

# 退火时间对 Ni 催化非晶碳转变石墨烯的影响

李汉超<sup>1a,1b,1c,2</sup>, 魏菁<sup>1a,1b,1c,3</sup>, 郭鹏<sup>1a,1b,1c</sup>, 孙丽丽<sup>1a,1b,1c</sup>, 崔平<sup>1a,1b,1c,2</sup>, 汪爱英<sup>1a,1b,1c,3</sup>

(1.中国科学院 a.海洋新材料与应用技术重点实验室 b.浙江省海洋材料与防护技术重点实验室 c.宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 2.上海科技大学 物质科学与技术学院, 上海 201210; 3.中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

**摘要:** **目的** 研究不同退火时间对 Ni 催化非晶碳转化生成石墨烯的影响。**方法** 采用磁过滤电弧沉积技术, 在 SiO<sub>2</sub>/Si 基片上制备非晶碳薄膜, 之后利用磁控溅射技术, 在非晶碳薄膜上镀上一层金属 Ni。再将样品放置在管式炉中进行真空退火热处理。通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征非晶碳的化学价态, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察退火前后样品的表面形貌变化, 利用拉曼光谱 (Raman spectra) 对生成的石墨烯进行质量表征, 采用透射电子显微镜 (TEM) 对微观石墨烯结构进行表征。**结果** 700~800 °C 范围内, 合理延长退火时间至 60 min, 可以提高生成的石墨烯质量, 使得 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值分别从 0.63、0.61 降至 0.53、0.46。TEM 显示, 700 °C 退火 60 min 时, 得到的石墨烯约为 32 层。900 °C 时, 在 1~10 min 短时间内退火, 即可得到高质量石墨烯。**结论** 退火时间显著影响非晶碳转化生成的石墨烯。900 °C 时, 短时间退火可以生成高质量石墨烯, 而在 700~800 °C 时, 则需要延长退火时间才可得到高质量石墨烯。退火时间并不能无限延长, 否则会导致生成的石墨烯结构被破坏。

**关键词:** 非晶碳; 石墨烯; 相转变; Ni 催化; 退火时间; 固体碳源

中图分类号: TG156 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)06-0066-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.006

## Effects of Annealing Duration on Transformation from Amorphous Carbon to Graphene via Nickel Catalyst

LI Han-chao<sup>1a,1b,1c,2</sup>, WEI Jing<sup>1a,1b,1c,3</sup>, GUO Peng<sup>1a,1b,1c</sup>, SUN Li-li<sup>1a,1b,1c</sup>,  
CUI Ping<sup>1a,1b,1c,2</sup>, WANG Ai-ying<sup>1a,1b,1c,3</sup>

(1.a.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, b.Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, c.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2.School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China; 3.Center of Materials Science and Optoelectronics Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**ABSTRACT:** This work aims to investigate effects of annealing duration on transformation from amorphous carbon to gra-

收稿日期: 2018-11-30; 修订日期: 2019-05-22

Received: 2018-11-30; Revised: 2019-05-22

基金项目: 中国科学院 A 类战略性先导科技专项 (XDA22010303); 宁波市科技创新 2025 重大专项 (2018B10014); 宁波市自然科学基金 (2018A610171); 宁波市江北区重大科技专项 (201801A03)

Fund: Supported by A-class Pilot of the Chinese Academy of Sciences(XDA22010303), Ningbo Science and Technology Innovation Project (2018B10014), Natural Science Foundation of Ningbo (2018A610171) and Major Science and Technology Project of Jiangbei District, Ningbo (201801A03)

作者简介: 李汉超 (1993—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为非晶碳转变石墨烯的设计制备与性能调控。

Biography: LI Han-chao (1993—), Male, Doctor, Research focus: transformation of amorphous carbon to graphene.

