



石墨烯的化学气相沉积可控制备

姚文乾^{1,2†}, 孙健哲^{1,2†}, 陈建毅^{1,2}, 武斌^{1,2*}, 刘云圻^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: wubin@iccas.ac.cn; liuyq@iccas.ac.cn

2020-05-21 收稿, 2020-07-09 修回, 2020-07-15 接受, 2020-07-16 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2016YFA0200101)、国家自然科学基金(21633012, 61890940)、中国科学院B类战略性先导科技专项(XDB30000000)和中国科学院前沿科学重点研究计划(QYZDY-SSWSLH029)资助

摘要 自2004年以来, 石墨烯以其优异的性能引起了人们对二维材料领域的持续关注与探索. 众多优异的性质使得石墨烯具有广泛的潜在应用. 制备是应用的基础, 其中化学气相沉积法以其可调控性和可扩展性成为石墨烯制备的主流方法之一. 石墨烯的化学气相沉积可控制备是一个复杂系统, 涉及对石墨烯各种性质的调控, 深入认识制备过程的规律和控制生长对石墨烯以及其他二维材料领域的基础科学研究和应用至关重要. 本综述从化学气相沉积可控制备石墨烯的领域发展角度对基底的选择、反应介质的调控、能带工程、洁净转移4个方面进行了相关阐述, 最后对领域内存在的部分问题和未来可能的发展方向进行了讨论.

关键词 石墨烯, 化学气相沉积, 可控制备, 单晶, 对称性

碳在元素周期表中属于第二周期, 第IVA族, 原子序数为6, 是组成生命体最基本的元素之一. 在众多碳元素的同素异形体中, 从三维石墨、金刚石、一维碳管到零维富勒烯, 碳材料一直不断在给人类创造着惊喜. “Graphene”一词是由Boehm在1986年提出, 并在1997年被International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)采用. 2004年, 曼彻斯特大学Novoselov和Geim^[1]通过微机械剥离方法成功制备了石墨烯, 拉开了二维材料研究热潮的序幕. 理想的石墨烯是由单层碳原子基于 sp^2 杂化形成的六角蜂窝状结构的材料. 随后众多研究表明, 石墨烯具有诸多优异的电学、光学和磁学等性质, 如高机械强度、高热导率、优异导电性、良好透光性^[2], 以及新近发现的超导态、量子流体^[3-5]等. 石墨烯作为原子薄的碳片为凝聚态物理提供了一个理想的研究载体: 独特的狄拉克锥电子能

带结构产生了诸多奇异的行为, 为许多理论和基础研究找到了现实支撑, 并进一步激发了广大科研工作者的研究兴趣. 特别是其优异的电学性能, 有望在场效应管、透明柔性电极、自旋电子器件和太阳能电池中获得应用. 据此, 甚至有人提出未来的电子学领域“碳”时代将有望取代“硅”时代的观点. 然而, 众多奇异性质的实际应用是以制备为前提的. 目前已知的石墨烯制备方法包括: 微机械剥离法^[1]、碳化硅外延生长法^[6]、化学气相沉积法^[7,8]、氧化还原法^[9]、电弧放电法^[10], 以及偏析生长法^[11]和自下而上合成法^[12]等多种方法. 其中, 化学气相沉积法具有高质量、大面积、层数可控、重复性好、成本低等优点, 有望实现石墨烯大规模工业化制备, 获得了广大科研工作者的持续关注和探索. 自2008年以来, 围绕着诸多调控因子, 广大科技工作者各显神通, 在化学气相沉积可控制备石墨烯的

引用格式: 姚文乾, 孙健哲, 陈建毅, 等. 石墨烯的化学气相沉积可控制备. 科学通报, 2020, 65: 3134–3149

Yao W Q, Sun J Z, Chen J Y, et al. Controllable synthesis of graphene by CVD method (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3134–3149, doi: 10.1360/TB-2020-0619

方向上耕耘出了一片广阔的天地。

化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)是反应物质以气态的形式在系统内传输,在高温基底表面发生化学反应,进而制得固态材料的方法。CVD法最早可追溯到1969年,有研究表明,烃类气体通过高温金属会在表层沉积出超薄的石墨层,但当时受金属基底限制无法直接应用于电学器件^[13]。后来利用聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)辅助转移法,可将CVD法制备的石墨烯转移到各种基底上^[14]。作为一个复杂的多相催化系统, CVD涉及各种前驱体、载气、催化剂的使用,以及众多的实验条件,如温度、系统几何参数和气体流量的调控。基本的CVD系统由管式炉(含温控单元)、石英管、气体流量计、泵送系统和气路组成。典型的实验包括首先将载气填充到反应室、催化剂衬底加热至高温、前驱体气体和载气流入反应室、保持一定的温度和压力和必要的载气保护、反应气体经由系统尾端排出,最后开盖冷却。因为CVD系统涉及的条件较多且微观反应过程和机理较为复杂,使得制备的结果出现多样性和随机性。围绕着可控制备的主题以及不同制备条件对材料载流子迁移率、导电性、透明度、润湿性、机械强度和导热性等诸多性能的影响,控制石墨烯缺陷、层数、单晶尺寸、边缘结构、几何形状、堆积顺序、晶界、组装、表面污染和掺杂等问题获得了持续的关注与探索。

1 石墨烯化学气相沉积制备的发展与优化

1.1 基底的选择与优化

从历史上看,石墨烯CVD制备始于2008年前后。最开始采用偏析法在Ni表面成功制备了多层石墨烯薄膜^[15,16],后来采用表面生长方式在Cu表面生长了以单层为主的石墨烯薄膜^[17]。与机械剥离法相比,这些CVD方法显示了大规模合成石墨烯的可能性,生长结果有很大的可控性。由于这种可扩展性,从各种金属催化剂到绝缘衬底,多种衬底被用来生长石墨烯。其中,石墨烯的生长对基底具有强烈的依赖性。一方面,金属对石墨烯的催化生长具有重要作用,但是金属基底上制备的石墨烯也不可避免地面临着转移的问题,转移过程造成的破损、褶皱、聚合物污染等问题不容忽视。另一方面,直接在绝缘基底上生长石墨烯可以避免转移问题,但通常绝缘基底对石墨烯的生长不具有催化作用。围绕着成核密度和生长速率两个要素,辅之以基

底修饰和介质调控以及能量辅助,继而催生出一系列增强绝缘基底生长的工作,相关研究也获得了长足发展。

1.1.1 金属基底上的可控制备

在利用CVD法实现石墨烯可控制备的过程中,催化基底的选择至关重要。石墨烯生长前,碳源要在高温金属表面吸附并分解为碳原子或原子簇,基底的催化能力会对碳源的分解能力以及生长过程中碳原子的供给产生直接影响。从原子结构角度分析,d轨道未满的过渡金属(如Ni、Ru、Co等)因其与碳原子亲和性较好而具有一定溶碳性,主要遵循渗碳析碳机制;而d轨道已满的金属(如Cu、Zn、Ag等)因其与碳原子亲和性较弱限制了碳原子的溶解性,主要遵循表面扩散机制。除金属催化活性以及溶碳量外,金属熔点、化学稳定性以及金属与石墨烯晶格适配度以及热膨胀系数对石墨烯的生长都有较大影响。对CVD法制备石墨烯而言,铜(Cu)和镍(Ni)是使用最广的两类金属催化基底。金属催化的石墨烯可以简单地理解为两个过程:(1)碳源的吸附分解;(2)分解后形成的碳原子直接在金属表面重排(溶碳量低的金属,如Cu)或者渗入金属后(溶碳高的金属,如Ni)析出形成石墨烯^[18]。通常金属基底催化是渗碳析碳机制与表面扩散机制两者共存,具体比例依金属的种类而有所不同。金属基底的选择对石墨烯的生长至关重要,选择合适的催化基底,实现对特定基元步骤速率的调控,是实现石墨烯可控制备的关键因素。

金属催化剂的作用是降低碳前驱体的分解温度以及碳物种的石墨化温度,由于Cu价格低廉、表面可控性好、溶碳量较低,使得在铜上生长的石墨烯以单层为主,表现出一定程度的表面自限制特性。而Ni的溶碳量较高,其上生长的石墨烯以多层为主。相关研究表明,结合铜镍金属各自特性制成铜镍合金,可生长出层数可控的石墨烯。通过改变合金中Ni的百分比,可以实现石墨烯不同单层和双层区域面积百分比的调控^[19~23]。有研究表明,利用Mo的固碳效应,制成Ni-Mo合金,可以获得更严格意义上的大面积单层石墨烯^[24]。尽管大面积单层石墨烯的相关研究多有报道,高质量、重复性和可控性高的大面积单层甚至是大面积单晶石墨烯的规模化可控制备依然任重道远。

与Cu、Ni相比,IVB~VIB族过渡金属(Ti、V、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W等)催化活性较低,无法直接用来生长石墨烯。但是当这类金属与碳反应形成过渡金属碳化物(transition metal carbides, TMCs)催化活

性将显著提高. 研究表明, TMCs表面长出石墨烯后催化活性会大大降低, 从而抑制多层的生长, 表现出一定程度的表面自限性^[25]. 除此之外, 贵金属Au^[26]、Ru^[27]、Ir^[28]、Pt^[29]以及铁、钴及众多合金基底也多有研究. 值得一提的是, 鼓泡法的使用使在Pt上重复生长成为可能, 显著降低了成本.

事实上, 无论何种催化机制的金属基底, 其表面形貌都会对石墨烯生长的质量和均匀性产生较大影响. 通常表面粗糙度较高或被杂质污染部位的高活性中心会优先成核, 且金属表面的台阶处比平台处成核能量势垒更低, 更易于成核. 有鉴于商业化金属基底表面较多的缺陷、压痕、杂质以及铜表面固有的台阶, 生长石墨烯之前往往要对金属基底进行前处理, 主要有表面清洗、刻蚀、抛光、退火^[30,31]等方法. 具体方法包括: 使用丙醇、异丙醇和去离子水来去除表面的有机物污染^[32,33]; 酸腐蚀来去除Cu的表面氧化物CuO和Cu₂O^[34,35]; 此外FeCl₃、NH₄S₂O₈、HNO₃、HCl、KOH和HF溶液都可用来刻蚀, 但需控制时间、浓度、后期清洁等参数^[36]. 电化学抛光和机械抛光已被广泛使用, 抛光液组成也有明显影响^[37]. 高退火温度、长退火时间和高压可更好降低成核密度, 各种气体(如Ar、N₂、H₂、CO₂和O₂)被用于衬底退火, 以去除杂质, 表面氧化后Cu的还原可以有效地降低成核密度, 因为CuO_x的还原、Cu箔表面或本体中碳杂质的氧化可以提高Cu的表面平整度^[38]. 经过前处理后的金属基底表面更加平

整, 杂质降低, 从而提高所生长石墨烯的质量和均匀性. 此外, 也有相关研究采用改变催化基底的几何形状从而通过改变碳源供应和反应过程中的活化碰撞来调控石墨烯的成核和生长, 如孔袋铜、堆叠铜箔、管状铜等, 都能在一定程度上提高均匀性和覆盖率^[39~41].

