

退火温度对金属催化四面体非晶碳转变为石墨烯过程的影响

刘盼盼^{1,2} 李汉超² 杨林¹ 郭婷² 柯培玲² 汪爱英²

1 沈阳工业大学材料科学与工程学院 沈阳 110870

2 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室
浙江省海洋材料与防护技术重点实验室 宁波 315201

摘要 设计了金属催化剂Ni/四面体非晶碳(ta-C)/基底三层结构,使用磁过滤阴极真空电弧设备制备了ta-C薄膜,用电子束蒸镀技术制备Ni薄膜,并对其进行快速热处理调控非晶碳转变石墨烯的过程,重点研究了热处理温度对石墨烯生长的影响。结果表明,沉积态的ta-C和Ni层均表面平整、均匀致密,其中Ni薄膜呈(111)晶面择优取向生长,为石墨烯的高质量生长提供了条件。同时,退火温度显著影响了非晶碳的石墨烯转变,当退火温度高于400℃时Ni表面能生成多层石墨烯,在500℃保温15 min可制备出质量较高的多层石墨烯。

关键词 无机非金属材料,多层石墨烯,快速热处理,Ni催化,四面体非晶碳

中图分类号 TB383

文章编号 1005-3093(2018)05-0341-07

Influence of Annealing Temperature on the Metal-catalyzed Crystallization of Tetrahedral Amorphous Carbon to Graphene

LIU Panpan^{1,2}, LI Hanchao², YANG Lin¹, GUO Ting², KE Peiling², WANG Aiyong²

1 School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China

2 Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technologies and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Correspondent: WANG Aiyong, Tel: (0574)86685170, E-mail: aywang@nimte.ac.cn

Supported by Program of National Natural Science Foundation of China (No. 51522106), National Natural Science Foundation of China (No. 51371187), State Key Project of Fundamental Research of China (No. 2013CB632302), Public Projects of Zhejiang Province (No. 2016C31121)

Manuscript received 2017-01-24; in revised form 2017-11-21

ABSTRACT In order to investigate the transformation behavior of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) into graphene, a three-layered structure material of metal catalyst Ni/ tetrahedral amorphous carbon (ta-C)/Si-substrate was prepared via a two-step process, namely ta-C film was firstly deposited on Si-substrate with a home-made filtered cathodic vacuum arc system, then on which (111) preferential oriented Ni-film was further deposited by electron beam evaporation method. Afterwards the as prepared three-layered structure material was treated via a controlled rapid thermal annealing method in order to transform (ta-C) into graphene. Meanwhile, the effect of annealing temperature on the graphene growth was focused. Results show that both the deposited films of ta-C and Ni all present smooth and uniform surface

资助项目 国家自然科学基金优秀青年基金(51522106), 国家自然科学基金(51371187), 国家重点基础研究发展计划(2013CB632302), 浙江省公益项目(2016C31121)

收稿日期 2017-01-24 定稿日期 2017-11-21

作者简介 刘盼盼,女,1991年生,硕士

通讯作者 汪爱英,研究员, aywang@nimte.ac.cn, 研究方向为碳基薄膜材料与应用

DOI 10.11901/1005.3093.2017.107

morphology, which provide the premise for growing high-quality graphene. Furthermore, the annealing temperature plays great role on the crystallization of amorphous carbon into graphene. When the annealing temperature was above 400°C, the multilayered graphene could form on Ni surface, and the better quality of graphene was obtained through annealing at 500°C for 15 min.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, multilayer graphene, rapid thermal annealing, Ni catalyze, tetrahedral amorphous carbon

石墨烯是一种由碳原子 sp^2 杂化键组成的六边形苯环状的二维原子晶体,厚度只有一个原子层(~ 0.335 nm),是目前最薄的材料^[1,2]。石墨烯自2004年英国曼彻斯特大学 Geim 和 Novoselov 等^[3]采用机械剥离法首次制备成功以来,因其优异的性能,如高电子迁移率、室温量子霍尔效应、超导性、高导热率(约 Cu 的十几倍)、高强度、高韧性、强透光性等,在场效应晶体管、透明导电薄膜、电池材料、复合材料等领域^[4-10]有巨大的潜在应用价值,成为材料研究的前沿与热点之一。

