

过渡金属衬底上石墨烯的制备与调控

吴欣蕾¹, 裴浩楠¹, 梁雪峰¹, 董际臣^{2*}, 张磊宁^{1*}

1. 北京理工大学化学与化工学院, 原子分子簇科学教育部重点实验室, 北京 100081

2. 北京分子科学国家研究中心, 中国科学院化学研究所有机固体重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: dongjichen@iccas.ac.cn; leiningzhang@bit.edu.cn

2024-11-05 收稿, 2025-01-07 修回, 2025-01-08 接受, 2025-01-09 网络版发表

北京理工大学“特立青年学者”项目基金和国家自然科学基金(52303366, 22173109)资助

摘要 本文详细介绍了石墨烯在过渡金属衬底上的化学气相沉积生长机制, 重点探讨了不同金属衬底对石墨烯生长行为及形貌的影响与调控, 分析了金属衬底在石墨烯生长过程中的作用, 包括催化裂解碳源前驱体、促进活性炭物种在衬底表面的扩散和组装, 以及对石墨烯成核和生长取向的调控. 金属衬底的催化活性和表面特性以及石墨烯与金属衬底间的晶格失配度是影响石墨烯形态和质量的关键因素. 通常情况下, 晶格失配度较小的金属衬底(如Cu和Ni)是制备大面积、高质量单晶石墨烯薄膜的理想选择. 由于它们溶碳能力的差异, Cu和Ni上所生长的石墨烯分别倾向于单层和多层, 其合金则常用于石墨烯层数的精准调控. 而在晶格失配度较大的金属衬底(如Ru、Pt、Rh、Ir、Re和Pd等)上, 石墨烯则倾向于形成具有特定周期性的莫尔超结构. 这类石墨烯莫尔超结构在识别衬底晶界、组装纳米团簇和合成量子点等方面展现出巨大的应用潜力. 基于对石墨烯生长机制的深入理解, 以及其在可控制备与应用中的重要性, 我们对该领域面临的挑战与未来发展方向进行了展望.

关键词 石墨烯, 化学气相沉积, 过渡金属衬底, 生长机制, 莫尔超结构

石墨烯是一种由 sp^2 杂化碳原子构成的二维材料, 其晶格呈六角蜂窝状^[1]. 自2004年Novoselov等人^[2]首次通过机械剥离法成功制备了单层石墨烯, 这一材料便引起了广泛关注. 凭借其卓越的物理化学性质——包括超高的载流子迁移率^[3]、极大的弹性模量^[4]、卓越的导热性^[5,6]、优异的透光性^[7], 以及良好的柔韧性^[8], 石墨烯在电子器件^[9]、能源存储^[10]、生物医学^[11]、环境科学^[12]等多个前沿领域展现出巨大的应用潜力. 然而, 石墨烯的这些特性在很大程度上取决于其形态和质量. 因此, 开发既经济又高效的合成方法, 对于实现其高质量、大规模的工业化生产至关重要.

石墨烯的合成方法主要分为两大类: 自上而下法(包括机械剥离^[2]、液相超声剥离^[13]等)和自下而上法(包括化学气相沉积(chemical vapor deposition,

CVD)^[14]、等离子体增强化学气相沉积^[15]、物理气相沉积^[16]等), 表1展示了部分合成方法的优缺点.

这两类制备方法各有优势和局限性. 其中, 自上而下法的操作简单, 易于实施, 但可控性较差, 制得的石墨烯尺寸较小. 相比之下, CVD法在制备大面积且层数可控的石墨烯薄膜方面更具优势^[22], 因此越来越受到研究人员的青睐. 在CVD制备过程中, 选择合适的衬底至关重要, 它不仅直接关系到石墨烯的生长质量和产量, 还影响着其转移和最终应用. 其中, 过渡金属与其他材料相比, 具有优异的催化特性、有序的晶体结构以及较高的热导率等优势, 因此被认为是CVD法制备石墨烯的理想衬底. 然而制备过程中, 石墨烯晶畴常呈现出取向不一致、厚度不均匀等问题, 极大地影响了所得石墨烯薄膜的质量. 因此, 为了实现石墨烯的可控

引用格式: 吴欣蕾, 裴浩楠, 梁雪峰, 等. 过渡金属衬底上石墨烯的制备与调控. 科学通报, 2025, 70: 4659–4678

Wu X, Pei H, Liang X, et al. Preparation and regulation of graphene on transition metal substrates (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4659–4678, doi: 10.1360/TB-2024-1186

表 1 部分石墨烯合成方法优缺点
Table 1 Advantages and disadvantages of some graphene synthesis methods

	方法	优点	缺点
自上而下	机械剥离 ^[2]	质量高	尺寸小, 可控性差
	液相超声剥离 ^[13]	形貌和尺寸可调, 工艺简单	样品量小, 收率低, 结构损伤
	电化学剥离 ^[17]	操作方便, 可拓展到工业水平	含杂质, 无法很好地控制厚度
	超临界流体剥离法 ^[18]	结构缺陷较少、产率较高	需高压条件
自下而上	过渡金属衬底上的化学气相沉积 ^[14]	无污染, 可控性好, 大规模生产	成本高, 反应物利用率低
	绝缘衬底上的化学气相沉积 ^[19]	大规模生产, 易转移	生长温度高, 易长多晶
	SiC外延生长法 ^[20]	大规模生产, 质量高, 无需转移	制备条件严苛
	等离子体增强化学气相沉积 ^[15]	沉积温度低, 速率高	设备复杂
	氧化还原法 ^[21]	成本低, 产量大	晶体有缺陷, 电子性能差
	物理气相沉积 ^[16]	高纯度, 均匀薄膜沉积, 精确控制	材料选择受限, 高真空环境, 生长速度慢

制备, 必须深刻理解石墨烯生长机理, 从而明确影响其生长的关键因素. 为此, 我们对不同过渡金属衬底上的石墨烯生长行为进行了总结.

1 金属衬底对石墨烯CVD生长的作用

金属衬底催化生长石墨烯大致可分为以下几个步骤: (1) 金属衬底首先吸附碳源前驱体并催化其裂解, 形成活性碳物种; (2) 活性碳物种在金属衬底表面扩散或溶解进入金属衬底中; (3) 活性碳物种在金属衬底表面达到一定浓度后, 克服成核势垒从而在衬底表面形成石墨烯晶核; (4) 石墨烯晶核逐渐长大为晶畴, 并拼接为完整的、大面积石墨烯薄膜. 基于上述步骤, 本小节将详细阐述金属衬底在催化碳源裂解、辅助碳源添加以及调控石墨烯生长取向中的作用.

1.1 催化前驱体裂解

碳源前驱体的分解是石墨烯生长的第一步. 在此过程中, 活性碳物种(包括碳原子、含碳自由基等)从气态前驱体分子中释放出来, 并在衬底表面发生扩散、溶解、析出与相互反应等, 最终形成石墨烯. 碳源前驱体通常为甲烷(CH₄)^[23]、乙烯^[24], 某些较大的碳基分子^[25]也可以用来生长石墨烯. 以最为广泛使用的CH₄为例, 当CH₄分子吸附或沉积在过渡金属表面时, 随着温度的增高, C-H键会逐渐断裂, 发生CH_i=CH_(i-1)+1/2H₂反应, 其中*i*=1~4, 反应生成物取决于所选过渡金属衬底的特性.

首先, 过渡金属衬底的催化活性决定了碳源前驱体的分解效率. Wang等人^[26]通过理论计算揭示了CH₄在不同金属表面上的催化分解活性差异, 如图1(a)所

示. 其中, Δ*E*表示CH₄在不同金属的不同晶面上的解离反应能, Δ*E*越大意味着该金属晶面催化能力越弱. 不同金属的催化活性差异显著, 这主要是由它们的电子结构和d轨道的填充情况所决定的. 具有部分填充d轨道的金属, 如Ni和Co, 表现出较高的催化活性, 能够促进CH₄分子的吸附和裂解, 使得CH₄分子能相对容易地完全解离脱氢. 因此, 在这类金属衬底上, 活性碳物种的浓度通常比较高, 石墨烯边缘的碳浓度梯度较小. 这种情况下, 石墨烯的生长以活性碳物种在其边缘的添加为主导, 从而形成规则多边形的形貌^[27]. 相比之下, 像Au和Cu等d轨道全满的金属具有较弱的催化活性, 使得CH₄分子在其表面的裂解过程较难进行, 因此具有较低的活性碳物种浓度. 在生长过程中, 石墨烯边缘附近通常会出现较大的活性碳物种耗尽区, 导致对晶畴各边的碳供给量不同. 这种情况下, 石墨烯的生长由活性碳物种在衬底表面的扩散主导, 因而出现花瓣状的枝晶形貌^[28,29]. 需要指出的是, 石墨烯的形貌同时受进料时的CH₄/H₂比所调控. Vlassiuk等人^[30]发现, 这种花瓣状枝晶形貌通常出现在低氢气压力下, 随着氢气压力的升高, 石墨烯则会呈现出规则的六边形的形貌. 此外, 金属催化活性还会影响到石墨烯的生长温度. 例如, 在催化活性较高的Pt衬底上, 石墨烯可以在750℃的温度下生长, 而在催化活性较低的Cu衬底上生长则需要约为1000℃的高温^[31].

过渡金属衬底与碳源前驱体之间的相互作用也会影响分解过程. 这种相互作用包括化学吸附和物理吸附, 它们决定了碳源分子在金属表面的稳定性和裂解的概率. 化学吸附通常涉及金属与碳原子之间的电荷转移, 引起电荷的重新分布从而形成较强的键合. 这使

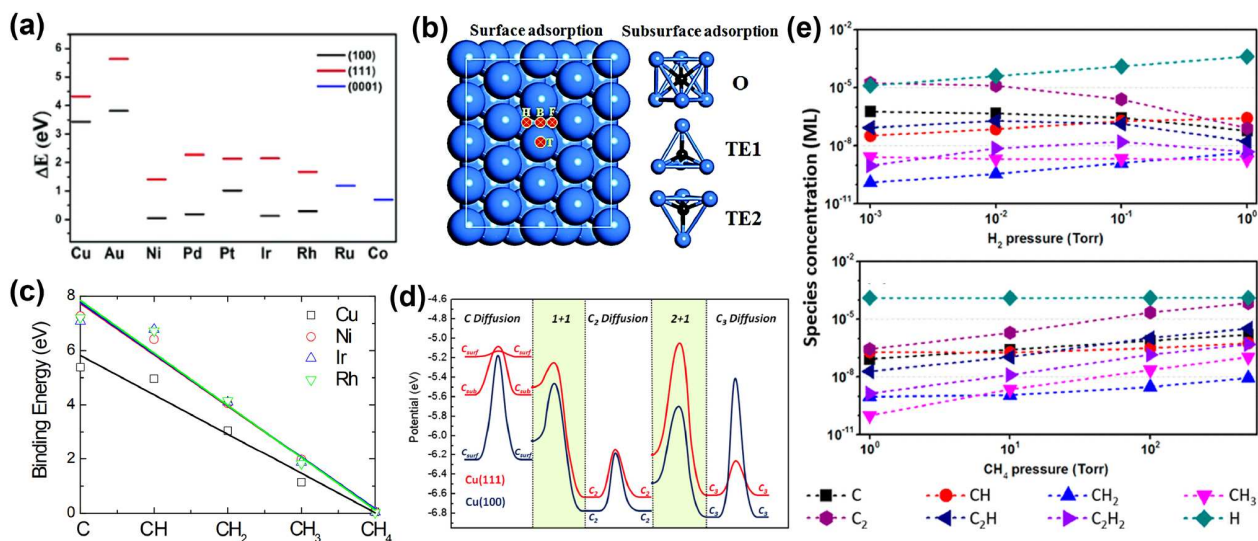


图1 (网络版彩色)不同过渡金属衬底对碳源前驱体的催化作用。(a) 不同过渡金属表面活性比较^[26]; (b) 过渡金属表面上的不同吸附位点示意图; (c) 不同过渡金属表面上CH_i的结合能的线性图^[32]; (d) 碳原子、碳二聚体和三聚体在Cu表面上的扩散势能曲线^[33]; (e) 不同分压下, Cu表面上不同活性碳物种的初始浓度^[34]

Figure 1 (Color online) Catalytic effects of different transition metal substrates on carbon source precursors. (a) Comparison of surface activity of different transition metals^[26]; (b) diagrams of adsorption sites on the surface of transition metals; (c) linear diagram of the binding energy of CH_i on different transition metal surfaces^[32]; (d) diffusion potential energy curves of carbon monomer, dimer, and trimer on the Cu surface^[33]; (e) initial concentrations of different species on the Cu surface at different partial pressures^[34]

