

文章编号: 1007-8827(2011)01-0071-10

石墨烯的化学气相沉积法制备

任文才, 高力波, 马来鹏, 成会明

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

摘要: 化学气相沉积(CVD)法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、生长面积大等优点,逐渐成为制备高质量石墨烯的主要方法。通过简要分析石墨烯的几种主要制备方法(胶带剥离法、化学剥离法、SiC外延生长法和CVD方法)的原理和特点,重点从结构控制、质量提高以及大面积生长等方面评述了CVD法制备石墨烯及其转移技术的研究进展,并展望了未来CVD法制备石墨烯的可能发展方向,如大面积单晶石墨烯、石墨烯带和石墨烯宏观体的制备与无损转移等。

关键词: 石墨烯;制备;化学气相沉积法;转移

中图分类号: TQ127.1⁺1

文献标识码: A

1 前言

自从1985年富勒烯^[1]和1991年碳纳米管^[2]被发现以来,碳纳米材料的研究一直是材料研究领域的热点,引起了世界各国研究人员的极大兴趣。虽然碳的三维(石墨和金刚石)、零维(富勒烯)和一维(碳纳米管)同素异形体都相继被发现,但作为二维同素异形体的石墨烯长期以来被认为由于热力学上的不稳定性而难以独立存在,在实验上难以获得足够大的高质量样品,因此石墨烯的研究一直处于理论探索阶段。直到2004年,英国曼彻斯特大学的科学家利用胶带剥离高定向热解石墨(HOPG)获得了独立存在的高质量石墨烯^[3],并提出了表征石墨烯的光学方法,对其电学性能进行了系统研究,发现石墨烯具有很高的载流子浓度、迁移率和亚微米尺度的弹道输运特性,从而掀起了石墨烯研究的热潮。石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成的二维蜂窝状结构,是构成其他维数碳材料的基本结构单元。石墨烯可以包覆成零维的富勒烯,卷曲成一维的碳纳米管或者堆垛成三维的石墨^[4]。由于独特的二维结构特征和极佳的晶体学质量,石墨烯的载流子表现出类似于光子的行为,为研究相对论量子力学现象提供了理想的实验平台^[5-8],此外石墨烯还具有优异的电学^[9]、光学^[10]、热学^[11]、力学^[12]等特性,因此在场效应晶体管、集成电路、单分子探测器、透明导

电薄膜、功能复合材料、储能材料、催化剂载体等方面有广阔的应用前景^[4,7]。关于石墨烯的能带结构以及特殊的物理性能,已经在本刊其他评述论文^[13]中介绍,本文就不再重复。

材料的制备是研究其性能和探索其应用的前提和基础。尽管目前已经有多种制备石墨烯的方法,石墨烯的产量和质量都有了很大程度的提升,极大促进了对石墨烯本征物性和应用的研究,但是如何针对不同的应用实现石墨烯的宏量控制制备,对其质量、结构进行调控仍是目前石墨烯研究领域的重要挑战。本文首先简要介绍了石墨烯的几种主要制备方法的原理和特点,继而详细地评述了近两年发展起来的化学气相沉积(CVD)制备方法及其相应的石墨烯转移技术的研究进展,并展望了未来CVD法制备石墨烯的可能发展方向。

2 石墨烯的主要制备方法

胶带剥离法(或微机械剥离法):2004年由英国曼彻斯特大学的Geim研究组发展的一种制备石墨烯的方法,它利用胶带的粘合力,通过多次粘贴将HOPG、鳞片石墨等层层剥离,然后将带有石墨薄片的胶带粘贴到硅片等目标基体上,最后用丙酮等溶剂去除胶带,从而在硅片等基体上得到单层和少层的石墨烯^[3,14]。该方法具有过程简单,产物质量高

收稿日期:2010-12-31; 修回日期:2011-02-14

基金项目:国家自然科学基金(50872136,50972147,50921004)、中国科学院知识创新项目(KJCX2-YW-231)。

通讯作者:任文才,研究员。E-mail: wrcen@imr.ac.cn;成会明,研究员。E-mail: cheng@imr.ac.cn;高力波。E-mail: lbgao@imr.ac.cn

作者简介:任文才(1973-),男,山东东营人,博士,研究员,主要研究方向为石墨烯和碳纳米管的制备、物性和应用。

E-mail: wrcen@imr.ac.cn

的优点,所以被广泛用于石墨烯本征物性的研究,但产量低,难以实现石墨烯的大面积和规模化制备。

化学剥离法:利用氧化反应在石墨层的碳原子上引入官能团,使石墨的层间距增大,从而削弱其层间相互作用,然后通过超声或快速膨胀将氧化石墨层层分离得到氧化石墨烯,最后通过化学还原或高温还原等方法去除含氧官能团得到石墨烯^[15-16]。该方法是目前可以宏量制备石墨烯的有效方法,并且氧化石墨烯可很好地分散在水中、易于组装,因此被广泛用于透明导电薄膜、复合材料以及储能等宏量应用研究。然而,氧化、超声以及后续还原往往会造成碳原子的缺失,因此化学剥离方法制备的石墨烯含有较多缺陷、导电性差。

碳化硅(SiC)外延生长法:利用硅的高蒸汽压,在高温(通常 $>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$)和超高真空(通常 $<10^{-6}\text{ Pa}$)条件下使硅原子挥发,剩余的碳原子通过结构重排在 SiC 表面形成石墨烯层^[17]。采用该方法可以获得大面积的单层石墨烯,并且质量较高。然而,由于单晶 SiC 的价格昂贵,生长条件苛刻,并且生长出来的石墨烯难于转移,因此该方法制备的石墨烯主要用于以 SiC 为衬底的石墨烯器件的研究。

CVD 法:利用甲烷等含碳化合物作为碳源,通过其在基体表面的高温分解生长石墨烯。从生长机理上主要可以分为两种(图 1 所示)^[18]:(1)渗碳析碳机制:对于镍等具有较高溶碳量的金属基体,碳源裂解产生的碳原子在高温时渗入金属基体内,在降温时再从其内部析出成核,进而生长成石墨烯;(2)表面生长机制:对于铜等具有较低溶碳量的金属基体,高温下气态碳源裂解生成的碳原子吸附于金属表面,进而成核生长成“石墨烯岛”,并通过“石墨烯岛”的二维长大合并得到连续的石墨烯薄膜。由于 CVD 方法制备石墨烯简单易行,所得石墨烯质量很高,可实现大面积生长,而且较易于转移到各种基体上使用,因此该方法被广泛用于制备石墨烯晶体管和透明导电薄膜,目前已逐渐成为制备高质量石墨烯的主要方法。