目前石墨烯的制备方法,主要有机械剥离法^[3]、碳化硅外延生长法^[11]、氧化还原法^[12]以及化学气相沉积法^[13]等。其中机械剥离法操作简单,生成石墨烯质量高,但是产量低,难以大面积生产;用碳化硅外延生长法可制备单层高质量石墨烯,但是单晶碳化硅价格昂贵,生长条件苛刻(如需要超高真空及 1400°C 以上高温);用氧化还原法可实现石墨烯的宏量生产,但是生成的石墨烯质量低,缺陷多;用化学气相沉积法(Chemical vapor deposition, CVD)可以制备大面积高质量石墨烯,是目前实现石墨烯产业化最有潜力的方法,但是沉积温度高且所用气体碳源的调控工艺复杂^[14]。近年来,使用固体碳源制备石墨烯得到了国内外研究人员的重视。与 CVD 方法相比,使用金属催化固体碳源制备石墨烯的方法更简单,成本更低且无害。与气体碳源相比,固体碳源具有来源广泛,含量精确可控,工艺简单等优点。

非晶碳膜(Amorphous Carbon, a-C)作为一种典型的固体碳源受到关注。a-C 是由 C-C sp^3 杂化的金刚石相和 C-C sp^2 杂化的石墨相组成的亚稳态非晶结构碳薄膜,具有高耐磨性、高硬度、高透光性等性能,作为保护改性涂层广泛应用于汽车、微电子、医疗器械、刀具等领域^[15-18]。同时,可采用多种物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)方法在低温下大面积制备非晶碳,其工艺成熟,且沉积薄膜处于亚稳态,溶入金属的温度比其他碳源低^[19],因此在较低温度热处理即可使其转变成石墨烯。Kazuya Banno 等^[20]采用脉冲电弧离子沉积技术在金属催化剂 Ni 表面沉积 a-C,构筑 a-C/Ni/(SiO₂/Si)结构,经退火后

制备出了多层石墨烯;Maxwell Zheng 等^[21]用电子束蒸镀技术将 a-C 沉积在基底和 Ni 之间,构建 Ni/a-C/(SiO₂/Si)结构,在 650°C 以上快速热处理,在 Ni 表面制备出多层石墨烯,并研究了不同催化剂 Ni、Co 的催化作用。Rodriguez-Manzo 等^[19]使用原位扫描透射电子显微镜观察到适宜温度下金属催化非晶碳的石墨烯转变过程,并阐述了非晶碳在高温中溶入到金属催化剂中,温度达 600°C 以上时金属进一步熟化,在金属迁移的轨迹处出现自支撑石墨烯膜的转化机理。但是,由于非晶碳薄膜的制备方法繁多,用不同制备方法制备的非晶碳成分、键结构、种类(氢化类、四面体、类石墨等)等差异较大。此外,在转变过程中快速热处理工艺也影响石墨烯的转变行为和质量。这些因素使非晶碳转变石墨烯的关键问题如碳膜类型、退火工艺(气氛、温度)、石墨烯转变行为和作用机理等尚不明确。

基于前期工作的基础^[22],本文设计金属催化剂 Ni/四面体非晶碳(ta-C)/基底三层结构,采用磁过滤阴极真空电弧设备制备 ta-C 薄膜,用电子束蒸镀技术制备 Ni 薄膜,并对其进行快速热处理调控非晶碳转变石墨烯的过程,重点研究热处理温度对石墨烯生长的影响。

1 实验方法

1.1 样品的制备

选用 Si(P(100))作为基底材料,依次用酒精、丙酮超声清洗 10 min,用氮气枪吹干后固定于基架置于靶材正前方。使用磁过滤阴极电弧混合镀膜设备沉积 ta-C 膜,靶材为纯度 99.9% 的石墨靶。抽真空至 2×10^{-3} Pa 后开始实验,通入一定量的 Ar 气,腔体压力控制在 1.1 Pa,向基底施加脉冲偏压 -350 V。进行 Ar 离子辉光放电对基底刻蚀 30 min,然后开始镀膜。沉积参数为:弧流 55 A, Ar 气流量 2.1 sccm,基底负偏压 -50 V,沉积时间 4 min,基底表面 ta-C 薄膜沉积厚度为 40 nm。然后在 ta-C 薄膜表面使用电子束蒸镀设备(MUE-ECO, ULVAC, Japan)沉积 Ni 薄膜。当真空度低于 2×10^{-3} Pa 时设定蒸镀功率为 ~ 14 W,沉积时间 2000 s,沉积速率 ~ 0.05 nm/s, Ni 薄膜厚度控制为 100 nm。最后,使用单温区滑轨炉(OTF-

1200X, MIT)对样品进行快速热处理,快速升温 and 降温。在退火过程中真空度低于 6×10^{-3} Pa,退火温度选取 200℃、300℃、400℃、500℃、600℃和 900℃,保温 15 min。

