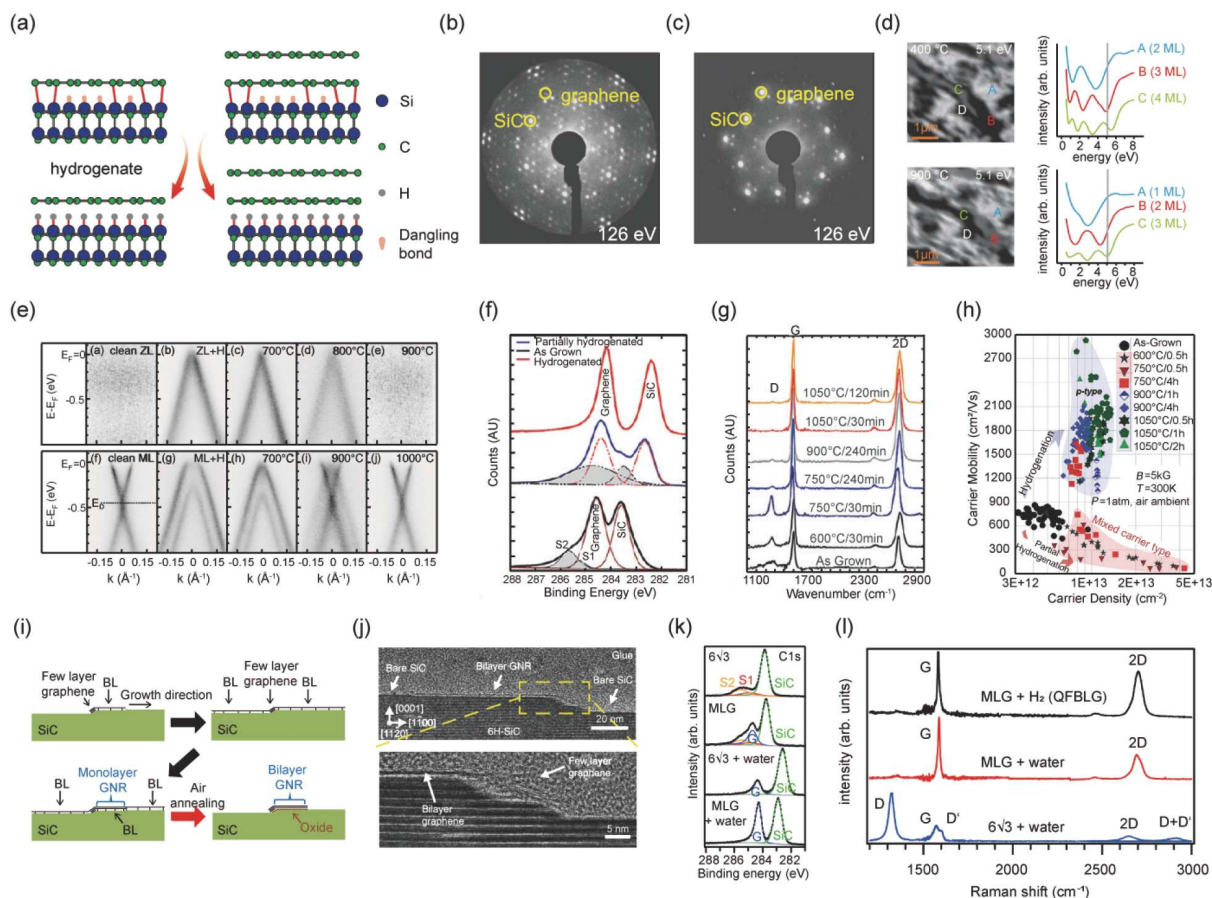


图7 气体辅助碳化硅衬底上石墨烯解耦. (a) 通过氢插层获得碳化硅上准独立外延石墨烯示意图^[69]; (b, c) 零层石墨烯氢插层前、后的LEED图^[69]; (d) 氢插层石墨烯样品400℃脱气、900℃退火后LEEM图与电子反射率光谱^[69]; (e) ARPES测试SiC(0001)面生长零层石墨烯和单层石墨烯在氢气处理和退火阶段后样品垂直于石墨烯布里渊区 Γ -K方向的 π 能带色散^[69]; (f) SiC(0001)上外延石墨烯氢化导致石墨烯/SiC(0001)界面处的缓冲层消失^[68]; (g) 外延石墨烯氢化前后的拉曼光谱^[68]; (h) 氢化后石墨烯载流子迁移率提高并且载流子类型从电子变为空穴^[68]; (i) 在SiC(0001)上合成准独立双层GNRs的过程^[71]; (j) 沿表面台阶延伸的双层GNR的截面TEM图^[71]; (k) 原始缓冲层、单层石墨烯(monolayer graphene, MLG)、水处理缓冲层、水处理MLG的C1s能谱^[73]; (l) 水处理后MLG和缓冲层以及氢气退火后MLG的拉曼光谱^[73]

