

## 退火时间对 6H-SiC(0001)表面外延石墨烯形貌和结构的影响

唐 军<sup>1</sup> 刘忠良<sup>1,2</sup> 康朝阳<sup>1</sup> 闫文盛<sup>1</sup> 徐彭寿<sup>1,\*</sup>  
潘海斌<sup>1</sup> 韦世强<sup>1</sup> 高玉强<sup>3</sup> 徐现刚<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029; <sup>2</sup> 淮北煤炭师范学院物理与电子信息学院, 安徽 淮北 235000;  
<sup>3</sup> 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

**摘要:** 在分子束外延(MBE)设备中, 采用高温退火的方法在 6H-SiC 表面外延石墨烯, 并研究了退火时间对外延石墨烯形貌和结构的影响. 利用反射式高能电子衍射(RHEED)、原子力显微镜(AFM)、激光拉曼光谱(Raman)和近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)等实验技术对制备的样品进行了表征. RHEED 结果发现, 不同退火时间的样品在 SiC 衍射条纹的外侧都出现了石墨烯的衍射条纹. AFM 测试表明, 外延石墨烯的厚度随退火时间增加而增大, 且样品孔洞减少、表面更加平整. Raman 测试表明, 外延石墨烯拉曼谱中 2D 峰和 G 峰的位置相对高定向热解石墨(HOPG)中 2D 峰和 G 峰的位置蓝移, 且退火时间增加, 峰的蓝移量减小. 对样品中碳原子 K 边 NEXAFS 谱测量显示, 样品中存在  $sp^2$  杂化的碳原子, 退火时间增加使碳原子的  $1s \rightarrow \pi$  以及  $1s \rightarrow \sigma$  吸收的强度增大, 且  $1s$  电子到  $\pi$  态的吸收峰相对 HOPG 的向高能偏移.

**关键词:** 石墨烯; 6H-SiC; 退火时间; RHEED; AFM; Raman; NEXAFS

**中图分类号:** O649; O484; TN304

## Annealing Time Dependence of Morphology and Structure of Epitaxial Graphene on 6H-SiC(0001) Surface

TANG Jun<sup>1</sup> LIU Zhong-Liang<sup>1,2</sup> KANG Chao-Yang<sup>1</sup> YAN Wen-Sheng<sup>1</sup> XU Peng-Shou<sup>1,\*</sup>  
PAN Hai-Bin<sup>1</sup> WEI Shi-Qiang<sup>1</sup> GAO Yu-Qiang<sup>3</sup> XU Xian-Gang<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science & Technology of China, Hefei 230029, P. R. China;  
<sup>2</sup> School of Physics and Electronic Informantion, Huaibei Coal Industry Teachers College, Huaibei 235000, Anhui Province, P. R. China;  
<sup>3</sup> State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, P. R. China)

**Abstract:** Epitaxial graphene layers were successfully grown onto Si-terminated 6H-SiC (0001) substrates by thermal annealing using an ultrahigh vacuum molecular beam epitaxy (MBE) chamber. The morphology and structure of the samples, annealed for different times, were characterized by reflection high energy diffraction (RHEED), Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS). The graphene diffraction steaks were found in the RHEED patterns for all samples. AFM results showed that as the annealing time increased, the thickness of the graphene layers increased and the surface morphology appeared smoother with the out-of-order voids reduced. Raman results showed that the G peak and the 2D peak of graphene were obviously blue-shift compared to those of highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG). At longer annealing time, the amount of blue-shift decreased. C K-edge NEXAFS results reveal that the intensity of the resonance absorption peaks for  $1s \rightarrow \pi$  and  $1s \rightarrow \sigma$  for the  $sp^2$  hybridized C atoms increased when the samples were annealed over longer periods. The  $1s \rightarrow \pi$  peaks of these samples were at higher energies compared to those of HOPG.

**Key Words:** Graphene; 6H-SiC; Annealing time; RHEED; AFM; Raman; NEXAFS

Received: May 12, 2009; Revised: October 29, 2009; Published on Web: November 18, 2009.

\*Corresponding author. Email: psxu@ustc.edu.cn; Tel/Fax: +86-551-3602037.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50872128, 50802053).