3 石墨烯的 CVD 法制备

CVD 方法是上世纪 60 年代发展起来的一种制备高纯度、高性能固体材料的化学过程,早期主要用于合金刀具的表面改性,后来被广泛应用于半导体工业中薄膜的制备,如多晶硅和氧化硅膜的沉积。近年来,各种纳米材料尤其是碳纳米管、氧化锌纳米结构、氮化镓纳米线等的制备,进一步推动了 CVD

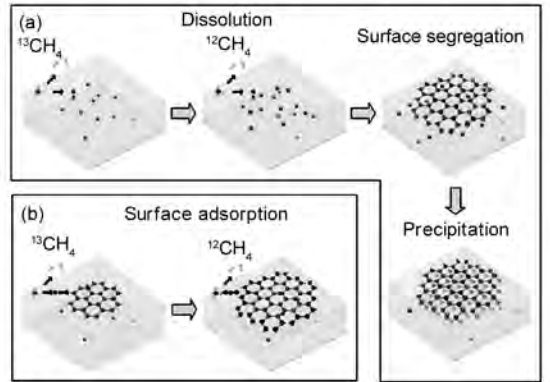


图 1 CVD 法生长石墨烯的(a)渗碳析碳机制与(b)表面生长机制示意图^[18]

Fig. 1 (a) Segregation and/or precipitation mechanism and (b) surface adsorption mechanism of CVD growth of graphene^[18]

方法的发展^[19]。

CVD 法制备石墨烯早在 20 世纪 70 年代就有报道^[20-21],当时主要采用单晶 Ni 作为基体,但所制备出的石墨烯主要采用表面科学的方法表征,其质量和连续性等都不清楚。随后,人们采用单晶 Co、Pt、Pd、Ir、Ru 等基体^[22]在低压和超高真空中也实现了石墨烯的制备。但直到 2009 年初,麻省理工学院的 J. Kong 研究组^[23]与韩国成均馆大学的 B. H. Hong 研究组^[24]才利用沉积有多晶 Ni 膜的硅片作为基体制备出大面积少层石墨烯,并将石墨烯成功地从基体上完整地转移下来,从而掀起了 CVD 法制备石墨烯的热潮。

石墨烯的 CVD 生长主要涉及三个方面:碳源、生长基体和生长条件(气压、载气、温度等)。

碳源:目前生长石墨烯的碳源主要是烃类气体,如甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)等。最近,也有报道使用固体碳源 SiC 生长石墨烯^[25]。选择碳源需要考虑的因素主要有烃类气体的分解温度、分解速度和分解产物等。碳源的选择在很大程度上决定了生长温度,采用等离子体辅助等方法也可降低石墨烯的生长温度。

生长基体:目前使用的生长基体主要包括金属箔或特定基体上的金属薄膜。金属主要有 Ni^[23-24,26-28]、Cu^[29-34]、Ru^[35-41]以及合金^[42]等,选择的主要依据有金属的熔点、溶碳量以及是否有稳定的金属碳化物等。这些因素决定了石墨烯的生长温度、生长机制和使用的载气类型。另外,金属的晶体类型和晶体取向也会影响石墨烯的生长质量。除金属基体外,MgO^[43]等金属氧化物最近也被用来生长

石墨烯,但所得石墨烯尺寸较小(纳米级),难以实际应用。

生长条件:从气压的角度可分为常压、低压($10^5\text{ Pa} \sim 10^{-3}\text{ Pa}$)和超低压($<10^{-3}\text{ Pa}$);据载气类型不同可分为还原性气体(H_2)、惰性气体(Ar 、 He)以及二者的混合气体;据生长温度不同可分为高温($>800\text{ }^\circ\text{C}$)、中温($600\text{ }^\circ\text{C} \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$)和低温($<600\text{ }^\circ\text{C}$),主要取决于碳源的分解温度。

下面就上述三个方面着重分析一下目前 CVD 法制备石墨烯的主要进展。

石墨烯的 CVD 法制备最早采用多晶 Ni 膜作为生长基体。麻省理工学院的 J. Kong 研究组^[23]通过电子束沉积的方法,在硅片表面沉积 500 nm 的多晶 Ni 膜作为生长基体,利用 CH_4 为碳源、 H_2 为载气

的 CVD 法生长石墨烯,生长温度为 $900\text{ }^\circ\text{C} \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 。韩国成均馆大学的 B. H. Hong 研究组^[24]采用类似的 CVD 法生长石墨烯:生长基体为电子束沉积的 300 nm 的 Ni 膜,碳源为 CH_4 ,生长温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,载气为 H_2 和 Ar 的混合气,降温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ 。图 2 为采用该生长条件制备的石墨烯的形貌图。由于 Ni 生长石墨烯遵循渗碳析碳生长机制,因此所得石墨烯的层数分布很大程度上取决于降温速率。采用 Ni 膜作为基体生长石墨烯具有以下特点:石墨烯的晶粒尺寸较小,层数不均且难以控制,在晶界处往往存在较厚的石墨烯,单层石墨烯呈无序堆叠。此外,由于 Ni 与石墨烯的热膨胀率相差较大,因此降温造成石墨烯的表面含有大量褶皱。

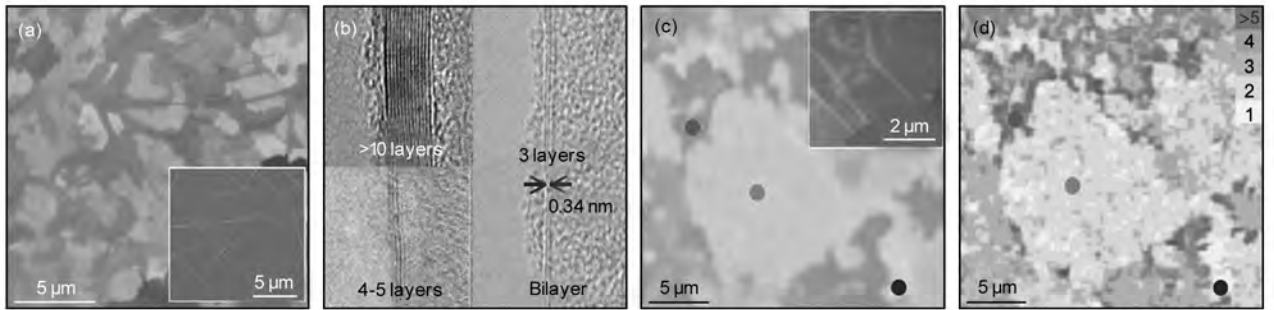


图 2 Ni 膜上生长的石墨烯^[24]。(a) 在 300 nm 厚的 Ni 膜和 1 mm 厚(插图)的镍箔上生长的石墨烯的 SEM 照片;(b) 不同层数石墨烯的 TEM 照片;(c) 转移到 300 nm SiO_2/Si 基体表面的石墨烯的光学显微镜照片,插图给出了石墨烯褶皱的 AFM 像;(d) 与 c 对应的拉曼光谱面扫描图 Fig. 2 Graphene grown on Ni films^[24]。(a) SEM images of as-grown graphene films on 300 nm thick nickel layers and 1 mm thick Ni foil (inset); (b) TEM images of graphene films of different thicknesses; (c) An optical microscope image of the graphene films transferred to a Si substrate capped with 300 nm thick SiO_2 layer, with the inset AFM image showing typical rippled structures; (d) A confocal scanning Raman image corresponding to c

