蓝宝石的等离子体诱导表面改性及其对等离子体增强化学气相沉积生长石墨烯的影响

作者：

Miguel Sinusia Lozano [1]，Ignacio Bernat-Montoya [1]，Todora Ivanova Angelova [1]，Alberto Boscá Mojena [2]，Francisco J. Díaz-Fernández [1]，Miroslavna Kovylina [1]，Alejandro Martínez[1],Elena Pinilla Cienfuegos [1]，Víctor J. Gómez * [1]

1 纳米光子学技术中心（NTC），瓦伦西亚理工大学，西班牙瓦伦西亚

2 光电子系统与微技术研究所（ISOM），马德里理工大学，西班牙马德里

*电子邮箱：vjgomher@ntc.upv.es

摘要

在电介质上无催化剂合成石墨烯，可避免转移过程造成的损伤。尽管这一合成方法颇具挑战，但掌握该方法将有助于推动石墨烯在消费电子产品中的集成，因为缺陷会损害其光电特性。本研究探讨了 c 面蓝宝石衬底的不同表面终止对采用等离子体增强化学气相沉积（PECVD）合成石墨烯的影响。通过等离子体刻蚀过程控制蓝宝石表面的不同终止状态。研究采用实验设计（DoE）方法，评估了影响刻蚀过程的四个参数的主要效应，即放电功率、时间、压力和所用气体。

在衬底表征中，通过接触角测量识别并表征了两种蓝宝石表面终止：亲水（疏水）表面分别是 Al （ OH ）终止表面的特征。通过拉曼光谱分析合成石墨烯中的缺陷。值得注意的是，我们发现，在羟基终止表面上生长的石墨烯，其 I_D/I_G 比值会降低。此外，我们识别出与石墨烯缺陷性质相关的两种不同状态；它们取决于蓝宝石的表面终止，分别对应空位型或边界型缺陷。最后，对缺陷密度和微晶面积及其与蓝宝石表面终止之间关系的研究，为提高合成石墨烯的结晶度铺平了道路。

I. 引言

在实现可靠的工艺、能够在电介质上制备无污染且无缺陷的石墨烯之前，石墨烯基消费电子产品还无法实现大规模制造并达到可负担的成本[1], [2]。以蓝宝石为研究对象——它是光电子器件中广泛使用的衬底——研究人员已尝试采用化学气相沉积（CVD）技术，作为制备蓝宝石上的石墨烯的一种可行途径[2] [3]。然而，该技术存在若干缺点，例如需要高温（> 900 oC）才能使前驱体分解，并在非催化表面上使石墨烯成核[4] [5] [6]。另一方面，等离子体增强化学气相沉积（PECVD）可通过点燃等离子体辅助工艺，成为降低苛刻温度要求的一种潜在技术方案 [7] [8]。等离子体可促进碳氢化合物分解，生成高密度的活性自由基和其他物种；这些物种与衬底表面发生反应，显著提高石墨烯的成核速率。石墨烯成核与生长和刻蚀之间的竞争，决定了石墨烯的 PECVD 合成过程。生长或刻蚀状态取决于工艺参数，例如放电功率、温度、氢浓度或压力[9] [10]。

蓝宝石因可用作合成 III-V 族半导体的衬底，其性质已得到广泛研究。c 面蓝宝石存在不同的表面重构和三种稳定的表面终止，它们会显著影响其表面性质 [11]。例如，表面终止决定了在蓝宝石表面上生长的 III-V 族半导体的性质 [12] [13] [14]。理论计算表明，单一铝终止的表面能最低，而氧终止的表面能最高 [15] [16] [17]。另一方面，只有在表面存在氢时，氧终止才稳定 [18] [19]。经过热处理后，表面结构具有可逆性 [20] [21]。

考虑到在蓝宝石上合成石墨烯的情况，有几项研究报告称，成核行为因蓝宝石的晶体取向或表面重构而异。例如，由于其表面的催化行为，在 r 面蓝宝石上进行合成时，成核密度会大幅提高

。另一方面，Mishra 等人报告称，在经过 H_2 热刻蚀（1180 oC）处理的 c 面蓝宝石上通过 CVD 合成的石墨烯，其测得的迁移率显著提高 [1]。他们通过低能电子衍射（LEED）测量，确定了蓝宝石的缺氧（√31 × √31）R±9° 重构，并指出，与未经处理的 c 面蓝宝石相比，表面铝原子的催化行为提高了所合成石墨烯的质量。然而，据我们所知，不同蓝宝石表面终止对 PECVD 合成石墨烯的影响尚未得到研究。

本文报道了蓝宝石不同表面终止对 PECVD 生长石墨烯的影响。此外，通过等离子体刻蚀过程在合成腔室内控制蓝宝石表面终止，该过程的主要调控参数为等离子体功率及其气体化学组成 [24] [25]。通过接触角测量和原子力显微镜（AFM）测量表征蓝宝石衬底所发生的变化。随后，采用拉曼光谱技术对合成的石墨烯进行缺陷分析。研究发现了两种不同类型的缺陷状态（空位型或边界型缺陷）；此外，对合成石墨烯的结晶度和缺陷密度的研究，为促进蓝宝石衬底上形成更大尺寸的石墨烯晶粒提供了有价值的见解。

II. 材料与方法

A. 衬底清洗

将表面洁净、带有保护性 PMMA 光刻胶以防止碎屑产生的 4 英寸 c 面蓝宝石晶圆（PHOTONEXPORT Epi-Ready）切割成 10 x 10 mm 的方片。切割后的蓝宝石衬底按以下步骤清洗：首先，在 400 W、1.5 mbar 条件下，以 O_2 等离子体处理 600 秒，去除 PMMA 光刻胶（PVA TEPLA 200，PVA TePla AG）。随后采用双溶剂法：在流动的去离子水下冲洗 30 秒以去除颗粒，用 N_2 吹干，再于室温（RT）下浸入丙酮中 300 秒。最后，将蓝宝石衬底在室温下置于异丙醇（IPA）中超声处理 300 秒，用 N_2 吹干后，放入 PECVD 系统（BlackMagic 6-inch, Aixtron Nanoinstruments Ltd.）。

B. 蓝宝石刻蚀：实验设计

首先，在纯 Ar 气氛、压力为 4 mbar 的条件下，以 200 oC/min 的升温速率，分别将合成腔室的顶部和底部加热器升至 900 oC 和 800 oC。为消除合成腔室内不必要的温度梯度，加热器在 800 oC 的目标温度下保持 600 秒。随后启动蓝宝石刻蚀工艺。为研究四个因素的影响，实验系列依据符号表或 L_8 正交表（表 1）确定，并采用两水平部分因子设计 2^{4-1} [26]。该部分因子设计通过 Statgraphics Centurion XVIII 软件实施，用于筛选所研究的不同因素及其相互作用的主要影响。选定的四个因素为：放电功率、工艺压力、气体和工艺时间。在本研究中，在优化原始c面蓝宝石表面上的石墨烯合成后，将工艺温度设为 800 oC（见补充材料）。随后以 15 oC/min 的速率冷却衬底，并在温度低于 200 oC 时取出样品。之后，使用 ramé-hart 自动测角仪进行水接触角测量，并采用轻敲模式下的原子力显微镜（AFM）进行表征（MultiMode 8-HR，Bruker）。

