

金属衬底上石墨烯生长机理研究进展

马秀芳, 孙科举, 李微雪*

中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023

* 联系人, E-mail: wxli@dicp.ac.cn

2011-12-20 收稿, 2012-02-16 接受

国家自然科学基金(21173210, 21103165)资助

摘要 石墨烯作为一种新型的二维碳材料, 在高性能纳米电子器件、复合材料、场发射材料、气体传感器及能量存储等领域具有非常重要的应用前景. 然而, 大规模可控合成高质量的石墨烯仍然面临巨大的挑战, 其中比较有效的方法之一是在金属衬底上生长石墨烯. 本文总结了近年来在金属衬底上生长石墨烯的机理研究方面取得的重要进展, 从初始阶段、成核阶段、长大过程 3 个方面进行了介绍, 最后还介绍了氢气在石墨烯生长过程中所起的重要作用, 以期对石墨烯生长机理的深入研究及大规模可控制备提供帮助.

关键词

石墨烯
生长
碳氢化合物活化
成核
过渡金属表面

石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成的具有二维蜂窝状晶格结构的一种碳质新材料, 是构建其他维度碳质材料的基本单元^[1-3]. 它具有优异的电学、热学、力学和光学性能^[4-8], 有望在高性能纳米电子器件、复合材料、场发射材料、气体传感器及能量存储等众多领域获得广泛应用^[9-15]. 然而, 目前实现低成本、大规模、高质量石墨烯的可控制备尚面临巨大挑战. 在众多制备方法中^[16-30], 以金属为衬底生长石墨烯最有可能实现石墨烯的大规模可控制备, 这种方法以金属单晶或金属薄膜为衬底, 在其表面上暴露并高温分解甲烷、乙烯等含碳化合物(常用程序升温生长法(TPG)和化学气相沉积法(CVD)), 使碳原子沉积在衬底表面、形成石墨烯, 最后用化学腐蚀法去除金属衬底, 即可得到独立的石墨烯片^[16,21,25,27,28]. 该方法通过选择衬底的类型、生长的温度、前驱体的暴露量等参数可调控石墨烯的生长(如生长速率、厚度、面积等), 因而提供了一条有效途径来可控地合成和制备石墨烯薄膜^[31]. 然而, 目前这种制备方法的微观过程还不甚清楚, 为了更好地可控制备低成本、高质量的石墨烯, 人们对这种制备方法的生长机理进行了大量的研究, 本文将主要介绍近年来在金属衬底上石墨烯生长机理研究方面所取得的重要进展.

石墨烯在金属衬底上的生长大致可以分为 3 步: (1) 初始阶段, 主要是碳氢化合物的分解; (2) 成核阶段, 主要是临界晶核的形成(包括临界晶核的形貌、尺寸、位置及相应的影响因素等); (3) 长大过程, 即由临界晶核长成大片石墨烯. 下面将对这几部分进行相应的介绍.

1 初始阶段——碳氢化合物的分解

碳氢物种沉积到金属表面上以后, 随着温度的升高, C-H 键会逐渐断裂, 同时 C-C 键会逐渐形成, 在此过程中还会出现多种链状或环状碳氢物种, 成分非常复杂^[32-35]. 因此, 目前文献中对这一过程的研究相对较少. 碳氢化合物脱氢后的物种与金属衬底有关, 在较活泼的金属表面(如 Ni), 碳氢化合物会完全脱氢, 脱氢后的碳原子会吸附在金属表面(或先扩散到体相, 然后随温度的降低再偏析到表面上), 与周围吸附的碳原子发生偶联并最后形成石墨烯. 而在较为惰性的金属表面(如 Cu), 碳氢化合物则很可能是部分解离. Li 等人^[36]用碳的同位素研究发现, 以 Ni 薄膜(film)为衬底, 间隔一段时间交替通入 ¹³CH₄ 与 ¹²CH₄ 后, 石墨烯中的 2 种同位素碳是均匀分布的. 而在 Cu 箔(foil)衬底上, 石墨烯中的 2 种同位