1.2 样品的表征

使用 Renishaw inVia Reflex 共聚焦拉曼光谱仪(激光波长 532 nm)表征薄膜的结构;使用 AXIS ULTRA X 射线光电子能谱仪(XPS)检测薄膜表面的元素成分和价态;使用 Dimension 3100 型原子力显微镜(AFM)表征薄膜的表面形貌及粗糙度,选用轻敲模式,扫描范围为 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$;使用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD)表征金属催化剂 Ni 的晶体结构;使用 FEI Tecnai F20 型透射电子显微镜(TEM)表征样品的微观结构。

2 结果和讨论

2.1 沉积态薄膜的结构和形貌

在 Ni 表面形成多层石墨烯的生长过程,如图 1 所示。图 2 给出了沉积态 ta-C 的 C 1s 的 XPS 拟合谱。可以看出,制备的 ta-C 薄膜主要是由 C 元素组成,其中含有少量 O 元素(0.95%),可能是沉积薄膜时腔体真空度不足,或样品暴露于外部环境吸附空气中氧和水分所致^[23]。C1s 曲线经 Gaussian 拟合为 3 个峰,分别对应 $\text{sp}^2\text{-C}$ (~284.5 eV), $\text{sp}^3\text{-C}$ (~285.3 eV) 和 C-O/C=O(~286.5 eV)。据此可计算出,沉积态 ta-C 薄膜中 $\text{sp}^3\text{-C}$ 的含量为 53.2%。

Raman 是一种快速、无损的碳材料结构表征方法。图 3 给出了沉积态 ta-C 薄膜的拉曼光谱,扫描范围为 $800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 。由图 3 可见,在 $900 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 内出现了很强的硅衬底的二阶峰,说明 ta-C 薄膜具有较好的透光性。在 $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内则出现了典型的非晶碳拉曼峰,对其进行双峰 Gaussian 拟合得到位于 $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 的 D 峰和 $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ 的 G 峰。其中 D 峰对应薄膜碳环中的 sp^2 结构,源于碳环的呼吸振动模式;G 峰对应 sp^2 碳原子对的伸缩振动模式^[24-26]。根据 D 峰和 G 峰的强度比值(I_D/I_G),可分析薄膜中 sp^3

和 sp^2 含量。由此计算出 I_D/I_G 为 0.3,与典型类石墨非晶碳膜的 I_D/I_G 数值相比(一般为 1.2~1.8),沉积态薄膜 sp^3 含量较多,与 XPS 结果一致,表明所制备的薄膜是典型的四面体非晶碳膜。值得注意的是,在 $2000 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内在沉积态非晶碳膜中未发现石墨烯典型的特征峰-2D 峰。

图 4a 给出了沉积态 ta-C 薄膜的 AFM 表面形貌。如图所示,薄膜的表面致密均匀,光滑平整,表面粗糙度 Ra 仅为 0.55 nm,未发现传统电弧沉积常见的液滴大颗粒。这归功于磁过滤弯管对大颗粒的

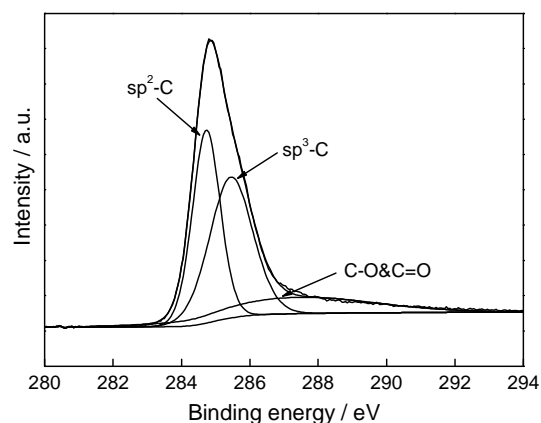


图2 沉积态 ta-C 薄膜的 C1s 的 XPS 拟合谱

Fig.2 Deconvoluted spectra of XPS C 1s core level peaks of deposited ta-C film

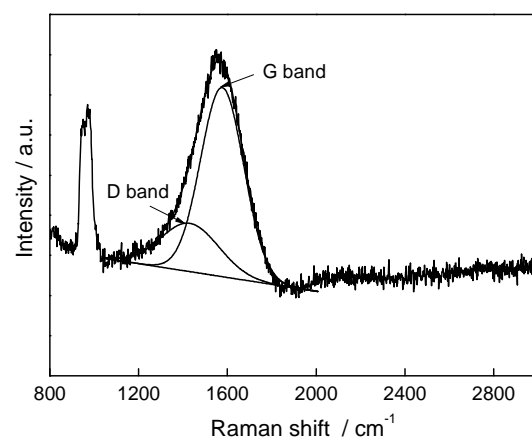


图3 沉积态 ta-C 膜的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of deposited ta-C film