得碳原子更牢固地吸附在金属表面, 从而有利于碳源分子的裂解。而物理吸附则主要依赖较弱的范德华力, 可能导致碳源分子在金属表面的脱附, 从而降低裂解效率。图1(b)给出了金属表面上的一些典型吸附位点, 包括顶位(T)、面心位(F)、六角位(H)和桥位(B)等表层吸附位点, 以及八面体位(O)、四面体位(TE)等次表层吸附点。通过比较不同过渡金属表面上CH_i($i=0\sim4$)在最佳吸附点上的结合能(图1(c)), 研究发现, CH₄分子在所有金属表面上的结合能几乎都为零, 属于比较弱的范德华物理吸附, 因此CH₄不是直接用于石墨烯生长中的活性碳物种。除此以外, 所有其他CH_i($i=0\sim3$)的结合能都大于1.0 eV, 因此它们可以在催化剂表面上保持足够长的时间并参与石墨烯成核和生长。而且随着CH_i中H组分的增加, 吸附能力逐渐减弱, 这种变化几乎是线性的。其中, Cu衬底上CH_i的结合能最弱, 这意味着结合能在一定程度上也可以反映金属衬底的催化活性^[32]。

以Cu衬底为例, Wu等人^[33]通过第一性原理计算发现其上生长石墨烯的最主要前体分子为碳二聚体。如图1(d)所示, 在Cu(111)表面, 碳二聚体的扩散能垒(0.49 eV)与附着能垒(0.58 eV)相对于碳原子和碳三聚体较低, 表明碳二聚体可以快速移动并附着在石墨烯边缘上。此外, 虽然从碳二聚体到碳三聚体转变会释放

能量, 但形成三聚体的势垒较高(1.15 eV), 进一步表明碳二聚体是生长石墨烯的主要前体。Li等人^[34]也得到类似的结论, 如图1(e)所示, 当改变CH₄分压时, 无论如何变化, 碳二聚体始终维持着最高的稳态浓度。当改变氢气分压时, 低氢气分压环境下碳二聚体的浓度明显超越其他含碳物质, 而随着氢气分压的逐渐增大, 碳二聚体的浓度优势略有减少。但总体而言, 在大多数实验条件下, 碳二聚体依旧是Cu衬底上生长石墨烯的主要前体。

1.2 辅助碳源添加

在石墨烯CVD生长过程中, 石墨烯的边缘结构以及活性碳物种在石墨烯边缘的附着过程对石墨烯的生长行为具有深远影响。通过计算和实验研究, 人们发现金属原子能够与石墨烯边缘的碳原子形成化学键, 实现边缘的钝化。如图2(a)所示, 石墨烯的扶手椅型(arm-chair, AC)边缘倾向于被金属表面上的原子钝化, 而锯齿型(zigzag, ZZ)边缘则倾向于直接被金属表面原子钝化^[35]。金属的钝化效应不仅能有效降低石墨烯边缘的悬挂键能级, 增强结构的稳定性, 还能显著降低碳原子添加到石墨烯边缘所需的反应势垒。以石墨烯AC边缘的生长为例(图2(b)), 其生长需要连续添加两个碳原子

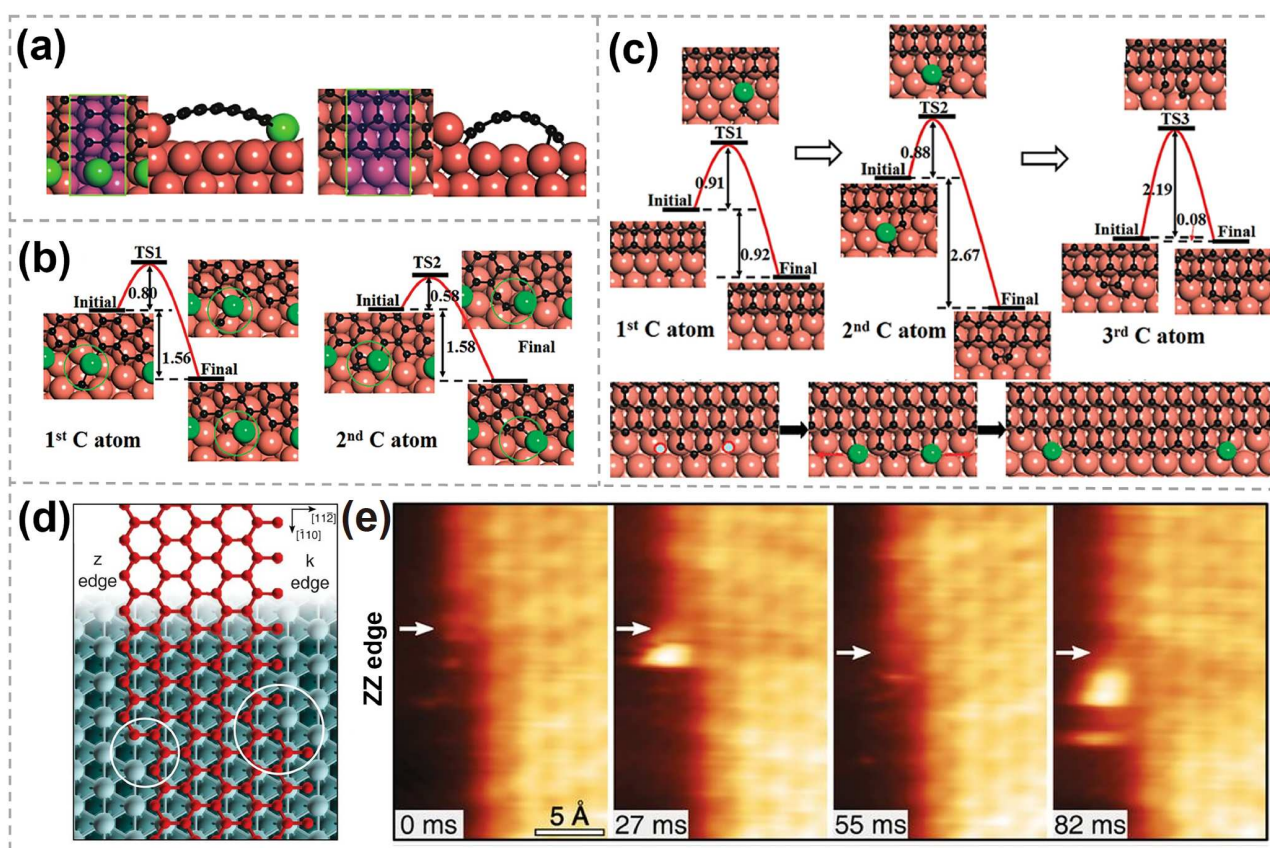


图 2 (网络版彩色)过渡金属衬底辅助碳源添加。(a) 石墨烯AC和ZZ边缘在Cu(111)表面上的钝化示意图;(b) 石墨烯AC边缘在Cu(111)表面上的生长过程示意图;(c) 石墨烯ZZ边缘在Cu(111)表面上的生长过程示意图, 绿球代表与C原子之间桥接的Cu原子, 所有能量差均以eV为单位^[35]。(d) 石墨烯的ZZ和克莱因(k)边缘在Ni(111)表面上的示意图;(e) 石墨烯ZZ边缘在Ni(111)表面上生长过程的原位STM图, 亮点代表Ni原子的参与^[38]

Figure 2 (Color online) Transition metal substrates assisted carbon source addition. (a) Diagram of graphene AC and ZZ edges on the Cu(111) surface; (b) schematic diagram showing the growth process of Cu passivated graphene AC edge on the Cu(111) surface; (c) schematic diagram showing the growth process of graphene ZZ edge on the Cu(111) surface. Green balls represent Cu atoms bonded with C atoms, and all energy differences are measured in eV^[35]. (d) Schematic of graphene ZZ and Klein (k) edges on the surface of Ni(111); (e) STM diagrams showing the growth process of graphene ZZ edge on the Ni(111) surface is accompanied by Ni atoms^[38]

以形成六元环, 并不断循环这一过程。在初始阶段, 参与钝化的金属原子与第一个碳原子形成桥接结构。进一步地, 这一桥接结构与AC边缘形成五元环, 这一过程能量势垒为0.80 eV。随后, 第一个碳原子与钝化的Cu原子协同作用, 在AC边缘处形成一个六元环。当第二个碳原子加入时, 它与第一个碳原子和钝化的Cu原子共同在石墨烯边缘形成一个七元环的过渡态。继而Cu原子脱离, 七元环过渡态再转变为C原子构成的六元环, 这一转变的能量势垒为0.58 eV。而在没有金属原子参与的情况下, 该过程的能垒高达2.47 eV。可见, 当有金属原子参与时, AC边缘的生长决速步由第一个碳原子的添加决定, 其数值仅为0.8 eV。ZZ边缘生长时,

首先需要添加三个碳原子形成第一个六元环。如图2(c)所示, 参与钝化的金属原子与第一个碳原子形成桥接结构后脱离, 辅助第一个碳原子加入到ZZ边缘上。进一步地, 金属原子与第二个碳原子形成桥接结构, 辅助其添加至ZZ边缘, 与第一个碳原子以及ZZ边缘形成五元环结构。随后第三个碳原子连接在五元环上, 进而形成碳的六元环结构。此时, 六元环的两侧表现为两个具有催化活性的类AC位点, 倾向于被Cu原子钝化, 其生长仅需要添加两个碳原子即可。其中Cu原子的参与同样达到了降低能量势垒的作用。可见, 金属衬底不仅可以促进碳源前驱体的分解, 其在辅助碳原子添加到石墨烯边缘、加速石墨烯的生长方面也起到了十分重要

的作用。此外,研究还发现,当金属衬底与石墨烯晶格具有较大差异时,石墨烯边缘的生长决速步并非单个碳原子的附着过程,而是小型碳团簇的附着,这导致了石墨烯生长速度与衬底表面碳浓度的非线性关系^[36,37]。

同样地,实验上在生长石墨烯的过程中也观察到了金属原子的参与。Patera等人^[38]发现石墨烯晶畴在Ni(111)衬底上展现出ZZ和克莱因(k)两种边缘构型,如图2(d)所示。边缘上的扭结(如图中白圈标出)作为活性位点,在石墨烯生长中扮演着至关重要的角色^[35,39]。图2(e)中的高速扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)图像捕捉了石墨烯在Ni表面生长的动态过程。图像中某些明亮的点在连续帧中时隐时现,这些亮点便是Ni原子。它们会在金属表面自由移动,并在到达石墨烯边缘时能够无障碍地吸附到扭结位点上。Ni原子的吸附降低了碳原子附着到石墨烯边缘的反应势垒,从而促进了碳原子在扭结位点的附着以及石墨烯边缘的生长。此外, Ni原子在扭结位点上的驻留有助于石墨烯的生长,同时,在高温下它们也容易从这些位点脱附,从而避免了活性位点的“中毒”现象。

需要指出的是,石墨烯的边缘不仅能够被金属原子钝化,还能够被H原子钝化。边缘结构的钝化在调节石墨烯的生长形态方面扮演着关键角色。Shu等人^[40]的研究显示,当H₂分压较大时,石墨烯边缘倾向于被H原子钝化,并且钝化不同类型的石墨烯边缘所需的H₂分压不同。当石墨烯边缘被H钝化后,活性碳原子附着到石墨烯边缘的能垒将显著升高,可使石墨烯的生长由边缘附着主导转变为原子扩散主导,导致枝晶状石墨烯晶畴的产生。他们的研究提出,通过精确调节CVD过程中H₂的分压,可调节石墨烯不同类型边缘的能量,进一步获得具有不同边缘类型的石墨烯晶畴。另外,有研究显示,碳原子更容易通过H钝化的石墨烯边缘扩散至石墨烯与金属衬底的界面处,从而促进双层石墨烯的产生^[41]。

1.3 取向影响

在生长过程中,石墨烯晶畴的取向是由其与金属衬底间的相互作用决定的。这一相互作用可分为两部分:晶畴内部与衬底的弱范德华力,以及晶畴边缘与衬底的强耦合作用。基于第一性原理计算与分子动力学模拟,Zhang等人^[42]发现,当石墨烯ZZ方向与Cu(111)晶面的<110>方向平行时,石墨烯与Cu(111)晶面的范德华相互作用达到最强。这意味着当石墨烯晶畴长大

