

铜表面化学气相沉积石墨烯的研究进展: 生长行为与控制制备

马来鹏^{①*}, 任文才^{①*}, 董再励^②, 刘连庆^②, 成会明^①

① 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016;

② 中国科学院沈阳自动化研究所, 机器人学国家重点实验室, 沈阳 110016

* 联系人, E-mail: lpma@imr.ac.cn; wcren@imr.ac.cn

2011-12-27 收稿, 2012-03-16 接受

国家自然科学基金青年科学基金(51102241)和机器人学国家重点实验室开放课题(RLO201012)资助

摘要 以铜作为基体的化学气相沉积法(CVD)是近年来发展起来的制备石墨烯的新方法, 具有产物质量高、层数均一等优点, 已成为制备大面积、单层石墨烯的主要方法. 本文围绕铜表面CVD控制生长石墨烯, 结合对石墨烯的结构和生长行为的初步认识, 介绍了质量提高、层数控制以及无转移生长等控制制备方面的最新研究进展, 并展望了该方法制备石墨烯的可能发展方向, 包括大尺寸石墨烯单晶以及不同堆积方式的双层石墨烯的控制生长等.

关键词

石墨烯
控制生长
化学气相沉积
铜基体

作为新型的二维晶体材料, 石墨烯具有高的载流子迁移率和导热率、高透光性和良好的化学稳定性等, 在电子器件、透明电极材料、储能材料、功能复合材料等众多领域具有广阔的应用前景^[1,2]. 在各种制备石墨烯的典型方法中, 化学气相沉积(CVD)法因其可以生长大面积、高质量的石墨烯薄膜而越来越受到重视. 2009年, Li等人^[3]首次在多晶铜箔表面CVD生长出单层占优的石墨烯. 所制备的石墨烯尺寸为厘米级, 其中单层区域约占95%, 载流子迁移率最高可达 $4050 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 相比于之前以镍为基体的渗碳析碳生长方法, 铜表面生长石墨烯遵循自限制的表面催化生长机制, 不仅具有高质量, 而且在层数的可控性和均一性方面更具优势^[4], 并可实现大面积样品的制备. 例如, Bae等人^[5]已经采用辊压转移技术制备出了30英寸的单层石墨烯透明导电薄膜. 然而, 不同研究组采用该方法生长的石墨烯质量差异较大, 载流子迁移率从几百到数千 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 不等, 总体上与理论值(约 $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)仍有很大差距, 而相比于商用的硅材料也无明显优势. 同时, 单层石墨烯无法满足某些领域的应用要求, 需要发展制备

高质量少层和多层石墨烯的制备方法. 此外, 如何实现大面积、高质量石墨烯的无转移生长也是目前CVD石墨烯应用面临的重要挑战. 针对上述关键问题, 各国学者开展了广泛的研究, 在表征石墨烯的结构、理解其生长行为以及发展控制制备方法等方面取得了一系列进展. 本文基于对CVD石墨烯结构和生长行为的初步认识, 重点介绍了控制制备研究中质量提高、层数控制以及无转移生长方面的最新研究结果.

1 对CVD石墨烯结构和生长行为的初步认识

1.1 石墨烯生长与铜基体表面晶向的关系

铜在石墨烯的CVD生长过程中既是生长基体也是催化剂. 目前普遍采用压延铜箔作为基体, 它具有多晶结构和复杂的表面形貌. 因此, 有必要深入研究铜表面的晶体取向、微观结构等性质对石墨烯的结构和质量的影响. Gao等人^[6]采用铜(111)单晶作为基体, 乙炔为碳源, 研究了在 1000°C 、超高真空条件下生长石墨烯的过程. STM研究结果表明, 石墨烯在铜(111)表面的形核过程为典型的异质形核, 最初为离散分

英文版见: Ma L P, Ren W C, Dong Z L, et al. Progress of graphene growth on copper by chemical vapor deposition: Growth behavior and controlled synthesis. *Chin Sci Bull*, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-5335-4