传统CVD法制备石墨烯采用的催化基底均为固体, 由于固态金属表面能不均匀, 表面存在缺陷、褶皱、杂质等问题使得石墨烯成核均匀性低, 层数可控性差, 质量得不到保证. 为解决这一问题, 本课题组^[42]引入了液态铜制备石墨烯的新方法, 将研究温度升至铜的熔点1083°C以上, 固态铜箔会转变成熔融状态的液态铜(图1(a)). 液态铜各向同性的表面完全消除了固态铜表面晶界的影响, 均匀的表面能使得所生长的石墨烯具有比较均一的成核分布, 呈现正六边形的单晶石墨烯片(图1(b), (c)). 液态铜的表面性质使得均匀石墨烯片的有序排列得以实现(图1(d)). 此外, 相比于固态铜, 液态铜的催化生长速率更快, 进一步生长可获得高质量100 μm以上的单晶石墨烯. 同时, 通过使用各向同性和均匀表面的液体催化剂, 石墨烯生长的固体表面的晶格诱导的各向异性效应和不均匀性被最小化. 与在固体多晶Cu上生长的石墨烯晶畴相比, 液态Cu上更利于较高六重对称性的石墨烯晶畴的生长. 液态铜催化基底的引入使得高度对称的石墨烯晶畴生长得以实现, 为探索二维材料生长的动力学控制提供了一个更简单和理想的参考系.

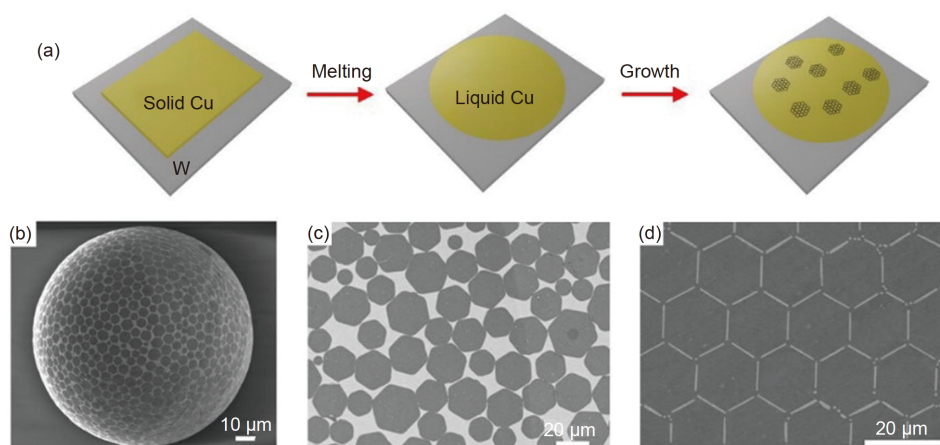


图1 (网络版彩色)钨衬底上液态铜催化制备石墨烯. (a) 钨衬底上液态铜生长石墨烯示意图; (b) SiO₂表面的液态铜球上生长的六角形石墨烯区域的扫描电子显微镜图像; (c) 生长30 min的石墨烯片扫描电子显微镜图; (d) 有序排列的石墨烯片阵列扫描电子显微镜图^[35]

Figure 1 (Color online) The growth of graphene on liquid Cu surface on W substrates. (a) Scheme showing CVD process for the synthesis of graphene on liquid Cu surface. (b) Scanning electron microscopy (SEM) image of hexagonal graphene domains grown on a liquid Cu sphere on silicon oxide surface. (c) SEM image showing partially covered and well-dispersed graphene flakes for 30 min growth. (d) SEM image of a near-perfect 2D lattice composed of similar-sized graphene flakes^[35]

随后, 液态铜催化制备石墨烯被扩展为液态金属催化体系, 并被推广到其他低熔点的液态金属, 同时被应用到其他二维晶体材料的制备. 例如, 相关研究将石墨烯液态基底制备拓展到了Ga^[43]、In^[44]等金属, 并利用其作为基底获得了大面积、高质量、均匀单层石墨烯薄膜. 此外, 液态金属表面石墨烯的生长机理及组装行为也获得了相关研究. 研究发现液态Cu具有较高的溶碳性, 这是由于Cu熔化后使得Cu原子空隙变大从而填充了碳原子, 但在降温过程中液态金属表面会首先发生凝固, 表面不溶碳的固态铜原子封住了内部碳原子, 使其无法析出, 使得生长严格遵循表面自限制机理^[44]. 此外, 圆形各向同性石墨烯单晶在液态金属表面的生长现象也被观察到. 通过各向同性圆形石墨烯单晶晶畴的旋转实现无缝拼接得到大单晶石墨烯, 相关电学测试表明晶粒拼接处与晶粒内部具有相似电学性质^[45]. 此外, 在液态金属催化下, 利用石墨烯各向异性电荷分布的特性制备出了有序的石石墨烯单晶阵列^[46].

因铜催化基底成本较低, 溶碳量低, 石墨烯生长可控性好, 逐渐成为石墨烯制备的主要催化载体, 获得了持续而深入的研究. 以固态铜作为催化基底时, 铜表面固有的晶界处往往优先成核, 并且不同的Cu晶面会导致石墨烯晶粒取向不同, 使所制备的石墨烯薄膜晶界密度大大增加, 严重阻碍石墨烯的载流子传输, 限制了CVD法所制备石墨烯的电学应用. 因此, 生长大面积的单晶石墨烯一直是本领域追逐的热点. 2011年, 包括本课题组在内的多个课题组报道了单晶等角六边形石墨烯片的制备^[47-49]. 这些单晶石墨烯晶畴尺寸在微米量级, 理论上大面积单晶石墨烯的制备有控制成核密度的单一成核长大和多点成核外延拼接两种主要方法, 涉及控制晶畴密度和晶畴取向两个问题. 例如, 通过控制条件实现对石墨烯成核种子数的控制, 理想情况下单一成核, 从单核生长出尽可能大的孤岛. 降低成核的方法主要有: (1) 减少碳源浓度; (2) 提高温度; (3) 预氧化或者前处理降低基底表面粗糙度. 所采用的控制方法基本上可以分为两类: (1) 减少基底上的成核活性位点; (2) 选择性地促进单核长大, 使其规模化. 从衬底控制和工艺控制两方面实现石墨烯的可控制备, 综合考虑CVD生长系统中的变量, 前者包括通过高温退火、电化学抛光或任何预处理手段对衬底的几何形状、类型、表面结构或表面性质进行工程设计, 而后者则涉及对最佳条件(如温度、前驱体的供应或所涉及的气体气氛)的控制. 2011年, 研究报道了利用低碳源低压制

备出亚毫米级单晶石墨烯^[50]. 2012年, 通过减少CH₄供应, 在多晶Pt金属基底上常压长时间退火获得了横向尺寸高达1.3 mm的石墨烯晶畴^[29]. 2013年, 通过结合铜箔的退火和可调压力, 使用CVD方法生长了2.3 mm尺寸的单晶石墨烯晶畴^[51]. 此外, 在非还原环境中通过退火来部分钝化铜箔表面的Cu₂O, 以减少石墨烯的成核, 导致石墨烯晶畴长大, 尺寸约5 mm^[38]. 此外, 铜表面氧的存在有效地降低了形核密度, 使得制备的单个单晶的最大尺寸可达厘米级^[52]. 研究发现, 三聚氰胺分子可以优先吸附在Cu晶界上, 导致石墨烯成核密度显著降低, 成核密度降低了近4个数量级^[53]. 碳源的局域供给技术实现了在Cu₈₅Ni₁₅合金表面局域控制单个石墨烯的成核和生长. 该方法可以在2.5 h内快速合成约1.5英寸(1英寸=2.54 cm)尺寸的石墨烯晶畴^[54]. 最近, 通过结合对前体浓度的局部控制和移动衬底技术, 更精确地控制石墨烯的成核和生长, 选择性地生长了石墨烯晶畴生长最快的前沿, 从而合成了1英尺长的单晶石墨烯薄膜^[55].

石墨烯的生长对基底具有极强的依赖作用, 相关研究表明不同的铜晶面对石墨烯生长的影响也有不同. 近年来固态大单晶基底的探索制备为这一问题的解决提供了契机. 通过匹配衬底和二维材料之间的晶格对称性, 选择或制造相关对称性的衬底来实现大单晶石墨烯在特定基底上的无缝拼接生长, 包括: (1) 相同对称性; (2) 无对称性; (3) 破坏对称性. 迄今为止, Ge(110)、Cu(111)、Au(111)、Pt(111)、Ni(111)、Ru(111)、Ru(0001)、Ir(111)、Mo(110)、Rh(111)等不同金属晶面生长石墨烯单晶都已有相关报道. 单晶Ge具有催化能力适宜、碳溶解度极低、原子排列规则、各向异性好等优点. 研究表明, Si(110)固相外延制备大面积的Ge单晶, 蒸发的Ge被用作CVD室中的先驱体, 随后在600°C进行热退火以提高Ge薄膜的结晶度. 石墨烯岛沿着衬底的[-110]方向单轴排列, 由于石墨烯岛的边缘与Ge(110)表面上的原子台阶之间的强烈化学键, 且扶手椅型石墨烯与Ge(110)衬底的[-110]方向对齐, 自然台阶图案的存在有利于石墨烯晶畴定向排列无缝拼接为大面积单晶石墨烯^[56]. 对铜晶面而言, 与Cu(110)和Cu(100)相比, Cu(111)与石墨烯失配率仅4%, 旋转势垒高达3 eV, 满足高度定向的条件, 能量计算也表明Cu(100)和Cu(110)旋转势垒都较低, 不足以保证定向, 但是也有相关研究指出沿110方向压缩表面打破对称性也有望实现大单晶. 需要指出的是, Cu(111)上取向对温

度比较敏感. 900°C时具有两种取向, 1000°C时有一种取向并和基底保持一致, 1040°C时得到旋转3.4°的新构型. 此类现象被归因于生长温度依赖以及高温Cu晶格的热胀落, 温度的进一步升高导致石墨烯旋转, 晶格取向分布较宽. 其中表面能最稳定的Cu(111)被认为是适合石墨烯定向生长的优势晶面. 制备Cu(111)大单晶基底的工作近期获得了一定的进展, 利用“contact-free annealing”的悬挂式竖炉无接触式退火^[57]的方法成功制备了Cu(111)、Ni(111)、Pt(111)、Co(0001)和Pd(111)的大单晶, 并且尺寸达到了32 cm². 利用“roll-to-roll”以特定速率控制商用铜箔通过高温区的方式成功制备了米级的大单晶Cu(111)基底, 并生长出大面积的高质量石墨烯^[58]. 固态大单晶基底的制备, 使大面积、大单晶石墨烯的制备成为可能, 并为其他二维材料的制备提供了参考.