国家自然科学基金(50872128, 50802053)资助项目

石墨烯(graphene)是一种由碳原子紧密堆积成的单层二维蜂窝状晶格结构的新材料<sup>[1]</sup>. 自 2004 年 Geim 等<sup>[2]</sup>第一次成功地利用微机械剥离 HOPG 的方法成功制备出石墨烯以来, 人们不断发现石墨烯具有一些奇特的物理特性, 如室温下的反常量子霍尔效应<sup>[3]</sup>、高的载流子迁移率(约为  $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>、优良的导热性能( $3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )、室温下亚微米尺度的弹道传输特性(300 K 下可达  $0.3 \mu\text{m}$ )等<sup>[1]</sup>. 目前已经成功发展出多种制备石墨烯的方法, 如: 利用胶带微机械剥离高取向热解石墨<sup>[2]</sup>; 利用化学试剂插层剥离膨胀石墨<sup>[5]</sup>; 在过渡金属单晶、多晶表面高温下渗入碳原子然后快速降温偏析出石墨烯的化学气相沉积(CVD)方法<sup>[6,7]</sup>; 在 SiC 衬底上高温退火外延生长石墨烯<sup>[8]</sup>. 为满足制作石墨烯纳电子器件的需要, 前三种方法制备的石墨烯都需要被转移到绝缘衬底上, 而最后一种利用 SiC 外延石墨烯的方法无需把制备的石墨烯转移衬底, 因为 SiC 本身就是一种性能优越的半导体材料, 并能够与目前的 Si 基半导体工艺相兼容, 因而在技术上占有优势. 为此, 国外已进行了不少的研究工作, 但国内有关这方面的研究还刚刚起步. 在利用 SiC 高温退火外延石墨烯的研究中, 目前人们关注较多的还是退火温度对 SiC 外延石墨烯的形貌和结构的影响, 但退火时间对外延石墨烯层的形貌和结构的影响报道却很少<sup>[9,10]</sup>. 本文利用分子束外延(MBE)设备, 通过控制不同退火时间在 6H-SiC 表面外延生长石墨烯样品, 并通过 RHEED、AFM、Raman 和 NEXAFS 技术研究了退火时间对外延的石墨烯样品的形貌和结构的影响, 得到了一些有意义的结果.

## 1 实验

样品是在自行建立的超高真空分子束外延设备中制备的. 该设备分为生长室、预处理室和快速进样室. 生长室本底真空可达  $6.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ . 样品架通过石墨加热器对样品进行加热, 样品温度可达  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . 硅源由自主研发的电子束蒸发器提供<sup>[11]</sup>, 所使用的 Si 材料为纯度达到 99.999% 的高纯 Si 颗粒. 6H-SiC 单晶是由山东大学晶体材料国家重点实验室采用物理气相输运法在  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  下生长. 单晶沿垂直  $c$  轴切割, Si 面进行化学机械抛光处理<sup>[12]</sup>. HOPG 样品为美国 SPI Supplies 公司 spi-1 型高取向热解石墨. 样品生长前对 SiC 衬底进行了如下的处理: (1) 使用分析纯的四氯化碳、丙酮、乙醇、去离子水超声清洗以除

去油污; (2) 用浓硫酸和双氧水混合液浸泡后并用去离子水冲洗, 以除去残余的金属和有机物; (3) 5% 的氢氟酸溶液浸泡以刻蚀掉表面的原生氧化层; (4) 去离子水冲洗数次并用高纯氮气吹干, 迅速放入到真空室. 样品 S1 的具体制备过程如下: 先将衬底温度升到  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  去除衬底表面的水蒸气; 保持衬底  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  下沉积适量的 Si, 沉积速率约为  $0.3 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 沉淀时间约为 5 min; 停止沉积 Si 后, 将衬底温度均匀升高到  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 10 min; 退火结束后, 将样品温度由  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  均匀下降到室温. 样品 S2 除了在  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  退火时保温 20 min 外, 其它制备过程和样品 S1 有制备过程一致.

制备过程中利用反射式高能电子衍射(RHEED)(FW4D.06.00.SM, 中国科学院沈阳科学仪器厂)实时监测样品的表面状况, 其工作电压为 22 kV, 发射电流为  $50 \mu\text{A}$ . 生长后的样品利用原子力显微镜(AFM)研究其表面的形貌, AFM 采用轻敲模式, 设备为 Digital instruments Nanoscope 公司的 Dimension TM3100. 样品的拉曼(Raman)谱是利用美国 SPEX 公司的 RAMANLOG 6 激光拉曼仪在室温下采集, 使用波长为  $514.5 \text{ nm}$  的氩离子激光器激发, 波数精度为  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . SiC 衬底、HOPG 和样品 S1、S2 中 C 的  $K$  边 NEXAFS 谱采集是在合肥国家同步辐射实验室(NSRL)U19 光束线软 X 射线磁性圆二色实验站完成的, 光子能量扫描范围为  $275\text{--}320 \text{ eV}$ , 入射光与衬底的夹角为  $40^\circ$ , 光子的入射深度约为  $5 \text{ nm}$ , 采用全电子产额(TEY)模式收集信号.