表 1 用于 2^{4-1} 分数因子设计的符号表。括号中的符号用于帮助理解 L_8 正交表的构建

	因素			
	a	b	c	abc
运行编号	压力 [毫巴]	功率 [瓦]	时间 [秒]	气体类型
1	4 (–)	100 (+)	600 (+)	氩气 (–)
2	6 (+)	100 (+)	600 (+)	N_2 (+)
3	6 (+)	50 (–)	300 (–)	N_2 (+)
4	4 (–)	50 (–)	300 (–)	氩气 (–)
5	6 (+)	100 (+)	300 (–)	氩气 (–)
6	4 (–)	50 (–)	600 (+)	N_2 (+)
7	6 (+)	50 (–)	600 (+)	氩气 (–)
8	4 (–)	100（+）	300（–）	N_2（+）

C. 石墨烯的等离子体增强化学气相沉积生长。

为尽可能减少 PECVD 系统引入的变量，每个蓝宝石样品均在同一轮次中进行石墨烯合成。此外，还加入了一片洁净的 c 面蓝宝石基底（参考样品）。样品按照上述双溶剂法进行清洗，然后送入等离子体增强化学气相沉积腔室。与前述加热过程类似，当顶部和底部加热器分别达到 900 oC 和 800 oC 后，系统以 200 oC/min 的升温速率，在纯 Ar 气氛和 4 mbar 工艺压力下保持 600 s。随后停止通入 Ar，同时通入反应气体（甲烷，CH_4N_2 和 H_2，比例依次为 1:5:5），并开启直流等离子体，放电功率设为 100 W。生长时间设为 1200 s。针对在洁净蓝宝石上通过 PECVD 生长石墨烯，对合成条件进行了优化（见补充材料）。随后以 15 oC/min 的速率冷却衬底，并在温度低于 200 oC 时取出样品。

表 2 蚀刻蓝宝石基底上石墨烯合成的工艺参数

温度 [ºC]	压力 [毫巴]	等离子体功率 [W]	N_2 [sccm]	Ar [sccm]	CH4 [sccm]	H_2 [sccm]	Time [s]
800	4	100	100	0	20	300	1200

D. 拉曼光谱表征

在室温下通过拉曼光谱表征合成石墨烯的结构质量。采用共聚焦拉曼成像显微镜（alpha 300R，WITec），以背散射配置进行测量，使用 100x 物镜和 600 gr/mm 光栅，分辨率为 2.8 cm^{-1}。激光二极管模块的激发能量（波长）为 2.33 eV（532 nm），功率设为 25 mW。为代表性地评估蓝宝石表面上的石墨烯，使用 x-y 压电扫描台在不同位置对每个样品采集 40 条拉曼光谱（累积次数为 2，积分时间为 12 s）。随后使用洛伦兹函数对拉曼光谱进行拟合（图S1），提取峰位、半峰全宽（FWHM）、强度和面积信息。

E. 接触角测量

采用针头静滴法，使用自动测角仪（90-U3- PRO，ramé-hart instrument co.）测量石墨烯合成前后蚀刻蓝宝石基底的前进接触角和后退接触角 [27]。测量在室温下进行，未控制湿度。每次测量前，均按照前文所述的双溶剂法清洁样品，以避免污垢和杂质导致实验误差。首先，使用电动微量注射器将约 1 ml 的去离子水滴垂直滴加到样品表面。随后以极小的体积（1 μl）向水滴中加水，并记录每个体积步骤对应的接触角，以测量前进接触角。为获得后退接触角，以 1 μl 为单位抽回水滴中的水，直至测得最小角度。前进—后退循环共进行 5 次；统计时舍弃首次测得的最大值和最小值，因为它们会受到空气污染等外部因素的影响。

III. 结果

A. 接触角测量结果

羟基会强烈吸附水分子，其密度决定了氧化物表面的亲水性 [28]。对于 c 面蓝宝石，作为强路易斯酸的铝终止会促进水吸附 [19] [29]。由于铝终止面在水中具有较高的反应活性，表面容易发生羟基化，形成游离羟基，因而变得更加亲水；经氮气刻蚀处理的样品润湿性有所提高，印证了这一点（图 1）。在这些刻蚀工艺中，与参考样品（66°）相比，在 6 mbar、100 W 和 600 s 条件组合下测得的接触角（36°）降幅最大，为 45%。

然而，蓝宝石表面也可能存在端位氧桥（Al_2O^- 物种），若提供足够的氢，这些氧桥便会转变为端位氢氧桥（$Al_2(OH)$ 物种）[19]。当第一层水分子与该表面相互作用时，少数水分子的氢原子会与表面端位氢氧桥中的氧原子形成氢键。因此，表面形成了一道物理屏障，阻止铝原子羟基化，从而保留路易斯酸位点。这一过程解释了经氩气刻蚀处理的 c面蓝宝石衬底表面疏水性增强的原因（4 mbar、50 W、300 s 的组合除外）[29] [30]。这一特定组合会使蓝宝石的接触角降低（50o）。另一方面，采用 4 mbar、100 W、600 s 和氩气的组合，接触角增幅最大（136%），达到 90o；而采用 6 mbar、100 W、300 s 和 6 mbar、50 W、600 s 组合刻蚀的蓝宝石衬底，其接触角分别为 80o 和 70o。下文将羟基终止蓝宝石衬底定义为疏水性高于参考样品的衬底。