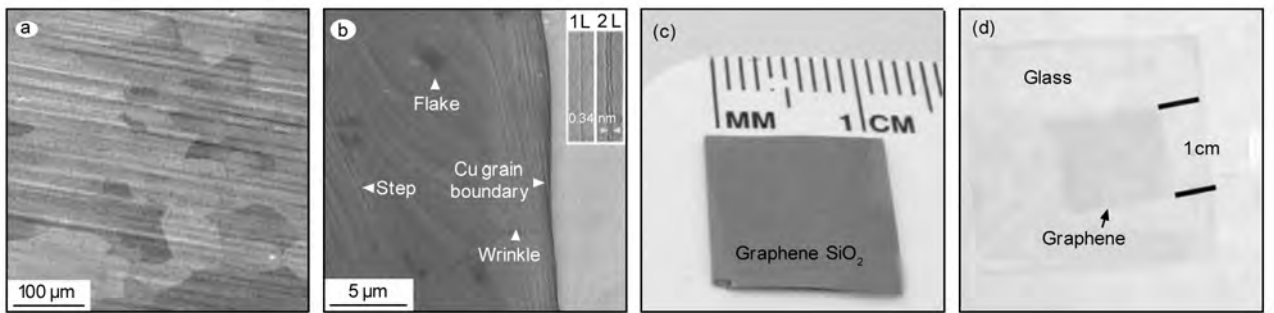


图 3 铜箔上生长的石墨烯^[29]。(a), (b) 分别为铜箔上生长的石墨烯的低倍和高倍 SEM 照片; (c), (d) 分别为转移到 SiO_2/Si 基体和玻璃表面的石墨烯^[29]

Fig. 3 Graphene grown on Cu foils^[29]。(a) Low-magnification and (b) high-magnification SEM images of graphene grown on Cu foils; (c), (d) The graphene films transferred onto a SiO_2/Si substrate and a glass plate, respectively

由于采用 Ni 膜生长的石墨烯存在晶粒尺寸小、在晶界处存在多层石墨烯、层数难以控制等问题,美

国德州大学奥斯汀分校的 R. S. Ruoff 研究组提出了利用 Cu 箔生长单层为主的大面积石墨烯^[29]。他

们采用 CH_4 为碳源,用 $25\ \mu\text{m}$ 厚的铜箔制备出尺寸可达厘米级的石墨烯(图 3)。与 Ni 不同,Cu 具有较低的溶碳量,石墨烯的生长遵循表面生长机制^[18],所得石墨烯中单层石墨烯的含量达 95% 以上,其余为双层和三层石墨烯。他们还发现,单层石墨烯具有大的晶粒尺寸,并可以连续地跨过铜箔表面的台阶和晶界,而其中双层和三层石墨烯的尺寸不会随反应时间的延长而增大。韩国成均馆大学的 B. H. Hong 研究组进一步发展了该方法,他们利用铜箔柔韧可卷曲的特点,将 30 英寸的铜箔通过卷曲的方式放置到直径为 8 英寸的 CVD 反应炉中,结合热释放胶带的连续滚压转移方法制备出 30 英寸的石墨烯膜,其透光率可达 97.4%^[31],非常接近于单层石墨烯的 97.7%^[10]。目前大部分以 Cu 为基体生长石墨烯的研究,均采用了低压(50 Pa ~ 5 kPa)条件^[29-31,34],温度在 900 °C 以上,基体为较高纯度的 Cu 箔(纯度 > 99%),载气为还原气体 H_2 。采用该方法制备石墨烯,由于具有可控性好、铜箔价格低廉及易于转移和规模化制备等优点,有望在透明导电薄膜应用方面首先取得突破^[31]。

由于低压 CVD 对反应设备及体系压力要求高,一定程度上限制了石墨烯的低成本、规模化生

产。最近,中国科学院金属研究所的成会明、任文才研究组^[32]和麻省理工学院的 J. Kong 研究组^[33]提出了利用铜箔作为基体的常压 CVD 法制备石墨烯,并发现通过调节载气的成分,可以有效地提高石墨烯的质量。图 4 是常压条件下在铜箔基体上生长的石墨烯。可以发现,通过降低生长过程中还原气体 H_2 的比例,能够有效减少石墨烯岛的数量,显著加快石墨烯的生长速度和提高石墨烯的质量。在不添加 H_2 的条件下,石墨烯的生长可在 1 min 之内完成,并且制备出的石墨烯薄膜在 550 nm 时的透光率为 96.3%,平均表面电阻小于 $350\ \Omega/\square$,除最近报道的采用改进转移方法及 HNO_3 掺杂得到的超大石墨烯薄膜外^[31],该结果优于采用 Ni 为基体的常压 CVD 以及采用 Cu 为基体的低压 CVD 制备的石墨烯薄膜的性能。他们认为:一方面, H_2 的存在可有效抑制甲烷的分解,进而影响石墨烯的成核、最初形成的石墨烯岛的数量以及最终得到的石墨烯薄膜中不同石墨烯岛间连接形成的缺陷的数量;另一方面,高温时溶入的 H_2 在降温过程中会释放,进一步加剧了石墨烯褶皱的生成^[32]。总之,采用 Cu 基体生长石墨烯,目前仍然是生长均匀单层石墨烯的最佳方法,对石墨烯的应用研究起到了极大的推动作用。