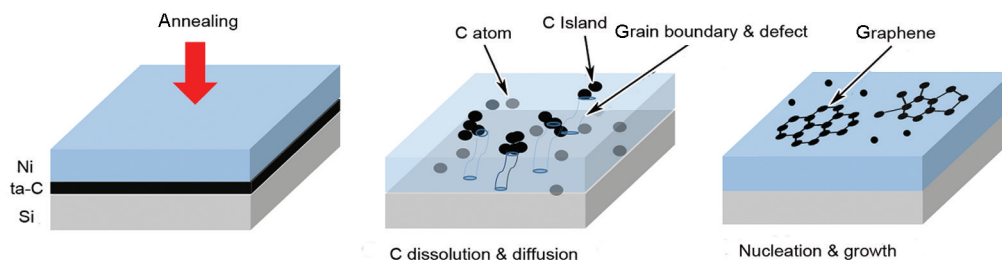


图1 非晶碳转变石墨烯生长过程的示意图

Fig.1 Schematic of graphene growth process in amorphous carbon system

有效过滤和等离子体高效传输作用。图4b给出了在ta-C薄膜表面蒸镀100 nm厚度的Ni层的AFM表面形貌图,可见薄膜表面光滑平整,粗糙度Ra为1.05 nm。ta-C膜和表面Ni层的光滑平整可确保退火后元素的均匀扩散。

2.2 退火温度对石墨烯的影响

图5给出了不同退火温度处理后样品的表面形貌。通常,退火处理后金属会熟化。如果退火温度过高,在快速升温/冷却条件下厚度小于70 nm的金属Ni薄膜易形成不连续的大颗粒,使金属表面生成的石墨烯难以生长成大尺寸^[27]。但是,随着Ni膜厚度的增加表面会连续完整。如图5所示,在本文的实验条件下,厚度100 nm的Ni薄膜在900°C退火后缩聚成颗粒,出现明显的熟化(图5f),但是退火温度低于600°C时Ni催化层仍保持连续完整(图5a~e),为后续制备大尺寸高质量石墨烯的提供了基础。

图6给出了不同退火温度下薄膜的XRD图,其中沉积态的XRD测试结果作为对比数据。由图6可知,对于沉积态复合结构薄膜,2 θ 在~44.5°处的衍射峰对应Ni(111)晶面,衍射峰强度低且宽化。在200°C以上温度退火处理后Ni(111)晶面衍射峰强度显著增加,且变得尖锐,表明退火后Ni膜仍呈(111)择优取向生长,结晶性增强。退火温度高于400°C时,在~26.4°处出现了较弱的C(002)峰,可能是由于在Ni表面析出的非晶碳发生了向晶态碳结构的转变。

拉曼光谱是表征石墨烯最为便捷的检测方法。石墨烯的拉曼特征峰主要有位于~1350 cm⁻¹的D峰、~1580 cm⁻¹的G峰、~2700 cm⁻¹的2D峰,其中D峰是由石墨烯的结构缺陷引起,G峰是由sp²碳原子对的伸缩振动模式引起,2D峰则是反映碳原子的层间堆垛方式,它的出现常被作为石墨烯生成的典型标

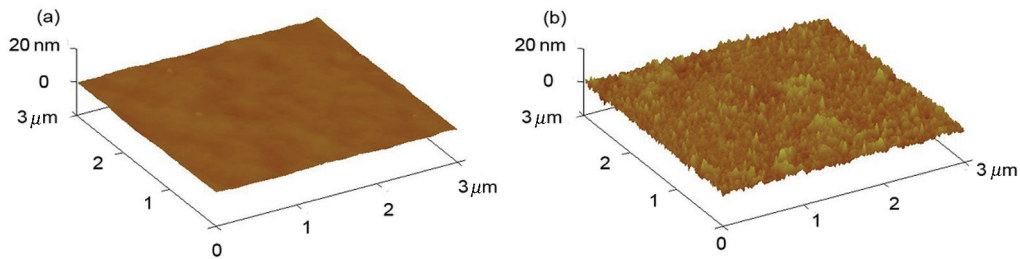


图4 ta-C薄膜和沉积Ni薄膜后的AFM形貌图

Fig.4 AFM surface morphologies of deposited ta-C film (a) and ta-C/Ni film (b)

