

文章编号: 1005-5630(2014)05-0438-05

## AuCl<sub>3</sub> 掺杂石墨烯的电磁屏蔽特性研究

周 全<sup>1</sup>, 汪岳峰<sup>1</sup>, 魏大鹏<sup>2</sup>

(1. 军械工程学院 电子与光学工程系, 河北 石家庄 050003; 2. 重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714)

**摘要:** 石墨烯因具备宽波段高透光性和良好的导电性而有望成为光学窗口的电磁屏蔽材料。采用 AuCl<sub>3</sub> 掺杂方式增加少层石墨烯薄膜的载流子浓度, 降低表面电阻值。并通过拉曼光谱对掺杂前后石墨烯薄膜进行表征、对比, 得到石墨烯薄膜层数、缺陷、掺杂类型及连续性方面的信息。利用各向异性介质的平面波传输线模型, 着重考虑化学势对石墨烯电导率的影响, 得到宽波段掺杂石墨烯的屏蔽效能曲线。实验采用屏蔽室法对转移在 PET 表面的石墨烯薄膜进行屏蔽效能测试, 结果表明寡层(1~2 层)掺杂石墨烯的平均屏蔽效能在 6.7 dB 左右, 与计算值符合较好。

**关键词:** 石墨烯; 化学气相沉积; 掺杂; 传输线理论; 屏蔽效能

**中图分类号:** TN 976 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1005-5630.2014.05.014

## Research on electromagnetic shielding properties of AuCl<sub>3</sub> doped graphene

ZHOU Quan<sup>1</sup>, WANG Yuefeng<sup>1</sup>, WEI Dapeng<sup>2</sup>

(1. Department of Electronic and Optical Engineering, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;

2. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chongqing 400714, China)

**Abstract:** Graphene with high transmittance and great conductivity at wide band is expected to be the electromagnetic shielding materials for optical windows. At present, a large area of monolayer and bi-layer graphene was prepared by the method of chemical vapor deposition (CVD). In this way, graphene has low carrier concentration and surface grain boundary effect, which is hard to meet the actual demand of shielding. This paper we use AuCl<sub>3</sub> doped graphene to improve carrier concentration and reduce the surface resistance. Using Raman spectroscopy to measure multi points on sample surface, we obtained the situation of intrinsic and doped graphene layers, defects, doping type and continuity. Considering the influence of chemical potential on the graphene conductivity, the shielding effectiveness (SE) can be derived by the anisotropic medium plan wave transmission line model. The experiment which refers to the GJB standard is carried out on the shielding effectiveness of intrinsic and doped graphene. The result suggests that graphene films transferred on PET have average SE at about 6.7 dB, and the theoretical prediction agrees with the measured characteristics well.

**Key words:** graphene; CVD; doping; transmission line method; SE

收稿日期: 2014-06-13

作者简介: 周 全(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事微纳光学方面的研究。E-mail: zhouquan38173109@126.com

通讯作者: 汪岳峰(1967-), 男, 教授, 博士, 主要从事光电检测与激光技术方面的研究。E-mail: WYF\_oec@sina.com

## 引 言

石墨烯是一种由 sp<sup>2</sup> 杂化碳原子组成的二维碳材料,独特的六角晶格结构赋予其独特的光电、力学性能。理想单层石墨烯的禁带宽度为零,载流子迁移速率高达 200 000 cm<sup>2</sup>/(V·s),在可见及近红外波段的透过率约为 97.7%。这些优异性质使其可作为光学透明窗口表面的电磁屏蔽材料<sup>[1-2]</sup>。

目前,利用化学气相沉积(CVD)法已可实现大面积、高质量、层数可控、带隙可调石墨烯薄膜的制备。2009年 Li 等<sup>[3]</sup>利用 CVD 法在铜箔表面制备出大面积单层石墨烯,同年 Reina 等<sup>[4]</sup>也在 1~2 cm<sup>2</sup> 的多晶 Ni 膜上利用热 CVD 法合成了单层至多层石墨烯,并成功转移到多种基底表面。但上述方法制备的石墨烯薄膜通常存在晶界效应及载流子浓度过低方面的不足,使其电导率还不能满足实际屏蔽需求。