到一定尺寸时,在范德华力的主导作用下,石墨烯晶畴倾向于沿着<110>方向呈现出同一最优取向。Yuan等人^[43]则探究了石墨烯不同方向的边缘结构与Cu<110>原子台阶的相互作用,发现石墨烯的ZZ边缘与该种原子台阶具有最强的相互作用。这意味着在有台阶存在的晶面上,石墨烯晶畴的最优取向同样倾向于沿着<110>方向。进一步地,Dong等人^[44]考虑到衬底结构的影响,对石墨烯与金属衬底的不同晶面之间的相互作用进行了系统的分析和研究。如图3(a)所示,对于Cu的3个低指数晶面,即Cu(111)、Cu(100)和Cu(110),以Cu<110>晶向和石墨烯的ZZ边缘为基准定义了它们间的夹角 θ 。通过计算石墨烯ZZ边缘沿着这些晶面不同方向时的结合能(图3(b)),发现在这3个低指数晶面上,当石墨烯的ZZ边缘与Cu<110>方向平行时,结合能均为最强。由此可见,当石墨烯的某一高对称性方向沿着衬底的某一高对称方向排列时,二者间相互作用最强,此时体系能量最低。结合群论分析,Dong等人^[44]证明了二维材料在衬底上的最低能量构型取向的数目可以通过以下公式计算:

$$N = \frac{N_{\text{sub}}}{N_{2\text{D@sub}}}, \quad (1)$$

其中, N_{sub} 表示衬底的对称操作数, $N_{2\text{D@sub}}$ 代表二维材料与衬底系统的对称操作数。

基于以上分析,图3(c)给出了石墨烯在面心立方(face center cubic, FCC)结构的过渡金属衬底上不同取向分布示意图。由于石墨烯固有的六重对称性,其在FCC(111)、(100)、(110)晶面上分别展现出一种、两种和一种取向。然而,对于六方氮化硼(hexagonal boron nitride, hBN)、过渡金属硫族化合物(transition metal dichalcogenides, TMDCs)等具有三重对称的二维材料来说,它们在低指数晶面上生长时往往会呈现出多个取向。这是由这些晶面本身所具有的高对称性特性造成的。与之相比,具有低对称性特性的高指数晶面在调控晶畴单一取向生长方面展现出了更大的潜力。高指数晶面结构由低指数平台面与台阶构成,台阶的存在打破了晶面的高对称性特点,使其呈现一重对称的特点。此外,实验上还证实了衬底表面的台阶可以作为二维材料晶畴形核的活性位点,诱导它们沿着台阶边缘形核并呈现出单一取向^[45]。因此,通过选择低对称性的高指数晶面作为衬底,可以实现二维材料晶畴的取向一致生长,并且这些晶体畴可以进一步无缝拼接,形成晶圆级单晶二维材料。目前,这一策略已成为制备晶圆

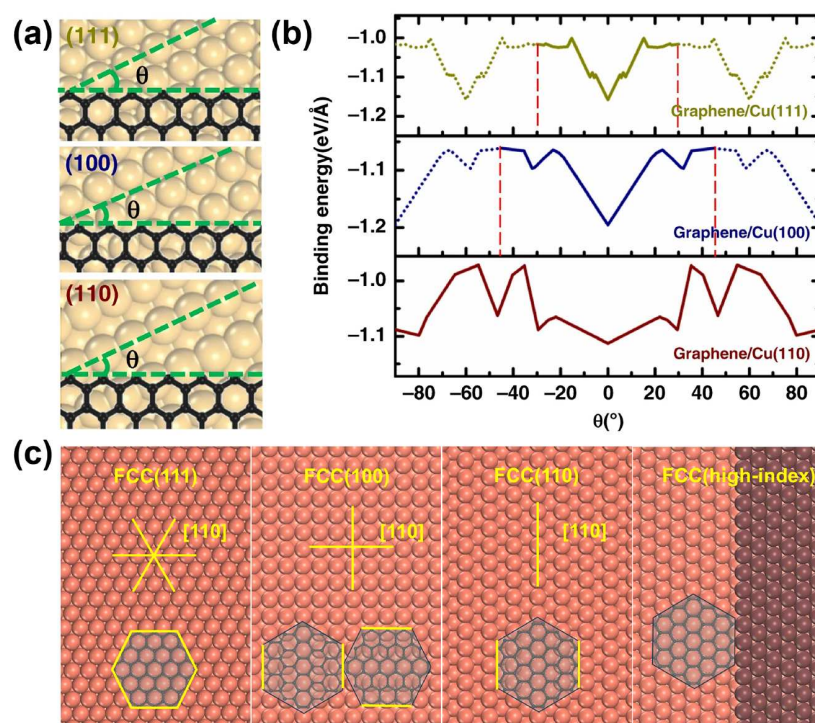


图3 (网络版彩色)过渡金属衬底对石墨烯的取向调控。(a) 石墨烯与低指数金属晶面的取向关系示意图, 其中 θ 角表示石墨烯ZZ边缘与晶面密排方向 $\langle 110 \rangle$ 的夹角; (b) 石墨烯在低指数金属晶面上的结合能随取向变化的折线图^[44]; (c) 石墨烯在FCC金属的不同晶面上的排列方式示意图
Figure 3 (Color online) Orientation regulation of graphene by transition metal substrates. (a) Orientation relationship of graphene on different low-index facets of metal, where θ represents the angle between the graphene ZZ edge and the close-packed direction of crystal facets; (b) binding energies of graphene on different low-index facets of metal as a function of θ ^[44]; (c) the arrangement of graphene on different facets of FCC metal

级单晶二维材料(hBN、TMDCs等)的通用方法^[46,47]。

然而, 实验结果表明并非所有高指数晶面都可用于生长单一取向的二维材料晶畴^[48,49]。Zhang等人^[50]基于高通量计算, 对任意高指数晶面上石墨烯的排列进行了探究, 揭示了在某些高指数晶面上, 石墨烯晶畴会优先在平台面上形核, 并且与沿台阶形核所生长的晶畴呈现出不同的取向。这进一步排除了台阶形核带来的影响, 筛选出了能够有效调控石墨烯晶畴单一取向生长的优选衬底, 包括Cu(111)近邻面, 以及Cu($nn1$)和Cu($n11$) ($n > 3$)晶面。

1.4 其他影响

除了上述影响因素外, 过渡金属衬底的温度也会影响石墨烯生长^[51,52]。在CVD过程中, 衬底的温度通常需要控制在一定范围内, 以确保碳源前驱体的有效分解和碳原子在表面的迁移。过高的生长温度会使衬底熔化, 液态金属衬底由于其各向同性, 成为研究石墨烯本征生长机制的理想衬底。然而在液态金属表面, 石墨

烯晶畴没有固定取向, 这导致石墨烯晶畴在之后的拼接过程中易形成多晶。其中, 晶界结构主要由石墨烯的晶界能决定^[53]。值得注意的是, 一些研究已经表明石墨烯在液态金属表面生长呈现相同取向。Liu等人^[54]观察到, 在低石墨烯覆盖率下, 石墨烯随机分布在由钨衬底支撑的液态Cu表面上。但随着石墨烯覆盖率的增加, 石墨烯在液态Cu表面上自组装成紧凑的图案并排列, 最终实现具有均匀尺寸的完美有序的六边形石墨烯薄片。Fu等人^[55]提出石墨烯晶畴自组装并形成超有序结构是由相邻石墨烯晶畴之间的静电力驱动的。此外, Lee等人^[56]在液态Au表面, 通过晶畴拼接的方式成功制备了大尺寸单晶hBN, 这可能与hBN晶畴的自对准机制有关^[57]。

此外, 过渡金属衬底与石墨烯之间的晶格匹配度, 对所生长石墨烯的形态结构有着显著影响。通常情况下, 较小的晶格失配度有利于在衬底上生长出晶圆级石墨烯, 而较大的晶格失配度则可能使得石墨烯形成具有特定周期性的莫尔超结构。在下文中, 我们将对此

进行更为细致的分类和详细介绍。

2 小晶格失配度衬底上晶圆级石墨烯的制备

自通过CVD技术在金属箔上合成单晶石墨烯以来^[58-61], 科学家们一直致力于更大尺寸、更高质量石墨烯的合成。其中, Cu和Ni凭借它们与石墨烯间的较小晶格失配度, 以及相对低廉的价格, 已成为制备高质量石墨烯薄膜的主流衬底。目前, 利用这两种金属衬底已经能够成功地制备出大尺寸、高质量且可转移的石墨烯单晶薄膜^[62,63], 为石墨烯的商业化应用铺平了道路。由于这两种金属溶碳能力的差异, 其上的石墨烯也会展现出不同的生长模式及生长行为。Cu常用于合成

单层石墨烯, Ni则多用于合成多层石墨烯。另外, Cu/Ni合金凭借其可控的合金成分比例, 常用于精确调控双层乃至多层石墨烯的生长。

2.1 Cu

Li等人^[64]结合碳同位素标记技术和拉曼光谱, 对石墨烯生长过程中的碳进行了追踪。他们发现, 由于Cu衬底的极低碳溶解度, 石墨烯在生长过程中表现出一种自限制的表面生长特性。如图4(a)所示, 石墨烯在Cu表面的外延生长可分为以下几个步骤: 碳源前驱体在衬底表面吸附, 通过催化脱氢反应进行解离, 并在衬底表面自由扩散; 通过活性分子的碰撞和连接, 形成石

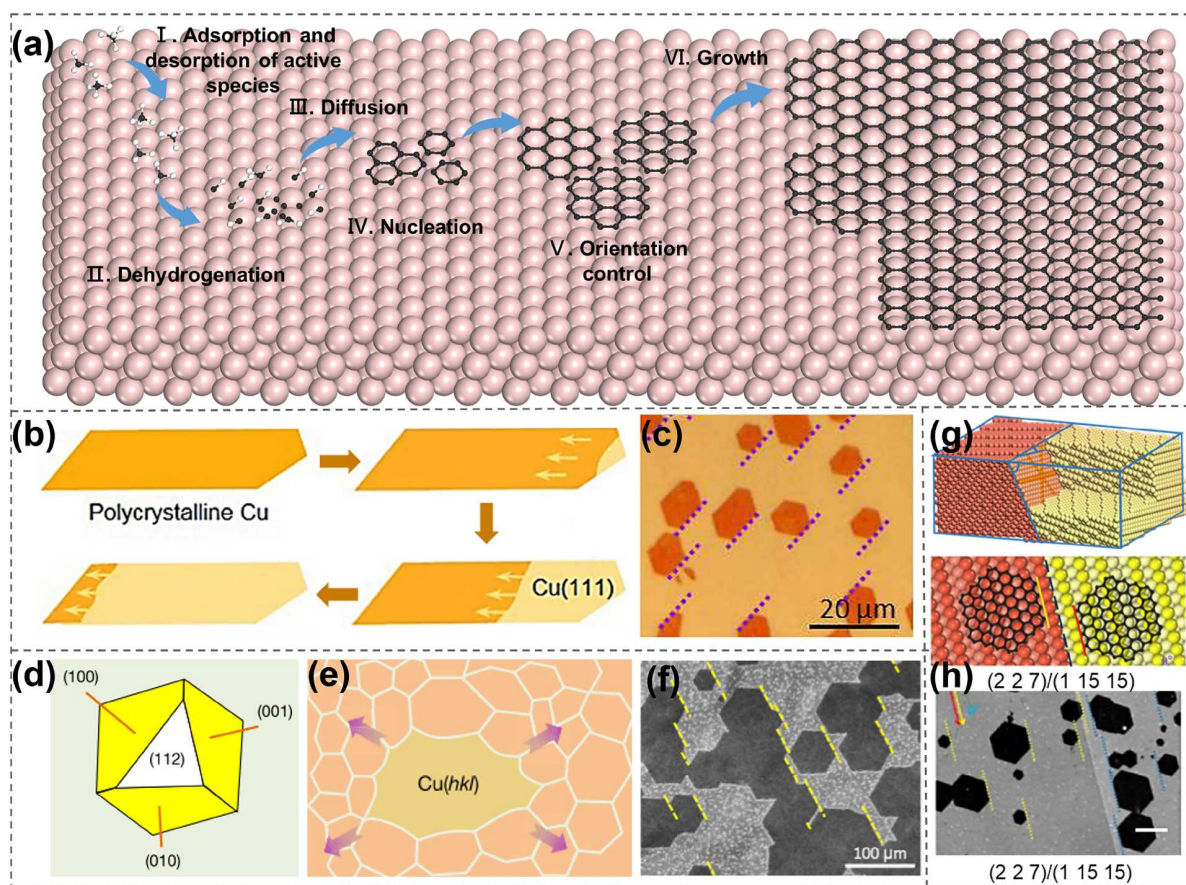


图 4 (网络版彩色)Cu衬底上生长石墨烯。(a) 单层石墨烯在Cu衬底上的生长机理示意图;(b) 多晶Cu箔退火制备单晶Cu(111)的示意图;(c) Cu(111)衬底上石墨烯晶畴的平行排列^[65];(d) 高指数Cu(112)晶面取向示意图;(e) 种子诱导法制备高指数Cu衬底示意图;(f) Cu(112)上单向排列的石墨烯晶畴^[66];(g) 孪晶金属结构的原子模型图以及孪晶面两侧单向排列的石墨烯晶畴示意图;(h) 孪晶Cu衬底上生长的单向排列的石墨烯晶畴^[67]

Figure 4 (Color online) Graphene growth on Cu substrates. (a) Schematic showing growth mechanisms of monolayer graphene on Cu substrates; (b) schematic diagram of preparing single crystalline Cu(111) foil by annealing polycrystalline Cu foil; (c) parallel arrangement of graphene islands on the Cu(111) substrate^[65]; (d) schematic diagram showing the orientation of high-index Cu facets; (e) schematic diagram showing seeded growth of high-index Cu substrates; (f) unidirectional graphene islands on the Cu(112) substrate^[66]; (g) atomic model of the twinned metal structure and the unidirectional alignment of graphene islands on both sides of the twin; (h) unidirectional alignment of graphene islands on the twinned Cu substrate^[67]