布的岛状结构,随着生长时间的延长而逐渐长大并融合.通过对石墨烯与基体所形成的莫尔斑的研究,他们发现部分石墨烯岛状结构与铜(111)晶向存在 0° 与 7° 的择优取向,其他则为随机取向,总体上并不存在严格的外延生长关系,这表明石墨烯与铜基体之间的相互作用较弱.而不同晶向的石墨烯岛在最终的融合过程中,于结合处形成了大量的晶界.从晶体学的角度,铜表面 CVD 生长的石墨烯是不同取向的石墨烯单晶相互拼接而成的多晶结构.然而,铜的表面晶向对石墨烯的层数、质量和生长形貌具有显著影响. Wood 等人^[7]的研究表明,相对于高指数晶面,铜的低指数晶面更利于形成单层的高质量石墨烯.其中,铜(111)晶面所形成的单层石墨烯的质量最高.其他研究组的结果也表明,相比于其他晶面,铜(111)晶面更利于生长高质量单层石墨烯^[8,9].这可能与碳源前驱体在不同晶面的吸附和扩散行为不同有关.

1.2 石墨烯生长与铜基体表面微观形貌的关系

早期研究已经发现多晶铜箔表面生长的石墨烯可以跨越铜的晶界连续生长,表明铜基体的表面形貌对石墨烯薄膜的连续性无显著影响^[3].对多晶铜箔和单晶铜(100)表面生长的石墨烯的 STM 研究表明,石墨烯可跨越铜表面的各种微观起伏(如台阶、凹角等)、大部分缺陷位置(如位错、原子突起等)^[10,11]甚至非晶态区域^[12]生长,形成连续薄膜.这进一步说明,CVD 过程中石墨烯与铜基体之间的相互作用较弱.但是,由于铜的粗糙表面结构与石墨烯的平面结构难以匹配,因此产生了不均一的应力效应并破坏了石墨烯晶格的六次对称性.而且,石墨烯在跨越表面台阶结构生长时可产生晶向的偏转,从而形成晶界等缺陷结构^[13].此外,石墨烯优先在铜表面的缺陷处和微观结构粗糙的位置形核,并倾向于形成多晶结构,而单晶石墨烯则多在较为平整的区域形核.因此,具有平整表面的铜基体更易于高质量单晶石墨烯的形核.

1.3 铜表面生长石墨烯的多晶结构特征及其晶界结构

虽然 Gao 等人^[6]的研究表明铜表面 CVD 生长的石墨烯为多晶结构,存在大量晶界,但并未对石墨烯晶粒的尺寸分布以及晶界的原子结构进行深入的分析 and 表征.最近,美国康奈尔大学的研究人员采用球差矫正的高分辨透射电子显微镜观察到了石墨烯晶

界的精细原子结构,发现其主要由碳原子的五元环和七元环缺陷构成,可以实现不同取向的石墨烯单晶晶粒之间的相互联接^[14].根据不同晶粒晶体取向的差异,他们采用暗场成像的方法获得了石墨烯晶粒的分布图,从中可以直接测量石墨烯晶粒的尺寸.对不同 CVD 工艺所制备的石墨烯晶粒尺寸分布的对比表明,提高铜基体的纯度以及 CVD 过程的升温速率均利于增加多晶石墨烯的平均晶粒尺寸.与此同时,美国加州大学伯克利分校与劳伦斯国家实验室的研究人员采用相同的表征方法观察到了类似的结果^[15].对石墨烯晶粒之间取向角度的统计研究表明,多晶石墨烯中的晶粒虽然在 0° 存在一定的择优取向,但多为随机分布.而 An 等人^[16]对 46 处晶界的分析结果则表明,晶粒间的取向角度主要分布在 11° 与 30° 之间.上述结果之间的差异可能与不同制备条件下样品结构存在差异有关.