## 2 结果和讨论

### 2.1 RHEED 结果

图 1 给出了高能电子沿 SiC[1 $\bar{1}$ 00]方向入射时衬底表面的 RHEED 衍射图. 其中图 1(a)为清洗后衬底的衍射图. 为了去除样品表面原生氧化层,  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  时在衬底表面沉积了适量的 Si. 图 1(b)为沉积 Si 后的衬底表面 RHEED 图, 可以看出此时 SiC 表面为清晰的(1 $\times$ 1)重构, 说明此时衬底表面平整有序. 停止蒸 Si 后, 升高温度到  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , SiC 表面出现(3 $\times$ 3)重构; 到  $1030 \text{ }^\circ\text{C}$  时表面转变为( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) $R30^\circ$ 重构; 到  $1280 \text{ }^\circ\text{C}$  时形成了( $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ ) $R30^\circ$ 重构. SiC 表面重构过程随温度的变化在前文<sup>[13]</sup>有详细报道, 本文不再赘述. 图 1(c)为在  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  退火 10 min 生长的 S1 样品 RHEED 图, 可以看到在 SiC 主条纹外侧出现了微弱的衍射条纹. 样品 S2 在制备过程中具

有与 S1 相似的重构演变过程, 图 1(d)为在 1300 °C 退火 20 min 后生长的 S2 样品 RHEED 图, 在图(d)中 SiC 主条纹外侧同样出现了衍射条纹. 因 SiC 重构条纹只能出现在 SiC 主条纹的内侧, 因此在 SiC 主条纹外侧出现衍射条纹就不应该是 SiC 的重构条纹, 而应该来源于外延薄膜. 我们分别测量了图(c)和图(d)中心条纹到 SiC 条纹的间距  $L$  和中心条纹到外延生长的薄膜的条纹间距  $L'$  的距离(mm), 发现图(c)和图(d)中的  $L'$  在测量精度范围内是十分接近的. 由于倒易空间的条纹间距( $L$ )和实空间的晶格常数( $a$ )存在  $a \propto 1/L$  关系, 因此有  $a_L/a_{6H-SiC} = L/L' = 12.81/15.15 = 0.851$ , 其中  $a_L$  和  $a_{6H-SiC}$  分别为外延生长的薄膜的晶格常数和 6H-SiC 的晶格常数(nm). 我们同时计算了自由态石墨和 6H-SiC 的晶格常数的比值  $a_{\text{graphite}}/a_{6H-SiC} = 0.246/0.307 = 0.801$ , 对比发现  $a_L/a_{\text{graphite}} = 1.06$ , 由此可见, 在我们测量的精度范围内, 外延生长的薄膜的晶格常数和自由态石墨的晶格常数非常接近. 因此我们认为在图1(c, d)中 SiC 主条纹外侧出现的衍射条纹可能是SiC 表面外延的石墨烯的衍射条纹.

## 2.2 AFM 结果

原子力显微镜(AFM)是探测石墨烯形貌最直接

有效的工具, 并且可以通过样品表面台阶的高度估计出外延石墨烯的大致层数<sup>[14]</sup>. 我们分别对样品 S1 和 S2 的表面进行了 AFM 测试, 结果如图 2(a, b)所示. 由图 2(a)中可以看到样品表面粗糙且有明显的孔洞, 而图 2(b)表面空洞减少且有明显条状台阶的层状分布, 这和 Gu 等<sup>[15]</sup>观察的结果是一致的. 另外, 通过样品表面台阶高度除以石墨的层间距的方法可以得到石墨烯的大致层数. 我们利用 Nanoscope 软件在图 2(a, b)的 AFM 图上随机勾画了一条水平线, 在图 2(a', b')中分别给出沿各自水平线方向薄膜表面高度的起伏曲线. 可以看到沿着水平线方向存在许多台阶, 而且台阶的高度不一致. 图 2(a)中的台阶高度在 1.353–3.854 nm 之间, 图 2(b)中的台阶高度在 2.561–7.379 nm. 将台阶高度值除以石墨层的层间距(约为 0.35 nm), 可以推算出样品表面形成的外延石墨烯的大致层数: S1 在 4–10 层之间, S2 在 7–20 层之间. 因此, 由样品的 AFM 结果可知, 增加 SiC 衬底的退火时间能增加石墨烯的层数, 减少外延石墨烯的表面孔洞, 使表面更加平整.