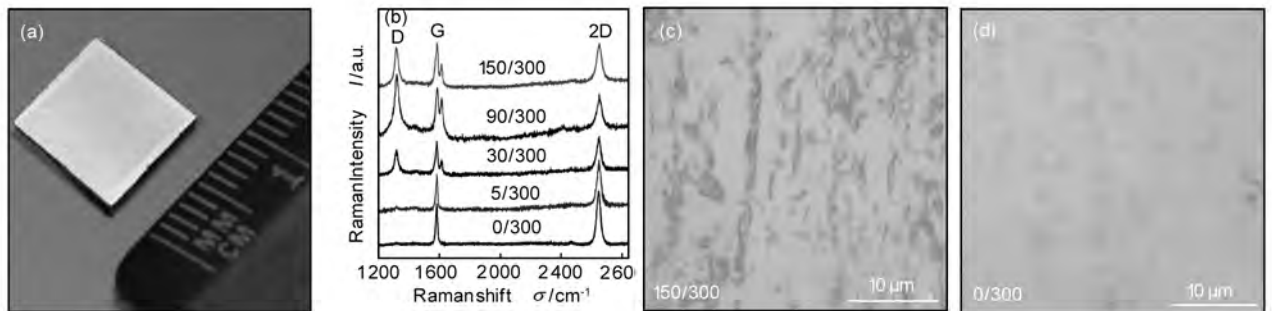


图 4 常压下在铜箔上生长的石墨烯^[32]。(a) 转移到 SiO_2/Si 表面的石墨烯(不添加氢气的条件下制备);(b) 石墨烯的拉曼光谱(不同载气成分分配比条件下制备,图中数字代表 H_2 流量/总气流量);(c) 石墨烯的光学照片(150 mL/min H_2 /150 mL/min Ar 条件下制备);(d) 石墨烯的光学照片(不添加氢气的条件下制备)

Fig. 4 Graphene grown on Cu foils under ambient pressure^[32]. (a) Photograph of a graphene film prepared without H_2 and transferred onto a SiO_2/Si substrate, with a size of ~10 mm; (b) Raman spectra of graphene films grown by different H_2 flow rates (0, 5, 30, 90, and 150 mL/min) but a constant total flow rate (300 mL/min); (c) and (d) Typical optical images of the graphene films grown by a H_2 flow rate of 150 mL/min (c) and 0 mL/min (d)

为了深入理解 Cu 上生长的石墨烯的质量,美国阿贡国家实验室的 N. P. Guisinger 研究组近期研究了在 Cu (111) 单晶表面生长的石墨烯的形貌^[44]。他们采用 C_2H_4 为生长碳源,温度为 1000 °C,生长气压为 10^{-3} Pa。研究结果表明:石墨烯的生长始于大量离散的单晶石墨烯岛,随着生长过程的进

行,这些石墨烯岛逐渐长大,并最终相互连接成连续的石墨烯薄膜。这种生长模式是典型的表面生长过程,与在多晶铜箔上采用同位素标记的方法研究得到的结论相同^[18]。图 5 给出了在单晶 Cu 基片上生长的石墨烯的扫描隧道显微镜 (STM) 表征结果。对莫尔条纹和原子分辨率的 STM 像分析表明,形核

在 Cu 单晶上的单晶石墨烯岛具有不同的晶体取向,从而导致片层的结合处形成线缺陷。这类似于三维材料中的晶界结构,因此有学者将此类石墨烯

称为“多晶石墨烯”^[25,45]。从提高石墨烯质量的角度来说,进一步改进制备方法以增大单晶石墨烯岛的尺寸和减少晶界结构,具有极为重要的意义。

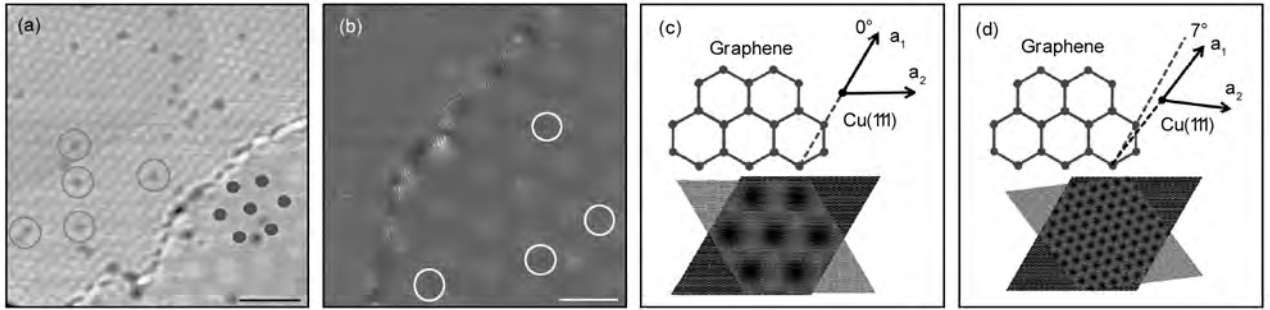


图 5 单晶 Cu 基体上生长的多晶石墨烯^[44]. (a) 晶界处的 STM 像,晶界两侧表现出不同的莫尔条纹;(b) 晶界处原子分辨率的 STM 像,给出了石墨烯的蜂窝结构;(c) 观察到最多的周期为 ~6.6 nm 的 Cu (111) 表面上石墨烯莫尔条纹;(d) 周期为 ~2.0 nm 的 Cu (111) 表面上石墨烯的莫尔条纹

Fig. 5 Polycrystalline graphene grown on single crystal Cu substrate^[44]. (a) STM image at a domain boundary showing two different Moiré patterns in the two domains; (b) Atomic resolution STM image at a domain boundary, showing the honeycomb structure of graphene; (c) The most observed (~30%) Moiré pattern of graphene on Cu (111) with a periodicity of ~6.6 nm; (d) Another typical Moiré pattern of graphene on Cu (111) with a periodicity of ~2.0 nm

相比于表面生长机制,目前的渗碳析碳机制在制备单晶石墨烯方面更具优势。中国科学院物理研究所的高鸿钧研究组^[39],采用单晶 Ru(0001)作为基体,在超高真空 (10^{-7} Pa) 和 1 000 °C 的生长条件下,制备出毫米级的单晶石墨烯(图 6)。由于单晶

Ru 中存在固溶碳,因此该研究仅利用了析碳过程生长石墨烯。但因该方法需要采用昂贵的单晶金属作为基体,而且石墨烯与基体的结合较强,难以转移,从而限制了该方法的进一步应用。