墨烯晶核;在衬底相互作用的诱导下,石墨烯晶畴会呈现出一定的取向,并在后续生长过程中进一步拼接;最终成长为连续的单层石墨烯薄膜。

自从1951年Bell实验室的Teal和Howard^[68]开发了外延沉积生长晶体的工艺,单晶衬底一直被视为外延生长单晶材料的不二选择。因此,晶圆级单晶石墨烯的制备首先需要晶圆级单晶金属作为衬底。Cu(111)晶面因其与石墨烯相似的六重旋转对称性,被视为石墨烯CVD制备的首选衬底。2017年,Xu等人^[65]提出了利用温度梯度退火制备单晶Cu(111)箔片的策略,如图4(b)所示。通过缓慢移动多晶Cu箔片使其靠近石英管中心的热区,利用周围的温度梯度,成功将工业多晶Cu箔转化为分米级尺寸的单晶Cu(111)箔,并在其上面成功生长出取向一致的石墨烯晶畴(图4(c)),实现了大尺寸石墨烯单晶薄膜的超快生长。2018年,Jin等人^[69]通过无接触退火的方法,同样实现了大尺寸多晶Cu箔片向单晶Cu(111)箔片的转变。另外,研究指出,氧的存在可以有效降低石墨烯的形核速率并提高石墨烯晶畴的生长速度^[70]。Sun等人^[71]报道了微量的氧气可以增强石墨烯边缘与Cu(111)衬底之间的相互作用。这有助于在成核阶段消除取向不一致的石墨烯畴区,从而实现大面积单晶石墨烯薄膜的高效制备。

自利用高指数晶面调控二维材料晶畴单一取向排列这一模型提出以来,高指数晶面的制备便引起了人们的广泛关注。Wu等人^[66]通过预先对多晶Cu箔进行氧化处理,在退火过程中成功得到高指数的单晶Cu箔,进而使用这些高指数单晶Cu箔作为晶种,通过种子生长技术成功实现了晶面“转移”(图4(d), (e))。通过这一技术,他们成功制备了多种具有高指数晶面的大尺寸单晶Cu箔,并在其上面实现了单晶石墨烯的外延生长(图4(f))。值得注意的是,研究发现某些孪晶界两侧的石墨烯晶畴也会呈现出完全一致的取向(图4(g), (h)),这意味着孪晶衬底也可用于外延生长单晶二维材料。这一观点得到了实验的验证,成功在英寸级别的孪晶衬底上得到了单晶石墨烯薄膜。Zhang等人^[67]通过计算任意取向孪晶界两侧上石墨烯晶畴的夹角,揭示了约有60%的孪晶铜箔表面上石墨烯的取向完全一致。这一发现打破了人们对晶体外延生长理论的传统认知,为单晶二维材料的制备提供了新范式,为低成本石墨烯CVD制备开辟了道路。

尽管实验上已成功地在Cu衬底上制备出晶圆级石墨烯单晶,然而在制备过程中,由于衬底表面存在杂

质、活性碳物种分布不均匀等因素,在第一层石墨烯与衬底界面处经常会出现少数石墨烯附加层,造成石墨烯厚度不均一。为了进一步提高石墨烯的质量,研究者尝试了各种不同的办法。研究发现,将Cu箔在氢气氛围中进行退火处理可消耗其亚表面的碳,从而避免多层石墨烯的形成^[72]。Yao等人^[73]指出,相比于活性碳物种,氢原子更容易进入石墨烯与衬底之间的界面处,在该界面处形成一个富氢的微环境。由此,他们开发了一种选择性刻蚀的策略,在保持第一层石墨烯完整的情况下,通过先生长后刻蚀的方法成功制备出了晶圆级单层石墨烯单晶。对于这种附加层的出现,除了引入氢等选择性刻蚀剂以及时去除外,科研人员还可以通过优化实验条件(如温度及气体流速)来调控碳物种在界面处的分布,以抑制多层附加层的形成。这种综合调控策略将为实现高质量单层石墨烯的可控生长提供有效途径。另外,Liu等人^[74]提出了超洁净石墨烯的概念。在Cu箔之上垂直堆垛一层含有大量孔洞的Cu泡沫,通过Cu泡沫能够向体系中持续供给Cu蒸气。这一过程能够有效促进碳源的完全分解,从而抑制无定形碳的形成,进而制备出超洁净的石墨烯薄膜。此外,他们还发现使用醋酸铜替代CH₄作为碳源,能够显著增加气相中的Cu蒸气含量,从而确保碳源的充分分解,实现超洁净石墨烯薄膜的制备^[75]。尽管当前在超洁净石墨烯制备方面已取得显著进展,但仍存在优化空间。本征污染物无定形碳的形成机制尚未完全清晰,亟需结合理论计算深入研究。这将为新型超洁净石墨烯的生长方法提供重要的科学指导和理论支持。

2.2 Ni

独特的狄拉克锥能带结构^[76]导致单层石墨烯无法直接用于具有高开/关电流比的场效应晶体管^[77],这极大地阻碍了石墨烯在半导体、光电器件等领域的应用。与零带隙的单层石墨烯相比,当电场垂直施加到双层石墨烯时会出现窄带隙;并且由于石墨烯层间存在着较弱的范德华力,研究人员能够调控石墨烯的扭转角度。这种扭曲双层石墨烯被证明具有超导性,称为“魔角”^[78,79]。此外,双层石墨烯还具有光学双稳态,在基于光学双稳态的低功耗和可调谐光学器件上展现出更大的应用潜力^[80]。

作为CVD制备石墨烯的另一常用金属衬底,Ni的高碳溶解能力使其成为制造多层石墨烯的优选材料,因此Ni单晶制备同样重要。通过上文中所提到的无接

触退火方法, Jin等人^[69]不仅实现了单晶Cu(111)箔片的制备, 同时也实现了多晶Ni箔向单晶的转变, 成功得到了厘米级单晶Ni(111)箔片。Su等人^[81]开发了预应变工程调控技术, 通过调节应变能大小, 从而改变低指数晶面在热力学上形成的绝对优势, 成功制备出了高指数晶面的单晶Ni箔, 其中最大尺寸可达 $5 \times 8 \text{ cm}^2$ 。

石墨烯在单晶Ni上生长的机理如图5(a)所示, 在碳源脱氢后, 部分碳原子会沉积在衬底表面进行扩散, 并逐渐聚集在衬底表面成核, 形成第一层石墨烯。同时, 还有部分碳原子会渗透进入Ni衬底内部, 并在随后的过程中逐渐释放出来, 形成动态平衡。随着这些碳原子从衬底中析出, 在初始形成的单层石墨烯下方会逐渐形成一层或多层石墨烯。

2010年, Zhang等人^[82]比较了单晶Ni(111)和多晶Ni衬底上石墨烯生长的差异, 并利用拉曼光谱进行表征(图5(b))。由于单晶Ni(111)衬底表面光滑、没有晶界, 石墨烯倾向于均匀成核, 有利于形成单层或双层石墨烯。相比之下, 多晶Ni衬底中存在大量晶界, 当系统温度降低($< 1065 \text{ K}$)时, 碳原子容易在晶界处发生碳偏析和沉淀, 进而形成多层石墨烯。通过微区拉曼光谱表面

映射发现, 在相同的CVD条件下, 单晶Ni(111)衬底上单层/双层石墨烯的面积百分比高达91.4%, 而多晶Ni衬底上仅为72.8%。2015年, 研究者们详细分析了反应温度、 CH_4/H_2 流速比以及反应时间对多晶Ni衬底上所生长石墨烯的影响, 揭示了在 980°C 反应温度、 0.07 v/v CH_4/H_2 流速比条件下, 经过60 s的反应时间能够生长出最厚达781层的石墨烯薄膜。但所得薄膜的厚度极不均匀, 其中大约77%的部分为单层石墨烯^[84]。2018年, Kim等人^[85]通过控制Ni衬底上的碳沉淀过程, 形成碳过饱和和固溶体, 最终得到了20 nm厚度的石墨烯薄膜。与传统工艺相比, 这一薄膜的表面粗糙度和覆盖度都得到了很大的提升, 但薄膜的质量仍为多晶。

直到2022年, Liu等人^[83]设计了一种连续外延生长的方法, 成功地实现了大面积、高质量多层石墨烯薄膜的制备。如图5(c), (d)所示, 在高指数单晶Ni箔的表面放置一个固体碳源, 固体碳源中的碳原子在克服一定的势垒后能够溶解到单晶Ni箔中, 并通过Ni箔扩散至另一表面, 随后析出并生长为多个取向一致的石墨烯晶畴。这些石墨烯晶畴在之前生长的石墨烯层和Ni箔的界面处不断长大, 并拼接成为新的石墨烯层。通过

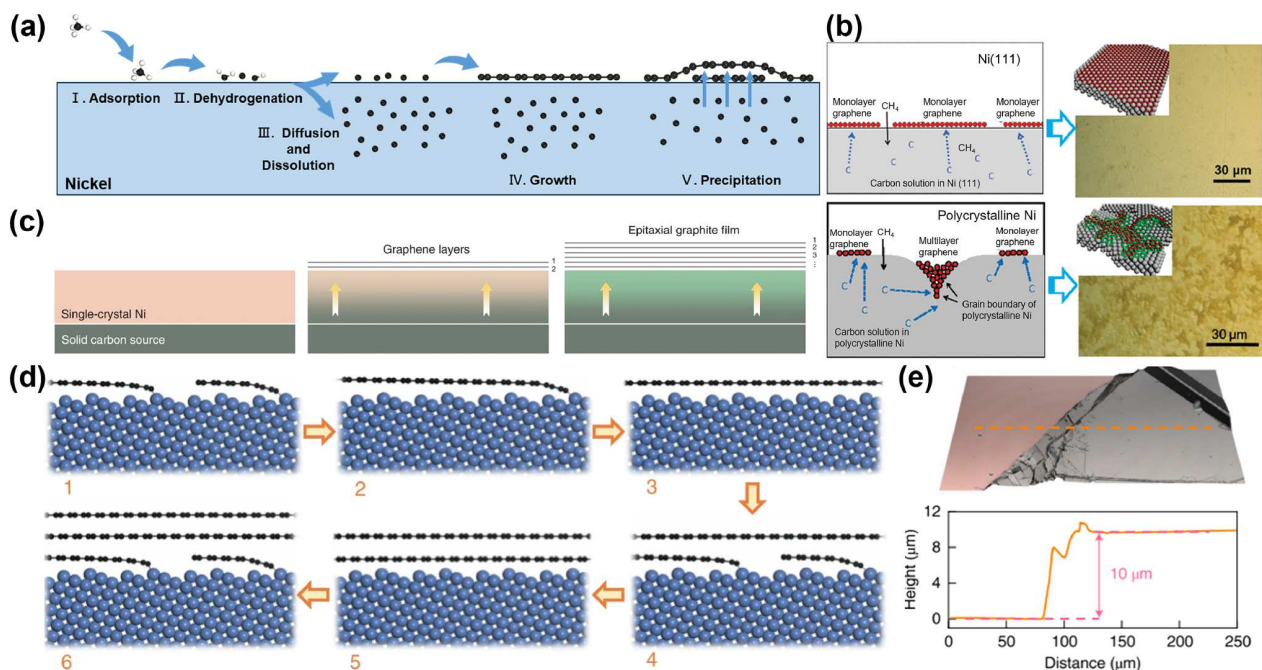


图5 (网络版彩色)Ni衬底上生长石墨烯。(a) 多层石墨烯在Ni衬底上的生长机理示意图; (b) 单晶和多晶Ni衬底上石墨烯的生长机制示意图以及光学图像^[82]; (c, d) 多层石墨烯在Ni衬底上的连续外延生长过程示意图及模型图; (e) 转移至 SiO_2/Si 基板上的石墨烯厚度表征^[83]

Figure 5 (Color online) Graphene growth on Ni substrate. (a) Schematic showing growth mechanisms of multilayer graphene on Ni substrate; (b) schematic diagrams and optical images of graphene growing on single crystalline and polycrystalline Ni substrates^[82]; (c, d) schematic diagrams and atomic models of continuous epitaxial growth of multilayer graphene on Ni surface; (e) thickness characterization of graphene films transferred to SiO_2/Si substrates^[83]

这种连续供给碳源的方式,最终实现了厚度达100000层的大面积、高质量石墨烯薄膜的制备(图5(e)).

在石墨烯CVD生长过程中, Ni的高催化活性有助于碳源的活化和分解,使得石墨烯在相对较低的温度下进行生长^[86]. Lahiri等人^[87]报道了在低温下使用乙烯为前驱体时,石墨烯在Ni(111)衬底上表现出一种独特的生长方式. 在低于460℃的生长条件下, Ni衬底表面形成一个表面限制的碳化物(Ni₂C)层,与石墨烯层通过共价键连接. 这种情况下,石墨烯的生长是通过碳化物沿一维相界的面内转变进行的. 这一工作为石墨烯的低温生长提供了新的认识.

尽管目前实验上已成功地在Ni衬底上制备出了大尺寸的多层石墨烯单晶,然而所得石墨烯薄膜中存在着大量的褶皱,这极大地影响了石墨烯的质量. 通过使用低温生长策略来降低石墨烯与衬底间的热收缩差异或许可以避免上述问题提供一定的思路.