## 2.3 Raman 结果

目前 Raman 光谱被认为是检测石墨烯的一种高效率、无破坏的表征手段. Raman 谱的形状、宽度

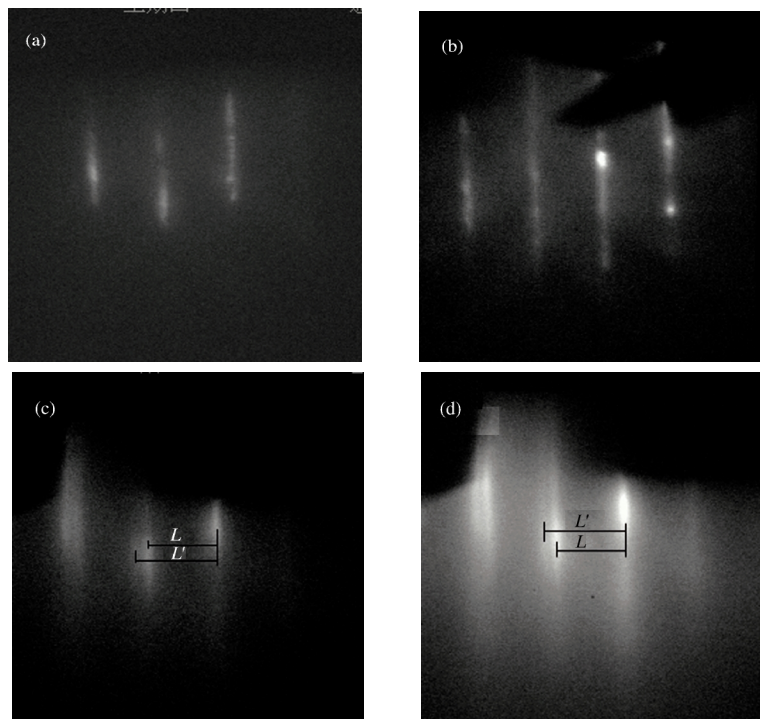


图 1 石墨烯生长前和生长后衬底的 RHEED 图

Fig.1 RHEED patterns of substrates before and after graphene grown

(a) SiC substrate cleaned by chemical method, (b) SiC substrate after deposition of Si, (c) sample S1 grown with annealing at 1300 °C for 10 min, (d) sample S2 grown with annealing at 1300 °C for 20 min;  $L$  and  $L'$  display the streak distance of SiC and grown film, respectively.

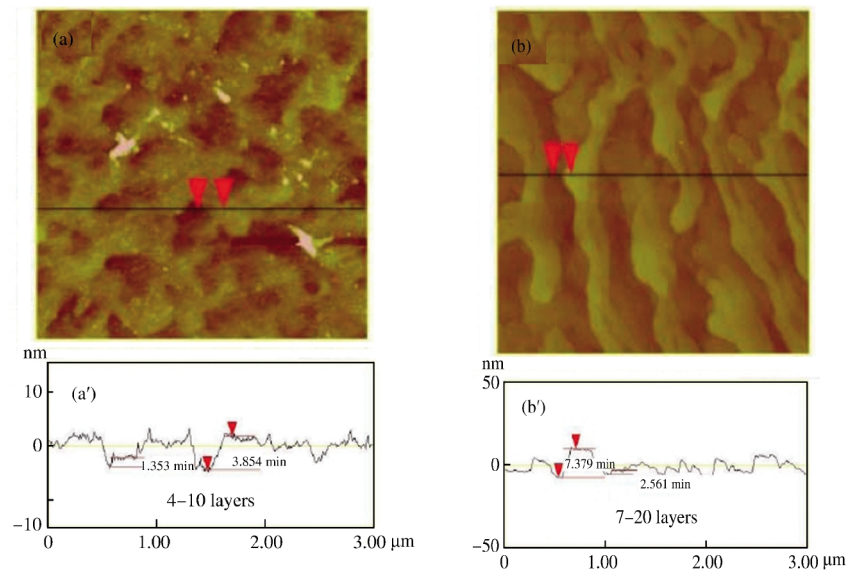


图2 样品 S1 (a,a')和样品 S2 (b,b')的 AFM 图(a,b)及沿各自水平线方向薄膜表面高度的起伏曲线(a',b')  
 Fig.2 AFM images (a,b) and the respective height-value evolution along the horizontal line on the surface (a', b') of the sample S1 (a,a') and sample S2 (b,b')