Figure 7 Decoupling graphene assisted by various gases on SiC substrates. (a) Schematic of quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation^[69]; (b, c) LEED patterns for the zero-layer graphene before and after hydrogen intercalation^[69]; (d) LEEM micrographs and the electron reflectivity spectra of a hydrogen-treated graphene sample after outgassing at 400°C and annealed at 900°C^[69]; (e) dispersion of the π bands measured with ARPES perpendicular to the Γ -K direction of the graphene Brillouin zone for an as-grown graphene zero layer (ZL) and monolayer (ML) on SiC(0001) after hydrogen treatment and subsequent annealing steps^[69]; (f) hydrogenation of epitaxial graphene on SiC(0001) results in the elimination of the buffer layer at the graphene/SiC(0001) interface^[68]; (g) Raman spectra of epitaxial graphene before and after hydrogenation^[68]; (h) the enhancement of epitaxial graphene after hydrogenation in carrier mobility and a change in carrier type from electrons to holes^[68]; (i) process for the synthesis of quasi-free-standing bilayer GNRs on SiC(0001)^[71]; (j) cross-sectional phase-contrast TEM image of a bilayer GNR that extends along the surface terrace^[71]; (k) C1s core level spectra of the pristine buffer layer, pristine MLG, water-treated buffer layer, and water-treated MLG^[73]; (l) Raman spectra of the MLG and buffer layer after water treatment and MLG after annealing in hydrogen^[73]

Ostler等人^[73]以水蒸气为钝化剂, 分别在500和650℃对缓冲层和单层石墨烯覆盖的SiC界面进行温和氧化, 氧化30 min后, 二者缓冲层的XPS C1s能谱S1、S2拟合峰均消失, 实现了SiC衬底钝化及缓冲层解耦(图7(k)). 然而, 水蒸气退火法仅在处理单层石墨烯样品时能够达到氢插层技术相当的水平, 得到的双层石墨烯基本不存在拉曼D峰, 无明显缺陷, 而在处理零层石墨烯样品

时会引入大量缺陷. 石墨烯解耦作为石墨烯生长后处理过程, 是在SiC衬底表面获得准独立石墨烯的重要手段.

4 总结与展望

石墨烯/碳化硅复合材料的制备和应用探索一直以来都是科学研究的热点. 本文综述了石墨烯在SiC材料

表面生长过程的前-中-后阶段气体起到的重要作用,系统总结了气相组分参与石墨烯生长的辅助机制.具体而言:(1) H_2 , 或者含氟、氯、氧元素的气体与 H_2 混合作为刻蚀剂能够促使SiC表面形成有序的纳米级均匀台阶,此为SiC表面生长高质量石墨烯的首要前提;(2) 通过 O_2 、 Cl_2 、 F_2 等气体的加入改善了SiC衬底的表面结构状态及性质,实现了SiC表面异质结构的制备;(3) 在生长石墨烯阶段,气体在碳化硅外延法中不直接参与反应,而是通过控制Si原子等气态物质升华来控制石墨烯生长,在CVD法中气体作为碳源、氮源直接参与石墨烯生长,同时也会有部分气体作为催化剂、载气辅助生长;(4) 石墨烯解耦作为石墨烯生长后处理过程,通过氢插层诱导零层石墨Si-C键断开,以及 O_2 促进衬底氧化等方式辅助SiC表面石墨烯解耦,是在SiC衬底表面获得准独立石墨烯的重要手段.本工作将石墨烯/碳化硅复合材料制备工艺进行了梳理,为石墨烯/碳化硅复合材料一体化制备工艺研发提供了全新思路.