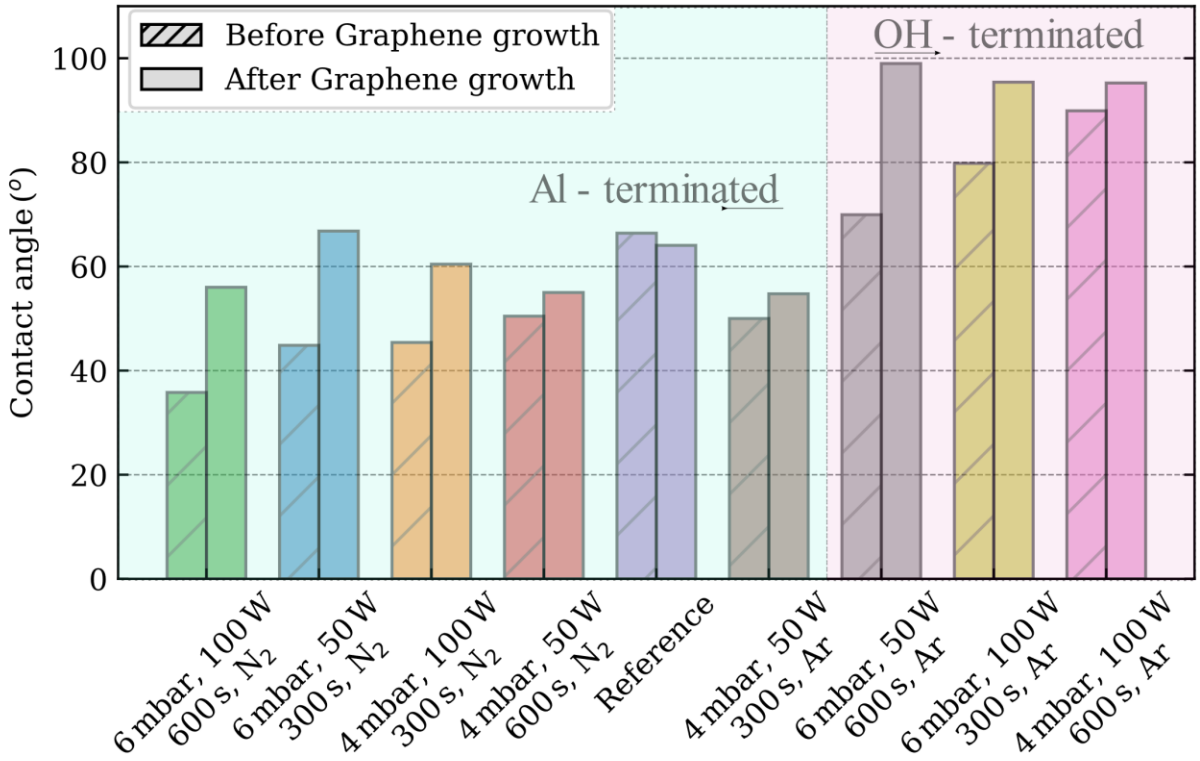


图　1 基于蚀刻工艺的 c 面蓝宝石衬底前进接触角测量　*s*

此外，利用图案化纳米结构可以在很大程度上改变蓝宝石的润湿性[31]。然而，本实验未考虑这一影响，因为刻蚀工艺后，原子力显微镜测量显示粗糙度变化不大（见补充材料）。

评估石墨烯的接触角时，由于其“润湿透明性”，存在很大争议，因为石墨烯层会改变水分子与衬底之间的吸附能 [32]。对悬空石墨烯进行的接触角测量表明，石墨烯具有亲水性 [33]。然而，在我们的实验中，当石墨烯生长在蓝宝石衬底上时，无论采用何种刻蚀工艺，其疏水性都会增强，接触角趋近于石墨的接触角（~90o）。

B. 实验设计法的结果

研究等离子体功率或工艺时间等主效应对所研究参数（如接触角）的影响，有助于确定某一蚀刻因素的作用 [26]。正如已观察到的，所用气体的影响十分显著，因此，分析 N_2 或氩气刻蚀工艺的主效应是合理的（图 2）。使用 N_2 气体时，蓝宝石表面会发生改性，表现出更强的亲水性，这表明表面为铝终止蓝宝石表面 [19] [29]。在评估影响刻蚀后蓝宝石表面接触角的主效应时，放电功率和压力的影响大于刻蚀时间等因素；因为斜率越陡，特定参数的影响就越大。

然而，采用氩气时，蓝宝石的润湿性完全不同，表面变得更加疏水，这表明蓝宝石表面为 OH终止 [19]。在这种情况下，我们的分析表明，与放电功率或刻蚀过程的时间相比，压力对接触角的影响较小。

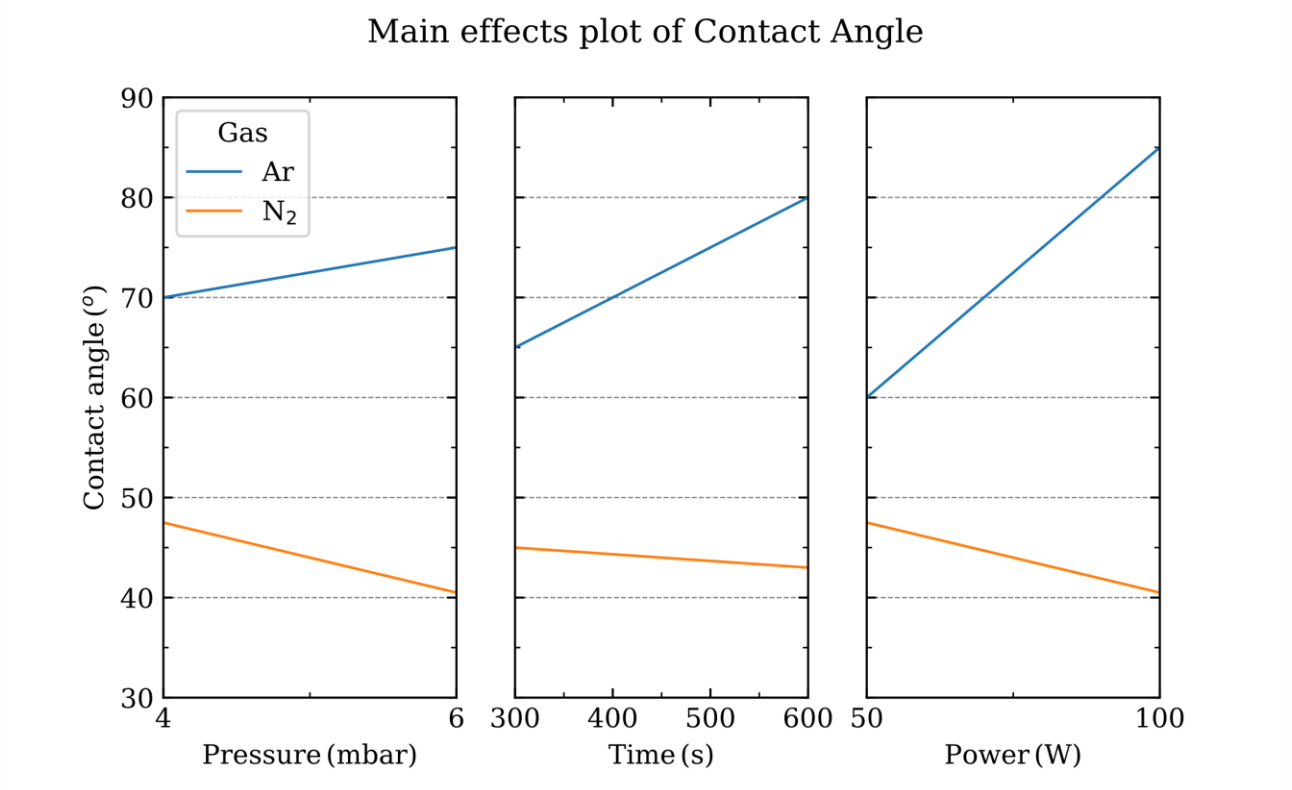
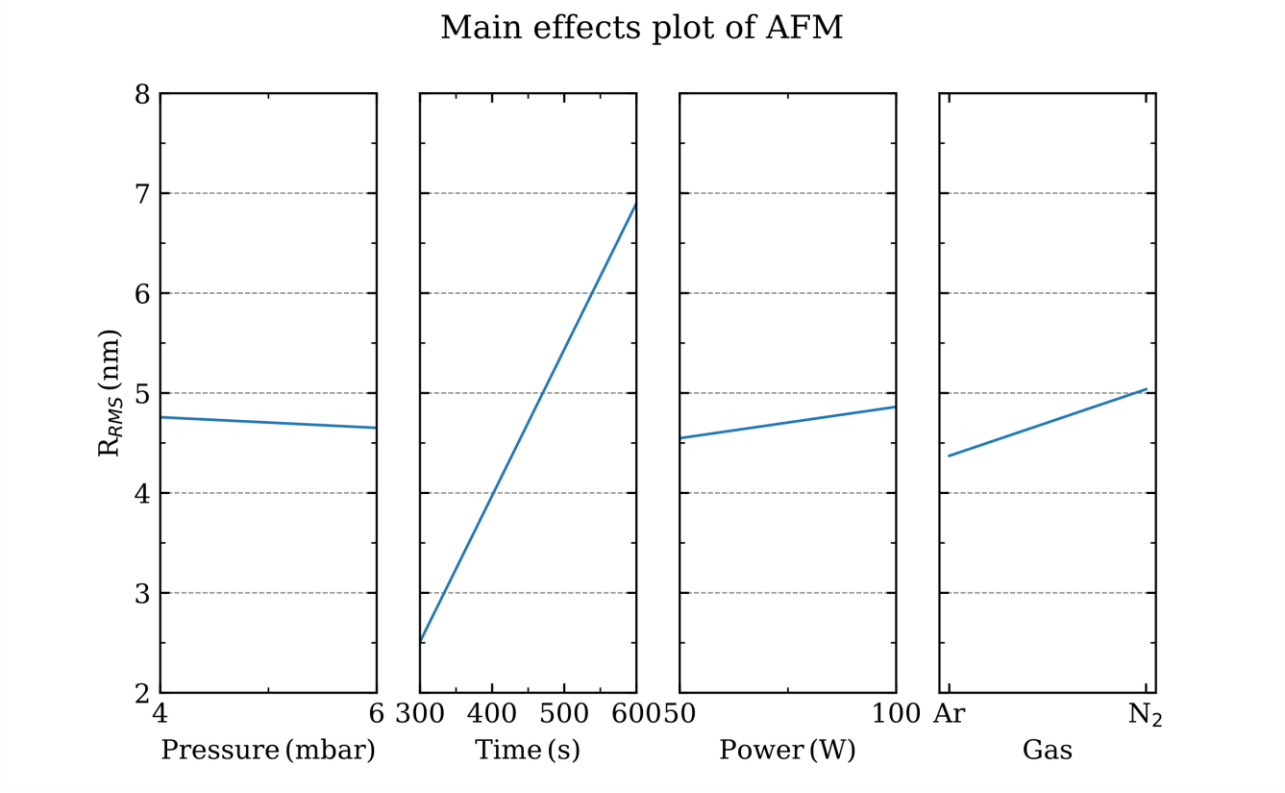