和位置与外延层的层数和外延层与衬底界面信息等有着紧密的联系<sup>[16-18]</sup>. 为了对比不同退火时间对外延石墨烯 Raman 谱的影响, 我们分别对 6H-SiC 衬底、样品 S1、S2 和 HOPG 进行拉曼测试, 结果示于图 3(a)中. 从图中可以看到与 SiC 衬底的拉曼谱相比, 样品 S1、S2 的拉曼谱在 2700  $\text{cm}^{-1}$  附近多出了一个拉曼峰. 它的位置与 HOPG 拉曼谱中的 2D 峰相近, 并且 SiC 衬底在此位置附近没有拉曼峰, 此峰应该就是外延生长的石墨烯的 2D 峰<sup>[16]</sup>. 通常 HOPG 的 2D 峰由两个峰(2D<sub>1</sub> 和 2D<sub>2</sub>)组成<sup>[19]</sup>, 是由两个光子与第一布里渊区中两个互不等价的 K 点附近共振激发引起的<sup>[20]</sup>. 我们将样品 S1、S2 和 HOPG 的 2D 峰分别分解为 2D<sub>1</sub> 和 2D<sub>2</sub> 两个峰, 如图 3(b)所示. 其中, HOPG 的 2D<sub>1</sub> 和 2D<sub>2</sub> 峰分别位于 2702 和 2731  $\text{cm}^{-1}$ .

样品 S2 的 2D<sub>1</sub> 和 2D<sub>2</sub> 峰分别位于 2709 和 2735  $\text{cm}^{-1}$ , 与 HOPG 对应的峰比较, 分别有 7 和 4  $\text{cm}^{-1}$  的蓝移. 而样品 S1 的 2D<sub>1</sub> 和 2D<sub>2</sub> 峰分别位于 2724 和 2743  $\text{cm}^{-1}$ , 与 HOPG 对应的峰比较, 分别有更大的蓝移 (22 和 12  $\text{cm}^{-1}$ ). 由此说明, 外延石墨烯的层数越多, 其拉曼谱的 2D 峰越接近 HOPG 的 2D 峰位置. HOPG 的拉曼谱除了在约 2700  $\text{cm}^{-1}$  处存在特征峰 2D 峰外, 在约 1580  $\text{cm}^{-1}$  附近还存在另一个特征峰 G 峰, 它是单声子的拉曼散射过程导致的 LO 声子峰<sup>[20]</sup>. 为了判断样品 S1 和 S2 是否存在 G 峰, 我们将位于 1580  $\text{cm}^{-1}$  附近的 S1 和 S2 的拉曼谱分别和 SiC 衬底的拉曼谱相减得到了各自的差谱 S1<sub>diff</sub> 和 S2<sub>diff</sub>, 如图 3(c)所示. 由图中可以看到, 在 S1<sub>diff</sub> 和 S2<sub>diff</sub> 谱中位于 1593 和 1586  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现了一个明显的