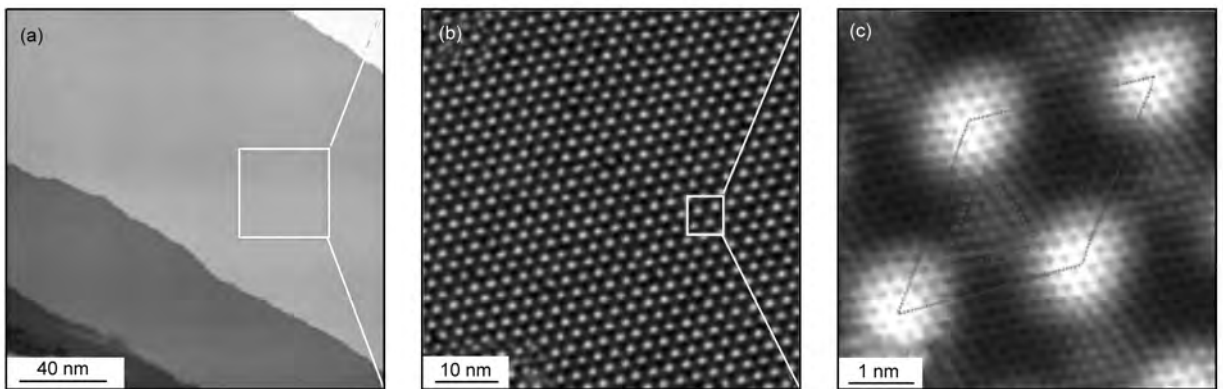


图 6 Ru (0001) 表面上生长的单晶石墨烯的 STM 像^[39]. (a) 跨过 Ru(0001) 表面台阶的原子级平整的石墨烯;(b) 由石墨烯和 Ru 基体叠加形成的六角莫尔条纹像;(c) 莫尔条纹晶胞的原子分辨率的 STM 像

Fig. 6 STM images of the graphene grown on Ru (0001) surface^[39]. (a) The atomically flat graphene flake extended over entire Ru terraces; (b) The hexagonal Moiré pattern formed by the superposition of graphene and the Ru substrate; (c) Atomic resolution image of one unit cell of the Moiré pattern

尽管 CVD 法制备石墨烯的研究时间很短,但其飞速的发展使笔者可以大胆预测:CVD 法制备的石墨烯在未来两年内很有可能获得应用。然而,采用 CVD 法制备高质量石墨烯的工作才刚刚起

步。虽然目前 CVD 石墨烯的质量较高,有望满足在透明导电薄膜等方面的应用要求,但是对电子器件而言,与硅材料相比,现有的 CVD 法制备的石墨烯在电子迁移率等方面并不具有显著优势。因此,

基于 CVD 方法的大面积、高质量单晶石墨烯的制备有可能成为近期的研究热点。此外,如何实现石墨烯带以及石墨烯宏观体的制备,进而扩展石墨烯的性能和应用;如何实现石墨烯在聚合物等基体上的低温生长等,也是 CVD 方法的未来发展方向。

4 石墨烯的转移技术

石墨烯的转移技术是指根据研究的需要,将石墨烯在不同基体之间转移的方法,通常是将石墨烯从制备基体转移到目标基体之上。由于一般需要将石墨烯放置在特定的基体上进行表征、物性测量以及应用研究,因此石墨烯转移技术的研究在一定程度上决定了石墨烯的发展前景。从某种意义上讲,石墨烯的发现正是得益于石墨烯转移技术的发明,即把石墨烯从胶带转移到硅片上^[3,14]。

石墨烯与金属基体间的电荷转移,掩盖了石墨烯的本征性能。在上世纪 70 年代用过渡族金属生长单层石墨的研究中^[20-21],由于没有将生长出的单层石墨转移下来,因此其奇特的性能一直未被发现。如果当时能够从金属基体上将石墨烯转移下来,那么石墨烯的发现或许会提前 30 年。近期 CVD 方法制备石墨烯的快速发展与石墨烯转移技术的发展息息相关。

理想的石墨烯转移技术应具有如下特点:(1) 保证石墨烯在转移后结构完整、无破损;(2) 对石墨烯无污染(包括掺杂);(3) 工艺稳定、可靠,并具有高的适用性。对于仅有原子级或者数纳米厚度的石墨烯而言,由于其宏观强度低,转移过程中极易破损,因此与初始基体的无损分离是转移过程所必须解决的首要问题。

“腐蚀基体法”是解决上述问题的一个有效方法,它最初被用于转移胶带剥离法制备的石墨烯,即将石墨烯从硅片表面转移到其他基体上。如图 7 所示^[46],研究者使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为转移介质,1 mol/L 的 NaOH 作为腐蚀液,腐蚀温度为 90 °C,在把粘附有石墨烯的 PMMA 薄膜从原始硅基底上分离后,室温下将其粘贴到目标基体上,最后利用丙酮清洗掉 PMMA,实现了石墨烯的转移。图 7(b)、(c) 分别是转移前后的石墨烯样品的光学显微镜照片。可以看到,转移前后石墨烯的形貌并未发生很大变化,石墨烯基本可以完整地由硅片表面转移到另一个硅片表面。该方法由于使用了转移介质(即 PMMA 薄膜),确保了其转移的可靠性和

稳定性,之后被广泛用于转移 CVD 石墨烯。

图 8 是腐蚀基体法转移 CVD 生长石墨烯的示意图。首先,利用旋涂、滚压等方法在石墨烯上涂覆转移介质,如 PMMA^[23,29-30,33,46]、聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[24,32]、胶带^[31-32]等。然后,将带有转移介质和石墨烯的金属基片放入合适的腐蚀液中将金属腐蚀掉,得到漂浮在溶液表面的转移介质/石墨烯的薄膜。选用的腐蚀液有 FeCl₃ 溶液(腐蚀金属 Cu 等)^[29-33]、酸溶液(腐蚀金属 Ni 等)^[23-24]、碱溶液(腐蚀硅片)^[46]等。随后,将转移介质/石墨烯的薄膜从腐蚀液中捞出,清洗后,粘贴到目标基体上。为了表征石墨烯的结构和制作电子器件,通常需要将石墨烯放置在硅片上;而为了测试石墨烯的透光性,需要将其放置在玻璃等透明基体上;为了透射电子显微镜观察,则需将之放置在微栅上;而如要制作石墨烯柔性透明导电薄膜,则需要将石墨烯放置在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等柔性透明基体上。最后,将转移介质用适当的方式去除,从而实现 CVD 石墨烯到目标基体的转移。PMMA 可以采用高温热分解或者有机溶剂清洗去除,PDMS 可直接揭下,而胶带则需根据具体类型采用不同方法去除。