针对广泛应用的固态或液态Cu催化基底, 气态铜也有所应用. 相关研究利用Cu蒸汽实现了双层石墨烯的制备^[59,60]以及Ga蒸汽辅助绝缘基底上石墨烯的制备^[61], 并且利用气态铜比表面积大、催化均匀的特点减少了石墨烯表面无定形碳的生成, 实现了石墨烯制备过程的洁净化^[62,63].

1.1.2 绝缘基底上的可控制备

金属基底上制备的石墨烯面临着转移带来的诸多问题. 直接在绝缘基底上生长石墨烯不仅无须转移, 而且可以极大简化石墨烯器件加工过程. 常用的绝缘基底有MgO、SiO₂、Al₂O₃、Si₃N₄等, 但是绝缘基底往往催化活性较低, 所制备的石墨烯晶畴较小且质量不高. 因此尝试直接在绝缘基底上获得高质量、大面积的石墨烯获得了持续的关注与探索^[64].

最初在介电基底上制备石墨烯是通过介电层上覆盖固态碳源再覆盖薄金属层的方法来实现的, 如自组装单分子膜^[65]、无定形石墨^[66]、聚合物^[67]等. 另一种是在覆盖金属层的顶部沉积碳原料, 碳原子通过晶界^[65]扩散, 或者直接从块状金属^[68]扩散到金属催化剂下面的介电表面. 最后, 通过蚀刻金属催化剂, 在介质表面获得最终清洁的石墨烯薄膜. 后来通过方法改进又实现了覆盖金属Ni层自动蒸发, 避免了对金属衬底的刻蚀^[56]. 不存在覆盖金属的情况下对固体碳源直接进行退火是在介质衬底上制备石墨烯的另一种方法, 如壳聚糖或海藻酸钠等生物聚合物固态碳源^[69].

与金属衬底相比, 介质衬底上的石墨烯成核密度和生长速率更难控制, 而且石墨烯晶畴的尺寸通常很

小. 介电基底表面性质的修饰能够有效调节石墨烯成核的难易程度^[70]. 研究发现, SiO₂表面存在的氧有效地促进了石墨烯的形成. 特别是, 空气中预退火的基底比氢气处理的石墨烯的成核密度高得多. 实验和密度泛函理论计算表明, 衬底在空气中的高温退火将激活生长位点, 表面氧的存在增加了C-C耦合的机会. 据此, 本课题组^[71]发展了氧辅助催化SiO₂或石英基底上高质量石墨烯的制备方法. 研究表明, 绝缘基底上吸附氧后可以更好地吸附碳源, 从而促进石墨烯生长. 通过预先在CVD系统内通入空气载气加热至800°C退火1 h, 然后抽去空气在1100°C高温下调节载气流量, 获得了几百纳米的石墨烯单晶. 石墨烯成核过程所需碳源浓度比生长过程中要高, 为了控制介电基底上低石墨烯成核密度和高生长速率, 本课题组^[72]进一步提出了在成核过程通入较高碳源浓度, 生长中采用较低的碳源浓度的“两步法”浓度梯度策略, 开发了石墨烯在氮化硅衬底上的两阶段生长, 获得了相对更高质量的石墨烯. 也有相关研究报道在蓝宝石上进行了类似的温差控制的两阶段石墨烯生长^[70]. 此后, 通过进一步减少碳源, 在各种介质衬底上实现了近平衡生长条件下分离的单晶石墨烯晶畴^[73]. 这种方法背后的思想是, 小碳流可以有效地避免多重成核, 并允许碳原子以最小的能量键合到石墨烯片边缘的最佳位置, 从而有利于在不同的衬底上形成单晶. 石墨烯单晶的最大晶畴尺寸可达11 μm(图2(c), (d)), 对石墨烯薄膜的电学测试表明迁移率>5000 cm² V⁻¹ s⁻¹, 说明了石墨烯晶畴的高质量. 另一方面, 有报道选择SrTiO₃(STO)作为衬底, 在1050°C的较低温度下实现了介电基底上高质量的石墨烯制备^[74]. 低温生长是由于STO衬底的催化能力, 其中表面的氧和钛在石墨烯的合成中起着重要的作用. 近期, 通过对绝缘基底的氢化使绝缘基底上成核点均匀可控^[75], 以及预先使用H₂刻蚀蓝宝石基底等方式实现绝缘基底晶圆级高质量石墨烯制备^[76].

通常, 等离子体一般含有反应气体经射频处理或低压直流放电后分解出的高能自由基、离子和电子. 高能物种与气源原子之间的碰撞促进了反应气体的分解, 从而部分补偿了介质衬底在石墨烯CVD直接生长中的弱催化作用. 等离子体增强化学气相沉积^[77,78]可以通过促进气体碳源的分解, 有效地降低石墨烯在介质衬底上的生长温度. 研究表明, 在石墨烯CVD生长系统中引入氢等离子体, 通过调节系统的氢含量、温度和压力, 有助于实现石墨烯的刻蚀、临界边缘生长和成核.

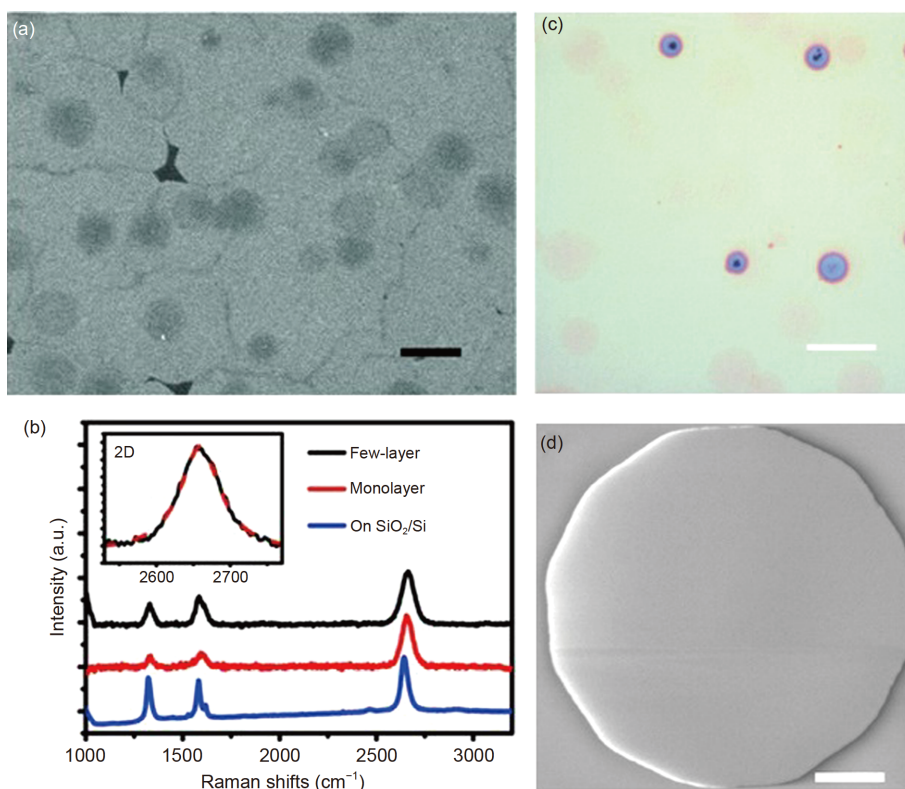


图 2 (网络版彩色)绝缘基底上石墨烯的制备. (a) 绝缘基底上石墨烯扫描电子显微镜图, 标尺为500 nm; (b) Si_3N_4 基底上和转移到 SiO_2/Si 基底上的拉曼谱图^[65]; (c) 绝缘基底上石墨烯晶畴的光学显微镜图像, 标尺为10 μm ; (d) 生长72 h获得的十二边形的微米级的石墨烯晶畴, 标尺为2 μm ^[67]

Figure 2 (Color online) Preparation of graphene on insulating substrate. (a) Typical SEM image of graphene film on insulated substrates. The scale bar is 500 nm. (b) Raman spectra of the graphene films on a Si_3N_4 substrate and graphene on a SiO_2/Si substrate after transfer^[65]. (c) Typical optical micrograph of graphene domains on a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate. The scale bar is 10 μm . (d) A micrometer-size dodecagonal pattern graphene domains obtained after grown for 72 h. The scale bar is 2 μm ^[67]

为了有效控制介电基底上低石墨烯成核密度和高生长速率, 在CVD系统中引入微量金属蒸汽是促进石墨烯合成和提高石墨烯质量的另一个有效选择. 气相金属^[78,79]的引入促进了石墨烯在介质衬底上的生长, 金属蒸汽是由Cu、Ga等固体或液体金属在高温下放置在CVD生长炉中产生的. 镓蒸汽^[80,81]用于制备石墨烯, 由于在相同温度下镓的蒸汽压比铜高得多, 因此更适合于石墨烯的催化生长. 低压下会有更多的镓原子蒸发并有效地催化石墨烯的生长^[79], 此外, 利用Ga蒸汽辅助作用可在石英基底上直接生长大面积石墨烯薄膜^[61].