图 2 蓝宝石刻蚀过程中压力、功率和时间随所用气体变化的主效应图。A：在 N_2 气氛中进行的刻蚀过程。B：在 Ar 气氛中进行的刻蚀过程

当主效应分析评估刻蚀过程后蓝宝石衬底的粗糙度（图 S7）时，正如预期，影响较大的参数是刻蚀时间和放电功率（图 3）。前者与所用气体（即 N_2 或氩气）的较小影响共同表明，刻蚀过程以相似的刻蚀速率进行，且没有活性自由基主导该过程 [34]。放电功率提供电势差，使离子向蓝宝石衬底加速，从而将其动能传递给表面原子。另一方面，气相中碰撞之间的平均自由程由工艺压力决定。在较高压力下，离子在向蓝宝石衬底运动的过程中经历更多碰撞，因而发生热化。正如主效应分析所观察到的，入射离子朝向表面的方向性会使蓝宝石表面的表面粗糙度发生轻微变化。



蓝宝石刻蚀过程中压力、功率、时间和所用气体对均方根粗糙度（R_{RMS}）的主效应图

蓝宝石刻蚀工艺

C. 拉曼光谱

本征石墨烯的拉曼指纹模态包括位于约 1583 cm^{-1} 处的 G带，以及缺陷相关谱带：D带（1300 cm^{-1}）、其倍频峰 2D带（2680 cm^{-1}）和 D’带（1620 cm^{-1}）[35]。尽管 2D带通常被称为 D带的倍频峰，但它是石墨烯中最显著的特征，因为二阶声子的激活不需要缺陷[36]。对合成石墨烯的拉曼光谱进行分析时，根据所实施的蓝宝石刻蚀工艺不同，特征性的石墨烯谱带会在某些拉曼光谱中减弱。值得注意的是，在评估蓝宝石表面的覆盖率时，可以发现刻蚀后的 c面蓝宝石表面中所诱导的表面终止与石墨烯合成之间存在初步关联。例如，在铝终止（更具亲水性）的蓝宝石表面上进行合成时，无法完全实现完全覆盖。完全覆盖率通过拟合得到的石墨烯 D带、G带和 2D带半峰全宽（FWHM）值的直方图所显示的数据离散程度进行研究（见补充材料：表 S3）。在铝终止蓝宝石表面中，参考样品以及一种 N_2 基刻蚀工艺（4 mbar、50 W 和 600 s）实现了完全覆盖；此外，无论蓝宝石表面的终止类型如何，所有氩气刻蚀工艺均实现了完全覆盖。

当石墨烯生长于OH终止的蓝宝石表面时，与参考样品相比，石墨烯的D带和2D带会发生（图4）高于~10 cm^{-1} 的红移，而G峰和D’峰则发生~10 cm^{-1} 的蓝移。另一方面，当石墨烯生长于蚀刻诱导的铝终止蓝宝石表面时，D带、G带、D’带和2D带的位置均没有明显变化。