目前,广大研究者已经突破了石墨烯/碳化硅复合材料生长中存在的一些难题,但SiC衬底表面高质量、均匀、层数可控的石墨烯制备仍具有很大的挑战,需要学术领域和企业领域共同攻克.石墨烯/碳化硅复合材料因其基底形态不同,应用领域以及对石墨烯质量要求也存在差异:石墨烯/碳化硅晶圆对石墨烯质量要求最高,石墨烯的任何缺陷都会影响电子传输特性等,从而制约其在高频晶体管、计量电阻标准等精密电子器件领域的应用.就电子器件应用领域而言,碳化硅晶圆成本仍是制约石墨烯/碳化硅晶圆批量化生产的主要因素,但倘若在低成本的3C-SiC/Si晶圆上生长大尺寸、高品质石墨烯成为现实,那么这将为石墨烯/碳化硅电子器件的批量化生产开辟出一条新的道路.相较而言,石墨烯/碳化硅纤维和石墨烯/碳化硅粉体追求的是石墨烯的功能化作用,从而赋予原始纤维、粉体本身不具备的热、力、电性能等,从而为其获得杀手铜级的应用提供可能.

参考文献

- 1 Du X, Skachko I, Barker A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 491–495
- 2 Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 902–907
- 3 Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 2008, 320: 1308
- 4 Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388
- 5 Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett*, 2008, 8: 3498–3502
- 6 Wang Y, Wang L, Yang T, et al. Wearable and highly sensitive graphene strain sensors for human motion monitoring. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 4666–4670
- 7 Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 2012, 335: 442–444
- 8 Geng D, Hu J, Fu W, et al. Graphene-induced *in situ* growth of monolayer and bilayer 2D SiC crystals toward high-temperature electronics. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 39109–39115
- 9 Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, et al. Electronics based on two-dimensional materials. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 768–779
- 10 Akinwande D, Huyghebaert C, Wang C H, et al. Graphene and two-dimensional materials for silicon technology. *Nature*, 2019, 573: 507–518
- 11 Wen B, Cao M, Lu M, et al. Reduced graphene oxides: Light-weight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures. *Adv Mater*, 2014, 26: 3484–3489
- 12 Lin L, Deng B, Sun J, et al. Bridging the gap between reality and ideal in chemical vapor deposition growth of graphene. *Chem Rev*, 2018, 118: 9281–9343
- 13 Deng B, Hou Y, Liu Y, et al. Growth of ultraflat graphene with greatly enhanced mechanical properties. *Nano Lett*, 2020, 20: 6798–6806
- 14 Hao C X, Wang X D, He Y, et al. PECVD synthesis of graphene toward wide applications: Progress and prospects (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 1893–1905 [郝朝旭, 王雪东, 何燕, 等. 基于PECVD技术的石墨烯可控制备与应用: 现状与展望. 科学通报, 2024, 69: 1893–1905]
- 15 Andrade J A, Folkson J, Boukhicha M, et al. Bifacial multilayer graphene float transfer. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2005103
- 16 Qi Y, Sun L, Liu Z. Super graphene-skinned materials: An innovative strategy toward graphene applications. *ACS Nano*, 2024, 18: 4617–4623
- 17 Dou Z, Chen Z, Li N, et al. Atomic mechanism of strong interactions at the graphene/sapphire interface. *Nat Commun*, 2019, 10: 5013
- 18 Rana T, Chandrashekar M V S, Sudarshan T S. Vapor phase surface preparation (etching) of 4H-SiC substrates using tetrafluorosilane (SiF_4) in a hydrogen ambient for SiC epitaxy. *J Cryst Growth*, 2013, 380: 61–67
- 19 Pradeepkumar A, Amjadipour M, Mishra N, et al. p-Type epitaxial graphene on cubic silicon carbide on silicon for integrated silicon technologies.