素碳则是非均匀分布的,会出现多个纯 ^{13}C 与纯 ^{12}C 的区域. 因此,他们认为,在 Ni 薄膜上, CH_4 脱氢后剩余的碳原子会先扩散到体相;而在 Cu 箔上,碳原子则不会扩散到体相. Zhang 等人^[37]则对碳氢化合物在 Ru(111)金属表面的脱氢过程进行了详细研究,他们通过高分辨电子能量损失谱与紫外光电子能谱研究发现,在 Ru(0001)表面, C_2H_4 脱氢过程中会出现 CCH, CCH_3 和 CH_3 等物种,脱氢过程到 700 K 时完成,此时 Ru(0001)面的碳物种中不再含有氢^[37]. 除了实验研究外,也有部分理论工作者对这一阶段进行了探索. Zhang 等人^[38]通过密度泛函理论(DFT)研究发现, Cu(111)面与 Cu(100)面上甲烷完全脱氢到碳原子的能垒很高,而且是强吸热反应,而 CH 物种之间的偶联则相对容易很多. 因此他们认为, Cu 表面上甲烷经历了部分脱氢、偶联、再脱氢的过程,而不会在 Cu 表面出现单分散吸附的碳原子. 他们进一步的热力学分析表明,在实验条件下,以单分散状态吸附的碳原子中碳的化学势比碳源(CH_4)中碳的化学势高,因而在 Cu 表面高温裂解甲烷制备石墨烯的过程中, Cu 表面上不会出现单分散吸附的碳原子.

对碳氢化合物分解初始阶段的研究是深入理解石墨烯生长过程的重要基础. 然而,由于这一阶段生长过程的速度性及复杂性,目前缺乏有效的、原子分辨的原位表征手段,相应的实验研究进展缓慢. 有待深入研究的问题包括:碳氢化合物的裂解、脱氢、新的碳碳键生成、形成团簇等基元过程的热力学和动力学行为,以及相互之间的竞争;这些基元过程对金属衬底(催化剂)的依赖关系. 这方面的工作,基于第一性原理的理论计算和相关的分子动力学研究预期将会发挥重要的作用.

2 成核阶段

碳氢化合物脱氢后,形成的碳原子或其他单体会在金属表面上相互聚集,形成新的碳碳键、团簇,开始成核长大的过程. 这一过程主要的热力学驱动力为石墨烯状态的碳比表面其他状态的碳(如碳氢化合物中的碳、以及金属表面吸附的碳)的吉布斯自由能低^[39]. 在成核的初期,有限大小的碳团簇的边界处暴露的碳配位不饱和,并且所占整个碳团簇中的比例较高,相应的碳团簇不稳定,吉布斯形成能较高;随着团簇尺寸的进一步增加,边界碳原子所占的比例逐步降低,内部石墨烯碳的比例逐渐增加,相应的

吉布斯形成能会渐渐降低^[40,41]. 吉布斯形成能从吸热转变为放热所对应的碳团簇被称为临界晶核(critical nucleus),相应的尺寸即为临界晶核尺寸(critical nucleus size). 临界晶核的结构和尺寸对于石墨烯的生长质量起着至关重要的作用,因为这些因素会影响石墨烯岛的密度,而不同的石墨烯岛合并成大片石墨烯时,在岛的边界处容易产生缺陷^[42,43].

2.1 成核位置

石墨烯在金属表面上生长的过程中,金属表面的缺陷如台阶的存在会显著地影响石墨烯成核的位置及其后续的生长过程^[44-47]. 一般来说,台阶处金属原子的配位数比台面上金属原子的配位数低,活性较高^[48],所以碳比较容易在台阶处富集,是石墨烯可能的成核点之一. 但是,由于台阶的取向与石墨烯边界的取向可能存在不匹配的问题,容易在台阶处诱发较大的重构^[37,49],需要消耗一定能量,从而延缓、甚至阻碍在台阶处的成核,导致在台面上成核. 另外,具体的成核位置不仅仅依赖于金属,也可能受反应气氛(如温度和压力)、甚至碳源的影响^[49-51].

对于石墨烯的成核位置,实验上比较容易观测到. 从实验结果看,石墨烯成核位置受温度与金属表面碳原子浓度的影响^[49,50]. Coraux 等人^[49]在 Ir(111)面上用 TPG 与 CVD 法制备石墨烯时则发现,石墨烯的成核位置与生长温度有关. 他们观察到,在 870 K 时,成核绝大部分发生在台阶处,少量发生在台面上;高于 870 K 时,成核只在台阶处进行. Loginova 等人^[50]研究石墨烯在 Ru(0001)表面生长过程时发现,台阶处成核时需要的吸附碳原子浓度比台面处成核时需要的碳原子浓度低. 因此,他们认为,可以通过控制碳原子的浓度来控制成核位置,从而提高石墨烯的生长质量.