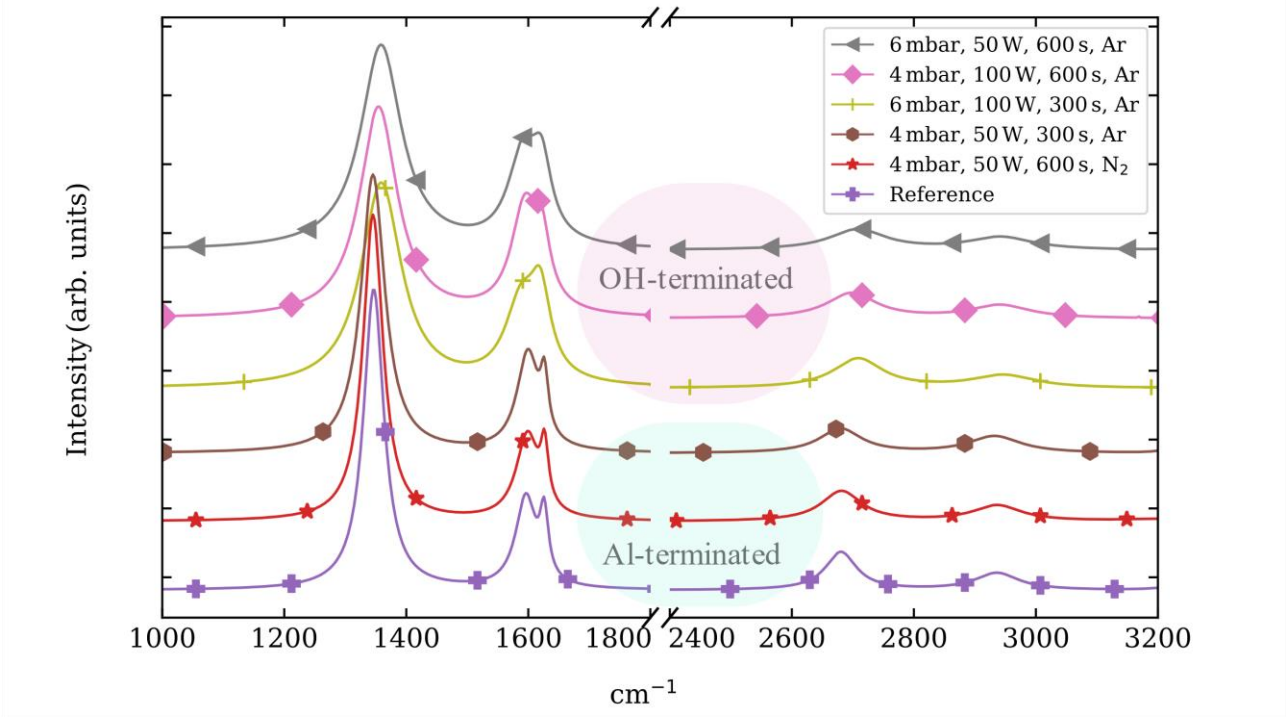


图 4 在经过不同压力、功率、时间和气体组合刻蚀的蓝宝石衬底上通过等离子体增强化学气相沉积生长的石墨烯拉曼光谱的标准正态变量归一化结果 *[37]*。为便于观察，各曲线在强度方向上作了偏移

I_D/I_G 比值通常用于衡量石墨烯中的缺陷（图 5A）。在铝终止蓝宝石表面上，I_D/I_G 比值与参考样品的比值（3.35）相当。然而，在羟基端基蓝宝石表面上生长的石墨烯，其I_D/I_G 比值有所下降，降幅达到36%（氩气，4 mbar、100 W和600 s）。

另一方面，结构质量通常通过 I_{2D}/I_G 比值来评估。无论是铝终止还是羟基端基蓝宝石表面，I_{2D}/I_G 比值均较参考样品（I_{2D}/I_G 比值 ~0.42）降低。对于生长在羟基端基蓝宝石表面上的石墨烯，观察到的降幅较小（9%）和较大（42%）。值得注意的是，这两个边界分别对应表面粗糙度 R_{RMS} 变化较小和较大的情况（图 S7）。然而，这种关系仅适用于羟基端基表面，因为对于铝终止蓝宝石表面，较大的降幅（27%）出现在 R_{RMS}较小的样品中。

尖锐的缺陷相关 D 和 D′ 带、D+D′ 带的存在以及 G带的位置，使我们能够将合成的石墨烯确定为处于石墨非晶化轨迹的阶段 I [38]。在此阶段，D 带散射与最近邻缺陷之间的平均距离（L_D）或缺陷密度（σ）成正比，因此 $I_D/I_G \propto 1/L_D^2 \propto \sigma$ 可根据激光激发波长 λ_L（nm），分别通过方程 1 和方程 2 计算得出 [39]。

$$L_D^2\ (nm^2) = 1.8 \times 10^{-9}\lambda_L^4\left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$	方程 1
$$\sigma\ (nm^{-2}) = 7。3 \times 10^{-9}\lambda_L^4\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$$	方程 2

因此，$I_D/I_{D'}$ 比值与缺陷浓度无关，而取决于缺陷的性质[40]。当该比值接近 3.5 时，它与类边界缺陷相关；当 $I_D/I_{D'}$ 趋近于 7 时，则与空位型缺陷相关。根据等离子体诱导的蓝宝石表面终止情况，我们的样品分为两种不同的状态（图 5B）。在铝终止蓝宝石表面上生长的石墨烯样品，其 $I_D/I_{D'}$ 比值趋向于空位型状态。另一方面，OH 终止表面则趋向于类边界状态。

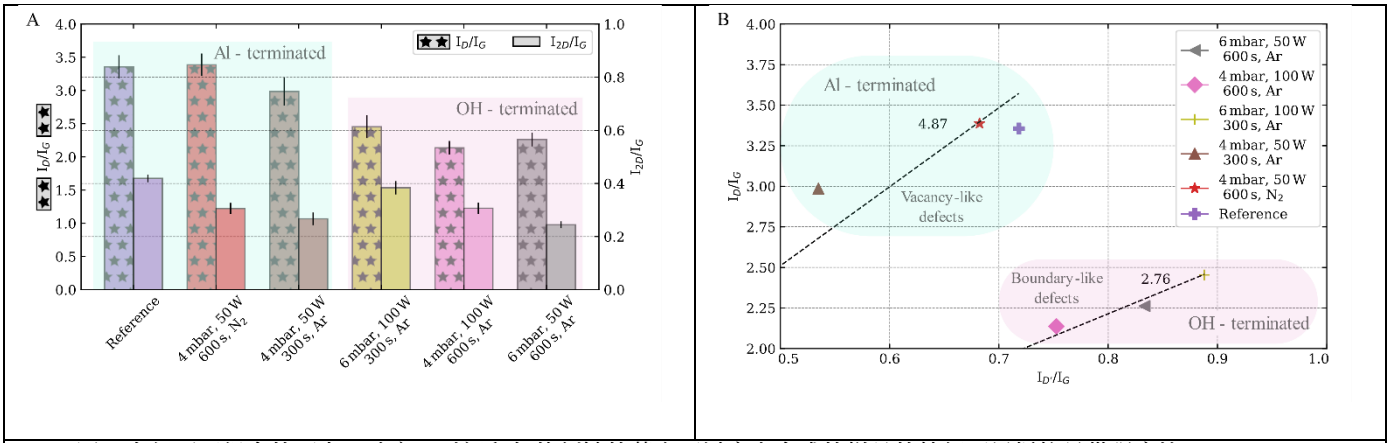


图 5 在经不同组合的压力、功率、时间和气体刻蚀的蓝宝石衬底上合成的样品的特征石墨烯拉曼带强度比

A：I_D/I_G 和 I_{2D}/I_G 比值。B：I_D/I_G 与 $I_{D'}/I_G$ 比值的关系，可用于评估缺陷的性质。

此外，还可以通过 I_D/I_G 比值进一步研究拉曼光谱中点缺陷和线缺陷的贡献[41]。点缺陷被视为零维缺陷，其特征是最近邻缺陷之间的平均距离（L_D）。对于完美的石墨烯$L_D \to \infty$，而对于完全无序的石墨烯，$L_D \to 0$。另一方面，线缺陷（一维）通过微晶尺寸（L_a）（公式3）或微晶面积（L_a^2）进行评估[42]。

$$L_a\ (nm) = (2.4\ \times\ 10^{-10})\lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$	公式3