- ACS Appl Nano Mater, 2019, 3: 830–841
- 20 Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, 490: 192–200
 - 21 Zhao J, Ji P, Li Y, et al. Ultrahigh-mobility semiconducting epitaxial graphene on silicon carbide. *Nature*, 2024, 625: 60–65
 - 22 Zhang Y, Chen J, Yan D, et al. Conversion of silicon carbide fibers to continuous graphene fibers by vacuum annealing. *Carbon*, 2021, 182: 435–444
 - 23 Zhao J, Liu M, Chang J, et al. Controllable synthesis of SiC@Graphene core-shell nanoparticles via fluidized bed chemical vapor deposition. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103: 5579–5585
 - 24 Huang Z, Wang C, Song M, et al. Synthesis of SiC/graphene nanocomposites by atmospheric plasmas for improving efficient of microwave absorption. *Fullerenes Nanotubes Carbon NanoStruct*, 2022, 30: 1212–1220
 - 25 Li F, Cui W, Tian Z, et al. Controlled preparation of core-shell SiC/graphene powders by combustion synthesis. *Mater Today Commun*, 2022, 33: 104610
 - 26 Portail M, Michon A, Vézian S, et al. Growth mode and electric properties of graphene and graphitic phase grown by argon–propane assisted CVD on 3C–SiC/Si and 6H–SiC. *J Cryst Growth*, 2012, 349: 27–35
 - 27 Michon A, Vézian S, Ouerghi A, et al. Direct growth of few-layer graphene on 6H–SiC and 3C–SiC/Si via propane chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 171909
 - 28 Robinson J, Weng X, Trumbull K, et al. Nucleation of epitaxial graphene on SiC(0001). *ACS Nano*, 2009, 4: 153–158
 - 29 Chaika A N, Molodtsova O V, Zakharov A A, et al. Continuous wafer-scale graphene on cubic-SiC(001). *Nano Res*, 2013, 6: 562–570
 - 30 Michon A, Vézian S, Roudon E, et al. Effects of pressure, temperature, and hydrogen during graphene growth on SiC(0001) using propane-hydrogen chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 2013, 113: 203501
 - 31 Strupinski W, Grodecki K, Wyszomolek A, et al. Graphene epitaxy by chemical vapor deposition on SiC. *Nano Lett*, 2011, 11: 1786–1791
 - 32 Yazdi G R, Vasiliauskas R, Iakimov T, et al. Growth of large area monolayer graphene on 3C–SiC and a comparison with other SiC polytypes. *Carbon*, 2013, 57: 477–484
 - 33 Hannon J B, Tromp R M. Pit formation during graphene synthesis on SiC(0001): *In situ* electron microscopy. *Phys Rev B*, 2008, 77: 241404
 - 34 Tanaka S, Morita K, Hibino H. Anisotropic layer-by-layer growth of graphene on vicinal SiC(0001) surfaces. *Phys Rev B*, 2010, 81: 041406
 - 35 Sakakibara R, Bao J, Hayashi N, et al. Control of rotation angles of multilayer graphene on SiC (000 $\bar{1}$) by substrate off-direction and angle. *J Phys-Condens Matter*, 2023, 35: 385001
 - 36 Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat Mater*, 2009, 8: 203–207
 - 37 Robinson Z R, Jernigan G G, Currie M, et al. Challenges to graphene growth on SiC(0 0 0 $\bar{1}$): Substrate effects, hydrogen etching and growth ambient. *Carbon*, 2015, 81: 73–82
 - 38 Losurdo M, Giangregorio M M, Capezzuto P, et al. Modification of 4H–SiC and 6H–SiC(0001)_{Si} surfaces through the interaction with atomic hydrogen and nitrogen. *J Elec Mater*, 2005, 34: 457–465
 - 39 Antoniazzi I, Chagas T, Matos M J S, et al. Oxygen intercalated graphene on SiC(0001): Multiphase SiO_x layer formation and its influence on graphene electronic properties. *Carbon*, 2020, 167: 746–759
 - 40 Lee K I, Seok D C, Jang S O, et al. Development of silicon carbide atomic layer etching technology. *Thin Solid Films*, 2020, 707: 138084
 - 41 Hay R S, Fair G E, Bouffloux R, et al. Hi-NicalonTM-S SiC fiber oxidation and scale crystallization kinetics. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94: 3983–3991
 - 42 Doğan S, Johnstone D, Yun F, et al. The effect of hydrogen etching on 6H–SiC studied by temperature-dependent current-voltage and atomic force microscopy. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 1547–1549
 - 43 Zinovev A V, Moore J F, Hryn J, et al. Etching of hexagonal SiC surfaces in chlorine-containing gas media at ambient pressure. *Surf Sci*, 2006, 600: 2242–2251
 - 44 VanMil B L, Lew K K, Myers-Ward R L, et al. Etch rates near hot-wall CVD growth temperature for Si-face 4H–SiC using H₂ and C₃H₈. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 238–243
 - 45 Xie Z Y, Wei C H, Li L Y, et al. Gaseous etching of 6H–SiC at relatively low temperatures. *J Cryst Growth*, 2000, 217: 115–124
 - 46 Nakajima A, Yokoya H, Furukawa Y, et al. Step control of vicinal 6H–SiC(0001) surface by H₂ etching. *J Appl Phys*, 2005, 97: 104919
 - 47 Frye C D, Funaro D, Conway A M, et al. High temperature isotropic and anisotropic etching of silicon carbide using forming gas. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2021, 39: 013203
 - 48 Sakakibara R, Bao J, Yuhara K, et al. Step unbunching phenomenon on 4H–SiC (0001) surface during hydrogen etching. *Appl Phys Lett*, 2023, 123: 031603
 - 49 Zhang F, Chen X, Yu C, et al. High mobility and large domain decoupled epitaxial graphene on SiC (000 $\bar{1}$) surface obtained by nearly balanced hydrogen etching. *Mater Lett*, 2017, 195: 82–85

