

利用表面等离激元成像检测化学气相沉积法 生长石墨烯

魏茹雪^{1,3}, 王延伟^{2,4}, 江丽雯¹, 孙旭晴¹, 刘虹遥¹, 王畅^{1,3}, 路鑫超^{1*}, 卢维尔^{2,5,6**},
夏洋^{2,5,6}, 黄成军¹

¹中国科学院微电子研究所健康电子研发中心, 北京 100029;

²中国科学院微电子研究所微电子仪器设备研发中心, 北京 100029;

³中国科学院大学, 北京 100049;

⁴北京交通大学, 北京 100044;

⁵北京市微电子制备仪器设备工程技术研究中心, 北京 100029;

⁶集成电路测试技术北京市重点实验室, 北京 100088

摘要 提出一种对化学气相沉积法生长石墨烯缺陷的快速检测方法。利用化学气相沉积法制备石墨烯并将其转移到目标基底上, 制备出应用于表面等离激元(SPP)成像的石墨烯-金基底。SPP对界面处折射率变化具有高灵敏度, 可以实现石墨烯边缘检测, 并且石墨烯表面缺陷会引起 SPP 作用场的变化, 利用 SPP 泄漏辐射效应将界面处 SPP 作用场变化传输至远场, 使用 CCD 进行快速成像, 可实现对转移后石墨烯的快速成像与检测。该方法检测到石墨烯边缘与表面的形貌信息, 并且检测到颗粒污染物, 避免了传统的检测方法灵敏度低、速度慢、有损检测等弊端, 实现了对石墨烯缺陷的快速、无损检测。

关键词 表面光学; 单晶石墨烯; 表面等离激元成像; 缺陷检测; 快速无损检测

中图分类号 O436.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.1124002

Detection of Chemical Vapor Deposition-Prepared Graphene by Surface Plasmon Polariton Imaging

Wei Ruxue^{1,3}, Wang Yanwei^{2,4}, Jiang Liwen¹, Sun Xuqing¹, Liu Hongyao¹,
Wang Chang^{1,3}, Lu Xinchao^{1*}, Lu Weier^{2,5,6**}, Xia Yang^{2,5,6}, Huang Chengjun¹

¹Health Electronics Center, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

²Microelectronic Instrument and Equipment Center, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

⁴Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

⁵Beijing Research Center of Engineering and Technology of Instrument and Equipment for Microelectronics Fabrication, Beijing 100029, China;

⁶Beijing Key Laboratory of Integrated Circuit Test Technology, Beijing 100088, China

Abstract A method to quickly detect defects in chemical vapor deposition (CVD)-prepared graphene is proposed. After transferring the graphene prepared by CVD to the target substrate, a graphene-gold substrate is prepared for surface plasmon polariton (SPP) imaging. Since SPP imaging is highly sensitive to the change of refractive index on the interface, it is used for detection of the graphene edge. Furthermore, as the surface defects of the graphene

收稿日期: 2019-06-24; 修回日期: 2019-07-12; 录用日期: 2019-07-24

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0900200, 2017YFF0107002)、国家自然科学基金(61604175)、北京市自然科学基金项目(4192063, 4182073)、广东省科技计划项目(2016A040403086)、广州市科技计划项目(201604020005)、清华大学环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放课题(18K07ESPCT)

* E-mail: luxinchao@ime.ac.cn; ** E-mail: luweier@ime.ac.cn

change the distribution of SPP fields, the SPP field distribution transfers to the far-field due to SPP leakage radiation effect, which is quickly imaged by charge-coupled device. Herein, the morphologies of graphene edge and surface, defects, and impurities are detected. This method is an improvement on previous low sensitivity, low speed as well as damage detection of traditional detection method, and it achieves high-sensitivity, high-speed, and nondestructive detection for graphene.