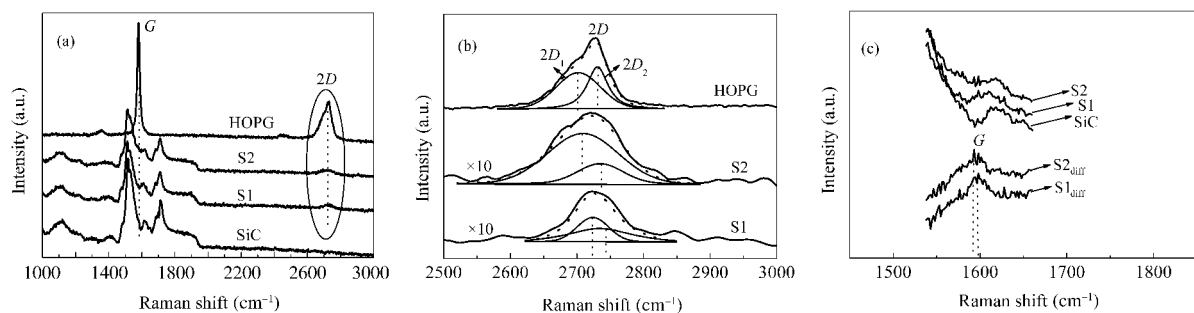


图3 (a) 样品 S1、S2、SiC 衬底和 HOPG 的拉曼谱, (b) 样品 S1、S2 和 HOPG 的 2D 峰的拟合峰, (c) 样品 S1、S2 与 SiC 衬底拉曼谱在 1580  $\text{cm}^{-1}$  附近的差谱

Fig.3 (a) Raman spectra of S1, S2, SiC and HOPG; (b) 2D peaks fitting into 2D1 and 2D2 of S1, S2 and HOPG; (c) the difference spectrum obtained by subtracting the spectrum of SiC from that of S1 and S2 around 1580  $\text{cm}^{-1}$

拉曼峰,它们即为样品 S1 和 S2 的  $G$  峰.与 HOPG 的  $G$  峰相比,它们分别蓝移了 13 和 6  $\text{cm}^{-1}$ .由此可见,外延石墨烯与 HOPG 相比较,其拉曼谱中的  $G$  峰与  $2D$  峰具有相同的变化趋势,即都会蓝移,而且外延石墨烯的层数越多,其蓝移量越小.这个结果与 Ni<sup>[16]</sup>和 Röhrl<sup>[17]</sup>等的结果一致.一般认为<sup>[21]</sup>,拉曼频移和薄膜内应力有关:若峰位蓝移,则结构中出現的是压应力,反之是张应力.因此,外延石墨烯拉曼谱中  $G$  峰和  $2D$  峰的蓝移,被认为是由于外延的石墨烯层内压应力导致的.而外延石墨烯层内压应力来源于 SiC 衬底和石墨烯大的热膨胀系数的差异<sup>[14,15]</sup>.样品从高温降到室温过程中,由于 SiC 衬底的热膨胀系数大于石墨烯的热膨胀系数,使得 SiC 衬底晶格比外延石墨烯晶格收缩得快,从而导致外延薄膜内存在压应力,在拉曼谱中表现为  $G$  和  $2D$  拉曼峰的蓝移.但是随着退火时间的延长或外延膜层数的增加,薄膜内的应力得到弛豫,从而使得应力对石墨烯晶格的影响减小,表现在拉曼谱中随着退火时间增加,外延石墨烯的  $2D$  峰和  $G$  峰的蓝移减小.从图 3 (a) 中还可以看到 HOPG 的拉曼谱在 1350  $\text{cm}^{-1}$  处出现一个  $D$  峰,它是由 HOPG 的表面无序引起的<sup>[22]</sup>.

## 2.4 NEXAFS 结果

石墨烯晶格主要是由  $sp^2$  杂化态的 C 原子组成的.每个 C 原子在晶格平面内通过 3 个很强的  $\sigma$  键和其它三个 C 原子相连接构成了石墨烯片层具有刚性结构的骨架.每个 C 原子都有四个价电子,这样每个 C 原子贡献出一个未成键的  $\pi$  电子,在垂直石墨烯晶格平面方向形成  $\pi$  轨道,且  $\pi$  电子在晶体中可以自由移动赋予石墨烯良好的导电性.由于  $\pi$  键垂直于石墨烯平面,因此石墨烯层与层之间和石墨烯层与衬底之间的相互作用可能会影响外延石墨烯的  $\pi$  轨道的电子结构.

为了研究退火时间对外延石墨烯电子结构的影响,分别测试了 SiC 衬底、样品 S1、S2 和 HOPG 的碳原子的  $K$  边的近边 X 射线吸收精细结构谱(NEXAFS),如图 4 所示.在图 4 中, SiC 衬底的吸收谱线在位于 285.5 eV 附近未见吸收峰,而 S1、S2 和 HOPG 在此处出现了明显的吸收峰(A 峰),此峰即为 C—C 原子中  $1s$  电子到  $\pi$  轨道的共振吸收峰<sup>[23]</sup>,因此说明了 S1 和 S2 样品表面存在  $sp^2$  杂化的 C 原子.而 S1 和 S2 吸收谱中位于 287.6 eV 的 B 峰来源于 SiC 衬底中 C 原子的吸收峰.对比 S2 和 S1 吸收谱