- 50 Gang W, Shaofeng Z, Yuedong M, et al. Surface modification of SiC nanoparticles with PMMA by low temperature plasma. *Plasma Sci Technol*, 2007, 9: 57–61
- 51 Sha J J, Park J S, Hinoki T, et al. Tensile properties and microstructure characterization of Hi-NicalonTM SiC fibers after loading at high temperature. *Int J Fract*, 2006, 142: 1–8
- 52 Zheng Z, Tressler R E, Spear K E. The effects of Cl₂ on the oxidation of single crystal silicon carbide. *Corrosion Sci*, 1992, 33: 557–567
- 53 Namie M, Nishimura F, Kim J H, et al. Surface modification of SiC substrates via direct fluorination to promote adhesion of electroless-deposited Ni film. *J Fluorine Chem*, 2022, 261–262: 110012
- 54 Hass J, de Heer W A, Conrad E H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *J Phys-Condens Matter*, 2008, 20: 323202
- 55 Han Y, Yin S, Zheng J, et al. Epitaxial growth of graphene on SiC by thermal shock annealing within seconds. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2307298
- 56 Chaika A N, Aristov V Y, Molodtsova O V. Graphene on cubic-SiC. *Prog Mater Sci*, 2017, 89: 1–30
- 57 Riedl C, Coletti C, Starke U. Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): A review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation. *J Phys D-Appl Phys*, 2010, 43: 374009
- 58 de Heer W A, Berger C, Ruan M, et al. Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 16900–16905
- 59 Li H, Shi Y, Shang H, et al. Atomic-scale tuning of graphene/cubic SiC Schottky junction for stable low-bias photoelectrochemical solar-to-fuel conversion. *ACS Nano*, 2020, 14: 4905–4915
- 60 Shi Y, Zakharov A A, Ivanov I G, et al. Epitaxial graphene growth on the step-structured surface of off-axis C-face 3C-SiC($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). *Physica Status Solidi (b)*, 2020, 257: 1900718
- 61 Urban J M, Dąbrowski P, Binder J, et al. Nitrogen doping of chemical vapor deposition grown graphene on 4H-SiC (0001). *J Appl Phys*, 2014, 115: 233504
- 62 Dagher R, Blanquet E, Chatillon C, et al. A comparative study of graphene growth on SiC by hydrogen-CVD or Si sublimation through thermodynamic simulations. *CrystEngComm*, 2018, 20: 3702–3710
- 63 Chen L, Wang H S, Kong Z, et al. Gaseous catalyst assisted growth of graphene on silicon carbide for quantum Hall resistance standard device. *Adv Mater Technologies*, 2022, 8: 2201127
- 64 Chong L, Guo H, Zhang Y, et al. Raman study of strain relaxation from grain boundaries in epitaxial graphene grown by chemical vapor deposition on SiC. *Nanomaterials*, 2019, 9: 372
- 65 Ben Jabra Z, Berbezier I, Michon A, et al. Hydrogen-mediated CVD epitaxy of graphene on SiC: Implications for microelectronic applications. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4: 4462–4473
- 66 Peng T, Lv H, He D, et al. Direct transformation of amorphous silicon carbide into graphene under low temperature and ambient pressure. *Sci Rep*, 2013, 3: 1148
- 67 Ouerghi A, Ridene M, Mathieu C, et al. From nanographene to monolayer graphene on 6H-SiC(0001) substrate. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 253108
- 68 Robinson J A, Hollander M, LaBella III M, et al. Epitaxial graphene transistors: Enhancing performance via hydrogen intercalation. *Nano Lett*, 2011, 11: 3875–3880
- 69 Riedl C, Coletti C, Iwasaki T, et al. Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 246804
- 70 Sakakibara R, Norimatsu W. Microscopic mechanism of hydrogen intercalation: On the conversion of the buffer layer on SiC to graphene. *Phys Rev B*, 2022, 105: 235442
- 71 Oliveira, M H, Lopes J M J, Schumann T, et al. Synthesis of quasi-free-standing bilayer graphene nanoribbons on SiC surfaces. *Nat Commun*, 2015, 6: 7632
- 72 Gonçalves-Faria M V, Soares E A, Antoniazzi I, et al. Experimental evidence of a mixed amorphous-crystalline graphene/SiC interface due to oxygen-intercalation. *Surf Interfaces*, 2022, 30: 101906
- 73 Ostler M, Fromm F, Koch R J, et al. Buffer layer free graphene on SiC(0001) via interface oxidation in water vapor. *Carbon*, 2014, 70: 258–265