2.3 Cu-Ni合金

Cu衬底对碳源前驱体的分解催化活性相对较弱,且碳溶解度较低,而Ni具有较强的催化活性和高的碳溶解度,同时Cu与Ni可以形成互溶合金. 这使得我们可以通过调整Cu-Ni合金的成分比例,有效地控制合金衬底的催化活性以及碳溶解度,进而精确调控石墨烯薄膜的厚度.

2016年, Wu等人^[88]通过在Cu衬底上电镀Ni膜、热

退火来制备Cu₈₅Ni₁₅合金. 他们利用喷嘴实现了CH₄的局部供给,通过这种局部供碳的方式在合金衬底表面实现了石墨烯的单核生长,最终得到英寸级的单晶石墨烯薄膜(图6(a), (b)). 可见, Cu-Ni合金衬底在制备高质量单晶石墨烯中展现了巨大的潜力. 2018年, Vlassiouk等人^[90]通过引入可移动衬底,进一步改进了局部供碳策略. 通过增加缓冲气体流速,可以完全抑制衬底上石墨烯生长前沿附近石墨烯岛的新成核. 在初始生长阶段,以足够慢的速度平滑拉动衬底,并针对特定选择的衬底微调前驱体浓度,从而产生单晶石墨烯薄膜.

Huang等人^[91]在自制的单晶Cu-Ni合金箔上也成功实现了单层石墨烯的快速生长. 他们使用商业铜箔通过无接触退火合成了大尺寸单晶Cu(111)箔片,随后在铜箔两面电镀Ni层,在1050℃下进行热处理得到了单晶Cu/Ni(111)合金箔片. 在这种单晶合金衬底上仅需5分钟即实现了石墨烯在整个衬底上的完全覆盖. 而在相同实验条件下,使用单晶Cu(111)箔为衬底,则需要60分钟. 随后,他们通过精确调控Cu-Ni合金中的Ni含量,实现了在厘米级尺寸上超过95%的AB堆叠双层石墨烯(图6(c), (d)) and 超过60%的ABA堆叠三层石墨烯(图6(e))的高覆盖率生长^[89].

需要注意的是,生长过程中石墨烯层中出现了许多褶皱,这是由于金属衬底与石墨烯之间存在着显著的热膨胀系数差异. 当系统从生长温度冷却至室温时,热膨胀系数的差距导致石墨烯承受应力. 为了缓解这

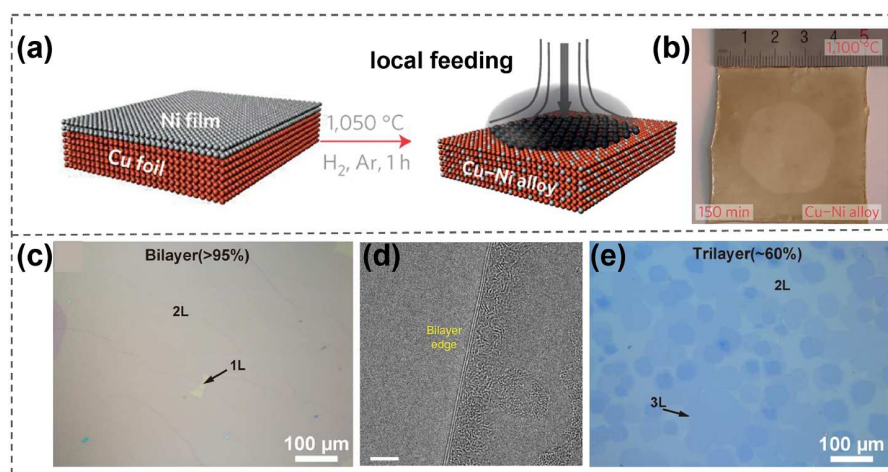


图6 (网络版彩色)Cu-Ni合金衬底上生长石墨烯. (a) 利用局部供碳法在Cu-Ni合金箔上生长石墨烯的示意图; (b) 局部供碳法制备的石墨烯的光学图像^[88]; (c, d) 双层石墨烯光学图像和透射电子显微镜图像; (e) 三层石墨烯光学图像^[89]

Figure 6 (Color online) Graphene growth on Cu-Ni alloy substrate. (a) Schematic illustrations of growing graphene by localized feeding of carbon precursor on Cu-Ni alloy substrate; (b) optical image of graphene grown by localized feeding of carbon precursor^[88]; (c, d) optical image and transmission electron microscope image of bilayer graphene; (e) optical image of trilayer graphene^[89]

些应力, 石墨烯层会形成许多褶皱释放部分应力, 而未释放的应力则转化为石墨烯的压缩应变. 褶皱的形成会降低石墨烯薄膜的均匀性, 极大地影响了其电学性能, 甚至导致石墨烯的破裂以及螺旋位错^[92]. 因此, 如何减轻或避免石墨烯薄膜在生长过程中产生褶皱, 一直是该研究领域中的一个热点问题. 2021年, Wang等人^[93]在Cu-Ni合金衬底上通过一系列的“循环”实验, 确定了石墨烯在Cu-Ni合金衬底上形成褶皱的临界温度为1030 K, 由此精确控制温度条件, 在1000~1030 K下, 成功制备了大面积、高质量的无褶皱单晶单层石墨烯薄膜. 总的来说, Cu-Ni合金衬底在提高石墨烯生长速率和调控石墨烯厚度方面都展现出了一定的优势, 然而目前尚未在Cu-Ni合金上得到厚层石墨烯薄膜单晶. 将连续外延生长法^[45]和低温生长策略^[93]同时应用到Cu-Ni合金衬底上或许可以成为实现高质量、大尺寸的厚层石墨烯薄膜制备的一个有效手段.

3 大晶格失配度衬底上的石墨烯莫尔超结构

过渡金属衬底不仅是促进石墨烯生长的良好催化剂, 同时也在调控石墨烯结构和特性方面发挥着非常重要的作用. 尤其是在大晶格失配度的金属衬底(如Ru、Pt、Rh、Ir、Re和Pd等)上生长石墨烯时, 通常会形成一种具有一定周期性的莫尔超晶格结构.

3.1 莫尔超结构的形成机理

有关莫尔超结构的表面科学研究可追溯至20世纪60年代中期^[94]. 当两个周期性结构相互叠加时, 由于它们周期的差异和重合位置的逐渐偏移, 会产生莫尔纹(图7(a)). 当石墨烯生长在过渡金属衬底上时, 会形成石墨烯莫尔超结构, 这种结构的尺寸通常要比石墨烯晶胞大得多. 并且根据石墨烯与过渡金属衬底间对称性关系的不同, 莫尔超结构会展现出不同的形状. 如图7(b), (c)所示, 在四重对称的Ni(100)晶面上, 其莫尔图案呈现出条纹形或菱形形状^[95,96]; 而在六重对称的FCC金属(111)面^[97]或密排六方(hexagonal close packed, HCP)金属(0001)面^[98]上, 石墨烯则呈现为规则的正菱形形状. 特别要指出的是, 与在小晶格失配度金属衬底上生长的高度均匀的石墨烯相比, 大晶格失配度金属衬底上的石墨烯莫尔超结构不仅在形状上展现出独特的莫尔图案, 其表面高度也会呈现出周期性的波动^[99].

为了探究具有不同的波动高度和周期性特征的莫尔超结构的变化规律, 科研人员开展了大量实验研究

与理论计算分析^[100,101,108]. Preobrajenski等人^[100]通过对不同过渡金属衬底上单层石墨烯进行C_{1s}近边X射线吸收精细结构光谱分析, 揭示了石墨烯在这些金属衬底上的界面化学键合强度. 如图7(d)所示, 在Pt表面上, C原子与Pt原子之间几乎没有轨道杂化, 表明两者之间的化学键合极为微弱. 而在Ir表面上, 尽管轨道杂化程度有所增加, 但化学键合依然保持在较弱的水平. 而在Rh和Ru表面上, 石墨烯的化学吸附显著增强, 这意味着石墨烯与衬底之间形成的共价键合强度有所增加. 总的来说, 5d族过渡金属表面(如Pt(111)和Ir(111))对石墨烯表现为较弱的化学吸附, 而4d族过渡金属表面(如Rh(111)和Ru(0001))则对石墨烯展现出强烈的化学吸附. 图7(e)中, C_{1s}光电子能谱进一步阐释了这一结论: 在Pt(111)和Ir(111)表面上生长的石墨烯表现出较弱的波动度, 而在Rh(111)和Ru(0001)表面上生长的石墨烯则展现出较强的波动度, 这种波动度的变化使得C_{1s}光电子能谱中呈现出分裂的双峰结构. 这种分裂表明石墨烯中存在两种不同类型的化学键合环境, 暗示着莫尔超结构在不同区域将表现出不同的性质.

根据石墨烯与金属衬底晶格相对位置的不同, 莫尔超结构可分为4个代表性区域(图7(f)), 通常命名为ATOP、FCC、HCP和Bridge^[101,109]. 图7(g)给出了不同区域中石墨烯与金属间的相互作用. 其中, HCP、FCC和Bridge区域石墨烯与金属之间为强相互作用, 平衡距离为2.2 Å左右; 而ATOP区域的相互作用则以弱的范德华力为主导, 平衡距离约为3.4 Å. 这与石墨烯莫尔超结构中不同区域具有不同的高度起伏特点相一致^[101,108].

石墨烯莫尔超结构的尺寸和高度起伏程度与其在金属衬底上的取向角度密切相关. 图7(h)给出了石墨烯在Pt(111)衬底表面上, 不同旋转角度情况下的莫尔超结构^[102]. 随着旋转角度的增加, 莫尔超结构的周期尺寸和波纹起伏度会逐渐减小. Zhang等人^[101]通过第一性原理计算, 深入地探究了石墨烯莫尔超结构的形态变化机理, 揭示了石墨烯与衬底间结合能和石墨烯莫尔超结构自身弹性能之间存在着一定的竞争关系. 当结合能足够抵消弹性能时, 莫尔超结构则呈现出高度起伏形态, 反之则呈现平整形态. 此外, 在不同的过渡金属衬底上, 石墨烯莫尔超结构会呈现出不同的周期和高度起伏程度, 如图7(i)和表2所示. 通常情况下, 晶格失配度越大, 石墨烯莫尔超结构的尺寸则越小; 石墨烯与衬底间相互作用越强, 莫尔超结构的起伏程度则

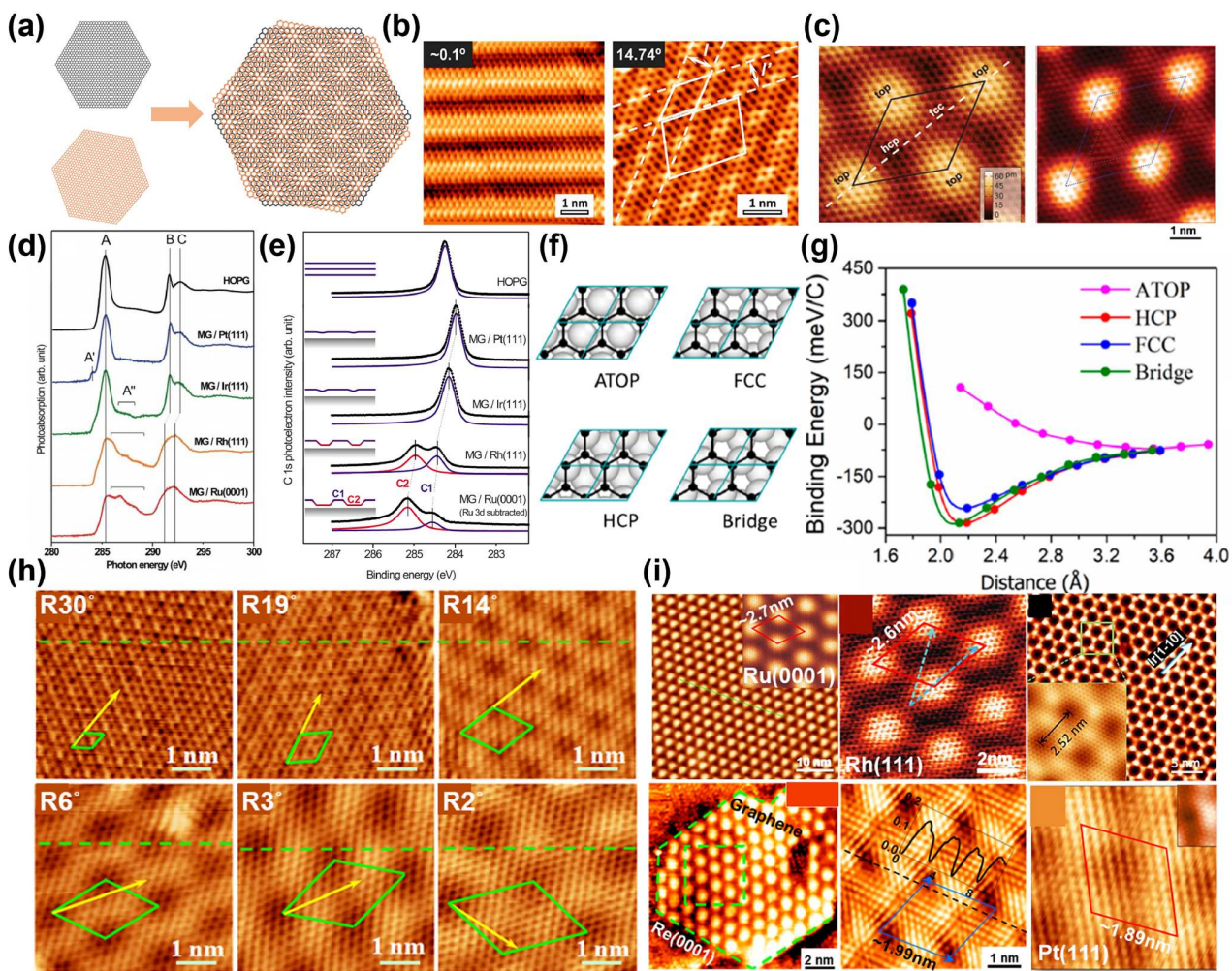


图 7 (网络版彩色)大晶格失配度金属衬底上的石墨烯莫尔超结构. (a) 莫尔纹形成原理图; (b) 石墨烯在Ni(100)上形成的条纹和菱形纹^[95]; (c) 石墨烯在Ir(111)^[97]和Ru(0001)^[98]上形成的正菱形图案; (d) 不同过渡金属表面上单层石墨烯的C_{1s}近边X射线吸收精细结构光谱; (e) 不同过渡金属表面上单层石墨烯的C_{1s}光电子能谱^[100]; (f) 金属衬底上石墨烯莫尔超结构上的4个代表性区域示意图; (g) 4个区域中石墨烯在衬底上的结合能与距离关系的曲线图^[101]; (h) 石墨烯在Pt(111)上不同旋转角度的STM图^[102]; (i) 不同过渡金属上石墨烯莫尔超结构的STM图^[103-107]