值得一提的是, 石墨烯可在玻璃上直接生长获得石墨烯玻璃. 对于软化温度为620°C的传统钙钠玻璃, 依靠石墨坩埚作为耐高温的容器来支撑熔融玻璃, 得到成核高度均匀、生长迅速和具有一定表面自限过程的单层为主的石墨烯^[82]. 此外, 在Pt表面引入薄的含液

态硅层可有效地减少缺陷、粗糙度和晶体取向的影响, 提高了毫米级单晶石墨烯的质量和均匀性^[83].

与 SiO_2 或石英等绝缘基底相比, 六方氮化硼(hexagonal boron nitride, h-BN)是石墨烯电学器件优异的介电材料. 它具有原子级平滑的表面、表面无悬挂键等优点, 且与石墨烯晶格失配率仅为1.8%^[84], 使用h-BN作为衬底可以最大限度地减少传统衬底上由于电荷陷阱和表面粗糙度过大而导致的石墨烯电子输运的典型退化, 可显著降低石墨烯表面载流子散射作用, 大幅提高石墨烯器件的电学性能^[85]. 相关研究将机械剥离的石墨烯转移到h-BN, 发现h-BN支撑的器件的石墨烯迁移率比在 SiO_2 上制造的器件高一个数量级以上^[86], 且CVD制备的h-BN上生长的石墨烯性质比机械剥离h-BN上生长的石墨烯要好. 垂直排列的石墨烯/h-BN异质结可以通过将一层膜机械地放置在另一层膜上来制备, 也可以通过一层膜在另一层膜的表面上生长^[86]或顺序生长^[87]

获得, 或者通过等离子体辅助生长^[88]. 此外, 通过引入具有高催化活性的气态催化剂硅烷, 可以实现h-BN表面上20 μm 石墨烯单晶快速生长^[89]. 有报道利用CVD方法, 在Cu上利用CVD生长的h-BN上直接生长石墨烯, 并比较了连续生长的石墨烯与转移到h-BN和 SiO_2 上的石墨烯的电学性质, 得出后者性质更优的结论^[87]. 此外, 研究提出了一种用于大面积堆积石墨烯/h-BN异质结的共偏析生长方法, 其采用由固态BN源和C掺杂Ni组成的夹层结构作为生长衬底. 在真空退火过程中, 碳原子首先扩散并偏析到顶部表面形成石墨烯层, 然后是B、N原子的扩散和随后的h-BN在石墨烯膜下的生长. 用这种方法可以得到晶片尺度的石墨烯/h-BN结构^[90]. 据报道, 通过改变生长温度和以苯甲酸为碳源控制h-BN在Cu上的刻蚀过程, 可以实现平面或垂直堆积的石墨烯/h-BN异质结构的选择性生长^[91]. 除此之外, 研究表明高介电常数绝缘基底用作石墨烯衬底可有效降低栅极漏电, 缩小器件尺寸. 利用高介电常数的 SrTiO_3 基底直接生长石墨烯, 可显著提高器件性能^[74].

借助于无机基底上外延沉积金属制备大单晶晶面一直是传统的制备大面积、高质量石墨烯的有效方法. 如 $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶面蓝宝石被证明是制备Cu(111)薄膜的优良母衬底^[92], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)衬底被用来外延生长Mo(110)^[93], MgO 衬底用于制备Cu(111)薄膜等^[94]. 人们通常采用热蒸发或溅射的方式^[95], 后者被认为更好, 能够有效地抑制高温退火和生长阶段中的金属蒸汽的蒸发. 最早报道的石墨烯大单晶是在硅晶片上外延Ge(110)表面生长^[56]. 随后, 在无机衬底上外延, Cu(111)^[96]、Ni(111)^[97]、Co(0001)都已实现大单晶. 2019年, 采用一步溅射法获得Cu/Ni(111)/蓝宝石薄膜衬底表面成功地合成了6英寸单晶石墨烯薄膜, 并把生长温度降至750 $^{\circ}\text{C}$. 此后, 通过两步溅射在硅片上外延制备了可以批量生产的晶圆级大单晶 $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$ (111)基底, 实现了高质量晶圆级石墨烯的快速规模制备^[98].

1.2 系统反应介质的调控

CVD石墨烯的制备主要遵循成核与生长机制. 控制前驱体的供应(分压和输送方式)是成核的关键. 一般来说, 较高的温度和较低的腔压有利于低密度成核. 对于碳源, 可以选择气体、液体和固体前体作为反应物. 诸如气态甲烷、乙炔、液态甲醇、乙醇和苯等, 以及固态的聚苯乙烯和二茂镍等, 可用作碳源的材料广泛存在. 甚至有报道表明也可以从糖、巧克力、草和昆

虫等的热分解中产生石墨烯. 以最常用的甲烷和Cu基底为例, 石墨烯在铜上遵循成核生长机制, 高温下甲烷会在Cu表面分解, 随着时间延长, Cu表面碳原子浓度不断增大, 达到成核的临界值, 成核点出现, 甲烷流量大成核点多, 生长速率快, 甲烷流量小, 成核点少但生长速率慢, 然后在成核点基础上继续长大成单晶或者连续薄膜. 生长的关键在于平衡成核与生长两个过程. 甲烷浓度大, 成核速率快, 生长的晶畴无规则; 甲烷流量小时, 成核较少, 生长速率慢, 形状较规则, 且多为六边形^[48].

CVD系统中氩气(Ar)主要是作为碳源传输的载体, 而氢气(H_2)在生长过程中具有重要的调节作用. 在金属基底预处理退火过程中, H_2 可以增大金属表面晶畴尺寸, 同时可以还原金属表面氧化物, 除去表面部分杂质, 获得更优质的基底. 在生长过程中, H_2 具有双重作用, 一方面, 可以调节石墨烯边缘碳原子与基底的键合作用; 另一方面, H_2 作为刻蚀剂, 调控晶畴的大小和形状. 此外, H_2 的存在可以调节系统气氛, 消除系统内微量的氧, 起到保护基底不被氧化的作用. 理论上, H_2 分压越高, 表面位越少, 可供 CH_x ($x=1\sim4$)离解化学吸附的Cu位越少. 解离后的H原子对现有石墨烯晶畴的边缘碳原子具有刻蚀活性. 生长过程是碳扩散/沉积和氢气刻蚀之间的平衡, 生长的甲烷/氢比例也会影响成核密度或晶畴尺寸, 优化比例后可以得到质量好、生长速度快的石墨烯薄膜. 新近研究表明, 利用等离子体辅助CVD中氢气生成氢质子穿透石墨烯, 继而在石墨烯与金属基底间重新形成氢气, 可以改变两者的耦合强度, 有利于提高石墨烯的生长和转移质量^[99]. 除此之外, 通过调整不同Ar/ H_2 流量比, 可以实现一系列六重对称形貌、具有不同边界曲率的单晶形态石墨烯的制备(图3(a)~(c))^[100]. 对 H_2 刻蚀石墨烯的进一步研究表明, H_2 会对石墨烯产生各向异性的六重对称效果^[101], 通过调整不同Ar/ H_2 流量比下, 石墨烯也能够被刻蚀出具有六重对称性的分形结构. 这种调制本质上导致石墨烯晶畴六条直边的曲率连续变化, 而它们的六重对称性和单晶性质保持不变. 石墨烯晶畴中曲率的出现表明在这些条件下开始出现非线性过程; 曲率越大, 涉及的非线性过程比重越大. 不同取向的晶畴拼接成的石墨烯薄膜包含诸多晶界, 晶界的存在会极大地降低石墨烯的电学性能. 本课题组^[102]借助 H_2 刻蚀的手段, 还可以根据所刻蚀形貌的几何规律推测晶界的位置(图3(d), (e)). 不同的石墨烯蚀刻和生长模式都可产生具有欧几里得和分形几何形貌的石墨烯蚀刻或生长图案, 由此可以