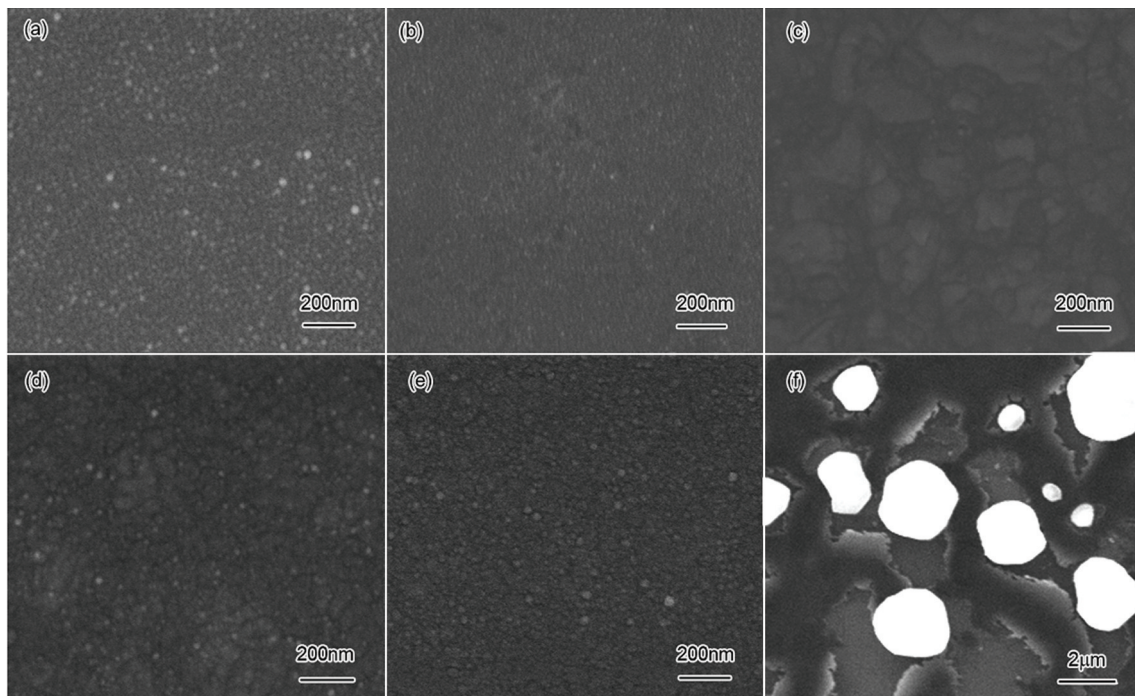


图5 在不同温度退火样品的SEM表面形貌图

Fig.5 SEM surface images of samples annealed at 200°C (a), 300°C (b), 400°C (c), 500°C (d), 600°C (e) and 900°C (f)

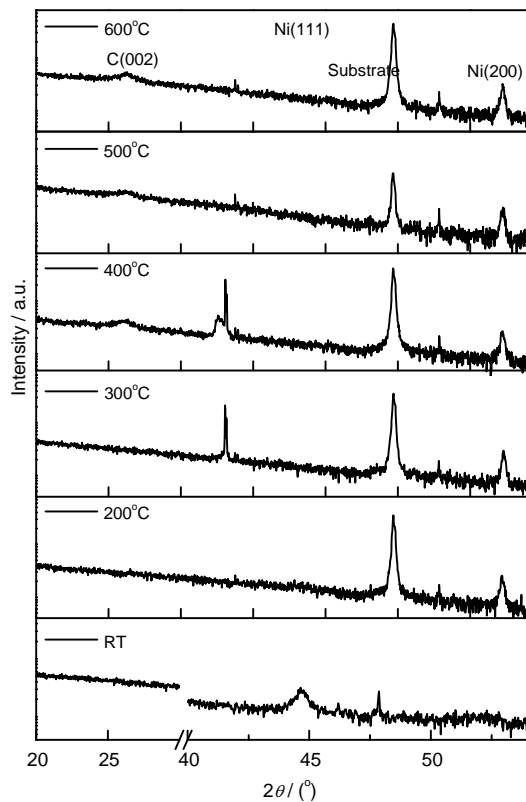


图6 在不同温度退火样品的XRD谱图(RT表示沉积态镀在ta-C上的Ni膜)

Fig.6 XRD spectra of samples annealed at 200~600°C, compared with deposited sample in room temperature