2 CVD 石墨烯的控制制备

2.1 提高生长质量

根据铜基体表面晶向对石墨烯生长行为影响的研究结果,采用表面(111)晶面占优甚至单晶(111)的铜箔(膜)作为基体,是 CVD 制备单层、高质量石墨烯的有效途径^[7-9]. Reddy 等人^[17]采用蒸镀的方法在 α - Al_2O_3 的(0001)表面外延生长出单晶铜(111)薄膜,并以此为基体在 1000°C 下 CVD 生长石墨烯.拉曼光谱的分析结果表明,单晶铜(111)表面生长的石墨烯为单层占优,而且相比于多晶铜薄膜基体生长的石墨烯具有更少的缺陷. Hu 等人^[18]采用类似的基体,对比研究了在 900 和 1000°C 温度下 CVD 生长的石墨烯的结构.其结果同样表明,铜(111)表面生长的石墨烯为单层占优,并且层数均一性明显优于相同条件下采用多晶铜薄膜表面制备的石墨烯.进一步研究发现,反应温度对铜(111)表面生长石墨烯具有显著影响. 1000°C 生长的石墨烯具有较高的质量,而 900°C 制备的样品则存在大量缺陷.此外,低能电子衍射谱(LEED)的分析表明, 1000°C 生长的石墨烯与铜(111)基体具有外延关系,两者的晶向夹角为 0° .而 900°C 下获得的石墨烯与基体之间存在 7° 的择优取向.因此,高的生长温度同样是获得高质量石墨烯的重要条件.上述研究表明,采用单晶基体外延生长的方法是获得铜(111)薄膜进而制备高质量石墨烯的

有效方法,可以满足电子器件等领域对 CVD 石墨烯尺寸的要求.然而,采用(111)晶面占优的大面积铜箔作为生长基体,可能是制备大面积高质量石墨烯更为可行的方法.尽管石墨烯可以跨越铜表面的各种微观起伏和大部分缺陷位置连续生长,但粗糙的基体表面不利于减少生长过程中引入的缺陷和应力^[12,13].此外,粗糙表面所生长的石墨烯复制了基体表面的起伏结构,在转移到目标基体的过程中易于破损或者形成较大的褶皱结构,造成了石墨烯的质量下降^[19].Luo 等人^[20]研究了铜箔表面粗糙度对石墨烯质量的影响.他们采用电化学抛光的方法来降低多晶铜箔的表面粗糙度(抛光前后粗糙度相差 10~30 倍).电学输运特性研究表明,在相同的制备条件下,采用抛光的铜箔可以使石墨烯的载流子迁移率从 50~200 cm² V⁻¹ s⁻¹ 提高到 400~600 cm² V⁻¹ s⁻¹. Han 等人^[21]提出机械化学抛光同样可用于降低铜箔的粗糙度.他们发现光滑的铜箔表面不仅有助于提高石墨烯的生长质量(降低面电阻),而且减少了少层石墨烯的形核数量,从而可以提高大面积石墨烯薄膜的层数均一性.因此,降低铜基体的表面粗糙度并提高其纯度以减少表面杂质原子有利于减少石墨烯的缺陷数量从而提高其生长质量.

晶界作为多晶石墨烯中普遍存在的缺陷结构,可增加石墨烯中载流子的散射,降低载流子迁移率.Yazyev 与 Louie^[22]通过理论计算发现,特定构型的石墨烯晶界结构甚至可以形成阻碍载流子传输的能垒.Yu 等人^[23]采用常压 CVD(APCVD)法制备出了六边形的石墨烯单晶.他们对比研究了石墨烯晶粒内部与融合的石墨烯单晶(存在晶界)的电子输运性能,从实验上证实了晶界可显著增加石墨烯的电阻.上述研究表明,对石墨烯的晶界结构进行有效控制可以改善多晶石墨烯的电学输运特性乃至器件加工的一致性.其中一种可行的方法是通过制备大晶粒甚至单晶石墨烯来减少晶界的数量,以降低其对石墨烯迁移率的影响.从石墨烯 CVD 生长的角度,制备大晶粒乃至单晶石墨烯需要尽量减少石墨烯的形核数量.Li 等人^[24,25]的研究表明,石墨烯的形核数量与 CVD 的工艺条件密切相关.在已有典型工艺的基础上,提高反应温度、降低碳源分压和流量可以减少石墨烯的形核数量,从而增加晶粒尺寸^[24].为了解决降低碳源分压和流量所带来的石墨烯生长速度大幅下降的问题,他们提出了生长大晶粒石墨烯的“两

