

基于飞秒激光切割的石墨烯图案化研究

林 喆 叶晓慧 韩金鹏 范培迅 钟敏霖

清华大学材料学院激光材料加工研究中心, 北京 100084

摘要 随着石墨烯研究的不断开展,图案化的石墨烯成为石墨烯器件应用的重点需求。采用飞秒激光切割的方法对石墨烯进行图案化。研究了飞秒激光能量密度和扫描速度对石墨烯切割的影响,通过光学显微镜和拉曼光谱仪,分析了不同激光参数下石墨烯的切割质量。得到了飞秒激光切割单层和多层石墨烯的能量密度阈值,分别为 1.0 J/cm^2 和 0.8 J/cm^2 ,最优的激光扫描速度为 100 mm/s 。通过切割区域残余石墨烯的拉曼光谱分析得到本方法切割石墨烯的机理为氧化烧蚀。基于优化的激光参数,通过对激光光束移动的控制,实现了不同复杂图案石墨烯的切割。本方法为石墨烯器件在未来的广泛应用提供了技术支持。

关键词 激光技术; 石墨烯; 超快激光切割; 图案化

中图分类号 O436 文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0703002

Patterning of Graphene by Femtosecond Laser Cutting

Lin Zhe Ye Xiaohui Han Jinpeng Fan Peixun Zhong Minlin

Laser Materials Processing Research Centre, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract With the continuous study of graphene, patterned graphene becomes the important requirement of graphene device application. The graphene patterned by femtosecond laser cutting is researched. The laser energy density and scanning speed influence the quality of graphene pattern, which is characterized by optical microscope and Raman spectrometer. The threshold of laser energy density for monolayer graphene and multilayer graphene are determined to be 1.0 J/cm^2 and 0.8 J/cm^2 , respectively, while the optimal scanning speed is 100 mm/s . By analyzing the Raman spectra of residual graphene in the laser scanning area, the mechanism of laser cutting is considered to be oxidized ablation. Basing on the optimal laser parameters, the complex patterning of graphene is achieved by controlling the laser beam movement. The method mentioned in this study provides a powerful support for graphene devices.

Key words laser technique; graphene; ultrafast laser cutting; pattern

OCIS codes 140.3390; 140.7090; 160.4236

1 引言

石墨烯作为一种 sp^2 杂化的单层碳材料,在2004年被以机械剥离法制备出来后^[1],受到了科研工作者的广泛关注。它具有独特的物理和化学性质,如在室温下的超高电子迁移率($250000 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[2],高热导率($3000 \text{ Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[3],高强度(杨氏模量 1 TPa)^[4],可见光波段的高透射率(单层石墨烯透射率 97.7%)^[5]以及室温下的量子霍尔效应^[6]。这些独特的性能使得石墨烯在场效应晶体管^[7]、太阳能电池^[8]、高频电子器件^[9]、传感器^[10]以及超级电容器^[11]领域具有优异的应用前景。在石墨烯的制备方法中,化学气相沉积法以其大面积连续生长的特点,成为了石墨烯器件中采用的主要制备方法。由于化学气相沉积法制备的石墨烯为大面积连续的

收稿日期: 2015-03-04; 收到修改稿日期: 2015-03-31

基金项目: 国家973计划(2011CB01300)

作者简介: 林 喆(1985—),男,博士研究生,主要从事激光与石墨烯相互作用等方面的研究。

E-mail: linz10@mails.tsinghua.edu.cn

导师简介: 钟敏霖(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事激光成形制造和激光微纳制造等方面的研究。

E-mail: zhml@tsinghua.edu.cn(通信联系人)

结构,所以在石墨烯器件的制备过程中,如何精确快捷地得到所需的石墨烯图案,成为了石墨烯器件发展的制约因素之一。现有石墨烯图案化的方法主要分两类:1)是直接生长图案化石墨烯。Park等^[12]报道了激光诱导化学气相沉积法制备石墨烯,通过激光光束的移动实现了选区石墨烯生长。Kim等^[13]研究了生长图案化石墨烯的方法,将石墨烯生长的镍基底进行图案化,进而通过化学气相沉积制备出图案化的石墨烯;2)为对已有石墨烯进行选区去除得到图案化石墨烯。此类方法中最为常见的是光刻掩模法。Liu等^[14]采用商业光刻法,通过氧等离子体刻蚀得到图案化的石墨烯,此方法包含了石墨烯转移、旋涂光刻胶、光刻、氧等离子体刻蚀以及光刻胶的去除等步骤。Liang等^[15]提出了用图案化的聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为石墨烯转移的介质,PDMS膜上突出的部分与石墨烯接触,将石墨烯基底去除后,此部分保留了下来,而未与PDMS接触的部分被去除,形成石墨烯图案。