与 Cançado等人 提出的方法类似，[41], 等离子体诱导的表面终止所产生的影响体现在缺陷密度 σ 和微晶面积 L_a^2 的变化上（图 6）。有趣的是，铝终止蓝宝石表面对应的缺陷数量更多，微晶面积更小。另一方面，羟基终止表面往往具有较低的缺陷密度和较大的微晶面积。尽管观察到了这一趋势，但在铝终止蓝宝石表面上生长的一份石墨烯样品，其缺陷密度和微晶面积与羟基终止蓝宝石表面上的样品相近。具体而言，这种经氩基工艺蚀刻的铝终止蓝宝石表面，在刻蚀蓝宝石基底中具有较小的 R_{RMS} 粗糙度（图 S7），这可能是其所报告的微晶面积和缺陷密度的原因。不过，仍需进一步研究，以辨明蓝宝石表面粗糙度对石墨烯合成可能产生的影响。

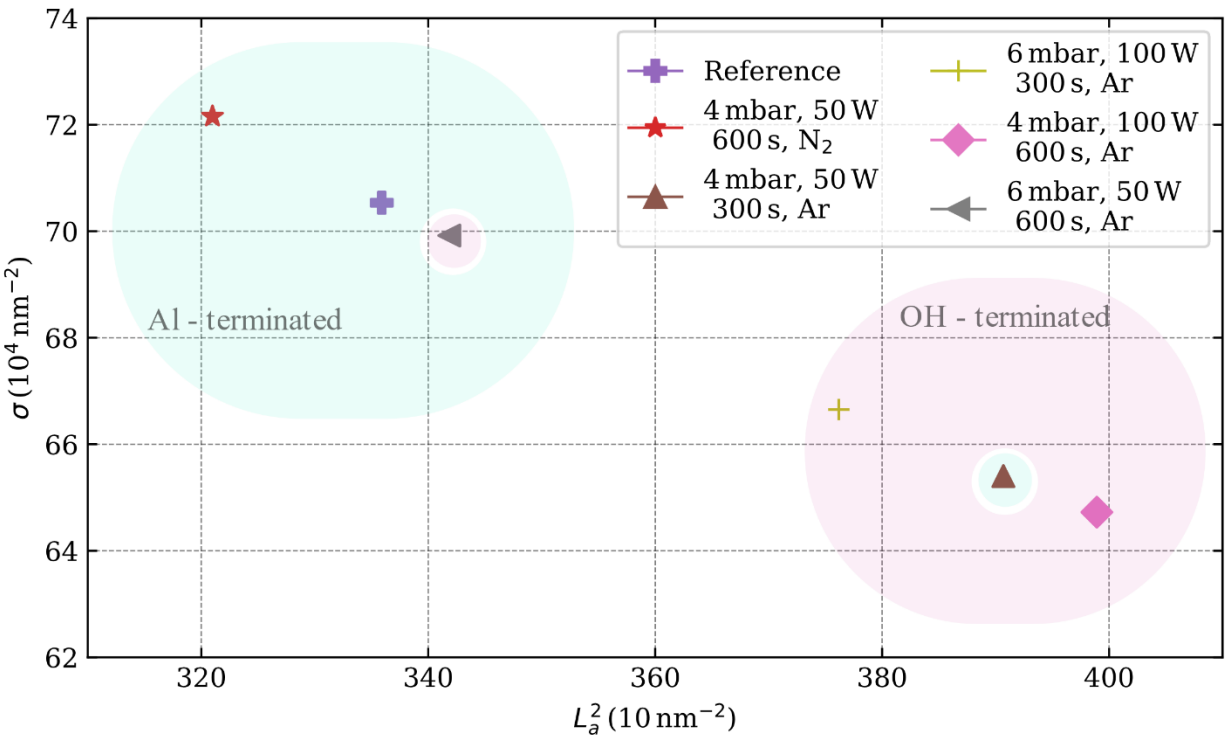


图 6 缺陷密度（$\sigma = 1/L_D^2$）与微晶面积（L_a^2）的关系，其中 L_a 和 L_D 值分别根据（公式3）和（方程 2）计算得出。

上述趋势——在羟基终止蓝宝石表面上生长的石墨烯缺陷密度降低、微晶面积增大——可由表面铝的催化作用解释。在 500 oC 以上的温度下，表面羟基会被去除，使表面富铝，从而有利于 Al 在合成过程中的催化作用[28] [43]。已有多篇报道评估了石墨烯在不同蓝宝石晶面上的生长速率；值得注意的是，这些报道也指出了表面铝的催化作用[22] [23]。根据 Ueda 等人的研究，蓝宝石 r 面的催化作用可促进蓝宝石表面的完全覆盖[23] [44]。然而，他们采用的化学气相沉积过程是在 1200 oC 下进行的。对于 c 面蓝宝石，Saito 等人和 Ueda 等人均报告称，石墨烯仅在富铝表面的凹坑中生长；这些凹坑是由表面氧原子的热脱附造成的[22], [23], [44]。另一方面，本研究提出的合成路线通过等离子体处理控制 c 面蓝宝石的表面终止；采用等离子体增强化学气相沉积

这种技术降低了前驱体解离所需的温度，从而能够在较低温度下进行合成。

IV. 结论

总之，我们的实验表明，等离子体诱导的 c 面蓝宝石表面改性会影响石墨烯的 PECVD 合成。通过结合调控工艺压力、放电功率、时间和气体种类来控制等离子体刻蚀过程，可以调控蓝宝石表面的终止状态。在本研究中，通过接触角测量鉴定出蓝宝石表面的铝终止或羟基终止。与原始c面蓝宝石表面相比，羟基终止表面会增强蓝宝石表面的疏水性，而铝终止表面则会减小其与水滴的接触角，因此具有更强的亲水性。原子力显微镜分析表明，这种润湿性并非源于刻蚀形成的表面粗糙度，而是由不同的表面化学终止状态造成的。

通过石墨烯的特征拉曼共振峰，即 D、G、D’ 和 2D 带，研究了在等离子体刻蚀蓝宝石衬底上经 PECVD 合成的石墨烯质量。所有羟基终止表面均实现了蓝宝石表面的完全覆盖。相反，并非所有铝终止表面都能实现完全覆盖；完全覆盖可通过 D、G 和 2D 带拟合半峰全宽值的离散程度较小来判定。这可能是由于表面羟基在 500 oC 以上分解，使表面富铝，从而表现出催化行为。