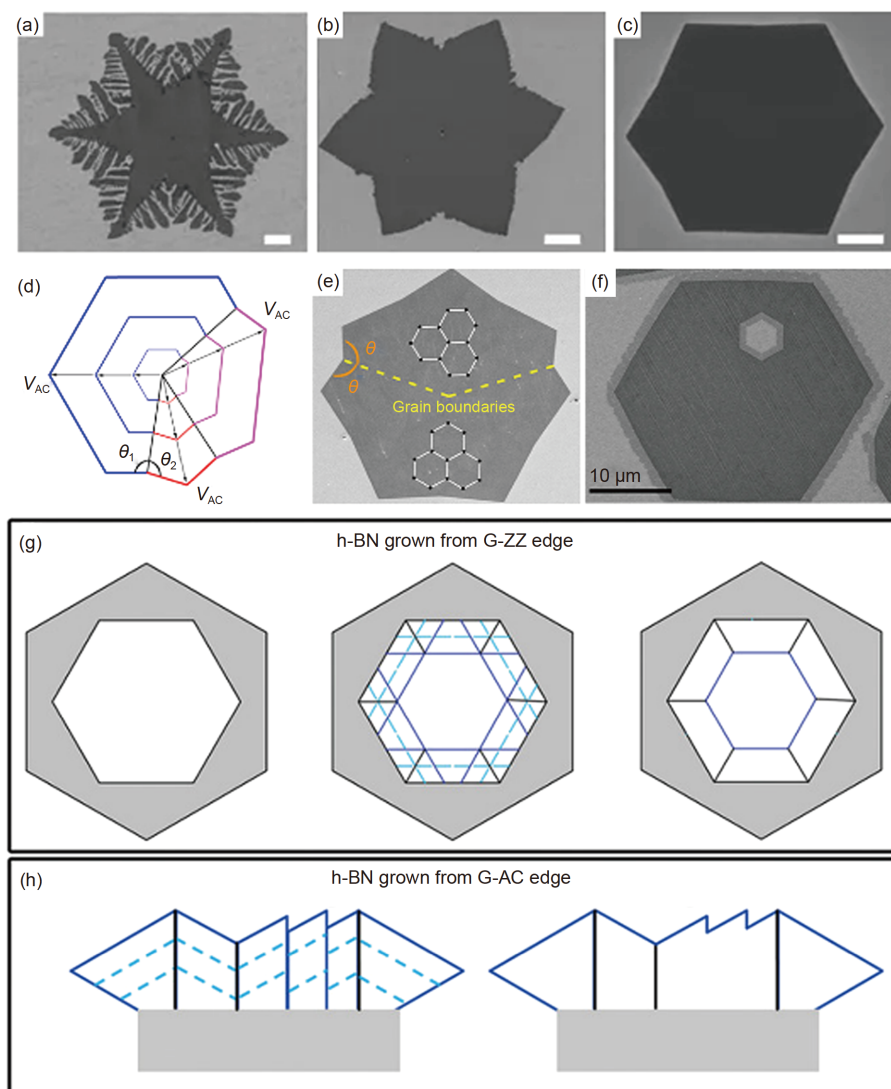


图 3 (网络版彩色) 石墨烯形状调控及石墨烯/h-BN 异质结构形成过程. (a)~(c) 不同氩气/氢气比例下液态铜上高度规则的六方对称的石墨烯典型 SEM 图像, 所有标尺为 $5\ \mu\text{m}$ ^[92]; (d) 基于石墨烯的各向异性生长, 模拟了多边形石墨烯薄片中心石墨烯晶界的形成机理, 图中显示的是 3 个石墨烯核同时合并; (e) 多边形石墨烯薄片上的 SEM 图像, 显示晶界上的位置对应于多边形的某个顶点, 其中相关角度不等于 120° , 标尺为 $100\ \mu\text{m}$ ^[94]; (f) 分别沿石墨烯内孔和外孔的边缘生长 h-BN 条带的 SEM 图像; (g) 模型显示了 1 个六边形, 表示具有蚀刻的内 ZZ 边的石墨烯, 中间图显示了 h-BN 从 6 个 ZZ 边开始的各向异性生长, 虚线表示中间的合并状态, 右图显示了最后一种情况, 其中 6 条直的黑线表示晶界; (h) 模型显示了从石墨烯扶手椅型边缘生长的 h-BN 条纹, 虚线表示中间合并状态, 右边的模型显示了生长的 h-BN 和晶界路径的一个最终轮廓^[95]

Figure 3 (Color online) Graphene shape modulation and dynamic formation of graphene/h-BN heterostructure. (a)~(c) Typical SEM images of highly regular and hexagonal symmetric patterns grown on a liquid copper surface with different shapes formed by varying the Ar:H₂ ratio. All scale bars are $5\ \mu\text{m}$ ^[92]. (d) Modeling the formation mechanism of grain boundaries in polygonal graphene flakes based on the anisotropic growth of graphene, in which the simultaneous merging of three graphene nuclei is shown. (e) SEM image of a polygonal graphene flake, showing that the locations on GB are corresponding to certain vertex of a polygon where the associated angles are not equal to 120° ^[94]. (f) SEM image of h-BN stripes grown along edges of inner and outside holes in graphene, respectively. (g) The model shows a hexagon representing a graphene with etched inner zig-zag (ZZ) edges. The middle one illustrates h-BN anisotropic growth from six ZZ edges, and the dashed lines show the intermediate merging state. The right one shows the final case, in which six straight black lines indicate GBs. (h) The model shows h-BN stripes grown from a graphene arm-chair (AC) edge. The dashed lines indicate the intermediate merging state. The right model shows one final profile of grown h-BN and grain boundaries paths^[95]

帮助区分动力学控制(kinetic-controlled)模式和扩散控制(diffusion-controlled)模式. 通过对称性工具辅助理解系统单晶和多晶生长行为, 具有非六重对称的多边形

石墨烯是多晶畴, 并可以推测晶界位置并通过刻蚀来验证. 此方法同时有望广泛应用于其他二维、甚至三维材料体系. 本课题组^[103]还研究了石墨烯/h-BN 异质

结多维度的外延动力学和几何结构生长模型(图3(f), (g)). 此外, 也有研究利用生长-刻蚀-生长的过程获得了高质量的大单晶石墨烯^[104], 且揭示了石墨烯的生长和刻蚀对边缘结构的依赖性^[105].

CVD系统中引入微量氧可促进系统内甲烷的分解并钝化基底表面的成核, 作为石墨烯成核密度和生长速率有效调节剂的作用^[106]. 从能量和反应角度来讲,

$\text{CH}_x \xrightarrow{\text{Cu}} \text{CH}_{x-1} + \text{H} (x = 4, 3, 2, 1)$ 的解离, 在热力学上是不利的, 反应势垒较高. Cu表面的O通过 $\text{CH}_x + \text{O} \xrightarrow{\text{Cu}} \text{CH}_{x-1} + \text{OH} (x = 4, 3, 2, 1)$ 的反应降低了甲烷解离的势垒, 在 CH_4 分解的第一步中, Cu表面的O原子能够通过形成O-H键与H原子相互作用, 降低了基元反应0.95 eV的能垒, 从而促进甲烷的分解. 与Cu相比, CuO_x 的催化能力较弱, CVD系统中的 O_2 能够更活跃地占据Cu上的活性中心, 从而使铜表面钝化, 有效减少成核点. 2013年, 相关研究利用富氧铜箔获得了厘米级石墨烯单晶^[52]. 随后, 研究报道了一种在铜衬底上生长毫米尺寸单晶石墨烯的方法, 利用Ar中的微量氧, 在低压的非还原环境中进行预生长倾斜/退火^[38]. Cu_2O 层使成核密度降低了5个数量级以上, 据此获得了毫米级石墨烯单晶, 并证明了在引入微量氧后, 成核密度主要取决于退火时间^[30]. 然而, 当氧含量超过一定限度时, CVD体系中微量水和氧的气态氧化剂对石墨烯的刻蚀起作用, 通过引入KOH吸收气体中不需要的 H_2O 杂质, 并优化 O_2 浓度和 O_2/CH_4 、 O_2/H_2 的相对比例, 以此获得了厘米级的晶畴^[107].

此外, 将其他形式的能量引入CVD体系来促进生长的方式也不乏相关研究. 气体活化需要的能量, 包括光、热、气体放电等, 分别对应于激光辅助、热和等离子体^[88]辅助气相沉积, 通过激光、微波、等离子体等引入CVD体系, 可以促进碳源分子的分解, 使反应温度降低, 促进生长过程, 实现低温生长^[108], 或者超快生长^[109].

1.3 石墨烯能带工程的CVD调控

石墨烯拥有众多优异性能, 尤其是优异的电学性能, 使其在柔性器件等方面具有极大的潜在应用价值. 但是美中不足的是, 石墨烯是一种零带隙材料, 不具备有效的开关比, 从而限制了其在逻辑电路中的应用. 如何有效地帮助石墨烯打开带隙一直吸引着广大科研工作者的思考和探索. 打开石墨烯禁带的方法目前主要

有3种途径: (1) 有效的石墨烯掺杂. 但与原始石墨烯相比, 掺杂石墨烯的电学性能可能会降低; (2) 可控制备大面积AB堆垛双层石墨烯, 借助外加电场来打开禁带; (3) 可控制备石墨烯纳米带, 在准一维系统中横向限制载流子, 从而打开带隙. 扶手椅纳米带可以是金属的, 也可以是半导体的, 这取决于它们的宽度, 而锯齿形纳米带是半金属的. 通过直接改变其结构, 包括横向宽度、边缘/主干结构、杂原子掺杂等可实现石墨烯纳米带性能可调^[110].

2009年, 本课题组^[111]以氨气作为氮源实现了石墨烯的本征掺杂, 制备了氮掺杂的n型的单层和多层的石墨烯. 此后又以含氮的吡啶小分子作为碳氮源实现了低温下(低于300°C)的定向氮掺杂的石墨烯单晶阵列的可控制备^[112]. 除掺杂外, 另一种有效的制备手段是大面积AB堆垛的双层石墨烯, 利用垂直电场实现石墨烯开关比的有效控制^[113,114]. 石墨烯的堆积方式多为AB堆积(也称Bernal堆积)、ABCABC堆积和无序堆积, 堆积方式不同, 层间距略有差别, 通常认为是0.335 nm. 石墨烯制备过程中, 受成核密度不均匀的影响, 要获得大面积的双层石墨烯一直是领域内的一个难题. 此前, 研究表明 $\text{Ru}(0001)$ ^[27]、 $\text{Ir}(111)$ ^[28]以及绝缘基底上都可以获得不同尺寸的双层石墨烯. 此外, 还可以通过Cu/Ni合金作为催化基底, 利用Ni的溶碳能力来调控大面积双层乃至多层的生长^[21~23,115]. 2012年, 利用两步CVD法在低压下直接在Cu基底上制备了AB堆垛的高迁移率双层石墨烯^[116]. 2015年, 利用CVD生长室中引入额外的铜蒸汽, 在Cu-Ni合金上快速生长, 获得了晶畴尺寸约300 μm 的高覆盖率的AB堆积双层石墨烯^[60]. 2016年, 通过在CVD系统内引入氧活化的方法, 在Cu上生长出0.5 mm大小的Bernal堆积的双层石墨烯单晶, 并阐释了第一层下的第二层石墨烯生长的新的微观步骤^[40]. 此外, 本课题组^[117]通过探索固态铜和液态铜上多层石墨烯的生长过程, 建立了多层石墨烯从成核到层层生长的机制. 近期, 在大单晶Cu(111)基础上, 成功制备了以Cu/Ni(111)为基底的大面积AB堆垛双层和ABA堆垛的3层石墨烯^[118]. 利用液态的 Pt_3Si /固态Pt基底制备了晶圆级AB堆垛的双层石墨烯^[119]. 国际上大面积曲率稳定的ABC堆垛3层石墨烯近期被报道^[120]. 2018年, 双层石墨烯“魔角”发现了超导现象^[121,122]. 近期, 就“魔角”石墨烯再次发文^[123,124], 进一步将“魔角”石墨烯带入广大科研工作者的视野. 双层和多层石墨烯的制备和探索不再单纯地局限于打开带隙. 层间旋转角度这一变