本文以 CVD 法制备了单层石墨烯透明导电薄膜,分析了 AuCl<sub>3</sub> 掺杂对改善石墨烯的载流子浓度及电导率影响。同时,利用传输线理论建立石墨烯各向异性介质的电磁屏蔽模型,并根据具体参数对透光薄膜进行宽波段屏蔽效能计算。最后将实验结果与理论值进行比较,分析二者存在差异的原因。

## 1 AuCl<sub>3</sub> 掺杂石墨烯薄膜制备

大面积石墨烯的制备是利用现已报道过的 CVD 法。反应以甲烷为碳源,选用 25 μm 厚的铜箔为基底。反应时将高温退火过的铜箔置于直径 22 mm 的石英反应室中央,以标准状态 300 ml/min 的速度通入氩气和氢气,同时以 1 ml/min 的速度通入甲烷。反应时间为 10 min,期间石英反应室的温度保持在 1 000 °C。反应结束后经快速降温,将样品冷却到室温,期间持续通入保护气体。通过改变冷却速度可控制生长石墨烯层的厚度,实验得到的石墨烯薄膜大部分为 1~2 层。为方便石墨烯屏蔽效能测试,需将石墨烯转移至聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底表面。石墨烯转移是利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)转移法:将 PMMA 胶均匀涂在石墨烯层表面,将基底面在 150 °C 加热 15 min。第一次刻蚀,将样品放入 0.1 g/ml 的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液腐蚀 2 h,使 Cu 与石墨烯/PMMA 基底分离。第二次刻蚀,去除石墨烯表面剩余的 Cu 层,将石墨烯/PMMA 样品放入 10% HCl 刻蚀液中 1 h,石墨烯/PMMA 将漂浮在刻蚀液表面。利用已准备好的 PET 基底将石墨烯/PMMA 膜捞起,利用退火法或丙酮刻蚀可将石墨烯表面的 PMMA 去除。

AuCl<sub>3</sub> 常用于导电高聚合物的掺杂,如果将石墨烯看作是拥有共轭 π 电子的聚合物,那么其 AuCl<sub>3</sub> 掺杂机理将与上述聚合物类似。将 AuCl<sub>3</sub> 溶解在不同的配位体溶剂中,会形成不同的离子构象,既可存在平面正方形几何结构 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子也可存在 AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>。本文中利用硝基甲烷溶剂作为配位体,此时将发生以下反应<sup>[5]</sup>:



实验时在石墨烯层面涂覆 2.5 × 10<sup>-3</sup> mol/L 的 AuCl<sub>3</sub> 的硝基甲烷溶液,用离心机使其旋涂均匀,干燥,最终形成 AuCl<sub>3</sub> 掺杂石墨烯薄膜,如图 1 所示。

图 2 为 AuCl<sub>3</sub> 掺杂前后石墨烯的拉曼光谱图,测试时分别选择样品表面的不同区域以证明石墨烯薄膜的连续性。掺杂后石墨烯的拉曼谱<sup>[6]</sup>依然存在 D 峰、G 峰、2D 峰;D 峰较掺杂前有少许提高,说明掺杂对晶格结构影响较小;G 峰与 2D 峰的峰值比 I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> = 1.6 > 1,石墨烯层数小于两层;同时 G 峰、2D 峰都有相对 10 cm<sup>-1</sup> 的蓝移,表明 AuCl<sub>3</sub> 对石墨烯的掺杂类型为 P 型;掺杂后 6 天再次对样品进行表征,拉曼谱没有明显的变化。利用四探针法测量掺杂前后石墨烯的面电阻值分别为 560 Ω/□ 和 165 Ω/□,说明掺杂对石墨烯导电性有明显提高。