在羟基终止表面上合成石墨烯时（基于Ar的刻蚀工艺），通常用作石墨烯缺陷程度指标的 I_D/I_G 比值显著降低。另一方面，无论采用何种刻蚀过程，通常作为石墨烯质量指标的 I_{2D}/I_G 比值均低于未经处理的 c 面蓝宝石。通过 $I_D/I_{D'}$ 比值确定了石墨烯缺陷的性质：铝终止蓝宝石表面上的石墨烯呈现空位型缺陷，而在羟基端基蓝宝石表面上生长的石墨烯则以类边界缺陷为主。

缺陷密度（$\sigma = 1/L_D^2$）与微晶面积（L_a^2）的关系图可以揭示，对蓝宝石衬底进行的刻蚀过程在很大程度上如何影响石墨烯晶粒尺寸及其缺陷程度

。这些结果有助于深入了解在 c 面蓝宝石上合成石墨烯的过程，以及无需改变蓝宝石晶体取向即可提高石墨烯质量的方法。

V. 致谢

M.S.L 感谢瓦伦西亚自治区政府提供的资金支持（项目：CIAPOS/2021/293）。V.J.G 感谢瓦伦西亚自治区政府提供的资金支持（CDEIGENT/2020/009；MFA/2022/025）。E.P-C. 感谢瓦伦西亚自治区政府提供的资金支持（SEJIGENT/2021/039）。所有作者感谢科学与创新部下属国家研究署提供的资金支持（PID2020-118855RB-I00 和 PID2021-128442NA-I00）。

VI. 利益冲突声明

作者声明，他们没有已知的竞争性经济利益或个人关系可能会对本文所报告的工作产生影响。

VII. 参考文献

[1] N. Mishra 等人，《蓝宝石上石墨烯的晶圆级合成：迈向兼容晶圆厂的石墨烯》，Small，第15卷，第50期，文章编号1904906，2019年12月，doi：10.1002/smll.201904906。[2] Z. Chen 等人，《在蓝宝石上直接生长晶圆级高度取向石墨烯》，Science Advances，第7卷，第47期，文章编号eabk0115，2021年11月，doi：10.1126/sciadv.abk0115。[3] J. Sun 等人，《面向广泛应用的直接化学气相沉积衍生石墨烯玻璃》，Nano Lett.，第15卷，第9期，第5846–5854页，2015年9月，doi：10.1021/acs.nanolett.5b01936。 [4] M. A. Fanton 等人，《通过无金属化学气相沉积在蓝宝石上生长的石墨烯薄膜和晶体管的表征》，ACS Nano，第5卷，第10期，第8062–8069页，2011年10月，doi：10.1021/nn202643t。[5] M.-Y. Lin、C.-F. Su、S.-C. Lee 和 S.-Y. Lin，《利用化学气相沉积在蓝宝石衬底上直接生长石墨烯的生长机制》，Journal of Applied Physics，第115卷，第22期，文章编号223510，2014年6月，doi：10.1063/1.4883359。[6] H. J. Song 等人，《在蓝宝石上大规模无金属合成石墨烯及免转移器件制备》，Nanoscale，第4卷，第10期，文章编号3050，2012年，doi：10.1039/c2nr30330b。 [7] Z. Li 等人，《通过等离子体增强化学气相沉积在氮化镓上外延纳米石墨烯的界面》，AIP Advances，第9卷，第9期，文章编号095060，2019年9月，doi：10.1063/1.5111443。[8] N. Li、Z. Zhen、R. Zhang、Z. Xu、Z. Zheng 和 L. He，《射频等离子体增强化学气相沉积生长石墨烯的成核与生长动力学》，Scientific Reports，第11卷，第1期，文章编号6007，2021年12月，doi：10.1038/s41598-021-85537-3。[9] D. Wei、Y. Lu、C. Han、T. Niu、W. Chen 和 A. T. S. Wee，《面向电子器件的介电衬底上低温石墨烯关键晶体生长》，Angewandte Chemie International Edition，第52卷，第52期，第14121–14126页，2013年，doi：10.1002/anie.201306086。[10] D. Liu 等人，《在二氧化硅衬底上直接两步生长石墨烯，分别控制成核与边缘生长》，Carbon，第72卷，第387–392页，2014年6月，doi：10.1016/j.carbon.2014.02.030。 [11] J. Lützenkirchen 等人，《蓝宝石-c的表面化学：文献综述及影响其等电点的各种因素研究》，Advances in Colloid and Interface Science，第251卷，第1–25页，2018年1月，doi：10.1016/j.cis.2017.12.004。[12] M. Sumiya 和 S. Fuke，《蓝宝石衬底处理对氮化镓薄膜生长的影响》，Applied Surface Science，第244卷，第1期，第269–272页，2005年5月，doi：10.1016/j.apsusc.2004.10.135。[13] Z. Z. M Ying X. Du、Z. Mei、Z. Zeng、H. Zheng、Y. Wang、J. Jia 和 Q. Xue，《蓝宝石衬底氮化对消除氧化锌外延薄膜旋转畴的影响》，Journal of Physics D: Applied Physics，第37卷，第24期，文章编号3424，2004年12月，doi：10.1088/0022-3727/37/24/C01。[14] S. Neretina、R. A. Hughes、J. F. Britten、N. V. Sochinskii、J. S. Preston 和 P. Mascher，《衬底表面终止在蓝宝石（0001）上沉积（111）碲化镉中的作用》，Applied Physics A，第96卷，第2期，第429–433页，2009年8月，doi：10.1007/s00339-009-5285-0。[15] F. Cuccureddu 等人，《高温退火制备的 c 面蓝宝石（α-氧化铝）表面形貌》，Surface Science，第604卷，第15期，第1294–1299页，2010年8月，doi：10.1016/j.susc.2010.04.017。[16] P. Guenard、G. Renaud、A. Barbier 和 M. Gautier-Soyer，《通过晶体截断杆测量确定α-Al_2O_3（0001）表面的弛豫和终止》，MRS Proceedings，第437卷，第15页，1996年，doi：10.1557/PROC-437-15。[17] S. Blonski 和 S. H. Garofalini，《α-氧化铝和γ-氧化铝表面的分子动力学模拟》，Surface Science，第295卷，第1–2期，第263–274页，1993年9月，doi：10.1016/0039-6028(93)90202-U。[18] X.-G. Wang、A. Chaka 和 M. Scheffler，《环境对 α-Al2O3 （ 0001 ）表面结构的影响》，Physical Review Letters，第 84 卷，第 16 期，第3650–3653页，2000年4月，doi：10.1103/PhysRevLett.84.3650。