志^[28-30]。图7a给出了不同温度退火后的拉曼测试结果。可以看出,退火温度为200°C时没有明显的拉曼峰出现,说明可能只有极少量的碳扩散到金属Ni表面。在300°C退火时出现非晶碳的典型特征峰D峰和G峰,表明ta-C薄膜中的碳扩散到Ni表面,并以非晶碳的形式存在。当退火温度升至400°C时拉曼谱图出现石墨烯的特征峰D峰、G峰和2D峰,其中D峰和G峰强度高,且峰型尖锐,2D峰强度低且峰型宽化。退火温度进一步升高到500°C和600°C时,样品的拉曼峰型与400°C相似。在石墨烯结构中D峰和G峰的强度比(I_D/I_G)正比于材料结构中的缺陷数量,反比于生成石墨烯的晶粒尺寸^[28];G峰与2D峰的强度比(I_G/I_{2D})与石墨烯的层数有关^[29]。图7b给出了退火温度高于400°C的拉曼谱图经 Lorentzian 拟合得到的 I_D/I_G , I_G/I_{2D} 值与退火温度的关系图。如图所示, I_D/I_G 值均在~0.90,表明生成的石墨烯缺陷较多,一方面原因可能是产物中含有非晶碳,另一方面可能生成的石墨烯尺寸小。晶粒尺寸(L_a)与 I_D/I_G 关系式^[31]为

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1)$$

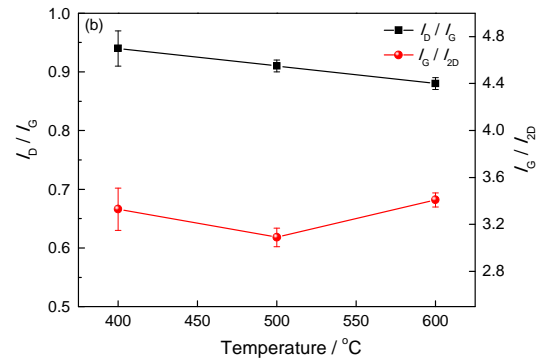
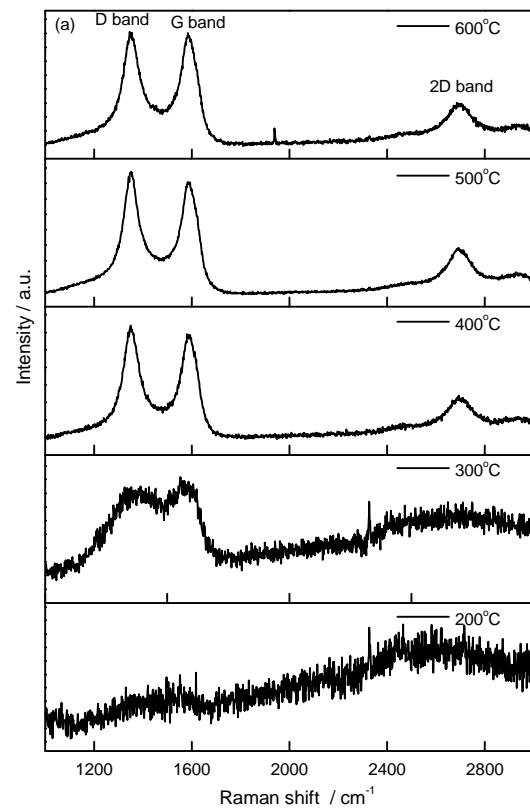


图7 在不同温度退火样品的拉曼光谱图和拟合后峰比值

Fig.7 Raman spectra (a) of samples annealed at 200~600°C, and I_D/I_G , I_G/I_{2D} (b) of samples annealed at 400~600°C

其中 λ_l 是拉曼激光波长。由公式(1)可计算出,生成石墨烯的晶粒尺寸约为21 nm。另外,一般单层、双层和三层石墨烯的 I_G/I_{2D} 值分别为~0.5、~1和~2^[32],本文实验中得到的 I_G/I_{2D} 值在3.0与3.5之间,说明退火温度高于400°C制备的石墨烯为多层,且保温500°C时 I_G/I_{2D} 的比值最小,为3.08,此时生成石墨烯的层数相对较少。

为了进一步表征退火处理后样品中的石墨烯结构,选择在500°C保温15 min时的样品进行了高分辨透射电镜(HR-TEM)测试分析。图8给出了样品的截面形貌图,插图为石墨烯层间距的测量图。可