以上方法实现了石墨烯的图案化目标,但仍存在一些不足。如直接生长图案化石墨烯的方法存在转移中易产生石墨烯的破坏的缺点。而光刻法存在制备周期长、制备过程步骤多、易对石墨烯产生破坏以及对环境有污染等问题,这些问题制约了石墨烯在很多领域的应用。本文提出了一种采用飞秒激光切割制备图案化石墨烯的方法。此方法制备方式简单,仅需将石墨烯置于飞秒激光加工平台,在大气环境下即可实现加工。飞秒激光通过振镜可实现任意图案轨迹的快速移动,可实现任意图案石墨烯的切割,不同图案的形成仅需改变振镜的扫描轨迹即可。本文研究了不同的激光参数(激光脉冲能量密度,扫描速度)对石墨烯切割的影响,得到了飞秒激光切割单层石墨烯和多层石墨烯的能量密度阈值,并分析了能量密度阈值变化的原因。在优化后的激光加工参数下,实现了不同形状石墨烯图案的制备,证明了本方法在未来石墨烯器件中有着广泛的应用前景。

2 实验方法

本文中石墨烯均采用化学气相沉积法制备。石墨烯生长于20 μm 的铜箔上,之后以3000 r/min的转速旋涂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),采用0.5 mol/L的HCl和 FeCl_3 的溶液腐蚀铜基底,将覆盖了PMMA的石墨烯转移到清洗干净的包含300 nm SiO_2 氧化层的硅片上,待石墨烯与硅片紧密结合后,将硅片浸泡于丙酮溶液中腐蚀去除PMMA层,得到置于硅片上的石墨烯样品。

光学显微镜可以直观地观察石墨烯切割的效果。不同层数的石墨烯在光学显微镜上的衬度不同,单层石墨烯可以由此确定石墨烯图案化的区域。拉曼光谱是表征石墨烯的有效手段。石墨烯存在3个特征峰,分别为1580 cm^{-1} 处的G峰,2700 cm^{-1} 处的2D峰以及1350 cm^{-1} 处的表征石墨烯缺陷的D峰。

本文中采用波长为1030 nm的飞秒激光,脉宽800 fs,平均功率100 W,重复频率800 kHz,原始光斑直径3 mm,经过扫描振镜的聚焦光斑直径可达20 μm ,扫描速度可达到1000 mm/s,加工效率可达到1200 mm^2/min 。

3 结果与分析

3.1 飞秒激光切割单层石墨烯的研究

研究了激光能量密度对石墨烯切割的影响。图1为不同能量密度激光沿直线扫描得到的石墨烯切割效果的光学显微镜照片以及相对应区域的拉曼光谱,扫描速度为100 mm/s。图1(a)中黑色谱线为原始的单层石墨烯的拉曼光谱,其中包含了两个石墨烯特征峰,即1580 cm^{-1} 处的G峰和2700 cm^{-1} 处的2D峰,两者的比值 I_G/I_{2D} 为0.5,证明了本文采用的样品为单层石墨烯。由于表征石墨烯缺陷的1350 cm^{-1} 处的D峰不存在,表明了原始样品的高质量。如图1(b)所示,当能量密度为0.8 J/cm^2 时,激光扫描区域在光镜下没有观察到明显变化。图1(a)中红色谱线显示了扫描区域的拉曼光谱,此区域内的单层石墨烯仍然存在,相比于原始单层石墨烯,其位于1350 cm^{-1} 处的D峰明显升高,此峰的出现说明飞秒激光作用于石墨烯,使其产生了缺陷。但由于能量密度未达到单层石墨烯的切割阈值,所以不能达到切割石墨烯的目的。图1(c)为在0.9 J/cm^2 的能量密度下的激光扫描结果。在激光扫描区域内,大部分区域的石墨烯被去除,露出了 SiO_2 基底,其中绿色方框区域的拉曼光谱如图1(a)中绿色谱线,在1000~3000 cm^{-1} 波段无明显信号,表示了此区域的石墨烯被完全去除。与之相对比的是蓝色方框区域,此区域的拉曼谱线为图1(a)中蓝色曲线,其表征为氧化是石墨烯的标准曲线。在这个能量密度下,不能完全去除激光扫描区域的石墨烯,仍有部分石墨烯未被完全去除。能量密