量,也为双层乃至多层石墨烯的旋转可控制备提出了新的挑战^[125]。

1.4 转移与洁净技术的发展与优化

生长于金属基底上的石墨烯不能被直接应用于相关电学器件,必须通过必要的转移辅助到绝缘衬底上。据此,借鉴单壁碳纳米管阵列的聚合物辅助转移法,通过旋涂聚PMMA再加热固化,继而对铜箔进行刻蚀,再去离子水清洗,转移到目标衬底上,最后用丙酮清洗,氮气吹干^[17],实现了CVD石墨烯的有效转移。利用电化学反应产生的气泡可使石墨烯与基底分离,从而实现电化学鼓泡法辅助转移^[29]。但以上转移过程中都难以避免裂纹、褶皱、PMMA残胶以及残留金属颗粒等问题,会对石墨烯本征器件性能产生不利影响。对此,有研究尝试采用强氧化性溶液来处理转移后的样品以消除难溶有机物的污染,继而尝试用一系列聚合物来替代PMMA作为转移的支承层,如聚二甲基硅氧烷、聚碳酸酯、环氧基树脂、紫外环氧基树脂以及石蜡等^[126]。有机小分子介质松香,因其与石墨烯的相互作用弱,溶解性好,作为转移支撑层支撑强度适宜,也被证实可以用来实现石墨烯超清洁和无损伤的转移^[127]。同时,有人提出一种利用静电力,不需要任何有机物支撑的CLT(clean-lifting transfer)转移方法,在洁净石墨烯的道路上做了一系列探索。近期,研究发现石墨烯表面在生长过程中所吸附的无定形碳也是影响石墨烯洁净程度的重要原因,并通过设计含铜碳源^[62]、新型泡沫铜基底结构^[63]、CO₂选择性刻蚀^[128],以及活性炭基棉绒毡^[129]等一系列措施大大消除了无定形碳对石墨烯洁净度的影响。此外,研究利用石墨烯允许质子透过的特性,利用等离子体辅助CVD中生成的质子穿透石墨烯,并在石墨烯与金属基底间形成氢气来降低两者的耦合强度,实现了超平滑石墨烯的制备转移,使石墨烯的转移褶皱和缺陷大大减少^[99]。

2 总结与展望

纵观整个CVD制备石墨烯的研究历史,首先围绕着探索何种基底适合石墨烯可控生长,如Cu、Ni基底的确立和广泛使用,继而借助预处理手段来辅助优化成核和调控生长速率,如抛光、退火、酸洗、表面修饰等。当这些预处理无法满足高质量的催化需求时,开始重新考虑一些优化基底的新方法,如合金、液态、气态辅助、固态大单晶基底。总体来看,该领域的发展

是学科多元化和领域交叉性发展的结果。各个领域相互启发,相互借鉴,石墨烯从碳管汲取经验,同时石墨烯又为其他二维材料提供启发和思考,一些传统的方法作用于新的二维材料产生新的现象又反过来加深对原有材料体系的更深入的思考。

化学气相沉积制备的关键是基底的选择,主要分为金属基底和绝缘介电基底两大类型。对于金属基底而言,众多金属基底中以Cu、Ni为代表性的两类。本文主要以Cu为例,阐释了众多原位与非原位的前处理过程及其对后续石墨烯尺寸和质量的影响,介绍了液态金属催化剂的引入、气态金属的使用、固态大单晶基底的发展,及其大面积单层、双层以及多层石墨烯的探索制备。对于介电基底,介绍了其最初由介电基底上覆盖金属薄层到直接在绝缘衬底上生长的演变过程,围绕着介电基底上成核密度和生长速率两个核心问题,介绍了反应介质调控以及基底表面修饰等众多调控手段,如等离子体辅助生长以及气态金属的应用、液态玻璃上直接制备石墨烯、介电二维材料h-BN上石墨烯垂直和平面异质结的发展等。此外,深化理解了CVD系统气体介质的调控作用,并介绍了在此过程中等离子体、微波、激光等新能量形式的引入对CVD体系的扩展,以及对石墨烯单晶形态与刻蚀规律的认识与发展。从石墨烯能带调控角度,总结了常用的3种策略,其中石墨烯多层转角可控制备仍面临挑战。最后,简单概述了后续转移过程的常用策略(图4)。

石墨烯作为二维材料的先驱,对其他二维材料的

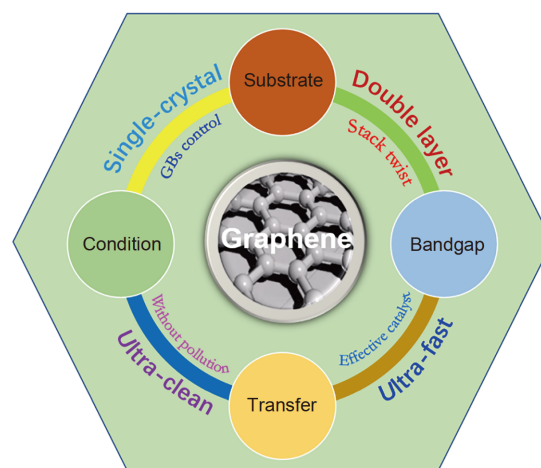


图4 (网络版彩色)化学气相沉积制备领域的问题、挑战及展望示意图

Figure 4 (Color online) Schematic diagram of issues, challenges and outlooks in the field of CVD graphene synthesis

深入研究和长远发展具有战略启示意义。自2008年, CVD石墨烯制备兴起和发展以来, 该领域取得了长足的进步, 但依然存在众多尚未有效解决的问题, 如生长制备过程中的晶界等缺陷问题, 单层石墨烯零带隙电学应用的不足, CVD制备过程中高温的能源消耗与浪费, 后续转移过程中杂质引入和结构破坏等问题。在今后的发展中, 大面积高质量单晶甚至晶界可控的石墨烯的制备、大面积双层甚至多层石墨烯可控制备、更有效催化手段下的低温或超快生长、超洁净石墨烯的制备与转移等方向始终将会是该领域的热点。特别值

得一提的是, 特定旋转角度的双层以及多层石墨烯的可控制备也有望成为未来的探索方向之一。

石墨烯作为新兴二维纳米材料的典型代表, 一方面激发了人们的科研热情, 另一方面掀起了应用开发和产业化的热潮。然而, 一个材料能否应用与其可持续发展息息相关, 但实际应用总是以有效的大规模制备为前提的。2019年, *Nature Nanotechnology*在同一天连载了3篇评论文章论述了石墨烯商业化的前景和可能性^[130-132], 石墨烯距离真正的商业化应用还有很长的路要走, 石墨烯制备领域依旧大有可为。

参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666-669
- Weiss N O, Zhou H, Liao L, et al. Graphene: An emerging electronic material. *Adv Mater*, 2012, 24: 5782-5825
- Lucas A. An exotic quantum fluid in graphene. *Science*, 2019, 364: 125
- Gallagher P, Yang C S, Lyu T, et al. Quantum-critical conductivity of the Dirac fluid in graphene. *Science*, 2019, 364: 158-162
- Berdyugin A I, Xu S G, Pellegrino F M D, et al. Measuring hall viscosity of graphene's electron fluid. *Science*, 2019, 364: 162-165
- Tromp R M, Hannon J B. Thermodynamics and kinetics of graphene growth on SiC(0001). *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 106104
- Zou Z Y, Dai B Y, Liu Z F. CVD process engineering for designed growth of graphene (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2013, 43: 1-17 [邹志宇, 戴博雅, 刘忠范. 石墨烯的化学气相沉积生长与过程工程学研究. *中国科学: 化学*, 2013, 43: 1-17]
- Ci H N, Sun J Y. Chemical vapor deposition design of graphene powders toward energy applications (in Chinese). *Sci Bull*, 2019, 64: 3327-3339 [慈海娜, 孙靖宇. 基于化学气相沉积技术的粉体石墨烯的制备及能源领域应用. *科学通报*, 2019, 64: 3327-3339]
- Marciano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 2010, 4: 4806-4814
- Wu Z S, Ren W, Gao L, et al. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS Nano*, 2009, 3: 411-417
- Liu N, Fu L, Dai B, et al. Universal segregation growth approach to wafer-size graphene from non-noble metals. *Nano Lett*, 2011, 11: 297-303
- Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, et al. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 2010, 466: 470-473
- Robertson S D. Graphite formation from low temperature pyrolysis of methane over some transition metal surfaces. *Nature*, 1969, 221: 1044-1046
- Jiao L, Fan B, Xian X, et al. Creation of nanostructures with poly(methyl methacrylate)-mediated nanotransfer printing. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12612-12613
- Yu Q, Lian J, Siriponglert S, et al. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 113103
- Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 2009, 457: 706-710
- Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312-1314
- Li X, Cai W, Colombo L, et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano Lett*, 2009, 9: 4268-4272
- Liu X, Fu L, Liu N, et al. Segregation growth of graphene on Cu/Ni alloy for precise layer control. *J Phys Chem*, 2011, 115: 11976-11982
- Wu T, Zhang X, Yuan Q, et al. Fast growth of inch-sized single-crystalline graphene from a controlled single nucleus on Cu-Ni alloys. *Nat Mater*, 2015, 15: 43-47
- Yoo M S, Lee H C, Lee S, et al. Chemical vapor deposition of bernal-stacked graphene on a Cu surface by breaking the carbon solubility symmetry in Cu foils. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700753
- Gao Z, Zhang Q, Naylor C H, et al. Crystalline bilayer graphene with preferential stacking from Ni-Cu gradient alloy. *ACS Nano*, 2018, 12: 2275-2282
- Solís-Fernández P, Terao Y, Kawahara K, et al. Isothermal growth and stacking evolution in highly uniform bernal-stacked bilayer graphene. *ACS Nano*, 2020, 14: 6834-6844
- Dai B, Fu L, Zou Z, et al. Rational design of a binary metal alloy for chemical vapour deposition growth of uniform single-layer graphene. *Nat Commun*, 2011, 2: 522
- Zou Z, Fu L, Song X, et al. Carbide-forming groups IVB-VIB metals: A new territory in the periodic table for CVD growth of graphene. *Nano*