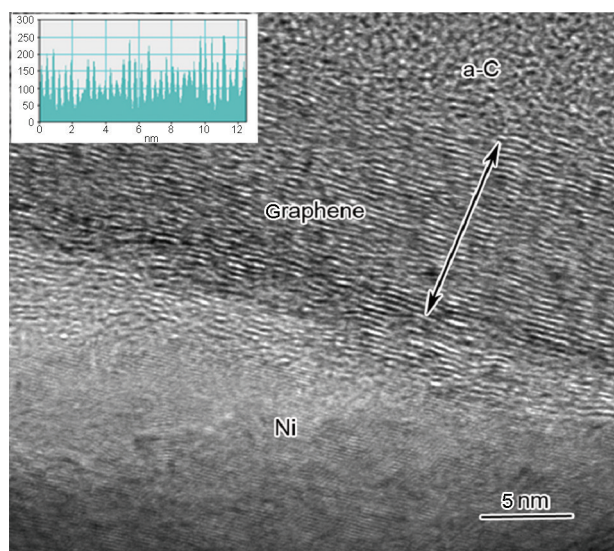


图8 在500°C退火保温15 min的样品截面HRTEM, 插图显示为石墨烯的层间距测量图

Fig.8 Cross-sectional HRTEM image annealed at 500°C for 15 min (inset shows the interlayer spacing of graphene film)

可以看出,薄膜呈典型的三层结构,底层是Ni催化层,中层是多层石墨烯,表层是非晶碳膜层。单层石墨烯的厚度0.34 nm,据此可计算出中间多层石墨烯的层数约为35层。另外,结果显示,C在接近Ni的表面处形成多层石墨烯,且平行于Ni金属表面排列,而远离Ni表面的C则无序生长,与R. Wenisch^[33]等人报道的研究结果吻合。由于形成的石墨烯达35层,Ni表面石墨烯多层结构一方面导致拉曼谱图中2D峰很弱且宽化,且另一方面多层堆垛形成的石墨烯微片上出现的典型非晶碳结构,导致拉曼谱图中的D峰很强,与上述的拉曼测试结果一致。

催化层Ni(111)晶面与石墨烯的晶格错配度很小,导致石墨烯在此晶面上生长时应变能低,晶格畸变小,生成石墨烯质量高^[34,35]。上述XRD、Raman、TEM结果表明,在低于600°C的温度退火时金属催化剂Ni退火后仍呈(111)择优取向生长,为石墨烯的高质量生长提供了条件。但是实验结果表明,生成的石墨烯为多晶,且晶粒尺寸细小,C(002)衍射峰强度极弱。其原因是,制备的多晶Ni薄膜为石墨烯提供更多的形核位点,导致析出的碳首先在Ni的晶界和台阶处形核,晶核进一步生长形成连续的石墨烯层。但是,由于晶粒具有不同的取向,形成了多晶石墨烯,且晶粒细小。在退火过程中,ta-C薄膜中的碳主要是遵循溶解-析出原理。由于Ni金属催化层中的晶界和缺陷为ta-C中碳的扩散提供了通道,使一部分碳沿着这些通道扩散到Ni表面形核生长,结果是Ni表面的碳量过多,形成了多层石墨烯。

3 结论

(1) 使用四面体非晶碳薄膜作为固体碳源,用磁过滤阴极电弧设备沉积ta-C薄膜,设计Ni/ta-C/Si的三层结构,用快速热处理使C扩散到Ni表面形成多层石墨烯,沉积出的ta-C厚度为40 nm,薄膜致密均匀,表面光滑平整,无大颗粒。

(2) 在真空条件下,当退火温度达400°C以上时薄膜生成多层石墨烯。在退火500°C、保温15 min生成的石墨烯质量较好(层数~35)。

(3) 石墨烯的层数较多和晶粒细小的原因,可归因于金属催化剂Ni的多晶性,为石墨烯提供过多的形核位点,促使沿Ni晶界和缺陷处快速扩散至表面的碳量过多;另一方面,Ni/ta-C复合结构中的碳膜厚度大,提供了富余的扩散碳量,使石墨烯的层数多且质量下降。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two dimensional atomic crystals [J]. Proc. Natl. Acad. Sci. USA., 2005, 102(30): 10451
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. Nature Mater., 2007, 6:183
- [3] Novoselov K S, Jiang D, Schedin T J, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306: 666
- [4] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene [J]. Solid State Commun., 2008, 146(9): 351
- [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: 201
- [6] Sasaki K, Jiang J, Saito R, et al. Theory of superconductivity of carbon nanotubes and graphene [J]. J. Phys. Soc. Jpn., 2007, 76(3): 033702
- [7] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Lett., 2008, 8(3): 902
- [8] 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: 385
- [9] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. Science, 2008, 320: 1308
- [10] Lin H L, Shen Y J, Wang Z J, et al. Preparation and Performance of Polypropylene Nanocomposites Toughened-Reinforced Synergistically with Functionalized Graphene and Elastomer [J]. Chin. J. Mater. Res., 2016, 30(5): 393
(蔺海兰, 申亚军, 王正君等. 功能化石墨烯/弹性体协同强韧化聚丙烯纳米复合材料的制备和性能研究 [J]. 材料研究学报, 2016, 30(5): 393)
- [11] Heer W A D, Berger C, Wu X S, et al. Epitaxial graphene [J]. Solid State Commun., 2007, 143: 92
- [12] Gao W, Alemany L B, Ci L J, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide [J]. Nature Chem., 2009, 1(8): 403
- [13] Winterlin J, Bocquet M L. Graphene on metal surfaces [J]. Surf.