度为 1.0 J/cm^2 时激光扫描的结果如图 1(d) 所示, 扫描区域的石墨烯完全去除, 此结果也从图 1(a) 中的黄色谱线得到证明。此结果说明了飞秒激光切割石墨烯的机理为氧化烧蚀机制, 由于整个激光切割过程在空气中发生, 在一定的激光能量密度下, 石墨烯与空气中的氧气反应, 使得反应区域的石墨烯被烧蚀去除, 达到了切割的目的。对于本文采用的飞秒激光, 其切割单层石墨烯的烧蚀阈值为 1.0 J/cm^2 。

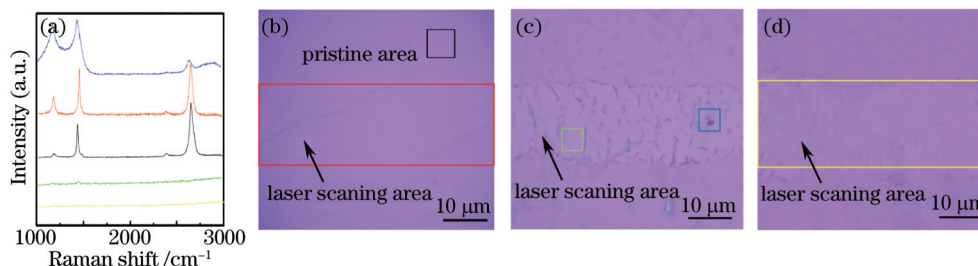


图 1 (a) 单层石墨烯在不同激光能量密度扫描后的拉曼谱线; (b)~(d) 分别为以激光能量密度 $0.8, 0.9, 1.0 \text{ J/cm}^2$ 扫描后单层石墨烯的光学显微镜照片。其中扫描速度均为 100 mm/s

Fig.1 (a) Raman spectra of monolayer graphene after scanning with different laser energy densities. Optic microscope of monolayer graphene after scanning with laser energy densities of $0.8, 0.9$ and 1.0 J/cm^2 are shown in (b)~(d).

Scanning speed in this part of experiment is 100 mm/s

同时, 扫描速度也是影响飞秒激光切割石墨烯的重要因素。图 2 为不同扫描速度下激光切割石墨烯结果的光学显微镜照片, 激光能量密度均为 1.0 J/cm^2 。当激光扫描速度为 50 mm/s 时, 在扫描区域中部产生了 SiO_2 基底被烧蚀的现象, 如图 2(a) 所示。这是由于飞秒激光光束为高斯分布, 其中央部分能量最高, 在低速扫描时, 中央部位的能量积累达到了 SiO_2 基底的破坏阈值, 使其产生了破坏。在扫描速度提高到 100 mm/s 时, 如图 2(b) 所示, 得到了最优的切割效果。当扫描速度提高到 200 mm/s 和 500 mm/s 时, 与最优切割参数相比产生了不规则的扫描边缘, 如图 2(c) 和图 2(d) 所示。产生这种现象的原因为, 当扫描速度提高时, 在一定的激光重复频率下, 相邻脉冲的圆形高斯光束不能完全覆盖扫描区域, 当相邻脉冲的间距达到一定程度时, 其缝隙处的石墨烯不能被去除, 产生了不规则的边缘。

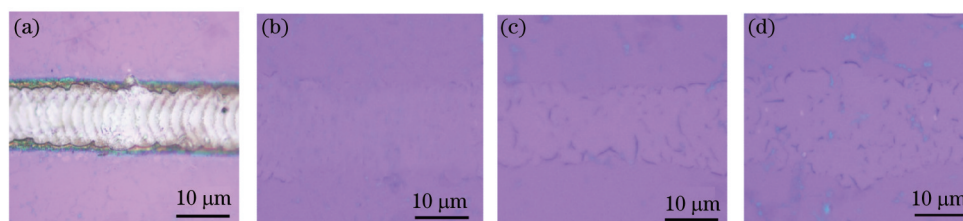


图 2 扫描速度为 (a) 50 mm/s , (b) 100 mm/s , (c) 200 mm/s , (d) 500 mm/s 时, 激光切割单层石墨烯的光学显微镜照片。其中激光能量密度为 1.0 J/cm^2

Fig.2 Optic microscope of monolayer graphene with the laser scanning speeds of (a) 50 mm/s , (b) 100 mm/s , (c) 200 mm/s and (c) 500 mm/s . The laser energy density is 1.0 J/cm^2 in this part of experiment