步法”.即第一步采用高反应温度、低碳源分压和流量以获得较低的形核密度,第二步通过适当增加碳源分压和流量以提高石墨烯的生长速度.然而,该方法的改善幅度并不显著,仅能将石墨烯的平均粒径从约 6 μm 提高到约 12 μm.他们在随后的研究中发现,结合“两步法”的工艺,通过将铜箔加工成具有空腔的半密闭构型,可以在铜箔腔体的内表面生长出尺寸接近 500 μm 的大尺寸石墨烯单晶^[25].该方法为铜基体表面生长大晶粒石墨烯提供了新的研究思路,但其中所涉及的机理还有待深入的研究.此外,石墨烯倾向于在铜基体的表面缺陷处优先形核^[13].因此,如果采用单晶铜(111)薄膜作为基体,进一步减少其表面缺陷并降低表面粗糙度,有可能大幅提高石墨烯单晶的生长尺寸和质量.

此外,近期研究表明,调控 CVD 反应中的氢气浓度对于提高石墨烯的质量同样具有重要作用.由于氢气在高温下具有还原作用,可以去除反应过程中的含氧杂质(氧气、水分等),因此在 CVD 生长石墨烯中得到普遍使用.然而,Gao 等人^[26]对常压 CVD 工艺生长石墨烯的研究表明,大幅增加氢气浓度可导致石墨烯生长质量明显下降.他们提出,过高的氢气浓度可能增加石墨烯生长中的结构缺陷(晶界数量),并有可能促进褶皱的形成.Vlassiouk 等人^[27]发现如果在低压 CVD 过程中采用过低的氢气浓度石墨烯将无法形核,而过高的浓度则导致石墨烯质量的下降.他们认为在低压 CVD 的制备条件下氢气具有“双重作用”:氢气高温分解出的氢原子一方面可以作为促进甲烷分解的共催化剂,另一方面也具有刻蚀石墨烯边界和内部缺陷的作用.因此,通过优化氢气的浓度,既可以提高石墨烯的质量,也能够增加石墨烯晶粒的尺寸.

2.2 层数控制

采用典型 CVD 工艺在铜基体表面生长出的石墨烯为单层占优结构^[3].然而,单层石墨烯难以满足某些领域的应用要求,需要发展制备高质量少层和多层石墨烯的制备方法.例如,单层石墨烯的本征带隙为零,用于电子器件中的半导体材料存在漏电流大的问题^[2],因此如何制备出具有适当带隙的石墨烯结构对其在电子器件领域的应用具有重要意义.已有研究表明,AB 堆垛结构的双层石墨烯在外加电场的作用下可以在一定范围内产生连续可调的带隙,有

望在半导体电子器件领域得到应用^[28]。此外,对于石墨烯在透明导电薄膜等领域的应用而言,采用多层石墨烯可以大幅降低石墨烯薄膜的电阻。因此,生长大面积、均匀的双层和多层结构已经成为石墨烯控制制备研究的重要方向。最近的研究结果表明,铜表面 CVD 生长的石墨烯的层数同样与其制备条件密切相关,利用该方法也可以制备双层和多层石墨烯。根据表面催化机制,铜表面 CVD 生长双层以上石墨烯的关键在于提高碳源活性组分的浓度。Yan 等人^[29]利用铜箔对甲烷分解反应的催化作用,通过反应区前置铜箔的方法促进碳源的分解,在已生长有单层石墨烯的铜箔表面外延生长出了第二层岛状结构,其最高覆盖率为 67%。选区电子衍射的结果表明所得到的双层石墨烯为 AB 堆垛结构。Lee 等人^[30]的研究表明,仅通过降低 CVD 反应的降温速率就可以生长出大面积、连续的双层石墨烯。然而,拉曼光谱等表征结果表明这种双层石墨烯为乱层堆垛结构。Luo 等人^[31]通过同时提高碳源浓度和延长生长时间的方法,制备出了连续的双层石墨烯薄膜,拉曼光谱的分析表明其堆垛方式多为类 AB 堆垛。但石墨烯薄膜的层数并不均匀,仍存在较多的三层和单层区域。通过大幅提高低压 CVD 制备过程中的碳源分压,Cai 等人^[32]证实采用高碳源浓度可以在铜箔表面生长出多层石墨烯,但缺陷较多。Robertson 等人^[33]采用常压 CVD,在较高碳源浓度的条件下制备出了多层石墨烯。对石墨烯生长过程的研究表明,在其生长条件下首先形成不同层数的多层石墨烯岛再进一步长大融合进而形成连续薄膜。可以看出,如何控制堆垛结构、提高层数均一性是目目前 CVD 生长双层和多层石墨烯研究面临的共同问题。