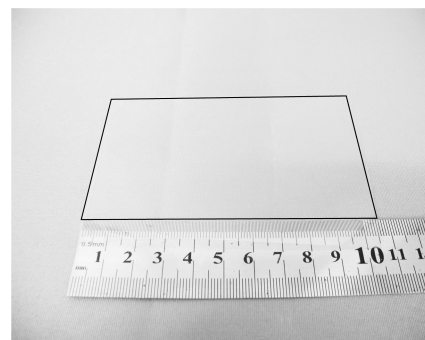
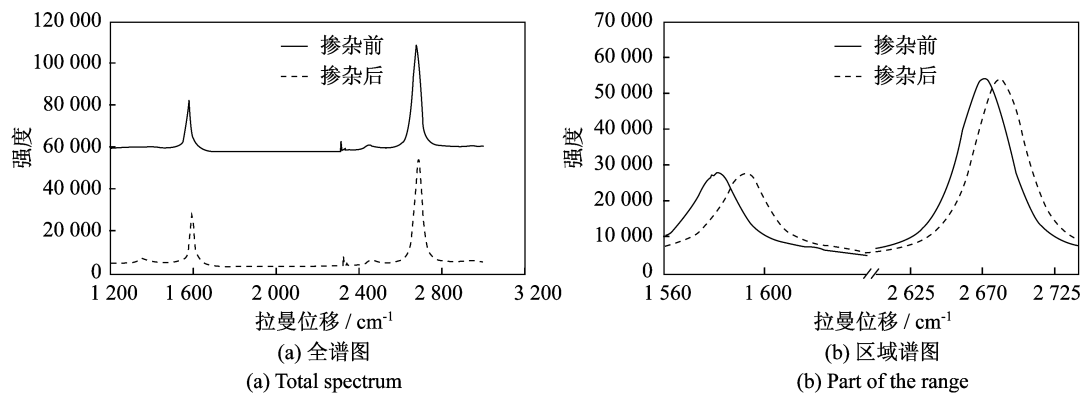


图 1 AuCl<sub>3</sub> 掺杂的石墨烯薄膜转移在 PET 基底表面

Fig. 1 AuCl<sub>3</sub> doped graphene film transferred on PET substrate

图2 AuCl<sub>3</sub> 掺杂前后石墨烯薄膜拉曼全谱图及特征峰区域分布图Fig. 2 The Raman spectrum of initial and AuCl<sub>3</sub> doped graphene

## 2 石墨烯传输线理论推导

根据各向异性介质的传输线理论,建立石墨烯平面波作用模型<sup>[7]</sup>,如图3所示。

平面波  $\mathbf{k}$  以入射角  $(\theta, \varphi)$  作用在面内的石墨烯层表面,其中  $\mathbf{k} = \mathbf{u}_x k_x + \mathbf{u}_y k_y + \mathbf{u}_z k_z$ ,  $k_x = -\sin\theta \cos\varphi k_0$ ,  $k_y = -\sin\theta \sin\varphi k_0$ ,  $k_z = -\cos\theta k_0$ , 真空传播常数  $k_0 = \omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ 。电磁场可以分解为 TE 与 TM 两种模式,电磁场量又可分解成横向场量  $\mathbf{E}_t, \mathbf{H}_t$  与纵向场量  $\mathbf{E}_z, \mathbf{H}_z$ <sup>[8]</sup>,其可以描述成如下形式:

$$\mathbf{E}_t = e^{-i(k_x x + k_y y)} V(z) \mathbf{u}_E \quad (3)$$

$$\mathbf{H}_t = e^{-i(k_x x + k_y y)} I(z) \mathbf{u}_H \quad (4)$$

$$\mathbf{H}_z = \frac{1}{\omega \mu_0 \mu_r} \sqrt{k_x^2 + k_y^2} V(z) \mathbf{u}_z \quad (5)$$

$$\mathbf{E}_z = \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_r} \sqrt{k_x^2 + k_y^2} I(z) \mathbf{u}_z \quad (6)$$