理论上,为了判断石墨烯初始成核位置以及对过渡金属的依赖关系,Chen 等人^[51]以 Ir, Ru, Cu 三种金属为例,用 DFT 理论计算分别研究了台阶与台面处由碳原子形成碳的二聚体(dimer)的过程. 他们发现,在 Ir(111)和 Ru(0001)的台面上,碳的二聚体中 2 个碳原子之间存在排斥作用,在台阶处则是吸引作用. 因此,他们认为,在 Ru 和 Ir 表面,石墨烯倾向于在台阶处成核. 在 Cu(111)面的台面与台阶处,碳的二聚体中 2 个碳原子之间都是吸引作用,且碳的二聚体在台阶处比台面处的吸附能更低. 但是,考虑到从

台面处扩散到台阶处需要一定的活化能,而在扩散过程中,碳的二聚体也可以与其他碳原子聚集成更大的碳团簇,从而使吸附能更低.因此,他们认为,在 Cu 表面上可以处处成核.在此基础上他们进一步提出,在较为惰性的金属(如 Cu, Ag, Au 等)的表面上,由于碳与金属相互作用比较弱,在台面上形成碳的二聚体是能量上有利的结构,因而,在台阶与台面处石墨烯都可以成核,而在较为活泼的金属表面上,则容易在台阶处成核. Gao 等人^[52]从理论上更深入地考虑了成核的动力学过程,他们通过对 Ni(111)面上台阶与台面处的成核能垒、临界晶核尺寸及成核速率的分析发现,在一般情况下,在台阶处成核优于在台面上成核.他们发现,碳源中碳化学势很高时,石墨烯成核驱动力较大,在台阶与台面处均可以成核;碳化学势很低时,成核能垒太高,成核的概率太低,在台阶与台面都很难成核.

2.2 临界晶核的结构

成核过程研究中的另一个基本问题是临界晶核的结构.由于临界晶核的尺寸一般比较小,并受动力学生长过程控制,因此,从实验上直接观测到临界晶核,并确定相应的结构较为困难.理论研究则主要是从热力学角度来研究不同数目的碳原子组成团簇的稳定性等^[40,52-54].精确确定临界晶核的结构需要考虑实际制备环境,做到理论与实验研究的紧密结合.

目前文献中对临界晶核形貌的确定尚存在分歧,部分理论工作者认为,临界晶核是枝晶状的碳团簇. Cheng 等人^[53]用 DFT 理论研究 Ni(111)表面上碳的吸附时发现,在碳原子个数小于 10 时,碳以链状形式在 Ni(111)面吸附比枝晶状、蜂窝状的吸附稳定.而且,链状碳团簇的扩散能垒很低,容易在金属表面移动.链状碳在扩散过程中遇到周围吸附的碳原子形成枝晶状碳团簇后,枝晶状的碳团簇扩散能垒很高.因此,他们认为,石墨烯的生长应该是以枝晶状碳团簇为成核点.

然而,更多文献研究认为,临界晶核是由碳的若干六元环或五元环组成的蜂窝状碳团簇,科研人员研究了制备环境(如碳源、温度、压力、衬底金属等)对临界晶核的尺寸及数目的影响.在实验研究方面, Lacovig 等人^[41]结合 X 射线光电子能谱与 DFT 理论计算研究发现,在 Ir(111)表面程序升温脱附法制备石墨烯的过程中,碳纳米岛的边缘碳原子与金属衬

底间存在较强的相互作用.他们认为,碳纳米岛是由蜂窝状的六元环组成的,以穹顶形吸附在 Ir(111)面上. Cui 等人^[55]用扫描隧道显微镜(STM)观测到,在 Ru(0001)表面高温热裂解乙烯制备石墨烯的过程中,在 900 K 时,会出现尺寸约为 1 与 0.6 nm 的团簇,而在 1000 K 时,则主要是 0.6 nm 的团簇.他们认为,尺寸为 1 nm 的团簇是由 7 个碳六元环组成的,尺寸为 0.6 nm 的团簇是由 3 个碳六元环组成的. Loginova 等人^[56]发现,在 Ru(0001)表面,临界晶核尺寸随生长温度的变化不大,但是,晶核数目随温度的升高而降低.比如,乙烯分压为 6.67×10^{-7} Pa 时,晶核的密度在 740 K 时非常高,在 1070 K 时则非常低,晶核间的距离可以达到 50 μm .他们认为,这是由于低温时,开始成核后,表面吸附的碳与晶核边界的合并速度较慢,需要的活化能为 2 eV,因而有足够多的时间来形成更多成核点.