以硅片表面沉积的 Ni 膜为基体,可以通过 CVD 方法生长出少层的石墨烯^[23-24]。腐蚀基体法首先在转移此类 CVD 生长的石墨烯方面取得了成功^[23]。然而,使用 PMMA 薄膜作为转移介质的工艺流程较为复杂,并且由于涂覆的 PMMA 薄膜的厚度小(~300 nm)、易于破损,因此在转移大面积石墨烯时具有局限性。美国德州大学奥斯汀分校的 R. S. Ruoff 研究组在利用 PMMA 转移 Cu 箔生长的石墨烯时发现,由于 CVD 生长的石墨烯复制了 Cu 箔表面的台阶状结构,加之 PMMA 具有一定强度和硬度,转移过程中 PMMA 表面上起伏的石墨烯难以与平整的硅片充分接触,可导致裂痕等缺陷。因此他们采用二次溶解的方法将转移到硅片后的 PMMA 薄膜用原溶液重溶,以促进石墨烯与硅片的接触,从而减少了石墨烯的破损^[30]。此外,韩国成均馆大学的 B. H. Hong 研究组开展了采用 PDMS 薄片作为转移介质的研究工作^[24]。如图 9 所示,他们首先将制作好的 PDMS 片的光滑面粘贴在石墨烯的表面,静置去除气泡。然后将带有 PDMS 的生长有石墨烯的 Ni 基体放入腐蚀液中(FeCl₃ 溶液或者酸溶液)。腐蚀完成后,带有石墨烯的 PDMS 片会漂浮在液面上。用水清洗 PDMS 片后,将其粘贴在目标

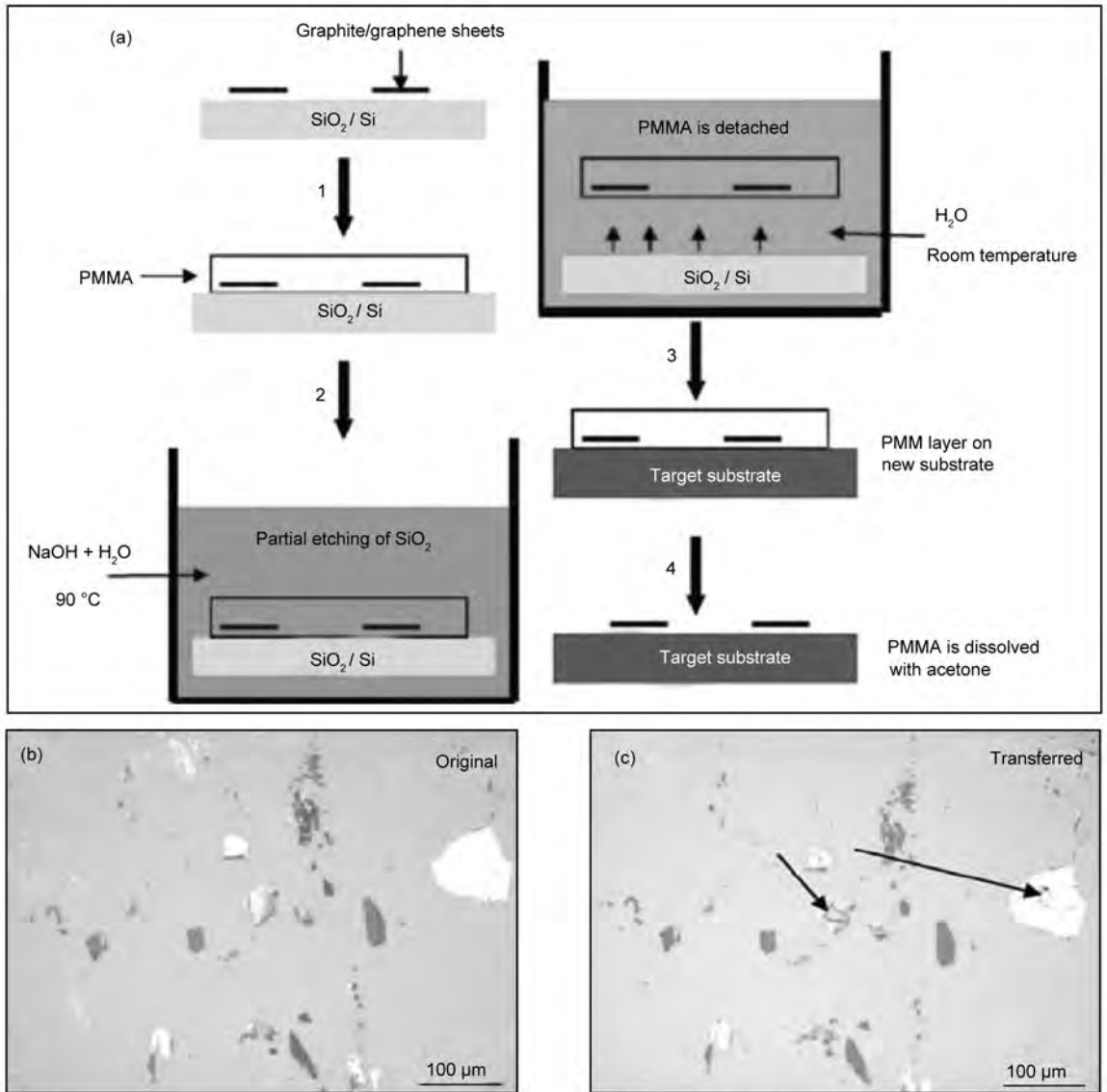


图 7 石墨烯从 SiO₂/Si 基体到其他任意基体的转移^[46]. (a) 转移过程示意图；
(b) 和 (c) 分别为原始 SiO₂/Si 基体和转移后 SiO₂/Si 基体上石墨烯的光学照片

Fig. 7 Transfer of graphene from a SiO₂/Si substrate to an arbitrary substrate^[46]. (a) Schematic diagram of the transferring process; (b) and (c) Optical images of macroscopic regions having graphite and graphene flakes on (b) the original and (c) the transferred SiO₂/Si substrates

基体上,静置去除气泡后再揭下 PDMS,即可将石墨烯转移到目标基体之上。这种方法利用了 PDMS 与常见材料的结合力非常小的特性,可以将石墨烯转移到多种基体上,如硅片、玻璃、PET 等。但是,由于 PDMS 具有弹性,在操作过程中产生的拉伸易于使石墨烯产生一定量的微裂纹。所以,该方法对操作技能具有较高要求,因而并未得到广泛使用。

热释放胶带是最近采用的新型石墨烯转移介质。其特点是常温下具有一定的粘合力,在特定温度以上,粘合力急剧下降甚至消失,表现出“热释放”特性。基于热释放胶带的转移过程与上述的

PMMA 转移方法类似,主要优点是可实现大面积石墨烯向柔性目标基体的转移(如 PET),工艺流程易于标准化和规模化,有望在透明导电薄膜的制备方面首先获得应用,如韩国成均馆大学的研究者采用该方法成功实现了 30 英寸石墨烯的转移^[31](图 10)。该方法中的“热滚压”技术是实现完整转移关键步骤,相比于“热平压”具有更佳的转移效果。然而,“热滚压”技术目前不适用于脆性基体上的转移,例如硅片、玻璃等,因此限制了该方法的应用范围。