式中,  $V$  与  $I$  为 TE、TM 模式函数幅值。

将石墨烯看作是面内各向异性介质,其电导率是一个二维张量  $\boldsymbol{\sigma}$ 。电磁波在介质交界面的切向量应满足的边界条件:

$$\mathbf{u}_z \times [\mathbf{E}_t(x, y, 0^+) - \mathbf{E}_t(x, y, 0^-)] = 0 \quad (7)$$

$$\mathbf{u}_z \times [\mathbf{H}_t(x, y, 0^+) - \mathbf{H}_t(x, y, 0^-)] = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{E}_t(x, y, 0) \quad (8)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_D & \sigma_O \\ -\sigma_O & \sigma_D \end{pmatrix} \quad (9)$$

石墨烯的电导率张量可由 Kubo 模型<sup>[9]</sup>得到,在不存在  $\mathbf{u}_z$  方向的偏置电场、磁场时,  $\sigma_O = 0$ ,  $\sigma_D$  可由如下方程描述:

$$\sigma_D(\omega, \mu_c, \Gamma, T) = \frac{iq^2(\omega - 2i\Gamma)}{\pi\hbar^2} \left[ \frac{1}{(\omega - 2i\Gamma)^2} \int_0^\infty \epsilon \left( \frac{\partial f_d(\epsilon)}{\partial \epsilon} - \frac{\partial f_d(-\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \partial \epsilon - \int_0^\infty \epsilon \left( \frac{\partial f_d(-\epsilon)}{(\omega - 2i\Gamma)^2 - 4(\epsilon/\hbar)^2} - \frac{\partial f_d(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \partial \epsilon \right] \quad (10)$$

式中:  $\omega$  为角频率;  $\mu_c$  为石墨烯化学势,其主要由载流子密度决定<sup>[10]</sup>,可由偏置电场、磁场及化学掺杂控制;  $\Gamma$  为唯象散射速率;  $T$  为温度;  $f_d(\epsilon) = (e^{(\epsilon - \mu_c)/k_B T} + 1)^{-1}$  表征费米狄拉克分布;  $k_B$  为玻尔兹曼常数。根据文献数据<sup>[9-10]</sup>计算,  $T$  为室温 300 K,  $\Gamma$  为 0.11 meV,  $\mu_c$  为 0.07 eV。这里讨论的电导率计算范围在高频微波波段,且主要考虑氯化金掺杂对本征石墨烯的化学势改变。图4为掺杂石墨烯电导率实部与虚部频率色散曲线。

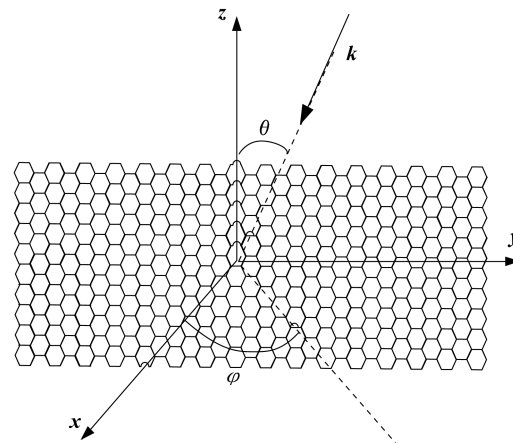


图3 平面波作用在石墨烯表面等效模型

Fig. 3 Plane wave surface equivalent model of graphene

将式(3)、(4)分别代入式(7)、(8)中,可分别得到 TE、TM 的传输线中电压、电流幅值的关系:

$$I(0^-) = I(0^+) + Y_1 V(0) + Y_2 V(0) \quad (11)$$

以此建立传输线模型<sup>[11]</sup>如图 5 所示。

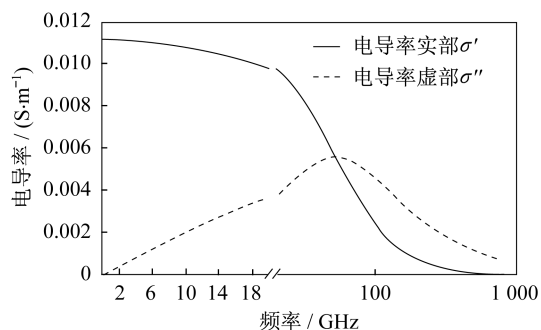


图 4 室温下石墨烯电导率实部及虚部随频率变化曲线  
Fig. 4 The frequency dispersion curve of real and imaginary part of graphene conductivity at room temperature

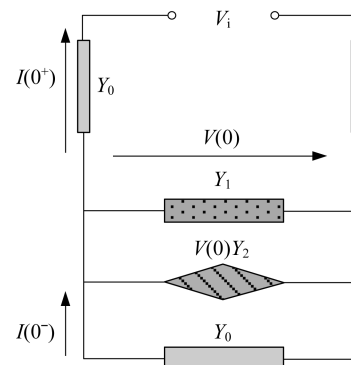


图 5 各向异性石墨烯传输线等效模型  
Fig. 5 Transmission line model of anisotropic graphene

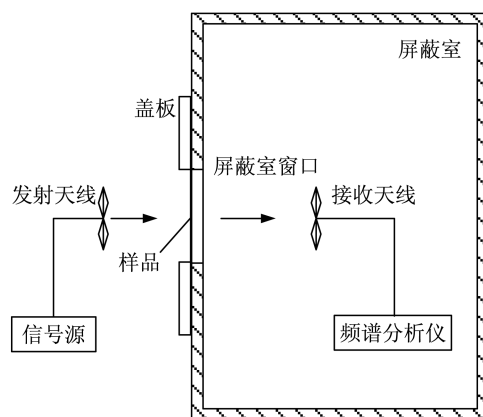
以 TE 波为例,并将  $\theta$  等效为零来简化计算,此时  $V(0) = (1 + \Gamma)V_i$ , 其中反射系数  $\Gamma$  为  $(Y_0 - Y_{\text{both}})/(Y_0 + Y_{\text{both}})$ ,  $Y_{\text{both}} = Y_1 + Y_0 + Y_2$ 。根据屏蔽效能的计算公式:  $SE = -20 \lg |E/E_i|$ , TE 波的屏蔽效能可以写成如下形式:

$$T(0) = 2 / |2 + \eta_0 \sigma_D| \quad (12)$$

同理可证 TM 波与 TE 波结果一致。

### 3 薄膜样品电磁屏蔽性能分析

参照 GJBA 6190—2008 中的屏蔽室法<sup>[12]</sup>,对尺寸大小为 300 mm×300 mm 的 AuCl<sub>3</sub> 掺杂石墨烯薄膜样品进行屏蔽效能检测。在相同激励源条件下,通过对加入可视屏蔽介质前后接收天线信号的差值进行比较,得到屏蔽材料的屏蔽效能。实验中由 R&S SMR 微波信号源提供 1~18 GHz 的连续波,Agilent ESA-E 频谱分析仪作为接收端,完成宽波段范围内的扫频测试。测试时需对窗口材料边缘做导电处理,其测试示意图如图 6 所示。



(a) 测试示意图

(a) Schematic diagram of the testing



(b) 实际测试系统

(b) The actual testing system

图 6 屏蔽效能测试示意图与实验图

Fig. 6 Schematic diagram of the shielding efficiency testing

利用文献[13]中化学势与载流子浓度的关系,得到室温 300 K 下本征石墨烯与掺杂石墨烯的分别为 0.02 eV 与 0.07 eV,将其代入式(10)与式(12)中得到 1~18 GHz 的屏蔽效能曲线,如图 7 所示。