我们与实验工作者合作,详细研究了乙烯在 Rh(111)表面上吸附、程序升温裂解制备石墨烯的过程^[40].实验观测到,随着温度的升高,衬底金属上会留下尺寸均一的碳团簇,这些团簇的 STM 图像尺寸为 1 nm 左右,中间亮,边缘暗.吸附在表面上碳团簇的稳定性,由碳与碳之间成键以及边界处碳原子与金属表面原子成键强弱这 2 种相互作用决定.随着团簇的长大,边界碳原子 N_p 所占总碳原子 N_t 的比例 (N_p/N_t) 逐步降低.我们的理论计算研究表明,碳碳成键平均相互作用能随 N_p/N_t 的降低(团簇尺寸变大)成比例线性变大(增强),而边界碳原子与表面金属原子成键的平均相互作用能则成比例线性减小(降低).因此,随着碳团簇的长大,碳团簇总的平均吸附能呈线性增强,相应的稳定性逐步增强,并趋近于石墨烯中碳的能量.我们发现,当团簇尺寸较小时,碳以单原子形式吸附较为稳定,相应的团簇是不稳定的;当团簇尺寸大于由 7 个六元环(共计 24 个碳原子)组成的团簇尺寸时,碳以团簇形式吸附更稳定.因此,我们认为,在 Rh(111)表面上,石墨烯成核的前驱体是由 7 个六元环组成的团簇.相应的 STM 理论模拟图像和实验扫描结果符合的也比较好,也从侧面证实了该结构模型的正确性.基于上述结果,我们提出,由于碳与金属相互作用的强弱程度会随着金属催化剂以及表面取向的不同而不同,因而,可以通过改变衬底的组分及结构来控制临界晶核前驱体的尺寸. Gao 等人^[52,54]用 DFT 理论计算研究发现,在 Ni(111)平面

及台阶处,碳原子数大于10~12后,沿二维平面生长能量最低,同时,含有1~3个五元环比全部都是六元环能量更低.这是因为,虽然形成五元环会增加曲率能,但同时会降低边界碳原子数目.另外,他们在Ir(111)面上也发现了同样的结果.

Saadi 等人^[39]考虑到金属晶格与石墨烯晶格的匹配程度以及石墨烯制备条件的影响,从理论上提出,石墨烯生长过程中的吉布斯自由能变化可以用如下公式表示:

$$\Delta G = -N_{\text{tot}} \Delta \mu_{\text{c}} + 2 \sqrt{\frac{N_{\text{tot}}}{3}} E_{\text{edge}} + N_{\text{tot}} E_{\text{stretch}}$$

其中, N_{tot} 是总原子数, μ_{c} 是碳源中碳的化学势(以石墨烯为参考点),与碳源有关,受生长温度、压力等环境因素的影响. E_{stretch} 是石墨烯与金属间晶格失配引起的能量升高, E_{edge} 是边界碳原子能量,可以根据标度理论估算出来.根据这个生长模型可以发现,在金属晶格与石墨烯晶格相当的金属(如Ni)表面上,形成的碳团簇的吉布斯自由能更低,因此临界晶核尺寸较小,而在晶格失配较大的金属(如Ru)表面,临界晶核尺寸相对较大.从这个生长模型还可以发现,当化学势变化时,即制备条件改变时,临界晶核尺寸也会发生显著变化.

综上,在成核阶段,成核位置在实验上相对比较容易观测,并且已找到了一些影响因素(如缺陷、温度与金属表面碳原子浓度等),但相关的理论认识还不够深入.在临界晶核结构研究方面,人们已经意识到临界成核尺寸与金属衬底及制备环境有关,但还缺乏定量的研究结果,临界成核位置对临界成核尺寸的影响还不清楚.此外,在理论上,对成核阶段的研究主要集中在热力学层面,对成核能垒等动力学方面的研究还很欠缺,是以后需要重点研究的内容之一.

3 长大过程

在石墨烯生长过程中,可能在衬底上多个地方成核.当晶核数目增加到一定浓度时,后续原子扩散一个较短的距离就可以附着到晶核上,从而使晶核不断长大.然后,这些晶核最终会合并到一起,长成大片的石墨烯.另外,石墨烯的生长方向也会依赖于金属衬底的选择.目前,这方面的研究主要集中在实验上.