Key words optics at surfaces; single-crystal graphene; surface plasmon polariton imaging; defect detection; fast and nondestructive detection

OCIS codes 240.6700; 160.4236; 240.6680; 110.2960

1 引 言

石墨烯是 sp^2 碳原子紧密堆积形成的六边形蜂窝状结构的二维原子晶体,是构建其他 sp^2 杂化碳同素异形体的基本组成部分。作为一种理想的二维原子晶体,石墨烯具有高电导率和热导率、大比表面积、高杨氏模量和抗拉强度的特点^[1-3]。由于特殊的性质与结构,石墨烯引起了科学与工业界的广泛关注,基于石墨烯的电化学传感器、超级电容器及涂料等相关领域已取得阶段性研究成果^[4-6]。石墨烯的制备方法主要有机械剥离法、化学气相沉积法、氧化还原法和 SiC 外延生长等。化学气相沉积 (CVD) 技术可以制备大面积单层石墨烯薄膜,已广泛应用于单晶石墨烯薄膜的制备。然而,CVD 技术通常以铜箔为基底制备石墨烯,需要将石墨烯转移到器件所需的基底上,在转移过程中,会给石墨烯带来缺陷、污染等影响,石墨烯缺陷检测是保证石墨烯器件性能的关键。

目前石墨烯检测有多种方法,主要包括光学显微镜、拉曼光谱、原子力显微镜 (AFM)、扫描电子显微镜 (SEM) 等^[7-10]。光学显微镜可以表征石墨烯形貌,但是分辨率不高,且对于高反射率金属基底上的石墨烯难以检测;AFM 检测分辨率高,但是检测速度慢,而且接触式扫描方式会损坏石墨烯的晶格;拉曼光谱方法利用谱线的峰值及位置确定石墨烯的缺陷^[1],但是无法直观地显示缺陷位置与种类;SEM 分辨率高,但是检测速度慢,且需要高加速电压获得清晰成像,容易对样品造成损伤。因此,需要一种灵敏度高、效率高、误差小、成本低的方法对石墨烯缺陷进行快速、高灵敏度检测。

表面等离子激元 (SPP) 是金属表面的自由电子发生共振而形成的一种沿金属-介质界面传播的倏逝波,具有一系列新奇的光学性质,例如对光的选择性吸收和散射、局域电场增强、电磁波的亚波长束缚等^[11]。利用局域场增强效应,已经实现高灵敏度 SPP 显微镜,并且利用 SPP 显微成像,实现了对单

个纳米颗粒的实时无标记探测^[12-13]、单个脱氧核糖核酸 (DNA) 分子^[14] 与单个病毒分子的无标记成像^[15-16]、活细胞内单个细胞器的动态示踪^[17-18]。本文提出一种基于 SPP 成像的高灵敏度石墨烯快速检测方法,利用 SPP 泄漏辐射效应,将界面处 SPP 场分布传输到远场进行成像,实现对转移到金基底上的石墨烯薄膜的快速检测。利用 SPP 的局域场增强特性,及石墨烯边缘与缺陷对 SPP 传输场分布的影响,对 SPP 场分布成像,检测出石墨烯边缘形貌与缺陷信息,为石墨烯检测、石墨烯基器件的制备提供了参考^[19-21]。

2 样品制备

单晶石墨烯由 CVD 制备,石墨烯的生长工艺流程如下:将裁减后的铜箔平整地放入 CVD 石英管内;以 Ar 为载气,在常压条件下将管式炉升温到 1068 °C,并在一定时间内对基底进行 Ar 退火预处理;通入 Ar 稀释的 H_2 (H_2 与 Ar 的体积比为 2%) 进行还原退火,保持管式炉内压强为常压不变;退火完成后通入 10~30 mL/min (标况下) Ar 稀释的 CH_4 (CH_4 与 Ar 的体积比为 0.2%) 开始石墨烯的生长过程;生长完成后采用压缩空气吹管壁的方式快速降温至 400 °C 以下,自然冷却至 30 °C 左右;最后,往石英管内充 Ar 至大气压强,取出铜箔,生长结束。