Figure 7 (Color online) Graphene moiré superstructure on large lattice mismatch metal substrates. (a) Schematic diagram of the formation of moiré patterns; (b) striped and diamond shapes of graphene moiré patterns formed on Ni(100)^[95]; (c) standard rhombic shapes of graphene moiré patterns on Ir(111)^[97] and Ru(0001)^[98]; (d) C 1s NEXAFS spectra from single-layer graphene on different transition metals; (e) C 1s photoelectron spectra of single layer graphene on different transition metal surfaces^[100]; (f) schematic of four representative regions of graphene moiré superstructures on metal substrates; (g) binding energies of the graphene on four different configurations of metal substrates as a function of distance^[101]; (h) STM images of graphene at different rotation angles on Pt(111)^[102]; (i) STM diagrams of the graphene moiré superstructures on different transition metal surfaces^[103-107]

表 2 未旋转的石墨烯在金属衬底上的莫尔超结构信息, 包括金属的晶格常数、石墨烯与金属的晶格失配度、莫尔超结构周期和波纹高度差

Table 2 Information of non-rotated graphene moiré superstructures on different transition metal substrates, including lattice constants of metal substrates, lattice mismatch between graphene and metal, period and height difference of moiré superstructures

	Gr/Ru(0001)	Gr/Rh(111)	Gr/Ir(111)	Gr/Pd(111)	Gr/Re(0001)	Gr/Pt(111)
金属衬底晶格常数(Å)	2.71	2.69	2.71	2.75	2.76	2.77
晶格失配度(%)	9.08	9.35	10.35	11.84	12.20	12.79
周期(Å)	27.08	26.07	25.2	20.49	19.87	18.92
波纹高度差(Å)	1.56	1.53	0.44	0.51	1.53	0.28

越大,在Ru、Re等强相互作用衬底上,最大起伏度可达1.5 Å,而在Ir、Pd等金属衬底上,起伏仅为0.5 Å.值得注意的是,石墨烯在Cu(111)衬底上实际上也存在着莫尔超结构,但由于二者间较小的晶格失配度和较弱的相互作用,石墨烯莫尔超结构的尺寸达到6.6 nm,而高度起伏则可以忽略不计.因此,石墨烯在Cu(111)衬底上没有表现出区域依赖性特点^[110].

3.2 莫尔超结构的应用

凭借其对取向角度的高度敏感性,石墨烯莫尔纹图案常作为晶界的放大镜来表征衬底或石墨烯中的晶界.如图8(a), (b)所示, Sutter等人^[111]利用STM观察到了石墨烯晶畴在跨过Ru衬底晶界后,虽然其结构保持着完整性,但莫尔纹的周期和方向都发生了突变,这是由晶界两侧衬底晶格取向发生变化导致的.可见,衬底晶界的存在并没有破坏石墨烯的连续性或单层特性,说明石墨烯在跨过衬底晶界生长时并不是严格外延过程,意味着多晶衬底可用于生长单晶石墨烯^[88,112].如图8(c), (d)所示, Coraux等人^[113]在单晶Ir(111)表面上观察到了3个不同的莫尔纹图案,对应着石墨烯晶畴的3个不同取向;而石墨烯在跨过台阶前后,其与衬底晶格的相对取向保持一致,因此莫尔纹图案没有发生变化.另外,同一衬底表面上石墨烯莫尔超结构的高度有序性也经常被用来证明石墨烯具有高的晶体质量.

周期性高度起伏的特性使莫尔超结构成为合成或组装金属团簇和有机分子的理想模板.第一性原理计算发现,在石墨烯/Ru(0001)莫尔超结构中, Pt团簇会倾向于吸附在FCC区域,且团簇尺寸会根据莫尔超结构尺寸的大小而发生变化(图8(e))^[108].当石墨烯的旋转角度为0°时,石墨烯/Ru(0001)莫尔超结构的尺寸最大,使用其作为模板调控生长的Pt团簇的尺寸也最大;而当旋转角度增加时,所得Pt团簇的尺寸也随着石墨烯/Ru(0001)莫尔超结构尺寸的减小而减小.这为调控单原子的合成提供了一种可能性.实验上也观察到了金属团簇选择性吸附在莫尔超结构上的证据,并发现团簇的尺寸和形貌与金属的沉积速率密切相关^[114].如图8(f)~(h)所示,在低覆盖度时,所形成的团簇尺寸较小,且分布较为稀疏.随着覆盖度的增加,团簇会逐渐融合变大,并且高度有所增加,同时数量变少.此外,石墨烯莫尔超结构作为模板还可有效地促进分子结构的自组装. Zhang等人^[109]利用石墨烯莫尔超结构实现了铁酞菁分子的选择性吸附和有序组装.如图8(i)所示,在低分子

覆盖度时,铁酞菁分子优先吸附在FCC区域;随着覆盖度的增加,分子继续在FCC域聚集,并逐步形成有序的二维超晶格结构(图8(j)).当FCC区域被完全占据后,分子则倾向于在顶部区域的边缘进行吸附(图8(k)).利用其不同的吸附行为,可有效调控生长不同排列方式的超晶格结构,为新结构的制备提供了一种可能性.

另外,利用大晶格失配度金属衬底上不同区域与石墨烯相互作用的差异,可实现石墨烯量子点的精准合成. Lu等人^[115]报道了C₆₀分子与Ru(0001)的强相互作用能够诱导Ru单晶表面形成空位,从而促使C₆₀分子嵌入表面.在适当的退火温度下,嵌入的C₆₀分子会分解成较小的碳原子团簇.由于石墨烯与Ru(0001)表面晶格不匹配,这些C团簇在Ru表面扩散、聚合并最终形成具有特定尺寸的石墨烯量子点(图8(l), (m)).同样地, Cui等人^[116]也通过STM观察到,在Ru(0001)表面,冠烯底物在升温过程中会逐渐脱氢、分解,解离产生的碳原子或其他活性碳物质在Ru表面扩散、聚集,并最终形成特定尺寸、特定结构的石墨烯莫尔量子点(图8(n), (o)).这些量子点因其独特的电子和光学性质,在纳米电子学和量子技术领域具有潜在的应用前景^[117,118]. Zhu等人^[119]系统地研究了Ru(0001)表面石墨烯量子点形成的机制,揭示了在Ru(0001)表面上,石墨烯量子点的尺寸和形状主要由石墨烯量子点边缘与金属衬底间相互作用决定.

4 总结与展望

石墨烯的合成是由热力学和动力学共同作用的复杂化学过程.为了在石墨烯外延生长过程中实现精准调控,深刻理解衬底与石墨烯之间相互作用机制至关重要.本综述通过结合理论模拟与实验结果,深入探讨了过渡金属衬底在石墨烯生长过程中的催化和辅助作用.首先,过渡金属在催化碳源裂解的过程中扮演着关键的角色,其催化活性与金属的d轨道电子排布状况紧密相关,d轨道部分填充的过渡金属通常表现出更强的催化活性.其次,金属衬底的表面原子对石墨烯边缘具有钝化作用,这不仅能够降低石墨烯边缘的能量,还能够降低石墨烯生长过程中降低碳原子添加到石墨烯边缘的反应能垒,从而促进石墨烯的生长.此外,金属衬底的有序晶格结构对生长过程中石墨烯晶畴的取向具有显著的调控作用. Cu(111)晶面由于与石墨烯的六重对称性相匹配,能够有效地调控石墨烯晶畴呈现出单一

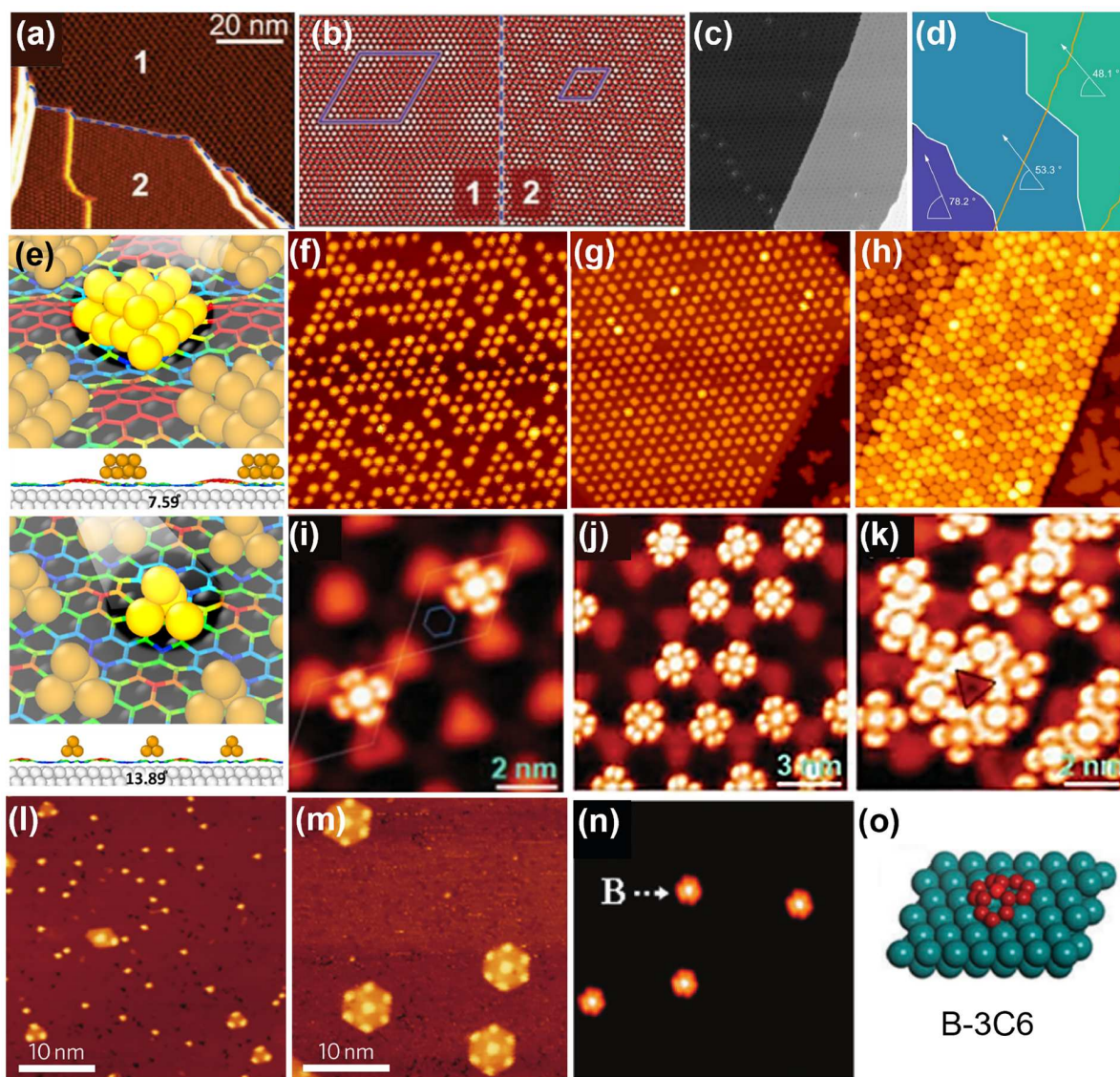


图 8 (网络版彩色)莫尔超结构的应用. (a, b) 多晶Ru衬底上石墨烯莫尔超结构的STM图与模型图^[111]; (c, d) Ir(111)上多晶石墨烯莫尔超结构的STM图以及石墨烯与衬底间取向关系示意图^[113]; (e) 不同石墨烯/Ru(0001)超结构调控生长不同尺寸Pt团簇的示意图^[108]; (f-h) 不同沉积速率下, Ir团簇在石墨烯/Ir(111)超结构上的STM图^[114]; (i-k) 不同浓度下, 铁酞菁分子吸附在石墨烯/Ru(0001)超结构上的STM图^[109]; (l, m) C_{60} 衍生不同尺寸石墨烯量子点的STM图像^[115]; (n, o) 冠烯在Ru(0001)表面退火后生成的石墨烯量子点的STM图和原子模型^[116]