此外,无转移介质的“腐蚀基体法”由于其工艺

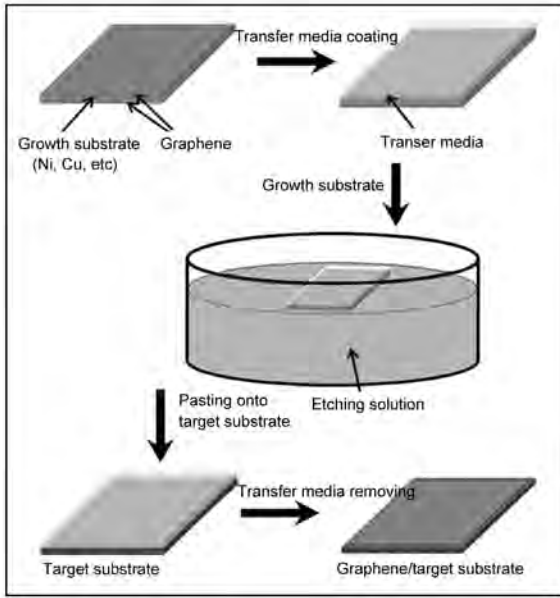


图 8 腐蚀基体法转移 CVD 生长的石墨烯的示意图
 Fig. 8 Schematic diagram of transferring CVD grown graphene by etching substrate

过程更简单,也得到了一定的发展。由于少层石墨烯的强度相比于单层石墨烯更高,因此可以采用该方法对 CVD 生长的少层石墨烯进行转移^[24]。此外,这种方法还适用于小面积、单层石墨烯向特定基体的转移,比如转移到 TEM 的铜微栅上作为碳膜^[47]。但是,其转移的完整度和可靠性还无法与典型的“腐蚀基体法”相比,应用的局限性也很大。

尽管石墨烯的转移技术有了很大的发展,但目前采用的“腐蚀基体法”以牺牲生长基体作为代价,对石墨烯的规模化应用不利,并且在转移大面积石墨烯的结构完整、无污染、工艺稳定等方面仍待提高。另外,除近期发展的采用多晶 Ni、Cu 作为基体 CVD 生长石墨烯外,单晶 Ni、Co、Pt、Ir、Ru 等很早就被用作 CVD 生长石墨烯的基体,并且采用这些基体有可能得到大尺寸的单晶石墨烯。由于单晶基体价格昂贵,加之 Ru、Pt 等贵金属比较难于腐蚀,因此“腐蚀基体法”并不适用转移此类石墨烯。实现单晶表面石墨烯的完整转移具有更大的难度,极具

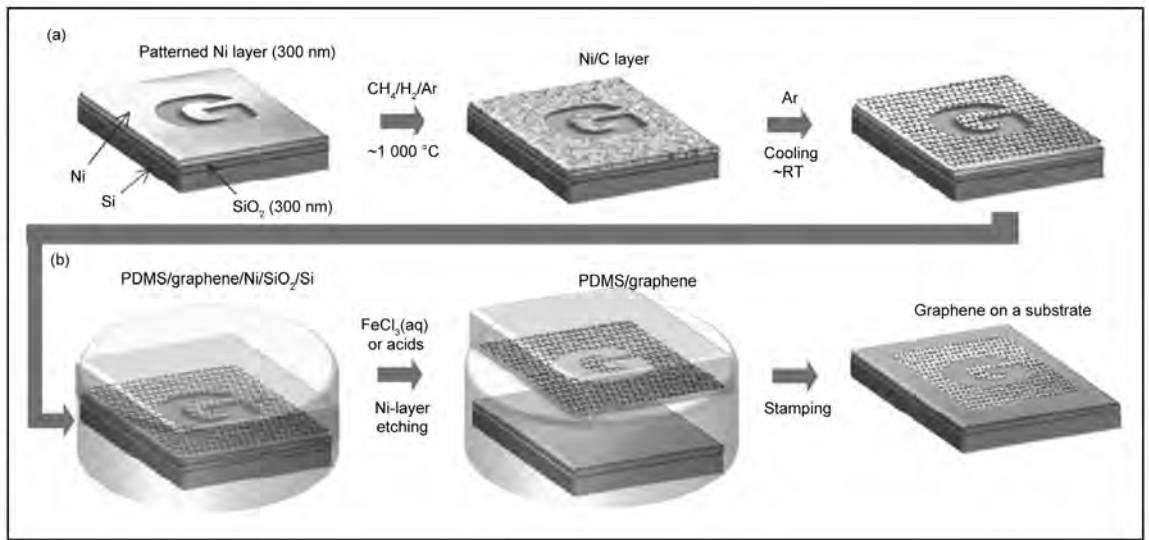


图 9 采用 PDMS 从 Ni 膜上转移石墨烯的示意图^[24]
 Fig. 9 The schematic illustration of transferring graphene from Ni films by PDMS^[24]

挑战性。而相应的研究目前仍缺乏进展,这也制约了单晶石墨烯的研究。

5 结语

石墨烯是在 2004 年发现的炭材料家族中的新成员,具有独特的物理性质和广阔的应用前景。由于在石墨烯方面的开创性实验研究,其发现者 A. K. Geim 和 K. S. Novoselov 荣获了 2010 年度诺贝尔物理学奖。作为石墨烯研究的基础,石墨烯的制

备一直备受关注,其研究的进展也非常迅速。从最早的胶带剥离法,到随后的 SiC 单晶外延生长法、化学剥离法,直至 CVD 方法,始终围绕着实现石墨烯这一奇特材料的应用而不断地改进和发展。从早期的物性研究,到现在作为能源材料在锂离子电池、超级电容器,作为电子学材料在晶体管、射频器件,作为力性、电性增强体在复合材料,尤其是透明导电薄膜中的使用,石墨烯愈发焕发出迷人的魅力。在未来实现石墨烯应用的过程中,CVD 方法将会发挥越

来越重要的作用,不仅仅局限于目前二维石墨烯薄膜的制备,而且还可以用于一维石墨烯带和三维石墨烯宏观体的制备,从而大大拓宽石墨烯的应用领域。有理由相信,在不久的将来基于 CVD 法制备的石墨烯的微处理器、电池、显示器及柔性电子器件将走进人们的生活^[7]。