Summary for “石墨烯/碳化硅复合材料的制备：气体不可忽视的作用”

The nonnegligible role of gases during the synthesis of graphene/silicon carbide composites

Wenhu Wang^{1,2}, Xiping Ma², Yuqing Song^{2*} & Zhongfan Liu^{2,3*}

¹ College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

² Beijing Graphene Institute (BGI), Beijing 100095, China

³ College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding authors, E-mail: songyq@bgi-graphene.com; zfliu@pku.edu.cn

As the semiconductor industry approaches the end of the Moore Index roadmap, there is an increasing need to explore new materials. This has led us to focusing on non-traditional materials with unique physical and chemical properties, such as graphene. Graphene, the thinnest carbon material with sp^2 -bonded carbon atoms arranged in a honeycomb lattice, exhibits exceptional morphological, electronic, and optical properties, which have stimulated significant scientific and industrial interest. Silicon carbide (SiC), one of the typical representatives of the third-generation semiconducting materials, possesses high thermal conductivity, low thermal expansion coefficient and excellent wearability. SiC wafers are highly suitable semiconducting materials for high-temperature, high-frequency, high-radiation and high-power electronic devices. Additionally, SiC fibers and powders, known for their high-temperature resistance and electromagnetic wave absorption properties, continue to be valuable in thermal protection materials and aerospace applications. By depositing continuous graphene films onto traditional SiC substrates, highly competitive thermal, mechanical, electrical, and other functionalities can be introduced. The integration of graphene with SiC has given rise to a novel class of materials, significantly expanding their applications in electronic devices, aerospace, and various other fields.

Although the preparation of graphene/SiC composites has consistently attracted significant attention, achieving high-quality, uniformly controlled graphene layers directly on SiC substrates remains a challenge. Currently, the main methods for *in-situ* growth of graphene on SiC substrates are chemical vapor deposition (CVD) and silicon carbide epitaxy. Graphene grown by these two methods typically exhibits larger domains and higher charge carrier mobility. The CVD method requires carbon-containing precursors for the preparation of graphene making the gas-phase reactions and mass transport processes critical. Compared to CVD, the uniformity of graphene layers grown by silicon carbide epitaxy is generally lower and the growth temperature is higher. This is mainly due to the less precise control over synthesis parameters and the difficulty in manipulating graphene quality through factors, such as face polarity, off-cut angle, polytype, and type of intercalant. However, controlling sublimation rates by introducing silicon or by flowing an inert gas over the hot SiC surface can improve graphene quality. Thus, gases play a nonnegligible role during the synthesis of graphene on SiC substrates.

This paper focuses specifically on the gas components involved in the preparation process of graphene/SiC composites. We review the various roles of gases during pre-, middle-, and post-stages of graphene growth on SiC substrates, including etching and modification of SiC substrates, and the facilitation of graphene growth and decoupling. A smooth SiC surface with uniform steps, which is crucial for high-quality graphene growth, can be achieved by etching with various gases. Modifying SiC substrates is an effective approach for synthesizing heterostructures. Gases significantly impact the quality of graphene, whether they are directly involved in the reaction or not. Additionally, decoupling is a key method for obtaining quasi-free-standing graphene on SiC substrates. This comprehensive review covers all key steps in the preparation of graphene/SiC composites and provides new insights into an integrated approach for their development. It highlights the significance of gases in the composite preparation process, identifies challenges, and outlines future directions for research and development.

graphene, silicon carbide, chemical vapor deposition, composites, gas component

doi: [10.1360/TB-2024-0928](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0928)