通过激光能量密度和扫描速度对切割单层石墨烯的研究, 确定了飞秒激光切割石墨烯的产生机制, 既通过激光光束作用于石墨烯, 使石墨烯和空气中的氧气反应, 发生了烧蚀作用。扫描速度为 100 mm/s 时达到最优的切割效果, 同时也得到了飞秒激光切割单层石墨烯的烧蚀阈值, 为 1.0 J/cm^2 。

3.2 飞秒激光切割多层石墨烯的研究

多层石墨烯的拉曼光谱如图 3(a) 中黑色谱线所示, 其 I_D/I_{2D} 为 2.2 , 表明了石墨烯的层数为 $3\sim 5$ 层。当采用切割单层石墨烯的参数 (能量密度 1.0 J/cm^2 , 扫描速度 100 mm/s) 对多层石墨烯进行切割时, 扫描区域中部的 SiO_2 基底产生了破坏, 如图 3(b) 所示。这说明了当石墨烯层数增多时, 其烧蚀阈值产生了明显变化。为了得到多层石墨烯的烧蚀阈值, 本文采用了更低的能量密度进行扫描, 得到的结果如图 3(c) 和图 3(d) 所示, 其分别代表了能量密度为 0.8 J/cm^2 和 0.5 J/cm^2 。当激光能量密度为 0.5 J/cm^2 时, 扫描区域的石墨烯无明显变化, 从图 3(a) 中的红色谱线可知, 扫描区域的石墨烯产生了一定程度的破坏, 表现为缺陷特征峰 D 峰的提高, 此结

果与激光切割单层石墨烯的结果相类似。而当能量密度为 0.8 J/cm^2 时,得到了最优的激光切割结果,扫描区域石墨烯完全去除且边缘整齐。

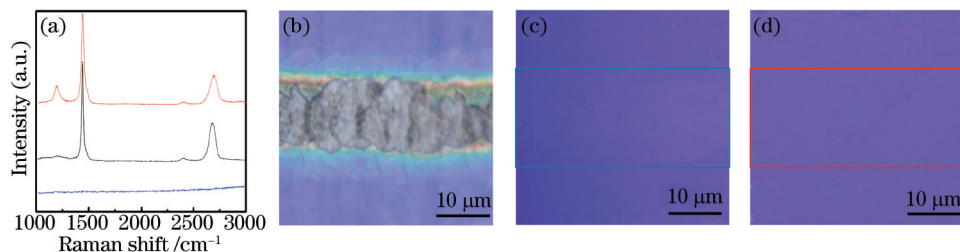


图 3 (a) 多层石墨烯在不同激光能量密度扫描后的拉曼谱线; (b)~(d) 分别为以激光能量密度 $1.0, 0.8, 0.5 \text{ J/cm}^2$ 扫描后多层石墨烯的光学显微镜照片。其中扫描速度均为 100 mm/s

Fig.3 (a) Raman spectra of multilayer graphene after scanning with different laser energy densities. Optic microscope of monolayer graphene after scanning with laser energy densities of $1.0, 0.8$ and 0.5 J/cm^2 are shown in (b)~(d).

Scanning speed in this part of experiment is 100 mm/s

此结果说明了对于多层石墨烯,其烧蚀阈值为 0.8 J/cm^2 ,相比于单层石墨烯的烧蚀阈值降低了 0.2 J/cm^2 。Dhar 等^[6]对不同层数石墨烯在纳秒激光作用下的烧蚀阈值进行了研究,结果表明,随着石墨烯层数增多,其烧蚀阈值显著降低。其对此现象的原因解释为不同层数石墨烯的比热和其对激光的吸收率不同,导致了烧蚀阈值的变化。本文的实验结果符合其提出的烧蚀阈值和石墨烯层数的对应规律。虽然相比于纳秒激光,飞秒激光的热作用小,但由于前文得到的飞秒激光切割石墨烯的机理为烧蚀机制,说明在此加工过程中仍存在热作用,这使得 Dhar 提出的机制也部分适用于本文的加工过程。

3.3 飞秒激光图案化石墨烯的研究

基于以上研究得到的飞秒激光切割石墨烯的最优参数,本文进一步对石墨烯的图案化进行了研究。通过对激光扫描路径进行编辑,在图案尺寸大于激光光束直径的前提下,理论上可实现任意图形的石墨烯图案化。图 4(a)为通过改变激光扫描的间距得到的不同宽度的单层石墨烯微米带,其宽度在不破坏沿长度方向上石墨烯连续性的前提下可达 $5 \mu\text{m}$ 。图 4(b)~(d)分别为单层石墨烯的电感器件模型,多层石墨烯场效应晶体管模型以及方形多层石墨烯微米阵列。通过图 4 所示,本文中提到的飞秒激光切割制备图案化石墨烯的方法,可简单快捷精确地制备各种形状和尺寸的石墨烯器件结构,这使未来石墨烯的广泛应用成为可能。