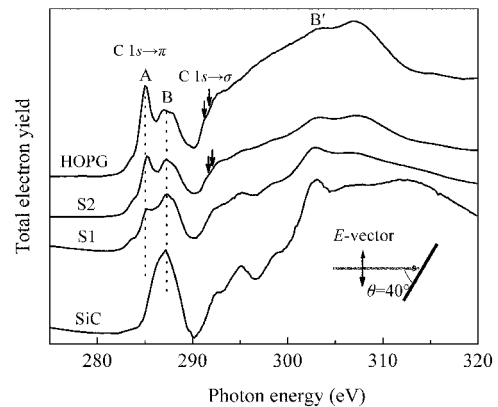


图 4 SiC 衬底、样品 S1、S2 和 HOPG 的 C 原子  $K$  边 NEXAFS 谱

Fig.4 C K-edge NEXAFS spectra of SiC, S1, S2, and HOPG

中 A 峰和 B 峰的相对强度,发现随着退火时间的增加,衬底的吸收信号(B 峰)强度减弱,同时 C—C 原子  $\pi$  共振的吸收信号(A 峰)强度相对增强.由此说明随着退火时间的增加,外延石墨烯的层数增多,其受到衬底的影响也会减小.从图 4 中还可以看到, A 峰除了强度有明显的变化外,其峰的位置也有偏移. S1 和 S2 在 A 峰的位置相对 HOPG 的 A 峰位置分别向高能方向移动约 0.30 和 0.20 eV. A 峰位置的偏移对应于  $\pi$  激发态偏移.  $\pi$  激发态偏移揭示了外延的石墨烯和 SiC 衬底之间存在着相互作用. Emtsev 等<sup>[24]</sup>研究发现 SiC 表面从  $6\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  重构到外延约 4 层石墨烯时,其 C  $1s$  电子的芯能级减小约 1 eV,这个结果和我们得到的  $\pi$  激发态随外延石墨烯层数增多向低能偏移的结果相吻合.

在图 4 中可以观察到 HOPG 的吸收谱在 287.6 eV 附近同样也出现 B 峰,我们认为可能是由于 HOPG 样品表面吸附了 O 形成的 C—O 态的吸收<sup>[25]</sup>,或其本身存在着一些缺陷引起的类  $sp^3$  杂化态,并且这些缺陷的杂化态与 SiC 中 C 原子的  $sp^3$  杂化态类似.事实上,图 4 中在 B'峰(约 303.5 eV)处 HOPG 也存在着与 SiC 衬底相似的吸收峰可以印证我们的这个观点.

在图 4 中, HOPG 在 291.4 eV 附近出现了 C—C 的  $1s$  电子到  $\sigma$  共振态的吸收峰,在 S2 吸收谱中此峰的强度较低,但尚能分辨.而在 S1 吸收谱中,由于受到 SiC 衬底信号的影响,此峰已非常微弱.由于在样品 S1 和 S2 中都能观察到 C 原子中的电子由  $1s \rightarrow \pi$  以及  $1s \rightarrow \sigma$  的共振吸收峰,因此我们可以确认 S1 和 S2 都存在 C 的  $sp^2$  杂化的石墨烯.

### 3 结 论

利用 MBE 设备对 6H-SiC(0001) 晶体在 1300 °C 分别退火 10 和 20 min, 制备出了不同厚度的外延石墨烯. RHEED 结果显示, 不同退火时间的样品在 SiC 衍射条纹的外侧都出现了石墨烯的衍射条纹; AFM 测试表明, 退火 10 和 20 min 的样品外延石墨烯厚度分别为 4–10 层和 7–20 层之间, 且退火时间增加样品表面孔洞减少; 样品的 Raman 谱中存在明显的 2D 峰和 G 峰, 且随着层数增多峰的位置相对 HOPG 的 2D 和 G 峰位置有不同程度的蓝移, 外延石墨烯层数越多, 蓝移量越小; C 原子的 K 边 NEXAFS 测量表明, 随着外延石墨烯层数增多, 其 1s 电子到  $\pi$  激发态和 1s 电子到  $\sigma$  激发态的吸收强度增大, 且发现  $\pi$  激发态受 SiC 衬底的影响与 HOPG 相比较向高能方向偏移.