Figure 8 (Color online) Applications of graphene moiré superstructures. (a, b) STM image and atomic schematic showing graphene moiré superstructures on polycrystalline Ru substrates^[111]; (c, d) STM image of polycrystalline graphene moiré superstructures on the Ir(111) substrate and corresponding schematic showing relative angles between graphene and Ir(111)^[113]; (e) atomic configurations showing Pt clusters of different size templated by different graphene/Ru(0001) superstructures^[108]; (f-h) STM images showing Ir clusters grown on graphene/Ir(111) superstructures under different deposition rates^[114]; (i-k) STM images showing iron phthalocyanine adsorbed on graphene/Ru(0001) surfaces under different concentrations^[109]; (l, m) STM images of graphene quantum dots derived by C_{60} ^[115]; (n, o) STM image and atomic configuration of graphene quantum dots generated by annealing coronene on Ru(0001) surface^[116]

取向。同时,高指数晶面凭借其低对称性特点,也在调控石墨烯晶畴单一取向生长方面表现出了巨大的潜力。目前,在Cu(111)晶面、高指数晶面和孪晶晶面上都能成功制备出均匀的单层石墨烯薄膜。

进一步地,我们通过总结和对比石墨烯在不同过渡金属衬底上的生长行为,揭示了衬底与石墨烯晶格的失配度以及衬底类型对石墨烯生长形态和层数等方面的影响。凭借其较小的晶格失配度,Cu和Ni衬底常被

用于制备大尺寸、高质量的石墨烯薄膜。但由于这两种金属对碳的溶解能力不同,其上生长的石墨烯会呈现出不同的生长机制。Cu衬底的低碳溶解度限制了其上面石墨烯的多层生长,因而Cu衬底常用来生长单层石墨烯。与之相比,Ni衬底具有较高的催化活性和碳溶解度,虽然能够促进多层生长,但纯Ni衬底上生长的多层石墨烯均匀性通常较差。而Cu-Ni合金衬底则凭借其可调的组分,在制备厚度可控的石墨烯薄膜方面更受欢迎。目前,利用Cu-Ni合金衬底,已成功制备了双层覆盖率高达95%的厘米级石墨烯薄膜。在晶格失配度较大的金属衬底(如Ru、Ir)上,实验发现它们能够促使石墨烯形成具有特定周期性高度起伏的莫尔超结构,这些超结构不仅引起了石墨烯新奇的物理特性,还为调控其电子结构提供了新途径。此外,超结构的不均匀表面特性开辟了其作为金属团簇或分子结构有序组装模板方面的应用。同时,大晶格失配度下石墨烯与衬底间不均匀的相互作用,也为在这些衬底上合成石墨烯量子点提供了条件。

尽管石墨烯的制备已取得了重大进展,但在实现其产业化应用方面仍面临诸多挑战。例如,通常使用的金属衬底并非最终应用所需的基底。这便需要将生长的石墨烯层转移到目标基底上,这一过程可能会引入新的缺陷或影响石墨烯的性质。因此,有关石墨烯转移技术的开发也是领域中的一个重要研究方向。在目标晶圆衬底上直接生长石墨烯,从而避免转移过程,是制备晶圆级石墨烯的可行策略。此外,人们也在积极探索和开发在绝缘衬底上直接生长石墨烯的技术。特别是SiC衬底,在其上生长的石墨烯可直接应用于器件制造。最近,Ma等人^[120]成功在SiC基底上制备了高质量

的半导体外延石墨烯,具有约600 meV带隙和高达 $5500\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的室温迁移率。这一半导体石墨烯成为开启石墨烯在芯片制造领域大门的“钥匙”。然而,石墨烯的制备不仅需实现实验室中的“大尺寸”生产,还需突破实验室研究向产品应用的转化瓶颈。在实现晶圆级石墨烯规模化制备的过程中,需综合考虑反应动力学与流体动力学的协同作用。结合宏观尺度上的有限元分析模拟,有望进一步优化关键工艺参数,从而显著提升生产效率与材料质量。

另外,与零带隙的单层石墨烯相比,双层石墨烯在外加电场下表现出可调的带隙,且通过调节双层石墨烯之间的旋转角能够为石墨烯带来更多新的物理化学性质。然而,目前对CVD合成双层石墨烯及其旋转角调控的研究还处于起步阶段,如何精准控制石墨烯的层数、堆垛方式以及旋转角,仍然面临诸多技术难题,非AB堆垛的双层石墨烯的大面积均匀制备尚未实现。在此背景下,深入研究石墨烯层数与旋转角的调控因素及其内在机理显得尤为关键。这不仅需要实验技术的不断改进,还需结合理论计算技术为实验优化提供理论依据。此外,发展高效、经济且可扩展的CVD工艺,特别是通过调控生长参数实现双层石墨烯的层数和旋转角精确控制,将为突破现有技术瓶颈提供可能。相信通过实验与理论相结合,能够加速石墨烯从实验室研究向工业化应用的迈进。这一方向的研究不仅有助于提升石墨烯在电子、光电器件中的性能,还为其在能源存储、生物传感和量子计算等领域的广泛应用奠定了坚实基础。这些研究的持续推进将为未来技术发展注入新的活力,同时进一步巩固石墨烯在下一代材料中的核心地位。

参考文献

- 1 Unwin P R, Güell A G, Zhang G. Nanoscale electrochemistry of sp^2 carbon materials: from graphite and graphene to carbon nanotubes. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2041–2048
- 2 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 3 Chen J H, Jang C, Xiao S, et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO_2 . *Nat Nanotech*, 2008, 3: 206–209
- 4 Song N, Gao Z, Li X. Tailoring nanocomposite interfaces with graphene to achieve high strength and toughness. *Sci Adv*, 2020, 6: eaba7016
- 5 Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 902–907
- 6 Lin L, Deng B, Sun J, et al. Bridging the gap between reality and ideal in chemical vapor deposition growth of graphene. *Chem Rev*, 2018, 118: 9281–9343
- 7 Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 2008, 320: 1308
- 8 Jamaluddin A, Umesh B, Chen F, et al. Facile synthesis of core-shell structured Si@graphene balls as a high-performance anode for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2020, 12: 9616–9627
- 9 Kim Y, Cruz S S, Lee K, et al. Remote epitaxy through graphene enables two-dimensional material-based layer transfer. *Nature*, 2017, 544: 340–

- 10 Wan L F, Liu Y S, Cho E S, et al. Atomically thin interfacial suboxide key to hydrogen storage performance enhancements of magnesium nanoparticles encapsulated in reduced graphene oxide. *Nano Lett*, 2017, 17: 5540–5545
- 11 Russier J, León V, Orecchioni M, et al. Few-layer graphene kills selectively tumor cells from myelomonocytic leukemia patients. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3014–3019
- 12 Chen Y, Song X, Zhao T, et al. A phosphorylethanolamine-functionalized super-hydrophilic 3D graphene-based foam filter for water purification. *J Hazard Mater*, 2018, 343: 298–303
- 13 Tyurnina A V, Morton J A, Kaur A, et al. Effects of green solvents and surfactants on the characteristics of few-layer graphene produced by dual-frequency ultrasonic liquid phase exfoliation technique. *Carbon*, 2023, 206: 7–15
- 14 Sun L, Yuan G, Gao L, et al. Chemical vapour deposition. *Nat Rev Methods Primers*, 2021, 1: 5
- 15 Hao C, Wang X, He Y, et al. PECVD synthesis of graphene toward wide applications: progress and prospects (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 1893–1905 [郝朝旭, 王雪东, 何燕, 等. 基于PECVD技术的石墨烯可控制备与应用: 现状与展望. 科学通报, 2024, 69: 1893–1905]
- 16 Narula U, Tan C M, Lai C S. Copper induced synthesis of graphene using amorphous carbon. *Microelectron Reliability*, 2016, 61: 87–90
- 17 Anurag K, Kumar S R. Synthesis of graphene through electrochemical exfoliation technique in aqueous medium. *Mater Today-Proc*, 2021, 44: 2695–2699
- 18 Wang X. Research progress in preparation of graphene by supercritical CO₂ exfoliation (in Chinese). *China Plast*, 2024, 38: 124–129 [王湘. 超临界CO₂剥离法制备石墨烯的研究进展. 中国塑料, 2024, 38: 124–129]
- 19 Li J, Chen M, Samad A, et al. Wafer-scale single-crystal monolayer graphene grown on sapphire substrate. *Nat Mater*, 2022, 21: 740–747
- 20 Mishra N, Boeckl J, Motta N, et al. Graphene growth on silicon carbide: a review. *Physica Status Solidi (a)*, 2016, 213: 2277–2289
- 21 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, 442: 282–286
- 22 Yang W, Chen G, Shi Z, et al. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nat Mater*, 2013, 12: 792–797
- 23 Yan H, Yang H, Lin S, et al. Effect of staged methane flow on morphology and growth rate of graphene monolayer domains by low-pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2021, 736: 138921
- 24 Cushing G W, Johánek V, Navin J K, et al. Graphene growth on Pt(111) by ethylene chemical vapor deposition at surface temperatures near 1000 K. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 4759–4768
- 25 Wang B, Ma X, Caffio M, et al. Size-selective carbon nanoclusters as precursors to the growth of epitaxial graphene. *Nano Lett*, 2011, 11: 424–430
- 26 Wang X, Yuan Q, Li J, et al. The transition metal surface dependent methane decomposition in graphene chemical vapor deposition growth. *Nanoscale*, 2017, 9: 11584–11589
- 27 Kim S J, Kim D W, Jung H T. Key growth parameters affecting the domain structure of chemical vapor deposition (CVD)-grown graphene on nickel. *RSC Adv*, 2013, 3: 22909–22913
- 28 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
- 29 Meca E, Lowengrub J, Kim H, et al. Epitaxial graphene growth and shape dynamics on copper: phase-field modeling and experiments. *Nano Lett*, 2013, 13: 5692–5697
- 30 Vlassioux 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
- 31 Ani M H, Kamarudin M A, Ramlan A H, et al. A critical review on the contributions of chemical and physical factors toward the nucleation and growth of large-area graphene. *J Mater Sci*, 2018, 53: 7095–7111
- 32 Shu H, Tao X M, Ding F. What are the active carbon species during graphene chemical vapor deposition growth? *Nanoscale*, 2015, 7: 1627–1634
- 33 Wu P, Zhang Y, Cui P, et al. Carbon dimers as the dominant feeding species in epitaxial growth and morphological phase transition of graphene on different Cu substrates. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 216102
- 34 Li P, Li Z, Yang J. Dominant kinetic pathways of graphene growth in chemical vapor deposition: the role of hydrogen. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 25949–25955
- 35 Shu H, Chen X, Tao X, et al. Edge structural stability and kinetics of graphene chemical vapor deposition growth. *ACS Nano*, 2012, 6: 3243–3250
- 36 Wu P, Jiang H, Zhang W, et al. Lattice mismatch induced nonlinear growth of graphene. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 6045–6051
- 37 Jiang H, Wu P, Hou Z, et al. Orientation-sensitive nonlinear growth of graphene: an epitaxial growth mechanism determined by geometry. *Phys Rev B*, 2013, 88: 054304
- 38 Patera L L, Bianchini F, Africh C, et al. Real-time imaging of adatom-promoted graphene growth on nickel. *Science*, 2018, 359: 1243–1246
- 39 Artyukhov V I, Liu Y, Yakobson B I. Equilibrium at the edge and atomistic mechanisms of graphene growth. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 15136–15140
- 40 Shu H, Chen X, Ding F. The edge termination controlled kinetics in graphene chemical vapor deposition growth. *Chem Sci*, 2014, 5: 4639–4645