3.1 长大方式

临界晶核形成后,后续原子(单原子或团簇)会附着到临界晶核上,使晶核长大.多数文献^[50,56-58]认为,在石墨烯生长过程中,后续原子主要是以C5团簇形式附着到晶核上,使晶核长大.然而,随着制备条件的改变,也有部分文献提出了其他生长方式:通过界面处原子交换方式生长^[57]以及通过单独的碳原子附着到晶核上生长^[59]. Loginova 等人^[50]发现,在Ru(0001)表面,用乙烯作碳源或直接沉积碳原子时,石墨烯岛的生长速率都与碳的过饱和度的五次方成正比,因此他们认为,石墨烯岛是通过5个碳原子组成的团簇(C5团簇)而不是单独的碳原子与岛边界的附着而生长的^[50,56].他们进一步对Ir(111)面上制备石墨烯的过程进行研究^[56],结果表明,石墨烯岛生长的速控步是C5团簇附着到岛的边界的过程,而不是C5团簇自身的生成过程. Lahiri 等人^[57]在Ni(111)面上也发现了相同的生长方式.然而除了这种方式,他们发现,温度较低时,石墨烯在Ni(111)面上的生长还存在另一种方式.他们用STM, AES研究Ni(111)表面乙烯高温裂解制备石墨烯的过程发现,低于460℃时, Ni(111)面会被Ni₂C与石墨烯完全覆盖,石墨烯的生长是沿Ni₂C与石墨烯岛的边界进行的, Ni₂C与石墨烯岛交界处碳原子排列方式一致,有利于通过表面碳化物转换生成石墨烯.他们通过DFT计算表明, Ni₂C与石墨烯岛交界处的Ni被从体相偏析出的碳原子取代过程在能量上是有利的,这说明石墨烯在两相边界处生长是可行的. Luo 等人^[59]则发现,在常压下,用甲烷作碳源时,在Cu箔表面可以长出六角规则的zigzag边缘的石墨烯,他们根据DFT计算结果提出,这种边界的石墨烯岛主要是通过单个碳原子附着到已有晶核上长大的,通过C5团簇附着的方式长大所占的比例很少.他们认为,当碳源浓度较高时,石墨烯主要是通过碳团簇附着到已有晶核上长大的;碳源浓度较低时,主要是通过单个碳原子附着到已有晶核上长大的.

晶核尺寸变大、密度下降的过程即熟化过程.根据目前文献中的报道,一般认为,石墨烯在金属衬底上的生长是通过Smoluchowski熟化(不同尺寸的岛在扩散过程中相遇结合,形成更大的岛)方式进行的^[37,40,49,60]. Coraux 等人^[49]在Ir(111)衬底上,用TPG方法制备石墨烯时发现,在石墨烯生长过程中,会出

现 zigzag 边缘的石墨烯岛, 岛的尺寸从几纳米到几十纳米不等, 与生长温度有关, 高于 970 K 后, 这些岛通过 Smoluchowski 熟化聚集成石墨烯. Zhang 等人^[37]发现, 在 Ru(0001)衬底上, 700 K 退火后, 会出现 1~2.5 nm 的碳岛, 然后这些碳岛开始团聚, 温度达到 1000 K 以上时, 这些碳岛聚集到台阶处, 形成大片石墨烯, 同时诱导台阶重构. 我们在实验中也未观测到尺寸小于临界晶核尺寸的团簇^[40], 因此, 在 Rh(111)衬底上也是通过 Smoluchowski 熟化方式长成石墨烯的. Hwang 等人^[60]发现, 在 Cu 箔衬底上, 低于 1253 K 时, 石墨烯岛密度的变化较小, 高于 1253 K 时, 石墨烯岛的密度快速降低. 而且, 他们在样品上的多个位置观察到了 2 个石墨烯岛合并的 SEM 图像, 说明在 Cu 箔衬底上, 石墨烯也是通过 Smoluchowski 方式熟化的.