由于采用 CVD 法制备的石墨烯生长在铜箔表面,不能直接利用,因此采用传统聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 支撑膜将石墨烯转移至目标基底。将 PMMA 旋涂在铜箔-石墨烯表面,采用铜基底刻蚀法,使用过硫酸钾腐蚀溶液将下层铜箔腐蚀掉,对刻蚀后的石墨烯-PMMA 薄膜进行清洗,将清洗过的石墨烯-PMMA 薄膜转移到目标基底上,用于 SPP 成像的石墨烯-金基底便制备完成。将转移后的石墨烯放在光学暗场显微镜下观察,成像结果如图 1(a) 所示,转移后的石墨烯有比较明显的六边形边界。随后利用 SEM 观察,如图 1(b) 所示,发现转移后的石墨烯表面平整度不均匀,有杂质颗粒等缺陷。

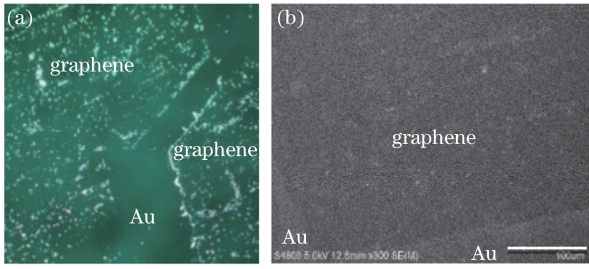


图 1 转移后石墨烯表面检测。(a)暗场显微镜;(b) SEM
Fig. 1 Surface detection of transferred graphene.
(a) Dark-field microscopy; (b) SEM

3 石墨烯检测

3.1 实验装置

SPP 显微成像装置如图 2 所示,使用 Kretschmann 物镜耦合方式激发 SPP,激发光源为波长 633 nm 的 He-Ne 激光器,输出激光经过光束整形与偏振片,以 p 偏振态聚焦到物镜后焦平面上,使用高倍率油浸物镜激发 SPP,在与物镜匹配的高折射率盖玻片表面蒸镀 50 nm 厚的金薄膜,使用一维线性位移台调节激发光在物镜后焦平面上的聚焦位置,改变激发 SPP 的入射角度。根据波矢匹配条件,理论计算 SPP 的最佳激发角度约为 36.5° ^[16],实验中,调节入射角角度大约为 37° 时,通过 CCD 观察到物镜收集的反射光强度随入射角改变至最弱,即观察到 SPP 激发。将转移到金薄膜表面的石墨烯样品放置于高数值孔径油浸物镜上,盖玻片与物镜之间涂抹折射率匹配的浸没油。激发的 SPP 沿金薄膜传输,与金薄膜表面的石墨烯相互作用,利用 SPP 泄漏辐射效应^[22],可用物镜收集沿金薄膜表面传输的 SPP 场分布变化信息,与反射光一起传输到远场,用 CCD 成像,实现石墨烯快速检测。