2.3 无转移生长

为了实现 CVD 石墨烯的各种潜在应用,通常需要将石墨烯放置在特定基体表面,而其中大多为非金属基体。目前普遍采用湿化学的方法将金属表面 CVD 生长的石墨烯转移到特定的目标基体表面。然而,该过程不可避免地会引入杂质(例如残留的转移介质),并且容易造成石墨烯的开裂甚至破损,严重影响了 CVD 石墨烯的质量和均一性^[19]。此外,对于大面积石墨烯的制备而言,额外的转移过程不仅显著增加了成本而且降低了制备效率。除了发展新的转移技术,近期的研究表明有可能通过发展无转移

生长的方法来解决上述问题。Ismach 等人^[34]以表面镀有铜膜(厚度 450 nm)的硅片作为基体,在 1000℃、13~65 Pa 下低压 CVD 生长石墨烯。在生长结束后,通过长时间(约 7 h)的高温、低压热处理将铜薄膜蒸发,从而使石墨烯直接置于硅片表面。虽然该方法避免了湿化学转移过程中转移介质的污染和溶液处理造成的破损,但铜的蒸发过程在石墨烯中引入了大量缺陷。而且该方法存在制备效率过低的问题。Su 等人^[35]同样采用表面镀有铜膜的硅片作为基体,在低压 CVD 条件下生长石墨烯。通过减小铜膜的厚度(300 nm)和降低反应温度(900℃),他们发现甲烷分子可以沿铜膜的晶界扩散到硅片与铜膜的界面处形成石墨烯。用化学刻蚀法去除铜膜后即可得到结合在硅片表面的石墨烯。然而,与常规 CVD 工艺不同,在该方法中采用气相碳源难以控制界面处的碳源浓度,因此所制备的石墨烯为不均匀的少层结构,而且迁移率仅有 $672 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,结构均一性与质量均有待提高。最近基于镍基体的无转移生长^[36]和铜箔表面固相碳源生长石墨烯^[37]的研究表明,采用固相碳源有可能进一步提高界面处生长的石墨烯的结构均一性和质量。

3 结论与展望

自从 2009 年首次报道采用多晶铜箔 CVD 生长大面积石墨烯以来^[3],该方法立即受到了各国学者的广泛关注,被公认为是生长均匀单层石墨烯的有效方法,对石墨烯在透明电极材料、超高频电子器件等多个领域的研究起到了重要的推动作用。而如何进一步提高该方法制备的石墨烯的质量与结构可控性仍存在着巨大的挑战。研究表明,通过控制铜基体的表面晶向、降低表面粗糙度、减少表面缺陷均有利于减少石墨烯的结构缺陷;通过改进 CVD 生长方法、调控制备条件可以在铜表面实现双层和多层石墨烯的生长;采用在催化剂与基体界面处生长的方法可以在硅片等基体表面直接生长出较高质量的石墨烯。晶界是多晶石墨烯中最为普遍的缺陷结构,对其进行有效控制对于改善多晶石墨烯的电子输运特性乃至器件加工的一致性具有重要意义。制备大尺寸、高质量的单晶石墨烯有可能成为今后铜基体表面 CVD 生长石墨烯的重要发展方向。此外,提高铜表面 CVD 生长石墨烯的结构可控性,发展高质量、大面积、均匀双层和多层石墨烯的制备方法,对于发挥

CVD 石墨烯的性能优势、拓展其应用同样具有重要意义。其中,层间堆垛方式的控制是 CVD 生长石墨烯的难点,在很大程度上取决于将来对 CVD 生长石墨烯的形核和生长机制的深入理解。