- 41 Zhang X, Wang L, Xin J, et al. Role of hydrogen in graphene chemical vapor deposition growth on a copper surface. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3040–3047
- 42 Zhang X, Xu Z, Hui L, et al. How the orientation of graphene is determined during chemical vapor deposition growth. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2822–2827
- 43 Yuan Q, Yakobson B I, Ding F. Edge-catalyst wetting and orientation control of graphene growth by chemical vapor deposition growth. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 3093–3099
- 44 Dong J, Zhang L, Dai X, et al. The epitaxy of 2D materials growth. *Nat Commun*, 2020, 11: 5862
- 45 Wang L, Xu X, Zhang L, et al. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper. *Nature*, 2019, 570: 91–95
- 46 Hu J, Quan W, Yang P, et al. Epitaxial growth of high-quality monolayer MoS₂ single crystals on low-symmetry vicinal Au(101) facets with different miller indices. *ACS Nano*, 2023, 17: 312–321
- 47 Wang S, Dearle A E, Maruyama M, et al. Catalyst-selective growth of single-orientation hexagonal boron nitride toward high-performance atomically thin electric barriers. *Adv Mater*, 2019, 31: 1900880
- 48 Chen T A, Chuu C P, Tseng C C, et al. Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on Cu (111). *Nature*, 2020, 579: 219–223
- 49 Li J, Li Y, Yin J, et al. Growth of polar hexagonal boron nitride monolayer on nonpolar copper with unique orientation. *Small*, 2016, 12: 3645–3650
- 50 Zhang L, Dong J, Ding F. Substrate screening for the epitaxial growth of a single-crystal graphene wafer. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 758–765
- 51 Wang J, Ren Z, Hou Y, et al. A review of graphene synthesis at low temperatures by CVD methods. *New Carbon Mater*, 2020, 35: 193–208
- 52 Li Z, Zhang W, Fan X, et al. Graphene thickness control via gas-phase dynamics in chemical vapor deposition. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 10557–10562
- 53 Dong J, Geng D, Liu F, et al. Formation of twinned graphene polycrystals. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 7723–7727
- 54 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
- 55 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
- 56 Lee J S, Choi S H, Yun S J, et al. Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride film via self-collimated grain formation. *Science*, 2018, 362: 817–821
- 57 Ding L P, Shao P, Ding F. Mechanism of 2D materials' seamless coalescence on a liquid substrate. *ACS Nano*, 2021, 15: 19387–19393
- 58 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
- 59 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
- 60 Yu Q, Lian J, Siriponglert S, et al. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 113103
- 61 Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2009, 9: 30–35
- 62 Dahal A, Batzill M. Graphene–nickel interfaces: a review. *Nanoscale*, 2014, 6: 2548–2562
- 63 Mattevi C, Kim H, Chhowalla M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3324–3334
- 64 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
- 65 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
- 66 Wu M, Zhang Z, Xu X, et al. Seeded growth of large single-crystal copper foils with high-index facets. *Nature*, 2020, 581: 406–410
- 67 Li X, Wu G, Zhang L, et al. Single-crystal two-dimensional material epitaxy on tailored non-single-crystal substrates. *Nat Commun*, 2022, 13: 1773
- 68 Howard C, Teal G K. Method of fabricating germanium bodies. US Patent, US2692839A, 1954-10-26
- 69 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
- 70 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
- 71 Sun L, Chen B, Wang W, et al. Toward epitaxial growth of misorientation-free graphene on Cu(111) foils. *ACS Nano*, 2022, 16: 285–294
- 72 Luo D, Wang M, Li Y, et al. Adlayer-free large-area single crystal graphene grown on a Cu(111) foil. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903615
- 73 Yao W, Zhang J, Ji J, et al. Bottom-up-etching-mediated synthesis of large-scale pure monolayer graphene on cyclic-polishing-annealed Cu(111). *Adv Mater*, 2022, 34: 2108608
- 74 Lin L, Zhang J, Su H, et al. Towards super-clean graphene. *Nat Commun*, 2019, 10: 1912
- 75 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

- 76 Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109–162
- 77 Matis B R, Burgess J S, Bulat F A, et al. Surface doping and band gap tunability in hydrogenated graphene. *ACS Nano*, 2012, 6: 17–22
- 78 Yankowitz M, Chen S, Polshyn H, et al. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene. *Science*, 2019, 363: 1059–1064
- 79 Zhang Y, Polski R, Lewandowski C, et al. Promotion of superconductivity in magic-angle graphene multilayers. *Science*, 2022, 377: 1538–1543
- 80 Sadeghi M, Ahmadi V. Multilayer graphene based optical bistability. *J Opt Soc Am B*, 2018, 35: 528–532
- 81 Su Z, Song M, Li H, et al. Prestrain guided yield of large single-crystal nickel foils with high-index facets. *Adv Mater*, 2024, 36: 2400248
- 82 Zhang Y, Gomez L, Ishikawa F N, et al. Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 3101–3107
- 83 Zhang Z, Ding M, Cheng T, et al. Continuous epitaxy of single-crystal graphite films by isothermal carbon diffusion through nickel. *Nat Nanotechnol*, 2022, 17: 1258–1264
- 84 Lavin-Lopez M P, Valverde J L, Ruiz-Enrique M I, et al. Thickness control of graphene deposited over polycrystalline nickel. *New J Chem*, 2015, 39: 4414–4423
- 85 Kim S G, Hu Q, Nam K B, et al. Formation process of graphite film on Ni substrate with improved thickness uniformity through precipitation control. *Chem Phys Lett*, 2018, 698: 157–162
- 86 Mafra D L, Olmos-Asar J A, Negreiros F R, et al. Ambient-pressure CVD of graphene on low-index Ni surfaces using methane: a combined experimental and first-principles study. *Phys Rev Mater*, 2018, 2: 073404
- 87 Lahiri J, Miller T, Adamska L, et al. Graphene growth on Ni(111) by transformation of a surface carbide. *Nano Lett*, 2011, 11: 518–522
- 88 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
- 89 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
- 90 Vlassioug 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
- 91 Huang M, Biswal M, Park H J, et al. Highly oriented monolayer graphene grown on a Cu/Ni(111) alloy foil. *ACS Nano*, 2018, 12: 6117–6127
- 92 Wang Z J, Kong X, Huang Y, et al. Conversion of chirality to twisting via sequential one-dimensional and two-dimensional growth of graphene spirals. *Nat Mater*, 2024, 23: 331–338
- 93 Wang M, Huang M, Luo D, et al. Single-crystal, large-area, fold-free monolayer graphene. *Nature*, 2021, 596: 519–524
- 94 May J W. Platinum surface LEED rings. *Surf Sci*, 1969, 17: 267–270
- 95 Zou Z. Unveiling the formation of graphene moiré patterns on fourfold-symmetric supports: geometrical insight. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 22705–22712
- 96 Zou Z, Patera L L, Comelli G, et al. Honeycomb on square lattices: geometric studies and strain analysis of moiré structures at a symmetry-mismatched interface. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 25308–25315
- 97 Hämäläinen S K, Boneschanscher M P, Jacobse P H, et al. Structure and local variations of the graphene moiré on Ir(111). *Phys Rev B*, 2013, 88: 201406
- 98 Pan Y, Zhang H, Shi D, et al. Highly ordered, millimeter-scale, continuous, single-crystalline graphene monolayer formed on Ru (0001). *Adv Mater*, 2009, 21: 2777–2780
- 99 Dedkov Y, Voloshina E, Fonin M. Scanning probe microscopy and spectroscopy of graphene on metals. *Physica Status Solidi (b)*, 2015, 252: 451–468
- 100 Preobrajenski A B, Ng M L, Vinogradov A S, et al. Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates. *Phys Rev B*, 2008, 78: 073401
- 101 Zhang L, Ding F. Mechanism of corrugated graphene moiré superstructures on transition-metal surfaces. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 56674–56681
- 102 Gao M, Pan Y, Huang L, et al. Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111). *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 033101
- 103 Li G, Zhang L, Xu W, et al. Stable silicene in graphene/silicene Van der Waals heterostructures. *Adv Mater*, 2018, 30: 1804650
- 104 Liu M, Gao Y, Zhang Y, et al. Single and polycrystalline graphene on Rh(111) following different growth mechanisms. *Small*, 2013, 9: 1360–1366
- 105 Qi Y, Meng C, Xu X, et al. Unique transformation from graphene to carbide on Re(0001) induced by strong carbon–metal interaction. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 17574–17581
- 106 Martínez J I, Merino P, Pinardi A L, et al. Role of the pinning points in epitaxial graphene moiré superstructures on the Pt(111) surface. *Sci Rep*, 2016, 6: 20354
- 107 Li L, Wang Y, Meng L, et al. Hafnium intercalation between epitaxial graphene and Ir(111) substrate. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 093106

- 108 Zhang L, Dong J, Guan Z, et al. The alignment-dependent properties and applications of graphene moiré superstructures on the Ru(0001) surface. *Nanoscale*, 2020, 12: 12831–12839
- 109 Zhang H G, Sun J T, Low T, et al. Assembly of iron phthalocyanine and pentacene molecules on a graphene monolayer grown on Ru(0001). *Phys Rev B*, 2011, 84: 245436
- 110 Gao L, Guest J R, Guisinger N P. Epitaxial graphene on Cu(111). *Nano Lett*, 2010, 10: 3512–3516
- 111 Sutter E, Albrecht P, Sutter P. Graphene growth on polycrystalline Ru thin films. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 133109
- 112 Dong J, Zhang L, Zhang K, et al. How graphene crosses a grain boundary on the catalyst surface during chemical vapour deposition growth. *Nanoscale*, 2018, 10: 6878–6883
- 113 Coraux J, N'Diaye A T, Busse C, et al. Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano Lett*, 2008, 8: 565–570
- 114 N'Diaye A T, Bleikamp S, Feibelman P J, et al. Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moiré on Ir(111). *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 215501
- 115 Lu J, Yeo P S E, Gan C K, et al. Transforming C₆₀ molecules into graphene quantum dots. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 247–252
- 116 Cui Y, Fu Q, Zhang H, et al. Formation of identical-size graphene nanoclusters on Ru(0001). *Chem Commun*, 2011, 47: 1470–1472
- 117 Guo C, Yang H, Sheng Z, et al. Layered graphene/quantum dots for photovoltaic devices. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3014–3017
- 118 Chen Q L, Wang C F, Chen S. One-step synthesis of yellow-emitting carbogenic dots toward white light-emitting diodes. *J Mater Sci*, 2013, 48: 2352–2357
- 119 Zhu L, Ding F. How the moiré superstructure determines the formation of highly stable graphene quantum dots on Ru(0001) surface. *Nanoscale Horiz*, 2019, 4: 625–633
- 120 Zhao J, Ji P, Li Y, et al. Ultrahigh-mobility semiconducting epitaxial graphene on silicon carbide. *Nature*, 2024, 625: 60–65

Summary for “过渡金属衬底上石墨烯的制备与调控”

Preparation and regulation of graphene on transition metal substrates

Xinlei Wu¹, Haonan Pei¹, Xuefeng Liang¹, Jichen Dong^{2*} & Leining Zhang^{1*}¹ Key Laboratory of Cluster Science, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China² Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China* Corresponding authors, E-mail: dongjichen@iccas.ac.cn; leiningzhang@bit.edu.cn

Since the successful exfoliation of graphene in 2004, it has attracted much attention due to its high stability, exceptional mechanical properties, and excellent electronic and thermal conductivity. The unique two-dimensional structure makes graphene an ideal candidate for various nano-devices and quantum devices. The synthesis of graphene is a complicated chemical process determined by both thermodynamics and kinetics. To precisely control the epitaxial growth of graphene, a deep understanding of the interplay between graphene and substrates is necessary. In this review, the synthesis and formation mechanisms of graphene on different transition metal surfaces by chemical vapor deposition were discussed. During graphene growth, transition metals serve as catalysts that not only facilitate the decomposition of carbon sources but also promote the incorporation of carbon atoms into graphene islands. Meanwhile, they provide a crystalline template for regulating the orientation and alignment of graphene islands. By choosing appropriate substrate structures, the epitaxial growth of wafer-scale single-crystal graphene films has been achieved, by seamlessly stitching a large number of unidirectionally aligned graphene islands. Additionally, the morphology and properties of graphene are highly dependent on the lattice mismatch between graphene and transition metals. In general, graphene grown on small-mismatch Cu and Ni substrates shows a flat structure. These substrates have been widely used for synthesizing wafer-scale single-crystal graphene. To date, high-quality monolayer and multilayer graphene wafers have been successfully achieved on Cu and Ni substrates, respectively. Cu/Ni alloyed substrates are popular for controlling the thickness of graphene films. By contrast, graphene on large-mismatch metal substrates, such as Ru, Rh, Pt, Ir, Re, Pd, etc., typically exhibited height-fluctuated moiré superstructures. This is ascribed to the site-dependent interaction between graphene and substrates. Their non-uniform surface features enable graphene moiré superstructures' new applications in templating the fabrication of metal clusters and the self-assembly of molecules. Besides, these large-mismatch metal substrates were also used to synthesize graphene quantum dots. So far, significant progress has been achieved in the preparation of graphene, but there are still many challenges to realizing its industrial application. For example, despite the high quality of graphene grown on transition metal substrates, these substrates are not suitable for the real applications of graphene. A transfer process that avoids introducing defects or affecting the properties of graphene is highly demanded. Meanwhile, more and more researchers have dedicated to the exploration and development of techniques for synthesizing graphene on insulated substrates. Additionally, bilayer graphene exhibits a tunable bandgap under an applied electric field, and adjusting the rotation angle between the two layers can introduce new physical properties. However, research on the synthesis of bilayer graphene and the regulation of their rotational angle is still in its early stages. A deep understanding of the underlying mechanisms for controlling the thickness and rotation angle of graphene layers is needed. These studies are expected to broaden the application field of graphene, establishing a solid foundation for future industrial applications.

graphene, chemical vapor deposition, transition metal substrates, mechanisms of growth, moiré superstructuredoi: [10.1360/TB-2024-1186](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1186)