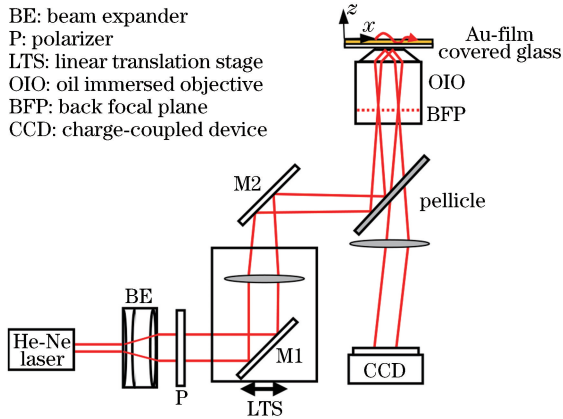


图 2 SPP 显微成像光路示意图
Fig. 2 Schematic of optical path of SPP microscopic imaging

3.2 检测原理

如图 3(a)所示,利用 Kretschmann 结构激发 SPP,入射光以入射角 θ 入射到高折射率基底-金界面处,高折射率基底介电常数为 ϵ_s ,激发 SPP 的波矢大小为 $k_{SPP} = \sqrt{\epsilon_s} k_0 \sin \theta$, k_0 为入射光波矢大小。在金-石墨烯界面激发 SPP,需要满足 $k_{SPP} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_g}{\epsilon_m + \epsilon_g}}$,其中 ϵ_m 为金介电常数, ϵ_g 为石墨烯介电常数。根据波矢匹配条件,满足 $\sqrt{\epsilon_s} \sin \theta = \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_g}{\epsilon_m + \epsilon_g}}$ 时,可通过调节入射角 θ 在金-石墨烯界面激发 SPP。

在激发 SPP 的基础上,对石墨烯进行两种检测,一种对石墨烯边缘形貌进行检测,另一种对石墨烯内部缺陷进行检测,二者检测原理有所不同。对石墨烯边缘形貌的检测,利用 SPP 界面处石墨烯折射率的变化,引起 SPP 共振角度变化($\Delta\theta$),进而产生反射光强度的变化(ΔR),如图 3(b)所示,通过成像,可实现对石墨烯边缘的检测。对石墨烯内部缺陷的检测,则利用金-石墨烯界面处的 SPP 局域场增强效应,SPP 遇到石墨烯内部的缺陷,缺陷附近会形成局域表面等离子激元(LSPs)振荡,产生 SPP 局域场增强,同时,每个缺陷可视为一个 SPP 辐射源,每个辐射源会辐射沿界面传输的 SPP 散射,形成散射场 $E_{sc}^1, E_{sc}^2, \dots$,沿界面传输的各 SPP 散射场与入射 SPP 形成干涉作用, $I = |E_{in} + E_{sc}^1 + E_{sc}^2 + \dots|^2$,造成传输 SPP 场分布变化,物理过程如图 3(c)所示。这种沿界面传输的 SPP 场分布变化,经泄漏辐射效应,会与反射光一起被物镜收集,传输到远场成像,实现对石墨烯边缘形貌与内部缺陷的检测。

3.3 实验结果与分析

利用 SPP 显微成像技术对转移到金薄膜上的石墨烯进行快速成像检测。图 4(a)、(b)所示为对石墨烯不同边界处的成像结果,图中箭头代表 SPP 传输方向。亮场为金-石墨烯界面,暗场部分为金-空气界面,出现了石墨烯特有的六边形边界。除了清晰的石墨烯边界,在靠近石墨烯边缘的金-空气界面上,出现了条纹,是由于石墨烯边缘不光滑的微小结构形成小的辐射源,各源辐射的散射光束进行叠加,形成沿界面传输的 SPP 衍射条纹。