- Lett, 2014, 14: 3832–3839
- 26 Wofford J M, Starodub E, Walter A L, et al. Extraordinary epitaxial alignment of graphene islands on Au(111). *New J Phys*, 2012, 14: 053008
 - 27 Sutter P, Hybertsen M S, Sadowski J T, et al. Electronic structure of few-layer epitaxial graphene on Ru(0001). *Nano Lett*, 2009, 9: 2655–2659
 - 28 Nie S, Walter A L, Bartelt N C, et al. Growth from below: Graphene bilayers on Ir(111). *ACS Nano*, 2011, 5: 2298–2306
 - 29 Gao L, Ren W, Xu H, et al. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum. *Nat Commun*, 2012, 3: 699
 - 30 Gan L, Luo Z. Turning off hydrogen to realize seeded growth of subcentimeter single-crystal graphene grains on copper. *ACS Nano*, 2013, 7: 9480–9488
 - 31 Jung D H, Kang C, Kim M, et al. Effects of hydrogen partial pressure in the annealing process on graphene growth. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 3574–3580
 - 32 Liu W, Li H, Xu C, et al. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. *Carbon*, 2011, 49: 4122–4130
 - 33 Won M S, Penkov O V, Kim D E. Durability and degradation mechanism of graphene coatings deposited on Cu substrates under dry contact sliding. *Carbon*, 2013, 54: 472–481
 - 34 Yu H K, Balasubramanian K, Kim K, et al. Chemical vapor deposition of graphene on a “peeled-off” epitaxial Cu(111) foil: A simple approach to improved properties. *ACS Nano*, 2014, 8: 8636–8643
 - 35 Ibrahim A, Nadhreen G, Akhtar S, et al. Study of the impact of chemical etching on Cu surface morphology, graphene growth and transfer on SiO₂/Si substrate. *Carbon*, 2017, 123: 402–414
 - 36 Kim S M, Hsu A, Lee Y H, et al. The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis. *Nanotechnology*, 2013, 24: 365602
 - 37 Luo Z, Lu Y, Singer D W, et al. Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure. *Chem Mater*, 2011, 23: 1441–1447
 - 38 Zhou H, Yu W J, Liu L, et al. Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene. *Nat Commun*, 2013, 4: 2096
 - 39 Chen S, Ji H, Chou H, et al. Millimeter-size single-crystal graphene by suppressing evaporative loss of Cu during low pressure chemical vapor deposition. *Adv Mater*, 2013, 25: 2062–2065
 - 40 Hao Y, Wang L, Liu Y, et al. Oxygen-activated growth and bandgap tunability of large single-crystal bilayer graphene. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11: 426–431
 - 41 Wang H, Xu X, Li J, et al. Surface monocrystallization of copper foil for fast growth of large single-crystal graphene under free molecular flow. *Adv Mater*, 2016, 28: 8968–8974
 - 42 Geng D, Wu B, Guo Y, et al. Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 7992–7996
 - 43 Wang J, Zeng M, Tan L, et al. High-mobility graphene on liquid p-block elements by ultra-low-loss CVD growth. *Sci Rep*, 2013, 3: 2670
 - 44 Zeng M, Tan L, Wang J, et al. Liquid metal: An innovative solution to uniform graphene films. *Chem Mater*, 2014, 26: 3637–3643
 - 45 Zeng M, Tan L, Wang L, et al. Isotropic growth of graphene toward smoothing stitching. *ACS Nano*, 2016, 10: 7189–7196
 - 46 Zeng M, Wang L, Liu J, et al. Self-assembly of graphene single crystals with uniform size and orientation: The first 2D super-ordered structure. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7812–7815
 - 47 Yu Q, Jauregui L A, Wu W, et al. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater*, 2011, 10: 443–449
 - 48 Wu B, Geng D, Guo Y, et al. Equiangular hexagon-shape-controlled synthesis of graphene on copper surface. *Adv Mater*, 2011, 23: 3522–3525
 - 49 Robertson A W, Warner J H. Hexagonal single crystal domains of few-layer graphene on copper foils. *Nano Lett*, 2011, 11: 1182–1189
 - 50 Li X, Magnuson C W, Venugopal A, et al. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2816–2819
 - 51 Yan Z, Lin J, Peng Z, et al. Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils. *ACS Nano*, 2012, 6: 9110–9117
 - 52 Hao Y, Bharathi M S, Wang L, et al. The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper. *Science*, 2013, 342: 720–723
 - 53 Lin L, Li J, Ren H, et al. Surface engineering of copper foils for growing centimeter-sized single-crystalline graphene. *ACS Nano*, 2016, 10: 2922–2929
 - 54 Wu T, Zhang X, Yuan Q, et al. Fast growth of inch-sized single-crystalline graphene from a controlled single nucleus on Cu-Ni alloys. *Nat Mater*, 2016, 15: 43–47
 - 55 Vlassiok I V, Stehle Y, Pudasaini P R, et al. Evolutionary selection growth of two-dimensional materials on polycrystalline substrates. *Nat Mater*, 2018, 17: 318–322

- 56 Lee J H, Lee E K, Joo W J, et al. Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium. *Science*, 2014, 344: 286–289
- 57 Jin S, Huang M, Kwon Y, et al. Colossal grain growth yields single-crystal metal foils by contact-free annealing. *Science*, 2018, 362: 1021–1025
- 58 Xu X, Zhang Z, Dong J, et al. Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene on industrial Cu foil. *Sci Bull*, 2017, 62: 1074–1080
- 59 Yan K, Peng H, Zhou Y, et al. Formation of bilayer Bernal graphene: Layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2011, 11: 1106–1110
- 60 Yang C, Wu T, Wang H, et al. Copper-vapor-assisted rapid synthesis of large AB-stacked bilayer graphene domains on Cu-Ni alloy. *Small*, 2016, 12: 2009–2013
- 61 Tan L, Zeng M, Wu Q, et al. Direct growth of ultrafast transparent single-layer graphene defoggers. *Small*, 2015, 11: 1840–1846
- 62 Jia K, Zhang J, Lin L, et al. Copper-containing carbon feedstock for growing superclean graphene. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 7670–7674
- 63 Lin L, Zhang J, Su H, et al. Towards super-clean graphene. *Nat Commun*, 2019, 10: 1912
- 64 Liu B, Sun J, Liu Z. Direct growth of graphene over insulators by gaseous-promotor-assisted CVD: Progress and prospects. *ChemNanoMat*, 2020, 6: 483–492
- 65 Shin H J, Choi W M, Yoon S M, et al. Transfer-free growth of few-layer graphene by self-assembled monolayers. *Adv Mater*, 2011, 23: 4392–4397
- 66 Yan Z, Peng Z, Sun Z, et al. Growth of bilayer graphene on insulating substrates. *ACS Nano*, 2011, 5: 8187–8192
- 67 Xiong W, Zhou Y S, Jiang L J, et al. Single-step formation of graphene on dielectric surfaces. *Adv Mater*, 2013, 25: 630–634
- 68 Zhuo Q Q, Wang Q, Zhang Y P, et al. Transfer-free synthesis of doped and patterned graphene films. *ACS Nano*, 2015, 9: 594–601
- 69 Sun Z, Yan Z, Yao J, et al. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*, 2010, 468: 549–552
- 70 Hwang J, Kim M, Campbell D, et al. Van der waals epitaxial growth of graphene on sapphire by chemical vapor deposition without a metal catalyst. *ACS Nano*, 2013, 7: 385–395
- 71 Chen J, Wen Y, Guo Y, et al. Oxygen-aided synthesis of polycrystalline graphene on silicon dioxide substrates. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17548–17551
- 72 Chen J, Guo Y, Wen Y, et al. Two-stage metal-catalyst-free growth of high-quality polycrystalline graphene films on silicon nitride substrates. *Adv Mater*, 2013, 25: 992–997
- 73 Chen J, Guo Y, Jiang L, et al. Near-equilibrium chemical vapor deposition of high-quality single-crystal graphene directly on various dielectric substrates. *Adv Mater*, 2014, 26: 1348–1353
- 74 Sun J, Gao T, Song X, et al. Direct growth of high-quality graphene on high- κ dielectric SrTiO₃ substrates. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6574–6577
- 75 Wang H, Xue X, Jiang Q, et al. Primary nucleation-dominated chemical vapor deposition growth for uniform graphene monolayers on dielectric substrate. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 11004–11008
- 76 Mishra N, Forti S, Fabbri F, et al. Wafer-scale synthesis of graphene on sapphire: Toward fab-compatible graphene. *Small*, 2019, 15: e1904906
- 77 Wei D, Lu Y, Han C, et al. Critical crystal growth of graphene on dielectric substrates at low temperature for electronic devices. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 14121–14126
- 78 Wei D, Peng L, Li M, et al. Low temperature critical growth of high quality nitrogen doped graphene on dielectrics by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *ACS Nano*, 2015, 9: 164–171
- 79 Teng P Y, Lu C C, Akiyama-Hasegawa K, et al. Remote catalyzation for direct formation of graphene layers on oxides. *Nano Lett*, 2012, 12: 1379–1384
- 80 Song H J, Son M, Park C, et al. Large scale metal-free synthesis of graphene on sapphire and transfer-free device fabrication. *Nanoscale*, 2012, 4: 3050–3054
- 81 Murakami K, Tanaka S, Hirukawa A, et al. Direct synthesis of large area graphene on insulating substrate by gallium vapor-assisted chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 093112
- 82 Chen Y, Sun J, Gao J, et al. Growing uniform graphene disks and films on molten glass for heating devices and cell culture. *Adv Mater*, 2015, 27: 7839–7846
- 83 Babenko V, Murdock A T, Koós A A, et al. Rapid epitaxy-free graphene synthesis on silicidated polycrystalline platinum. *Nat Commun*, 2015, 6: 7536
- 84 Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nat Mater*, 2004, 3: 404–409
- 85 Chen X, Wu B, Liu Y. Direct preparation of high quality graphene on dielectric substrates. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 2057–2074
- 86 Dean C R, Young A F, Meric I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 722–726