实验表明,PET 基底对 1~18 GHz 波段的连续波平均屏蔽效能在零左右,几乎没有屏蔽作用,如图 8(a)所示。在 PET 基底表面镀制本征石墨烯及掺杂石墨烯薄膜后,屏蔽效能有显著提高,如图 8(b)所示。单层的本征石墨烯薄膜在 1~18 GHz 波段屏蔽效能较为平坦,其平均屏蔽效能为 2.3 dB 左右,与 Hong 等<sup>[14]</sup>测量结果相符。但在 8~14 GHz 有略微升高,通过与掺杂后的曲线进行比较,认为这是测试系统受外界干扰造成。对单层本征石墨烯薄膜进行  $\text{AuCl}_3$  掺杂,可以有效增加薄膜的载流子浓度,从而提高化学势。薄膜面电阻由  $560 \Omega/\square$  减低至  $165 \Omega/\square$ ,同时平均屏蔽效能也由 2.3 dB 左右提高到 6.3 dB 左右,可以看出屏蔽室法得到的测试值与图 7 的理论值有较好的匹配。

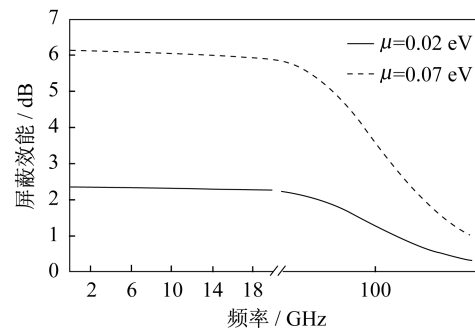


图 7 掺杂前后石墨烯屏蔽效能理论曲线  
Fig. 7 Theoretical curve of shielding efficiency before and after doping of graphene

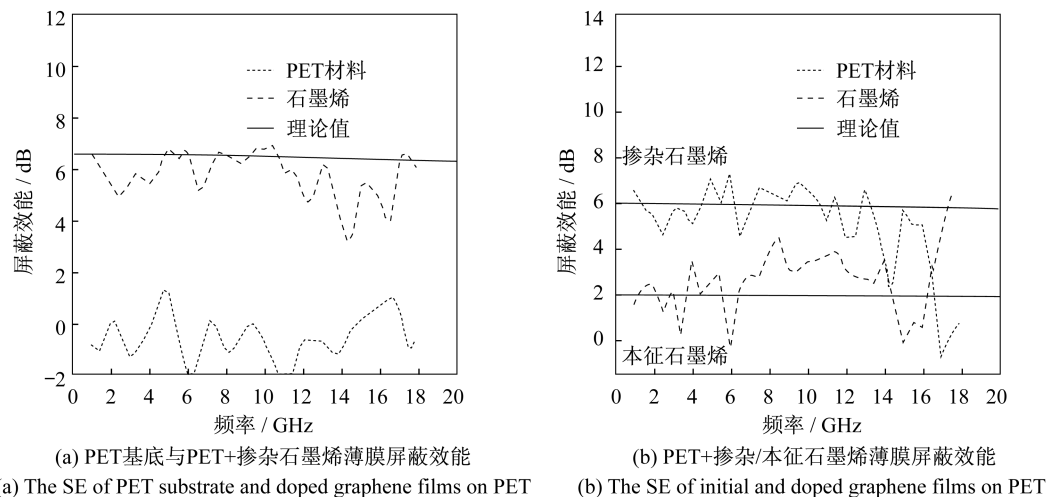


图 8 PET 基底与本征石墨烯、掺杂石墨烯的屏蔽效能比较

Fig. 8 The difference of SE between PET substrate, initial graphene and doped graphene