3.2 生长方向

实验研究发现, 金属表面台阶的存在会影响石墨烯生长的方向, 且这种影响与衬底金属有关^[49,56,61,62]. Loginova 等人^[56]发现, 在 Ru(0001)面, 石墨烯是沿着台阶向下生长的, 而在 Ir(111)面, 既可以向上生长又可以向下生长. Coraux 等人^[49]在 Ir(111)面用 TPG 与 CVD 方法制备石墨烯时发现, 用这 2 种方法制备石墨烯时, 都是优先在台阶处生长, 然后再向台面扩散. 由于台阶处向上生长要打开台阶处的 C-Ir 键, 相对打开台面处的 C-Ir 键要难, 所以向上生长被推迟, 向上与向下的比例只有 3/7, 同时会引起台阶的重构. 跨过台阶后, Ir 台阶的重构则停止. Gao 等人^[61]在 Cu(111)单晶表面用高温热分解乙炔法制备石墨烯时发现, 石墨烯可以跨越台阶生长. Rasool 等人^[62]在 Cu(100)单晶衬底上用 CVD 法分解甲烷制备石墨烯时也发现, 在 Cu(100)表面, 石墨烯的生长可以跨越台阶、边角、螺旋断层等缺陷位, 长出无缺陷的石墨烯. 这说明 Cu 与石墨烯之间的作用很弱, 可能是很弱的范德华力. 他们据此推测, Cu 表面石墨烯的生长质量是受表面成核的限制而非衬底 Cu 原子排列的影响. 综上, 在碳与金属相互作用很强的活泼金属表面, 石墨烯是沿着台阶向下生长的; 而在碳与金属相互作用很弱的惰性金属表面, 石墨烯的生长方向不受台阶影响; 在碳与金属相互作用强度处于中间的金属表面, 石墨烯既可以向上生长, 又可以向下生长, 同时还会引起金属台阶的重构. 然而,

相关的机理还不是很清楚, 需要进一步研究.

4 氢的作用

近年来, 有文献报道, 在 Cu 表面制备石墨烯时, 在 CH₄ 中混有氢气可以制备出大尺寸、高质量的石墨烯^[63-67]. 因此, 有部分研究者开始关注氢气在石墨烯生长过程中所起的作用^[38,64,68,69]. 目前, 文献中对氢在石墨烯生长过程中所起的作用尚存争议. Gao 等人^[64]发现, 在 Cu 箔衬底上用常压 CVD 制备石墨烯时, 降低氢气的比例能够减少石墨烯岛的数量, 加快石墨烯的生长速度并提高石墨烯的质量. 不添加氢时, 石墨烯生长速度最快, 质量最高. Vlasiouk 等人^[68]则发现, 在铜衬底上用 CVD 法裂解甲烷制备石墨烯的过程中, 在氢的分压很低时, 无法长出石墨烯; 氢的分压比较高时, 长出的石墨烯岛很不规则; 当氢的分压进一步提高时, 就可以长出 zigzag 边缘的六角形的规则的高质量石墨烯. 最近, Zhang 等人^[38]在 DFT 计算的基础上结合热力学分析发现, 在 Cu(111)面, CH₄/H₂ 的分压比较高时, 石墨烯晶核尺寸较小, CH₄/H₂ 的分压比降低时, 晶核尺寸增加. 因为石墨烯晶核的大小与石墨烯的生长动力学和质量有着密切的关系, 该研究有助于人们理解氢气在石墨烯生长中的影响. 考虑到石墨烯生长过程随晶面的不同会产生一定差异^[70], 以及衬底上过多的缺陷位可能会对石墨烯生长质量产生影响, 为了深入理解氢气在石墨烯生长过程中所起的作用, 进一步的实验研究有待于从单晶着手, 需要详细考察预处理及退火过程中的氢气对石墨烯生长的影响^[69]. 理论上, 除了要从热力学上进一步考察不同组分气体的分压、温度的影响外, 还需要从动力学开展相应的研究.

5 总结与展望

大规模可控制备高质量的石墨烯是目前石墨烯研究领域的重要挑战之一, 对石墨烯生长机理的认识可以为大规模制备高质量的石墨烯提供指导. 由于石墨烯生长过程的复杂性及快速性, 以及技术手段的局限性, 人们尽管对石墨烯的生长机理有了一定的认识, 但是对石墨烯生长机理的认识还不够全面. 在碳氢化合物分解的初始阶段, 人们对分解后的物种已经有了部分认识, 但是对具体的中间过程(如碳氢化合物的裂解、新的碳碳键生成等)的认识还很缺乏, 基于第一性原理的理论计算和相关的分子动

力学研究将在这方面发挥重要作用。成核阶段是对石墨烯生长质量影响重要的阶段, 临界晶核的位置、尺寸都会影响石墨烯生长的质量, 而金属衬底及制备环境对临界晶核的尺寸及成核位置都有影响, 因此定量研究金属衬底及制备环境(如碳源、生长温度、压力等)对临界晶核的尺寸、临界成核位置以及对成核能垒等动力学的研究将是今后石墨烯生长机理中重要的研究方向之一。在临界晶核形成后的长大阶段, 对石墨烯的生长方向与金属衬底的依赖关系的