图 5(a)所示为利用 SPP 对石墨烯表面成像,图 5(b)所示为 SEM 扫描结果,可看到石墨烯表面有缺陷。石墨烯表面的缺陷,一方面能引起 SPP 的局

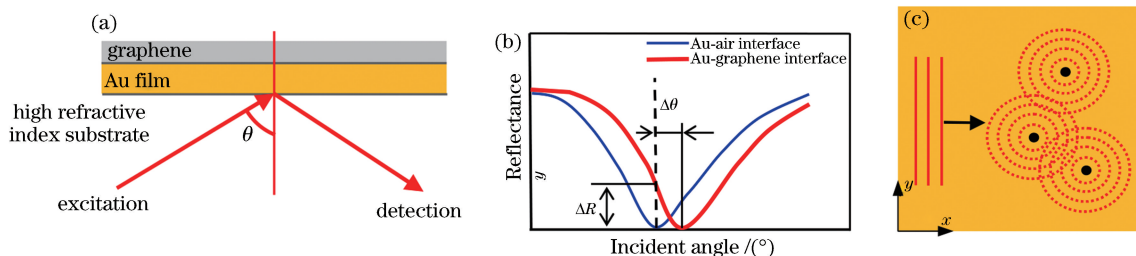


图 3 SPP 检测石墨烯原理图。(a)基于 Kretschmann 结构激发 SPP 的示意图;(b)界面处石墨烯折射率变化引起反射光强度变化;(c)缺陷引起界面处 SPP 场分布变化(点:缺陷;直线:入射 SPP;虚线:散射 SPP)

Fig. 3 Principle of graphene detection by SPP. (a) Schematic of SPP excited by Kretschmann configuration; (b) change of reflectance introduced by refractive index of graphene at interface; (c) change of SPP field distribution on interface induced by defects (dot: defect; straight line: incident SPP; dashed line: scattered SPP)

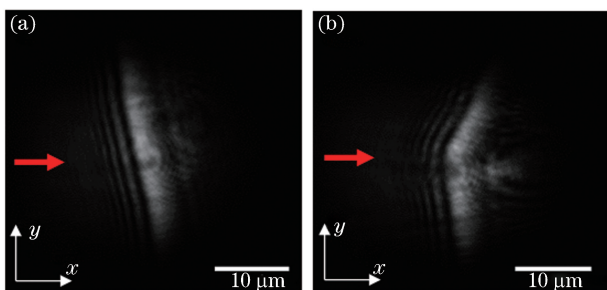


图 4 SPP 对石墨烯不同边界处的成像,箭头代表 SPP 传输方向

Fig. 4 SPP imaging of different graphene edges and propagation direction of SPP is shown as arrow

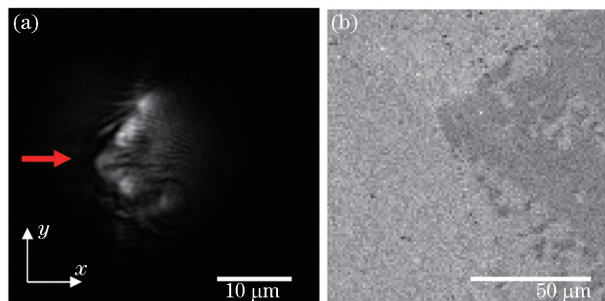


图 6 对转移后石墨烯边缘断裂成像,箭头代表 SPP 传输方向。(a) SPP 成像;(b) SEM 成像

Fig. 6 Imaging of wrinkles and break on edge of transferred graphene and propagation direction of SPP is shown as arrow. (a) SPP imaging; (b) SEM imaging

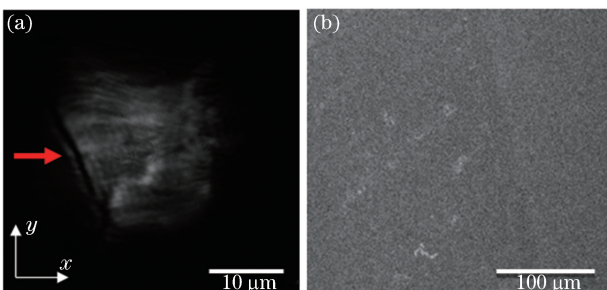


图 5 对石墨烯内部成像,箭头代表 SPP 传输方向。

(a) SPP 成像;(b) SEM 成像

Fig. 5 Internal imaging of graphene and propagation direction of SPP is shown as arrow. (a) SPP imaging; (b) SEM imaging

域场增强效应,另一方面散射效应使 SPP 场分布发生改变。从 SPP 成像结果可看出石墨烯表面有明暗变化,表现为局域场增强与不均匀的 SPP 场分布。

对石墨烯成像发现石墨烯边缘出现断裂的情况,如图 6(a)所示。结合图 6(b)中的 SEM 检测结果,发现转移后的石墨烯边缘出现了不同程度的断裂,该断裂造成 SPP 成像中的石墨烯边缘成像的不连续。