[19] P. J. Eng 等，‘水合 α-Al2O3 (0001) 表面的结构’，Science，第 288 卷，第 5468 期，第 1029–1033 页，2000年5月，doi: 10.1126/science.288.5468.1029。[20] T. M. French 和 G. A. Somorjai，‘通过低能电子衍射研究 α-氧化铝 (0001) 晶面的组成和表面结构’，J. Phys. Chem.，第 74 卷，第 12 期，第 2489–2495 页，1970年6月，doi: 10.1021/j100706a014。[21] T. Isono、T. Ikeda、R. Aoki、K. Yamazaki 和 T. Ogino，‘单晶蓝宝石 (0001) 表面上的结构相分离与化学相分离’，Surface Science，第 604 卷，第 21–22 期，第 2055–2063 页，2010年10月，doi: 10.1016/j.susc.2010.08.020。[22] K. Saito 和 T. Ogino，‘通过自催化化学气相沉积在蓝宝石 (0001) 和 (11$\bar{2}$0) 表面直接生长石墨烯薄膜’，J. Phys. Chem. C，第 118 卷，第 10 期，第 5523–5529 页，2014年3月，doi: 10.1021/jp408126e。[23] Y. Ueda、J. Yamada、T. Ono、T. Maruyama 和 S. Naritsuka，‘蓝宝石衬底晶体取向对无金属催化剂低压化学气相沉积石墨烯直接生长的影响’，Appl. Phys. Lett.，第 115 卷，第 1 期，第 013103 页，2019年7月，doi: 10.1063/1.5098806。[24] J.-W. Kim、Y.-C. Kim 和 W.-J. Lee，‘CF4/O2 等离子体中等离子体增强化学气相沉积氧化铝薄膜的反应离子刻蚀机制’，Journal of Applied Physics，第 78 卷，第 3 期，第 2045 页，1998年6月，doi: 10.1063/1.360181。[25] Y. P. Hsu 等，‘蓝宝石衬底的电感耦合等离子体刻蚀’，Opt. Mater.，第 27 卷，第 6 期，第 1171–1174 页，2005年3月，doi: 10.1016/j.optmat.2004.08.076。[26] G. E. P. Box、J. S. Hunter 和 W. G. Hunter，《实验者统计学：设计、创新与发现》，第 2 版。约翰·威立父子公司，2005年。[27] T. Huhtamäki、X. Tian、J. T. Korhonen 和 R. H. A. Ras，‘使用接触角测量进行表面润湿表征’，Nat. Protoc.，第 13 卷，第 7 期，第 1521–1538 页，2018年7月，doi: 10.1038/s41596-018-0003-z。[28] D. Yang、M. Krasowska、R. Sedev 和 J. Ralston，‘α-Al2O3 (0001) 的特殊表面化学’，Phys. Chem. Chem. Phys.，第 12 卷，第 41 期，第 13724 页，2010年，doi: 10.1039/c001222j。[29] K. C. Hass、W. F. Schneider、A. Curioni 和 W. Andreoni，‘氧化铝表面上的水化学：基于第一性原理的反应动力学’，Science，第 282 卷，第 5387 期，第 265–268 页，1998年10月，doi: 10.1126/science.282.5387.265。[30] V. A. Ranea、I. Carmichael 和 W. F. Schneider，‘α-Al2O3(0001) 水解中间步骤的密度泛函理论研究’，J. Phys. Chem. C，第 113 卷，第 6 期，第 2149–2158 页，2009年2月，doi: 10.1021/jp8069892。[31] G.-G. Wang、Z.-Q. Lin、D.-D. Zhao 和 J.-C. Han，‘采用二氧化硅掩模湿法化学刻蚀制备的图案化蓝宝石衬底的增强透射率和自清洁性能’，Langmuir，第 34 卷，第 30 期，第 8898–8903 页，2018年7月，doi: 10.1021/acs.langmuir.8b01486。[32] J. Rafiee 等，‘石墨烯的润湿透明性’，Nat. Mater.，第 11 卷，第 3 期，第 217–222 页，2012 年 3 月，doi: 10.1038/nmat3228。[33] A. V. Prydatko 、 L. A. Belyaeva 、 L. Jiang、L. M. C. Lima 和 G. F. Schneider，‘自支撑平方毫米级单层石墨烯的接触角测量’，Nat. Commun.，第 9 卷，第 1 期，第 4185 页，2018年12月，doi: 10.1038/s41467-018-06608-0。[34] S. Zhou 和 S. Liu，‘采用化学机械抛光和干法刻蚀进行薄膜 LED 制造的蓝宝石去除研究’，Applied Surface Science，第 255 卷，第 23 期，第 9469–9473 页，2009年9月，doi: 10.1016/j.apsusc.2009.07.063。 [35] A. C. Ferrari 和 D. M. Basko，‘拉曼光谱作为研究石墨烯性质的多功能工具’，Nat. Nanotechnol.，第 8 卷，第 4 期，第 235–246 页，2013年4月，doi: 10.1038/nnano.2013.46。 [36] C. Casiraghi、S. Pisana、K. S. Novoselov、A. K. Geim 和 A. C. Ferrari，‘石墨烯中带电杂质的拉曼指纹’，Appl. Phys. Lett.，第 91 卷，第 23 期，第 233108 页，2007年12月，doi: 10.1063/1.2818692。 [37] K. H. Liland、A. Kohler 和 N. K. Afseth，‘生物样品拉曼光谱中的基于模型的预处理’，J. Raman Spectrosc.，第 47 卷，第 6 期，第 643–650 页，2016年，doi: 10.1002/jrs.4886。 [38] A. C. Ferrari 和 J. Robertson，‘无序碳与非晶碳拉曼光谱的解析’，Phys. Rev. B，第 61 卷，第 20 期，第 14095–14107 页，2000年5月，doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095。

[39] L. G. Cançado 等，‘利用不同激发能量下的拉曼光谱定量分析石墨烯中的缺陷’，Nano Lett.，第 11 卷，第 8 期，第 3190–3196 页，2011年8月，doi: 10.1021/nl201432g。 [40] A. Eckmann 等，‘通过拉曼光谱探究石墨烯中缺陷的性质’，Nano Lett.，第 12 卷，第 8 期，第 3925–3930 页，2012年8月，doi: 10.1021/nl300901a。[41] L. Gustavo Cançado 等，‘区分石墨烯相关材料拉曼光谱中点缺陷和线缺陷的贡献’，2D Mater.，第 4 卷，第 2 期，第 025039 页，2017年2月，doi: 10.1088/2053-1583/aa5e77。[42] L. G. Cançado 等，‘通过拉曼光谱确定纳米石墨微晶尺寸 La 的通用方程’，Appl. Phys. Lett.，第 88 卷，第 16 期，第 163106 页，2006年4月，doi: 10.1063/1.2196057。[43] C. Barth 和 M. Reichling，‘高温重构 α- Al2O3(0001) 表面原子排列的成像’，Nature，第 414 卷，第 6859 期，文章编号 6859，2001年11月，doi: 10.1038/35102031。 [44] Y. Ueda、J. Yamanda、K. Fujiwara、D. Yamamoto、T. Maruyama 和 S. Naritsuka，‘低压化学气相沉积中生长压力对 R面和 c 面蓝宝石上石墨烯直接生长的影响’，Jpn. J. Appl. Phys.，第 58 卷，SA 期，第 SAAE04 页，2019年2月，doi: 10.7567/1347-4065/aaec86。