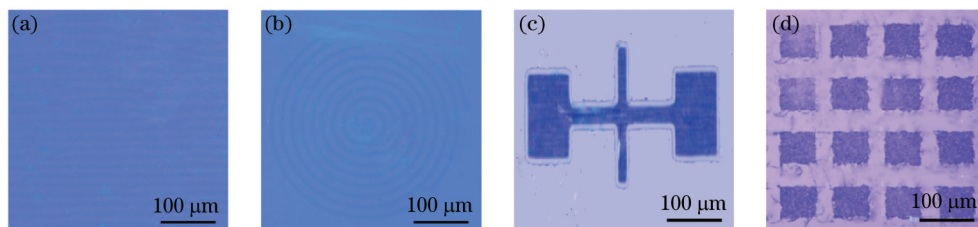


图 4 (a) 不同宽度的单层石墨烯微米带; (b) 单层石墨烯电感模型; (c) 多层石墨烯场效应晶体管模型; (d) 方形多层石墨烯微米阵列

Fig.4 (a) Micrometer ribbon of monolayer graphene with different widths; (b) model of monolayer graphene inductance; (c) field effect transistor of multilayer graphene; (d) square array of multilayer graphene

4 结 论

采用飞秒激光切割石墨烯的方式实现了石墨烯的图案化。激光扫描区域内的石墨烯被完全去除,通过编程控制扫描振镜的运动轨迹得到了不同图案的石墨烯样品,为石墨烯器件的应用提供了支持。研究了飞秒激光扫描速度对石墨烯切割的影响。具体体现为,当速度过低时,激光能量积累过多,对 SiO_2 基底产生了破坏;而速度过快会使相邻激光脉冲的间距拉大,扫描区域形成不规则的边缘。得到最优的扫描速度为 100 mm/s 。得到了飞秒激光切割石墨烯的能量阈值。对于单层石墨烯,当激光能量密度小于 0.8 J/cm^2 时,扫描区域的石墨烯未产生明显变化;当能量密度提高到 0.8 J/cm^2 时,石墨烯被完全去除。而对于多层石墨烯,

其能量阈值相比于单层石墨烯降低到 0.8 J/cm^2 。同时,分析了飞秒激光切割石墨烯的机制。扫描区域残余石墨烯的拉曼光谱显示,此区域石墨烯表现为典型的氧化石墨烯的特性,可由此判断文中飞秒激光切割石墨烯的机制为氧化烧蚀机制。

参 考 文 献

- 1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.*. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197–200.
- 2 Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, *et al.*. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature [J]. *Nano Lett*, 2011, 11(6): 2396–2399.
- 3 Balandin A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(8): 569–581.
- 4 Frank I W, Tanenbaum D M, Van D Z A M, *et al.*. Mechanical properties of suspended graphene sheets[J]. *J Vac Sci Technol B*, 2007, 25(6): 2558–2561.
- 5 Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, *et al.*. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- 6 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(7065): 201–204.
- 7 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.*. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- 8 Li X M, Zhu H W, Wang K L, *et al.*. Graphene-on-silicon schottky junction solar cells[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(25): 2743.
- 9 Lin Y M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A, *et al.*. 100-GHz Transistors from wafer-scale epitaxial graphene[J]. *Science*, 2010, 327(5966): 662.
- 10 Li W W, Geng X M, Guo Y F, *et al.*. Reduced graphene oxide electrically contacted graphene sensor for highly sensitive nitric oxide detection[J]. *Acs Nano*, 2011, 5(9): 6955–6961.
- 11 Wang Y, Shi Z Q, Huang Y, *et al.*. Supercapacitor devices based on graphene materials[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(30): 13103–13107.
- 12 Park J B, Xiong W, Gao Y, *et al.*. Fast growth of graphene patterns by laser direct writing[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(12): 123109.
- 13 Kim K S, Zhao Y, Jang H, *et al.*. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706–710.
- 14 Liu W, Jackson B L, Zhu J, *et al.*. Large scale pattern graphene electrode for high performance in transparent organic single crystal field-effect transistors[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(7): 3927–3932.
- 15 Liang X G, Fu Z L, Chou S Y. Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device active-areas on large wafer[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(12): 3840–3844.
- 16 Dhar S, Barman A R, Ni G X, *et al.*. A new route to graphene layers by selective laser ablation[J]. *Aip Advances*, 2011, 1(2): 022109.

栏目编辑: 张浩佳