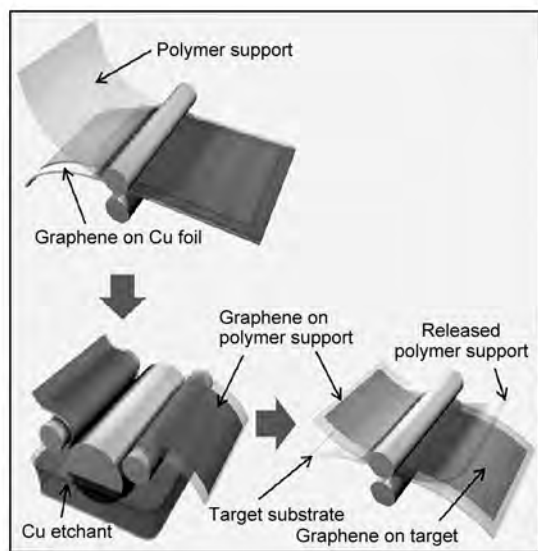


图 10 利用热释放胶带从 Cu 箔上转移石墨烯的示意图^[31]

Fig. 10 The schematic illustration of transferring graphene from Cu foils by thermal release tape^[31]

参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318(6042): 162-163.
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5296): 666-669.
- [4] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [5] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204.
- [6] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197-200.
- [7] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [8] Katsnelson M I. Graphene: carbon in two dimensions [J]. *Materials Today*, 2006, 10(1-2): 20-27.
- [9] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(1): 016602.
- [10] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308-1308.
- [11] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [12] Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [13] 杨全红, 吕伟, 杨永岗, 等. 自由态二维碳原子晶体——单层石墨烯 [J]. *新型炭材料*, 2008, 23(2): 97-103. (Yang Q H, Lu W, Yang Y G, et al. Free two-dimensional carbon crystal—single-layer graphene [J]. *New Carbon Materials*, 2008, 23(2): 97-103.)
- [14] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(30): 10451-10453.
- [15] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [16] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 217-224.
- [17] Berger C, Song Z M, Li X B, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene [J]. *Science*, 2006, 312(5777): 1191-1196.
- [18] Li X S, Cai W W, Colombo L, et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4268-4272.
- [19] 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 257-262. (Xu R R, Pang W Q. *Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2005: 257-262.)
- [20] Eizenberg M, Blakely J M. Carbon monolayer phase condensation on Ni(111) [J]. *Surface Science*, 1979, 82(1): 228-236.
- [21] Isett L C, Blakely J M. Segregation isosteres for carbon at (100) surface of nickel [J]. *Surface Science*, 1976, 58(2): 397-414.
- [22] Wintterlin J, Bocquet M L. Graphene on metal surfaces [J]. *Surface Science*, 2009, 603(10-12): 1841-1852.
- [23] Reina A, Jia X T, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 30-35.
- [24] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706-710.
- [25] Hofrichter J, Szafrank B N, Otto M, et al. Synthesis of graphene on silicon dioxide by a solid carbon source [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(1): 36-42.
- [26] Yu Q K, Lian J, Siriponglert S, et al. Graphene segregated on

- Ni surfaces and transferred to insulators [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(11): 113103.
- [27] Chae S J, Gunes F, Kim K K, et al. Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition; wrinkle formation [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(22): 2328-2333.
- [28] Chen Z P, Ren W C, Liu B L, et al. Bulk growth of mono- to few-layer graphene on nickel particles by chemical vapor deposition from methane [J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3543-3550.
- [29] Li X S, Cai W W, An J H, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [30] Li X S, Zhu Y W, Cai W W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4359-4363.
- [31] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8): 574-578.
- [32] 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 [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(18): 183109.
- [33] Bhaviripudi S, Jia X T, Dresselhaus M S, et al. Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(10): 4128-4133.
- [34] Cai W W, Zhu Y W, Li X S, et al. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(12): 123115.
- [35] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Epitaxial graphene on ruthenium [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(5): 406-411.
- [36] Martoccia D, Willmott P R, Brugger T, et al. Graphene on Ru (0001): A 25x25 supercell [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(12): 126102.
- [37] Sutter P, Hybertsen M S, Sadowski J T, et al. Electronic structure of few-layer epitaxial graphene on Ru(0001) [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(7): 2654-2660.
- [38] Sutter E, Acharya D P, Sadowski J T, et al. Scanning tunneling microscopy on epitaxial bilayer graphene on ruthenium (0001) [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(13): 133101.
- [39] Pan Y, Zhang H G, Shi D X, et al. Highly ordered, millimeter-scale, continuous, single-crystalline graphene monolayer formed on Ru (0001) [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(27): 2777-2780.
- [40] Sutter E, Albrecht P, Sutter P. Graphene growth on polycrystalline Ru thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(13): 133109.
- [41] Moritz W, Wang B, Bocquet M L, et al. Structure determination of the coincidence phase of graphene on Ru(0001) [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(13): 136102.
- [42] Gao J H, Fujita D, Xu M S, et al. Unique synthesis of few-layer graphene films on carbon-doped Pt83Rh17 surfaces [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 1026-1032.
- [43] Rummeli M H, Bachmatiuk A, Scott A, et al. Direct low-temperature nanographene CVD synthesis over a dielectric insulator [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 4206-4210.
- [44] Gao L, Guest J R, Guisinger N P. Epitaxial graphene on Cu (111) [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3512-3516.
- [45] Yazyev O V, Louie S G. Electronic transport in polycrystalline graphene [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(10): 806-809.
- [46] Reina A, Son H B, Jiao L Y, et al. Transferring and identification of single- and few-layer graphene on arbitrary substrates [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(46): 17741-17744.
- [47] Regan W, Alem N, Aleman B, et al. A direct transfer of layer-area graphene [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(11): 113012.

Preparation of graphene by chemical vapor deposition

REN Wen-cai, GAO Li-bo, MA Lai-peng, CHENG Hui-ming

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Chemical vapor deposition (CVD) is an effective way for the preparation of graphene with large area and high quality. In this review, the mechanism and characteristics of the four main preparation methods of graphene are briefly introduced, including micromechanical cleavage, chemical exfoliation, SiC epitaxial growth and CVD. The recent advances in the CVD growth of graphene and the related transfer techniques in terms of structure control, quality improvement and large area graphene synthesis were discussed. Other possible methods for the CVD growth of graphene were analyzed including the synthesis and nondestructive transfer of large area single crystalline graphene, graphene nanoribbons and graphene macrostructures.

Keywords: Graphene; Preparation; Chemical vapor deposition; Transfer

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (50872136, 50972147, and 50921004), Knowledge Innovation Project of the Chinese Academy of Sciences (KJCX2-YW-231).

Corresponding authors: REN Wen-cai, Professor. E-mail: wren@imr.ac.cn; CHENG Hui-ming, Professor. E-mail: cheng@imr.ac.cn; GAO Li-bo. E-mail: lbgao@imr.ac.cn

Author introduction: REN Wen-cai (1973-), male, Ph. D., Professor, engaged in the research of graphene and carbon nanotubes. E-mail: wren@imr.ac.cn