- 87 Wang M, Jang S K, Jang W J, et al. A platform for large-scale graphene electronics—CVD growth of single-layer graphene on CVD-grown hexagonal boron nitride. *Adv Mater*, 2013, 25: 2746–2752
- 88 Yang W, Chen G, Shi Z, et al. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nat Mater*, 2013, 12: 792–797
- 89 Tang S, Wang H, Wang H S, et al. Silane-catalysed fast growth of large single-crystalline graphene on hexagonal boron nitride. *Nat Commun*, 2015, 6: 6499
- 90 Zhang C, Zhao S, Jin C, et al. Direct growth of large-area graphene and boron nitride heterostructures by a co-segregation method. *Nat Commun*, 2015, 6: 6519
- 91 Gao T, Song X, Du H, et al. Temperature-triggered chemical switching growth of in-plane and vertically stacked graphene-boron nitride heterostructures. *Nat Commun*, 2015, 6: 6835
- 92 Nguyen V L, Lee Y H. Towards wafer-scale monocrystalline graphene growth and characterization. *Small*, 2015, 11: 3512–3528
- 93 Wu Y, Yu G, Wang H, et al. Synthesis of large-area graphene on molybdenum foils by chemical vapor deposition. *Carbon*, 2012, 50: 5226–5231
- 94 Gao L, Guest J R, Guisinger N P. Epitaxial graphene on Cu(111). *Nano Lett*, 2010, 10: 3512–3516
- 95 Miller D L, Keller M W, Shaw J M, et al. Epitaxial (111) films of Cu, Ni, and Cu_xNi_y on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) for graphene growth by chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 2012, 112: 064317
- 96 Reddy K M, Gledhill A D, Chen C H, et al. High quality, transferrable graphene grown on single crystal Cu(111) thin films on basal-plane sapphire. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 113117
- 97 Iwasaki T, Park H J, Konuma M, et al. Long-range ordered single-crystal graphene on high-quality heteroepitaxial Ni thin films grown on MgO (111). *Nano Lett*, 2011, 11: 79–84
- 98 Deng B, Xin Z, Xue R, et al. Scalable and ultrafast epitaxial growth of single-crystal graphene wafers for electrically tunable liquid-crystal microlens arrays. *Sci Bull*, 2019, 64: 659–668
- 99 Yuan G, Lin D, Wang Y, et al. Proton-assisted growth of ultra-flat graphene films. *Nature*, 2020, 577: 204–208
- 100 Wu B, Geng D, Xu Z, et al. Self-organized graphene crystal patterns. *NPG Asia Mater*, 2013, 5: e36
- 101 Geng D, Wu B, Guo Y, et al. Fractal etching of graphene. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 6431–6434
- 102 Guo W, Wu B, Li Y, et al. Governing rule for dynamic formation of grain boundaries in grown graphene. *ACS Nano*, 2015, 9: 5792–5798
- 103 Chen X, Yang H, Wu B, et al. Epitaxial growth of h-BN on templates of various dimensionalities in h-BN-Graphene material systems. *Adv Mater*, 2019, 31: e1805582
- 104 Ma T, Ren W, Liu Z, et al. Repeated growth-etching-regrowth for large-area defect-free single-crystal graphene by chemical vapor deposition. *ACS Nano*, 2014, 8: 12806–12813
- 105 Ma T, Ren W, Zhang X, et al. Edge-controlled growth and kinetics of single-crystal graphene domains by chemical vapor deposition. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 20386–20391
- 106 Guo W, Wu B, Wang S, et al. Controlling fundamental fluctuations for reproducible growth of large single-crystal graphene. *ACS Nano*, 2018, 12: 1778–1784
- 107 Guo W, Jing F, Xiao J, et al. Oxidative-etching-assisted synthesis of centimeter-sized single-crystalline graphene. *Adv Mater*, 2016, 28: 3152–3158
- 108 Fujita J I, Hiyama T, Hirukawa A, et al. Near room temperature chemical vapor deposition of graphene with diluted methane and molten gallium catalyst. *Sci Rep*, 2017, 7: 12371
- 109 Liu C, Xu X, Qiu L, et al. Kinetic modulation of graphene growth by fluorine through spatially confined decomposition of metal fluorides. *Nat Chem*, 2019, 11: 730–736
- 110 Zhou X, Yu G. Modified engineering of graphene nanoribbons prepared via on-surface synthesis. *Adv Mater*, 2020, 32: e1905957
- 111 Wei D, Liu Y, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Lett*, 2009, 9: 1752–1758
- 112 Xue Y, Wu B, Jiang L, et al. Low temperature growth of highly nitrogen-doped single crystal graphene arrays by chemical vapor deposition. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 11060–11063
- 113 Oostinga J B, Heersche H B, Liu X, et al. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nat Mater*, 2008, 7: 151–157
- 114 Zhang Y, Tang T T, Girit C, et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 2009, 459: 820–823
- 115 Takesaki Y, Kawahara K, Hibino H, et al. Highly uniform bilayer graphene on epitaxial Cu-Ni(111) alloy. *Chem Mater*, 2016, 28: 4583–4592
- 116 Liu L, Zhou H, Cheng R, et al. High-yield chemical vapor deposition growth of high-quality large-area AB-stacked bilayer graphene. *ACS Nano*, 2012, 6: 8241–8249
- 117 Li Y, Wu B, Guo W, et al. Tailoring graphene layer-to-layer growth. *Nanotechnology*, 2017, 28: 265101
- 118 Huang M, Bakharev P V, Wang Z J, et al. Large-area single-crystal AB-bilayer and ABA-trilayer graphene grown on a Cu/Ni(111) foil. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 289–295

- 119 Ma W, Chen M L, Yin L, et al. Interlayer epitaxy of wafer-scale high-quality uniform AB-stacked bilayer graphene films on liquid Pt₃Si/solid Pt. [Nat Commun](#), 2019, 10: 2809
- 120 Gao Z, Wang S, Berry J, et al. Large-area epitaxial growth of curvature-stabilized ABC trilayer graphene. [Nat Commun](#), 2020, 11: 546
- 121 Cao Y, Fatemi V, Demir A, et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. [Nature](#), 2018, 556: 80–84
- 122 Cao Y, Fatemi V, Fang S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. [Nature](#), 2018, 556: 43–50
- 123 Uri A, Grover S, Cao Y, et al. Mapping the twist-angle disorder and landau levels in magic-angle graphene. [Nature](#), 2020, 581: 47–52
- 124 Cao Y, Rodan-Legrain D, Rubies-Bigorda O, et al. Tunable correlated states and spin-polarized phases in twisted bilayer-bilayer graphene. [Nature](#), 2020, 583: 215–220
- 125 Brown L, Hovden R, Huang P, et al. Twinning and twisting of tri- and bilayer graphene. [Nano Lett](#), 2012, 12: 1609–1615
- 126 Ma L, Ren W, Cheng H. Transfer methods of graphene from metal substrates: A review. [Small Methods](#), 2019, 3: 1900049
- 127 Zhang Z, Du J, Zhang D, et al. Rosin-enabled ultraclean and damage-free transfer of graphene for large-area flexible organic light-emitting diodes. [Nat Commun](#), 2017, 8: 14560
- 128 Zhang J, Jia K, Lin L, et al. Large-area synthesis of superclean graphene via selective etching of amorphous carbon with carbon dioxide. [Angew Chem Int Ed](#), 2019, 58: 14446–14451
- 129 Sun L, Lin L, Wang Z, et al. A force-engineered lint roller for superclean graphene. [Adv Mater](#), 2019, 31: e1902978
- 130 Editorial. The graphene times. [Nat Nanotechnol](#), 2019, 14: 903
- 131 Reiss T, Hjelt K, Ferrari A C. Graphene is on track to deliver on its promises. [Nat Nanotechnol](#), 2019, 14: 907910
- 132 Barkan T. Graphene: The hype versus commercial reality. [Nat Nanotechnol](#), 2019, 14: 904–906

Summary for “石墨烯的化学气相沉积可控制备”

Controllable synthesis of graphene by CVD method

Wenqian Yao^{1,2†}, Jianzhe Sun^{1,2†}, Jianyi Chen^{1,2}, Bin Wu^{1,2*} & Yunqi Liu^{1,2*}

¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: wubin@iccas.ac.cn; liuyq@iccas.ac.cn

In 2004, graphene was successfully prepared by micromechanical exfoliation of graphite, which attracts wide attention in the scientific research community. After that, related research of two-dimensional (2D) materials has received continuous exploration. In particular, academia and industry have paid tremendous attention and high expectations on graphene, owing to its remarkable and tunable physical, electrical, optical, magnetic properties and its potential applications in various fields. These practical applications include high performance electronics and optoelectronics, such as field effect transistors, transparent and flexible electrodes, spintronic devices, solar cells and so on. However, as is well-known, the practical commercial applications are based on mature and repeatable preparation of materials. Great achievements have been made in developing synthesis techniques, including micromechanical exfoliation, epitaxial growth, chemical vapor deposition (CVD), chemical exfoliation, arc discharge, segregation growth and bottom-up synthesis and so on. Among these methods, CVD method is regarded as the most versatile platform to obtain high quality, large area, and controllable number of layers with good repeatability and low cost for real commercial applications. Up to now, the past decade has witnessed significant developments in the field of CVD graphene synthesis.

Herein, we present the development of this field by firstly introducing the origin of graphene and the background of CVD method. Then, the main achievements in the development of graphene since 2008 are presented from the point of view of controllable preparation. The CVD synthesis of graphene is focused mainly on four aspects: the selection and modification of catalytic substrates, the manipulation of reaction conditions, bandgap engineering and clean transfer. The selection of catalytic substrate plays a critical role in the controllable preparation of graphene by CVD method. The representative catalytic mechanisms of different substrates for growing graphene are introduced, followed by various modifications of catalytic metal substrates. Besides, surface morphology and microstructure of substrates have a great impact on the quality and uniformity of as-grown graphene. Thus, due to the disadvantages of non-uniform surface energy, defects, wrinkles and impurities on the surface of solid metal, the introduction of liquid copper catalytic system helps to better control the nucleation uniformity and optimize the graphene growth. Moreover, the preparation of large-area monocrystalline metal foils for obtaining large-scale single-crystal graphene was also reviewed.

In order to avoid the disadvantages such as the damage, wrinkle and polymer pollution of graphene associated with transfer process occurred in the cases of using metal substrates to grow graphene, direct synthesis of graphene on dielectric substrates is presented with focuses on two basic controls of nucleation density and growth rate. A series of techniques such as reaction medium regulation, substrate surface modification, and plasma-assisted growth, the introduction of gaseous metals and direct preparation of graphene on liquid glass are introduced. The development of graphene vertical and planar heterostructures with hexagonal boron nitride is also presented. Moreover, the disadvantage of graphene limits its application in logic circuits due to its zero bandgap without an acceptable on/off ratio, and three main ways to open graphene bandgap are discussed including doping, the preparation of a large area of AB stacking bilayer graphene and engineering graphene nanoribbons. After that, a brief introduction of transfer method used in graphene post-processing is given. Finally, we summarize the problems existing in the field, and the future opportunities and challenges are discussed.

graphene, chemical vapor deposition, controllable synthesis, single crystal, symmetry

doi: [10.1360/TB-2020-0619](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0619)