- Sci., 2009, 603(10): 1841
- [14] Ren W C, Gao L B, Ma L P, et al. Preparation of graphene by chemical vapor deposition [J]. *New Carbon Mater.*, 2011, 26(1): 71 (任文才, 高力波, 马来鹏等. 石墨烯的化学气相沉积法制备 [J]. *新型碳材料*, 2011, 26(1): 71)
- [15] Zhang W, Zhang S, Liu L Q, et al. Tribological properties and application of a-C diamond-like carbon films [J]. *Journal of Academy of Armored Force Engineering*, 2006, 20(4): 83 (张伟, 张纾, 柳清亮等. 非晶碳类金刚石薄膜摩擦学特性及其应用 [J]. *装甲兵工程学院学报*, 2006, 20(4): 83)
- [16] Dai W, Wu G S, Sun L L, et al. Effect of substrate bias on microstructure and properties of diamond-like carbon films by linear ion beam system [J]. *Chin. J. Mater. Res.*, 2009, 23(6): 598 (代伟, 吴国松, 孙丽丽等. 衬底负偏压对线性离子束 DLC 膜微结构和物性的影响 [J]. *材料研究学报*, 2009, 23(6): 598)
- [17] Roy R K, Lee K R. Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: a review [J]. *J. Biomed. Mater. Res. B.*, 2007, 83: 72
- [18] Dwivedi N, Kumar S, Malik H K, et al. Correlation of sp^3 and sp^2 fraction of carbon with electrical, optical and nano-mechanical properties of argon-diluted diamond-like carbon films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257: 6804
- [19] Rodriguez-Manzo J A, Pham-Huu C, Banhart F. Graphene growth by a metal-catalyzed solid-state transformation of amorphous carbon [J]. *ACS Nano*. 2011, 5(2): 15292
- [20] Banno K, Mizuno M, Fujita K, et al. Transfer-free graphene synthesis on insulating substrates via agglomeration phenomena of catalytic nickel films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103(8): 082112
- [21] Zheng M W, Takei K, Hsia B, et al. Metal-catalyzed crystallization of amorphous carbon to graphene [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(6): 063110
- [22] Xu S P, Li X W, Huang M D, et al. Stress reduction dependent on incident angles of carbon ions in ultrathin tetrahedral amorphous carbon films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104(14): 141908
- [23] Bourgoin D, Turgeon S, Ross G G. Characterization of hydrogenated amorphous carbon films produced by plasma-enhanced chemical vapour deposition with various chemical hybridizations [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 357: 246
- [24] Gradowski M V, Ferrari A C, Ohr R, et al. Resonant Raman characterisation of ultra-thin nano-protective carbon layers for magnetic storage devices [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 174: 246
- [25] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 61(20): 14095
- [26] Ferrari A C, Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 64(7): 075414
- [27] Song X L, Song L X, Zhang T. Effect of nickel film on growth of graphene by chemical vapor method [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2015, 43(12): 1795 (宋香莲, 宋力昕, 张涛. 镍薄膜对化学气相沉积法生长石墨烯的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(12): 1795)
- [28] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite [J]. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53(3): 1126
- [29] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97(18): 187401
- [30] Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9: 1276
- [31] Cançado L G, Takai K, Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(16): 163106
- [32] 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: 1312
- [33] Wenisch R, Hübner R, Munnik F, et al. Nickel-enhanced graphitic ordering of carbon ad-atoms during physical vapor deposition [J]. *Carbon*, 2016, 100: 656
- [34] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, et al. Doping graphene with metal contacts [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101(2): 026803
- [35] Saadi S, Abild-Pedersen F, Helveg S, et al. On the role of metal step-edges in graphene growth [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(25): 11221

(责任编辑: 黄青)