理论认识还很欠缺, 是有待研究的课题之一。氢气在石墨烯生长过程中所起的作用仍然存在争议, 也需要进一步研究。此外, 在不同金属衬底上, 石墨烯的生长过程会有很大不同, 因此在研究石墨烯生长机理时, 要针对具体的金属衬底进行深入系统的研究。深入研究石墨烯的生长机理需要借助多种原位的表征手段, 同时还要做到理论与实验的紧密结合, 以便从原子尺度上理解其生长过程, 从而为合成高质量的石墨烯提供指导。

致谢 非常感谢包信和院士、傅强研究员的有益讨论。

参考文献

- 1 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 2 Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, 446: 60–63
- 3 Novoselov K, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 10451
- 4 Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 902–907
- 5 Berger C, Song Z, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 2006, 312: 1191–1196
- 6 Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388
- 7 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, 438: 197–200
- 8 Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438: 201–204
- 9 Booth T J, Blake P, Nair R R, et al. Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness. *Nano Lett*, 2008, 8: 2442–2446
- 10 Geim A K. Graphene: Status and prospects. *Science*, 2009, 324: 1530–1534
- 11 Lin Y M, Jenkins K A, Valdes-Garcia A, et al. Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies. *Nano Lett*, 2008, 9: 422–426
- 12 Robinson J T, Zalalutdinov M, Baldwin J W, et al. Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices. *Nano Lett*, 2008, 8: 3441–3445
- 13 Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 652–655
- 14 Wang X, Zhi L, Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett*, 2007, 8: 323–327
- 15 Zheng Y, Ni G X, Toh C T, et al. Gate-controlled nonvolatile graphene-ferroelectric memory. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 163505
- 16 Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano*, 2010, 5: 574–578
- 17 Chakrabarti A, Lu J, Skrabutenas J C, et al. Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9491–9493
- 18 Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat Mater*, 2009, 8: 203–207
- 19 Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 563–568
- 20 Jiao L, Zhang L, Wang X, et al. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 2009, 458: 877–880
- 21 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
- 22 Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 2009, 458: 872–876
- 23 Li D, Müller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 101–105
- 24 Li X, Wang X, Zhang L, et al. Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 2008, 319: 1229–1232
- 25 Martínez-Galera A J, Brihuega I N, Gómez-Rodríguez J M. Ethylene irradiation: A new route to grow graphene on low reactivity metals. *Nano Lett*, 2011, 11: 3576–3580
- 26 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669