如图 7(a)所示,利用 SPP 成像,还在金-空气界面处发现了一些颗粒物,颗粒与 SPP 相互作用后,在颗粒处产生了局域场增强,同时,由于 SPP 的传播特性,每个颗粒局域场增强处产生了 SPP 拖尾,单个颗粒与 SPP 相互作用的场分布与已有文献报道一致^[15]。结合图 7(b)中的 SEM 检测结果,发现转移后的石墨烯会有杂质颗粒存在,尺度一般为 100~200 nm,初步推断为石墨烯在生长与转移过程中出现了纳米颗粒污染物。

此外,从石墨烯成像中发现,在分布不均匀的 SPP 场中有不同程度的局域场增强,初步分析为在石墨烯断裂处产生了皱褶。如图 8(a)、(b)所示,在 SPP 成像与 SEM 检测中均发现了小面积的条状杂质,推测为石墨烯皱褶碎片。

4 总 结

提出一种检测化学气相沉积法生长石墨烯的 SPP 显微成像技术,使用化学气相沉积法生长石墨烯薄膜并将其转移到金基底上,利用 SPP 对界面处

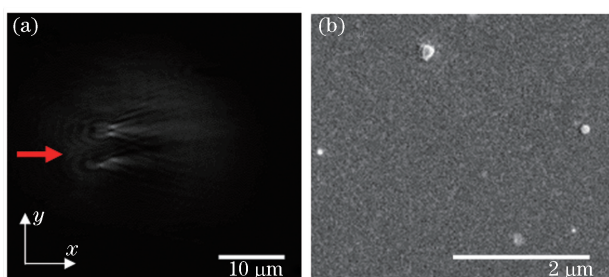


图 7 对转移后石墨烯的杂质颗粒成像,箭头代表 SPP 传输方向。(a) SPP 成像;(b) SEM 成像

Fig. 7 Imaging of impurity nanoparticles on transferred graphene and propagation direction of SPP is shown as arrow. (a) SPP imaging; (b) SEM imaging

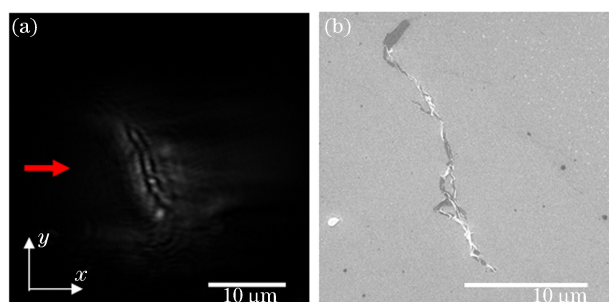


图 8 对转移后石墨烯的其他杂质成像,箭头代表 SPP 传输方向。(a) SPP 成像;(b) SEM 成像

Fig. 8 Imaging of other impurities on transferred graphene and propagation direction of SPP is shown as arrow. (a) SPP imaging; (b) SEM imaging

折射率变化的高灵敏度、局域场增强效应及传输、散射特性,实现了对石墨烯边缘、表面断裂、皱褶、颗粒污染物的快速成像检测。通过对比 SEM 图像,证明了 SPP 成像技术对石墨烯的缺陷检测是可行的。SPP 成像技术不仅可对石墨烯的边缘、表面形貌进行快速成像,而且可以快速检测石墨烯在生产与转移过程中产生的缺陷与杂质。

参 考 文 献

- [1] Wu J X, Xu H, Zhang J. Raman spectroscopy of graphene[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(3): 301-318.
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.
- [2] Yan J, Zhang Y B, Kim P, *et al.* Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(16): 166802.
- [3] Dai J, Lang M D. Preparation and mechanical properties of graphene oxide/PMMA and surface-

functionalized graphene/PMMA composites[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(11): 1237-1244.