参考文献

- 1 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 2 Geim A K. Graphene: Status and prospects. *Science*, 2009, 324: 1530–1534
- 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. *Science*, 2009, 324: 1312–1314
- 4 Li X S, Cai W W, Colombo L, et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano Lett*, 2009, 9: 4268–4272
- 5 Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 574–578
- 6 Gao L, Guest J R, Guisinger N P. Epitaxial graphene on Cu(111). *Nano Lett*, 2010, 10: 3512–3516
- 7 Wood J D, Schmucker S W, Lyons A S, et al. Effects of polycrystalline Cu substrate on graphene growth by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2011, 11: 4547–4554
- 8 Ishihara M, Koga Y, Kim J, et al. Direct evidence of advantage of Cu(111) for graphene synthesis by using Raman mapping and electron backscatter diffraction. *Mater Lett*, 2011, 65: 2864–2867
- 9 Zhao L, Rim K T, Zhou H, et al. Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene. *Solid State Comm*, 2011, 151: 509–513
- 10 Rasool H I, Song E B, Allen M J, et al. Continuity of graphene on polycrystalline copper. *Nano Lett*, 2011, 11: 251–256
- 11 Rasool H I, Song E B, Mecklenburg M, et al. Atomic-scale characterization of graphene grown on copper (100) single crystals. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12536–12543
- 12 Zhang Y F, Gao T, Gao Y B, et al. Defect-like structures of graphene on copper foils for strain relief investigated by high-resolution scanning tunneling microscopy. *ACS Nano*, 2011, 5: 4014–4022
- 13 Nie S, Wofford J M, Bartelt N C, et al. Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111). *Phys Rev B*, 2011, 84: 155425
- 14 Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, van der Zande A M, et al. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*, 2011, 469: 389–393
- 15 Kim K, Lee Z, Regan W, et al. Grain boundary mapping in polycrystalline graphene. *ACS Nano*, 2011, 5: 2142–2146
- 16 An J H, Voelkl E, Suk J W, et al. Domain (Grain) boundaries and evidence of “twinlike” structures in chemically vapor deposited grown graphene. *ACS Nano*, 2011, 5: 2433–2439
- 17 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
- 18 Hu B, Ago H, Ito Y, et al. Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD. *Carbon*, 2012, 50: 57–65
- 19 Li X S, Zhu Y W, Cai W W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Lett*, 2009, 9: 4359–4363
- 20 Luo Z T, 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
- 21 Han G H, Gunes F, Bae J J, et al. Influence of copper morphology in forming nucleation seeds for graphene growth. *Nano Lett*, 2011, 11: 4144–4148
- 22 Yazyev O V, Louie S G. Electronic transport in polycrystalline graphene. *Nat Mater*, 2010, 9: 806–809
- 23 Yu Q K, 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
- 24 Li X S, Magnuson C W, Venugopal A, et al. Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process. *Nano Lett*, 2010, 10: 4328–4334
- 25 Colombo L, Li X S, Magnuson C W, 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
- 26 Gao L B, Ren W C, Zhao J P, et al. Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 183109

- 27 Vlassiok I, Regmi M, Fulvio P, et al. Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene. *ACS Nano*, 2011, 5: 6069–6076
- 28 Zhang Y B, Tang T T, Girit C, et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 2009, 459: 820–823
- 29 Yan K, Peng H L, Zhou Y, et al. Formation of bilayer bernal graphene: Layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2011, 11: 1106–1110
- 30 Lee S, Lee K, Zhong Z H. Wafer scale homogeneous bilayer graphene films by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2010, 10: 4702–4707
- 31 Luo Z Q, Yu T, Shang J Z, et al. Large-scale synthesis of bi-layer graphene in strongly coupled stacking order. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 911–917
- 32 Cai W W, Zhu Y W, Li X S, et al. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 123115
- 33 Robertson A W, Warner J H. Hexagonal single crystal domains of few-layer graphene on copper foils. *Nano Lett*, 2011, 11: 1182–1189
- 34 Ismach A, Druzgalski C, Penwell S, et al. Direct chemical vapor deposition of graphene on dielectric surfaces. *Nano Lett*, 2010, 10: 1542–1548
- 35 Su C Y, Lu A Y, Wu C Y, et al. Direct formation of wafer scale graphene thin layers on insulating substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2011, 11: 3612–3616
- 36 Shin H, 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
- 37 Sun Z Z, Yan Z, Yao J, et al. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*, 2010, 468: 549–552