- 27 Obraztsov A N. Chemical vapour deposition: Making graphene on a large scale. *Nat Nano*, 2009, 4: 212–213
- 28 Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2008, 9: 30–35
- 29 Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat Mater*, 2008, 7: 406–411
- 30 Tung V C, Allen M J, Yang Y, et al. High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nat Nanotechnol*, 2008, 4: 25–29
- 31 Wintterlin J, Bocquet M L. Graphene on metal surfaces. *Surf Sci*, 2009, 603: 1841–1852
- 32 Strosio J A, Bare S R, Ho W. The chemisorption and decomposition of ethylene and acetylene on Ni(110). *Surf Sci*, 1984, 148: 499–525
- 33 Borg H J, van Hardeveld R M, Niemantsverdriet J W. Mechanism of the conversion of ethene to ethynylidyne on rhodium(111): Evidence for a vinylic intermediate. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1995, 91: 3679–3684
- 34 Janssens T V W, Völkening S, Zambelli T, et al. Direct observation of surface reactions of acetylene on Pd(111) with scanning tunneling microscopy. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 6521–6528
- 35 Land T, Michely T, Behm R, et al. Direct observation of surface reactions by scanning tunneling microscopy: Ethylene→ethynylidyne→carbon particles→graphite on Pt (111). *J Chem Phys*, 1992, 97: 6774–6783
- 36 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
- 37 Zhang H, Fu Q, Cui Y, et al. Growth mechanism of graphene on Ru(0001) and O₂ adsorption on the graphene/Ru(0001) surface. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 8296–8301
- 38 Zhang W, Wu P, Li Z, et al. First-principles thermodynamics of graphene growth on Cu surfaces. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17782–17787
- 39 Saadi S, Abild-Pedersen F, Helveg S, et al. On the role of metal step-edges in graphene growth. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 11221–11227
- 40 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
- 41 Lacovig P, Pozzo M, Alfè D, et al. Growth of dome-shaped carbon nanoislands on Ir(111): The intermediate between carbidic clusters and quasi-free-standing graphene. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 166101
- 42 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: 389–392
- 43 Grantab R, Shenoy V B, Ruoff R S. Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene. *Science*, 2010, 330: 946–948
- 44 Bengaard H S, Nørskov J K, Sehested J, et al. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *J Catal*, 2002, 209: 365–384
- 45 Helveg S, Lopez-Cartes C, Sehested J, et al. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature*, 2004, 427: 426–429
- 46 Lin M, Tan J P Y, Boothroyd C, et al. Dynamical observation of bamboo-like carbon nanotube growth. *Nano Lett*, 2007, 7: 2234–2238
- 47 Rodríguez-Manzo J A, Terrones M, Terrones H, et al. *In situ* nucleation of carbon nanotubes by the injection of carbon atoms into metal particles. *Nat Nano*, 2007, 2: 307–311
- 48 Nørskov J K, Bligaard T, Logadottir A, et al. Universality in heterogeneous catalysis. *J Catal*, 2002, 209: 275–278
- 49 Coraux J, N'Diaye A T, Engler M, et al. Growth of graphene on Ir(111). *New J Phys*, 2009, 11: 023006
- 50 Loginova E, Bartelt N C, Feibelman P J, et al. Evidence for graphene growth by C cluster attachment. *New J Phys*, 2008, 10: 093026
- 51 Chen H, Zhu W, Zhang Z. Contrasting behavior of carbon nucleation in the initial stages of graphene epitaxial growth on stepped metal surfaces. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 186101
- 52 Gao J, Yip J, Zhao J, et al. Graphene nucleation on transition metal surface: Structure transformation and role of the metal step edge. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 5009–5015
- 53 Cheng D, Barcaro G, Charlier J C, et al. Homogeneous nucleation of graphitic nanostructures from carbon chains on Ni(111). *J Phys Chem C*, 2011, 115: 10537–10543
- 54 Gao J, Yuan Q, Hu H, et al. Formation of carbon clusters in the initial stage of chemical vapor deposition graphene growth on Ni(111) surface. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17695–17703
- 55 Cui Y, Fu Q, Zhang H, et al. Formation of identical-size graphene nanoclusters on Ru(0001). *Chem Commun*, 2011, 47: 1470–1472
- 56 Loginova E, Bartelt N C, Feibelman P J, et al. Factors influencing graphene growth on metal surfaces. *New J Phys*, 2009, 11: 063046
- 57 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
- 58 Zangwill A, Vvedensky D D. Novel growth mechanism of epitaxial graphene on metals. *Nano Lett*, 2011, 11: 2092–2095
- 59 Luo Z, Kim S, Kawamoto N, et al. Growth mechanism of hexagonal-shape graphene flakes with zigzag edges. *ACS Nano*, 2011, 5: 9154–9160
- 60 Hwang C, Yoo K, Kim S J, et al. Initial stage of graphene growth on a Cu substrate. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 22369–22374
- 61 Gao L, Guest J R, Guisinger N P. Epitaxial graphene on Cu(111). *Nano Lett*, 2010, 10: 3512–3516
- 62 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

- 63 Bhaviripudi S, Jia X, Dresselhaus M S, et al. Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst. *Nano Lett*, 2010, 10: 4128–4133
- 64 Gao L, Ren W, Zhao J, et al. Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 183109
- 65 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
- 66 Li X, 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
- 67 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
- 68 Vlassioug 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
- 69 Losurdo M, Giangregorio M M, Capezzuto P, et al. Graphene CVD growth on copper and nickel: Role of hydrogen in kinetics and structure. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 20836–20843
- 70 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
-

Progress in studies of graphene growth mechanism on transition-metal surfaces

MA XiuFang, SUN KeJu & LI WeiXue

State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

Graphene, a new type of carbon material with a two-dimensional crystalline structure, has a wide range of applications in areas such as nanoelectronics, composite materials, field emitters, gas sensing, and energy storage. The scalable mass production of high-quality graphene is still a challenge. The growth of graphene on transition-metal surfaces has been studied extensively because of its efficiency. In this review, recent progress in studies of the growth mechanism of graphene on transition-metal surfaces is discussed. The mechanism, which involves the initial activation of a hydrocarbon, nucleation, and formation of an extended graphene sheet, and the effects of the hydrogen environment are summarized.

graphene, growth, hydrocarbon activation, nucleation, transition-metal surfaces

doi: 10.1360/972011-1951