#### 4 结 论

石墨烯的导电透光特性使其可作为光学透明窗口的导电透明材料,但目前 CVD 法制备的石墨烯薄膜因多晶效应等因素,其导电性无法满足屏蔽要求。本文对 CVD 法制备的寡层(小于 2 层)石墨烯进行  $\text{AuCl}_3$  掺杂,增加其载流子浓度,大大改善了其导电性能,实测的面电阻降低了 70%。利用传输线理论建立石墨烯各向异性介质的电磁屏蔽模型,考虑化学势对石墨烯高频波段电磁屏蔽性能的影响,分别得到 0.02 eV 与 0.07 eV 时的屏蔽效能曲线。实际测试时 PET 基底对屏蔽效能测试影响很小,本征与掺杂石墨烯的平均屏蔽效能分别为 2.3 dB 与 6.2 dB,其与理论值基本相符,实际应用中可制备多层掺杂石墨烯薄膜以满足工程需求。

#### 参考文献:

- [1] DREYER D R, RUOFF R S, BIELAWSKI C W. From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(6): 9336-9345. (下转第 448 页)

International Society for Optical Engineering, 2005; 600-719.

- [3] 刘天鹏. 生物超微弱发光测量的暗室环境控制系统设计[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [4] 丁铁夫, 王瑞光, 郑喜凤, 等. 一种组合式暗室: 中国, 200720094507. 3[P]. 2007-10-25.
- [5] 王弼陡, 吴再辉, 白志红. 测量暗室: 中国, 200910066538. 1[P]. 2009-07-15.
- [6] 刘 萍, 栾大伟, 程晓宇, 等. 一种检测暗室: 中国, 201320288740. 0[P]. 2013-10-23.
- [7] 谭永红, 申 玲. 一种微弱光检测仪的暗室: 中国, 201320023428. 9[P]. 2013-07-31.
- [8] 罗刚银, 王弼陡, 唐玉国, 等. 基于单光子计数的半自动化学发光免疫分析仪的研究[J]. 光电子技术, 2012, 2(3): 190-194.
- [9] 李 森, 刘伟强. 高灵敏度化学发光免疫分析仪的设计与功能实现[J]. 北京医学生物工程, 2009(6): 622-626.

=====

(上接第 442 页)

- [2] HU Y H, WANG H, HU B. Thinnest two-dimensional nanomaterial-graphene for solar energy[J]. *Chem Sus Chem*, 2010, 3: 782-796.
- [3] LI X S, CAI W W, AN J H, *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [4] REINA A, JIA X, HO J, *et al.* Large area few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 30-35.
- [5] KIM K K, REINA A, SHI Y M, *et al.* Enhancing the conductivity of transparent graphene films via doping[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(1): 285205.
- [6] 吴娟霞, 徐 华, 张 锦. 拉曼光谱在石墨烯表征中的应用[J]. 化学学报, 2014, 72(3): 301-318.
- [7] 陈抗生. 电磁场理论与微波工程基础[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2009: 118-151.
- [8] MICHALSKI K A, MOSIG J R. Multilayered media Green's functions in integral equation formulations[J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 1997, 45(3): 508-519.
- [9] GOMEZ-DIAZ J S, PERRUISSEAU-CARRIER J. Microwave to THz properties of grapheme and potential antenna applications[J]. *Antennas and Propagation*, 2012, 3(3): 239-242.
- [10] HANSON G W. Dyadic Green's functions for an anisotropic, non-local model of biased graphene[J]. *IEEE Transactions on Antenna and Propagation*, 2008, 56(3): 747-757.
- [11] LOVAT G. Equivalent circuit for electromagnetic interaction and transmission through graphene sheets[J]. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 2012, 54(1): 101-109.
- [12] 刘 川, 蒋全兴. 利用屏蔽室壁面的标准测试窗口测量孔缝泄漏及材料的屏蔽效能[J]. 安全与电磁兼容, 2002(2): 27-29.
- [13] FALKOVSKY L A. Unusual field and temperature dependence of the Hall effect in grapene[J]. *Physical Review B*, 2007, 75(2): 033409.
- [14] HONG S K, KIM K Y, KIM T Y, *et al.* Electromagnetic interference shielding effectiveness of monolayer graphene [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(1): 455704.