戴静, 郎美东. 氧化石墨烯/PMMA 和表面官能化的石墨烯/PMMA 复合材料的制备及其力学性能的研究[J]. *化学学报*, 2012, 70(11): 1237-1244.

- [4] Wei D Y, Guo S K, Zhao Y N. Advances in the preparation and applications of graphene[J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(6): 11-14, 37.
魏德英, 国术坤, 赵永男. 石墨烯的制备与应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(6): 11-14, 37.
- [5] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature*, 2007, 448(7152): 457-460.
- [6] Wu S X, He Q Y, Tan C L, *et al.* Graphene-based electrochemical sensors[J]. *Small*, 2013, 9(8): 1160-1172.
- [7] Shearer C J, Slattery A D, Stapleton A J, *et al.* Accurate thickness measurement of graphene[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(12): 125704.
- [8] Ouyang W G, Liu X Z, Li Q Y, *et al.* Optical methods for determining thicknesses of few-layer graphene flakes[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(50): 505701.
- [9] Jung I, Pelton M, Piner R, *et al.* Simple approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(12): 3569-3575.
- [10] Dickinson W W, Kumar H V, Adamson D H, *et al.* High-throughput optical thickness and size characterization of 2D materials[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(30): 14441-14447.
- [11] Tong L M, Xu H X. Surface plasmons-mechanisms, applications and perspectives[J]. *Physics*, 2012, 41(9): 582-588.
童廉明, 徐红星. 表面等离激元: 机理、应用与展望[J]. *物理*, 2012, 41(9): 582-588.
- [12] Zybin A, Kuritsyn Y A, Gurevich E L, *et al.* Real-time detection of single immobilized nanoparticles by surface plasmon resonance imaging[J]. *Plasmonics*, 2010, 5(1): 31-35.
- [13] Jiang L W, Sun X Q, Liu H Y, *et al.* Single nanoparticle label-free imaging based on evanescent wave in-plane scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(6): 0624001.
江丽雯, 孙旭晴, 刘虹遥, 等. 基于倏逝波界面散射的单个纳米颗粒无标记成像[J]. *光学学报*, 2018, 38(6): 0624001.
- [14] Yu H, Shan X N, Wang S P, *et al.* Plasmonic imaging and detection of single DNA molecules[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3427-3433.
- [15] Wang S, Shan X, Patel U, *et al.* Label-free

- imaging, detection, and mass measurement of single viruses by surface plasmon resonance [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107(37): 16028-16032.
- [16] Sun X Q, Liu H Y, Yang Y, *et al.* Imaging to single virus by using surface plasmon polariton scattering [J]. Proceedings of SPIE, 2017, 10244: 1024425.
- [17] Yang Y Z, Yu H, Shan X N, *et al.* Label-free tracking of single organelle transportation in cells with nanometer precision using a plasmonic imaging technique[J]. Small, 2015, 11(24): 2878-2884.
- [18] Peterson A W, Halter M, Tona A, *et al.* High resolution surface plasmon resonance imaging for single cells[J]. BMC Cell Biology, 2014, 15: 35.
- [19] Salihoglu O, Balci S, Kocabas C. Plasmon-polaritons on graphene-metal surface and their use in biosensors [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100 (21): 213110.
- [20] Li G Y, Gu L Y, Hu J P, *et al.* Imaging method of single layer graphene on metal substrate based on imaging ellipsometer with large field of view [J]. Chinese Optics Letters, 2019, 17(1): 011201.
- [21] Choi S H, Kim Y L, Byun K M. Graphene-on-silver substrates for sensitive surface plasmon resonance imaging biosensors [J]. Optics Express, 2011, 19 (2): 458-466.
- [22] Hohenau A, Krenn J R, Drezet A, *et al.* Surface plasmon leakage radiation microscopy at the diffraction limit[J]. Optics Express, 2011, 19(25): 25749-25762.