### References

- Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.*, **2007**, *6*: 183
- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science*, **2004**, *306*: 666
- Novoselov, K. S.; Jiang, Z.; Zhang, Y.; Morozov, S. V.; Stormer, H. L.; Zeitler, U.; Maan, J. C.; Boebinger, G. S.; Kim, P.; Geim, A. K. *Science*, **2007**, *315*: 1379
- Morozov, S. V.; Novoselov, K. S.; Katsnelson, M. I.; Schedin, F.; Elias, D. C.; Jaszczak, J. A.; Geim, A. K. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *100*: 016602
- Li, X. L.; Wang, X. R.; Zhang, L.; Lee, S. W.; Dai, H. J. *Science*, **2008**, *319*: 1229
- Pan, B. Y.; Zhang, H. G.; Shi, D. X.; Sun, J. T.; Du, S. X.; Liu, F.; Gao, H. J. *Adv. Mater.*, **2009**, *21*: 2777
- Li, X. S.; Cai, W. W.; An, J. H.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D. X.; Piner, R. *Science*, **2009**, *324*: 1312
- De Heer, W. A.; Berger, C.; Wu, X. S.; First, P. N.; Conrad, E. H.; Li, X. B.; Li, T. B.; Sprinkle, M.; Hass, J.; Sadowski, M. L.; Potemski, M.; Martinez, G. *Solid State Commun.*, **2007**, *143*: 92
- Kim, K. J.; Lee, H.; Choi, J. H.; Lee, H. K.; Kang, T. H.; Kim, B.; Kim, S. J. *Phys.-Condes. Mater*, **2008**, *20*: 225017
- Luxmi; Nie, S.; Fisher, P. J.; Feenstra, R. M.; Gu, G.; Sun, Y. G. *J. Electron. Mater.*, **2009**, *38*: 718
- Wang, K. F.; Liu, J. F.; Zou, C. W.; Xu, P. S.; Pan, H. B.; Zhang, X. G.; Wang, W. J. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, **2005**, *25*: 75 [王科范, 刘金峰, 邹崇文, 徐彭寿, 潘海滨, 张西庚, 王文君. 真空科学技术学报, **2005**, *25*: 75]
- Xu, X. G.; Hu, X. B.; Wang, J. Y.; Jiang, M. H. *Journal of Synthetic Crystals*, **2003**, *32*: 540 [徐现刚, 胡小波, 王继扬, 蒋民华. 人工晶体学报, **2003**, *32*: 540]
- Tang, J.; Liu, Z. L.; Kang, C. Y.; Pan, H. B.; Wei, S. Q.; Xu, P. S.; Gao, Y. Q.; Xu, X. G. *Chinese Physics Letters*, **2009**, *26*: 088104
- Obraztsova, E. A.; Osadchy, A. V.; Obraztsova, E. D.; Lefrant, S.; Yaminsky, I. V. *Phys. Stat. Sol. B*, **2008**, *245*: 2055
- Gu, G.; Nie, S.; Feenstra, R. M.; Devaty, R. P.; Choyke, W. J.; Chan, W. K.; Kane, M. G. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*: 253507
- Ni, Z. H.; Chen, W.; Fan, X. F.; Kuo, J. L.; Yu, T.; Wee, A. T. S.; Shen, Z. X. *Phys. Rev. B*, **2008**, *77*: 115416
- Röhrli, J.; Hundhausen, M.; Emtsev, K. V.; Seyller, T.; Graupner, R.; Ley, L. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*: 01918
- Ferralis, N.; Maboudian, R.; Carraro, C. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *101*: 156801
- Vidano, R. P.; Fischbach, D. B.; Willis, L. J.; Loehr, T. M. *Solid State Commun.*, **1981**, *39*: 341
- Thomsen, C.; Reich, S. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*: 5214
- Cerdeira, F.; Buchenauer, C. J.; Pollak, F. H.; Cardona, M. *Phys. Rev. B*, **1972**, *5*: 580
- Sood, A. K.; Gupta, R.; Asher, S. A. *J. Appl. Phys.*, **2001**, *90*: 4494
- Rosenberg, R. A.; Love, P. J.; Rehn, V. *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*: 4034
- Emtsev, K. V.; Speck, F.; Seyller, T.; Ley, L. *Phys. Rev. B*, **2008**, *77*: 155303
- Coleman, V. A.; Kunt, R.; Karis, O.; Grennberg, H.; Jansson, U.; Quinlan, R.; Holloway, B. C.; Sanyal, B.; Eriksson, O. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2008**, *41*: 062001