通讯作者: 汪爱英 (1975—), 女, 研究员, 主要研究方向为先进碳基薄膜材料和等离子体功能改性。邮箱: aywang@nimte.ac.cn

Corresponding author: WANG Ai-ying (1975—), Female, Researcher, Research focus: advanced carbon-based films and surface modification. E-mail: aywang@nimte.ac.cn

phene via nickel catalyst. The magnetic filtered arc deposition technology was used to prepare amorphous carbon (a-C) film on the SiO<sub>2</sub>/Si substrate. Then, a layer of nickel was deposited on the amorphous carbon film by magnetron sputtering. Then the sample was put in a pipe furnace for vacuum thermal annealing processing. The chemical valence state of a-C was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy. The structure and surface morphology change before and after annealing were investigated with a SEM and the quality of the graphene generated was characterized with Raman spectroscopy. The micro structure of the graphene was characterized with a TEM. The annealing duration greatly affected the graphene generated for transformation of a-C. At 900 °C, high-quality graphene was obtained in a short time of annealing. Similar high-quality graphene was obtained at 700 °C and 800 °C after the annealing duration was extended. However, the annealing duration cannot be extended infinitely; otherwise the structure of the graphene might be damaged. Proper extension of annealing duration to 60 min at 700 °C to 800 °C can improve the quality of the graphene generated and reduce  $I_D/I_G$  from 0.63 to 0.53. TEM shows that 32 layers of graphene can be obtained by annealing at 700 °C for 60 min. Graphene of high quality can be obtained by short time (1 min-10 min) of annealing at 900 °C.

**KEY WORDS:** amorphous carbon (a-C); graphene; phase transformation; nickel catalyst; annealing duration; solid carbon source

自 2004 年以来, 石墨烯由于其优异的力学性能、电学性能、热学性能等性质<sup>[1-4]</sup>引起了学术界的广泛关注。迄今, 石墨烯的制备方法已有多种, 包括机械剥离法<sup>[5]</sup>、碳化硅外延生长法<sup>[6-7]</sup>、化学氧化还原法<sup>[8-9]</sup>和化学气相沉积法<sup>[10-11]</sup>。其中, 机械剥离法可以应用于石墨烯的特性研究, 然而无法进行石墨烯的大规模工业化生产; 碳化硅外延生长法可以制备高质量石墨烯, 但是成本高昂; 化学氧化还原法可以大批量制备石墨烯, 但制备的石墨烯会带有少量官能团; 化学气相沉积法是目前制备石墨烯最为常见的方法, 但是由于使用的是气体碳源, 不易控制。有学者采用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等固体碳源<sup>[12-14]</sup>制备石墨烯。

其中, 非晶碳作为一种可以大规模生产的固体碳源, 与石墨烯互为同素异形体, 利用非晶碳制备石墨烯是一种新颖的方法。近些年来, 已有学者发现石墨烯与非晶碳之间存在晶态与非晶态的转化关系<sup>[15-16]</sup>, 并开展了通过石墨烯制备非晶碳以及通过非晶碳制备石墨烯的研究工作<sup>[17-20]</sup>。其中, 借助金属催化作用, 采用退火方法, 使非晶碳转化生成石墨烯的研究取得了一定的进展<sup>[21-22]</sup>。同时, 研究表明, 在退火温度为 500、600 °C 时, 非晶碳可转变为石墨烯, 但获得的石墨烯质量不佳。另外, 作为关键的工艺参数, 退火时间对于石墨烯质量 (层数、缺陷) 的影响规律尚不明确。因此, 开展较高温度下不同退火时间对非晶碳转化生成石墨烯的研究, 有利于阐明退火时间的作用, 优化相关工艺, 获得高质量石墨烯。

文中利用过滤阴极电弧沉积 (filtrated cathodic vacuum arc deposition) 和磁控溅射 (magnetron sputtering) 技术制备了 Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> 样品, 对样品进行了 700~900 °C 下不同时间的退火热处理。利用 Raman 光谱、TEM、SEM 等测试方法, 对不同退火时间下非晶碳膜转化为石墨烯的结果进行了分析。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

实验采用常用的厚为 300 nm 的 SiO<sub>2</sub> 层 Si 氧化片 (SiO<sub>2</sub>/Si) 作为基片。镀膜前, 将基片放置在酒精中超声处理 10 min, 并将其放置于空气中干燥。将处理后的基片放入真空室, 关闭腔室。待腔体真空度达到  $2.667 \times 10^{-3}$  Pa 以下, 利用辉光刻蚀清洗基片 30 min, 以除去表面的吸附物质。随后开启磁过滤阴极电弧沉积 40 nm 厚的非晶碳 (碳靶功率为 1.5 kW), 辅助气体为 Ar (气体流量为 1.5 mL/min)。然后再利用磁控溅射技术, 在非晶碳上沉积一层 100 nm 厚的金属 Ni 膜 (Ni 靶功率为 80 W, Ar 气体流量为 40 mL/min)。之后将样品取出, 放入真空退火炉 (OTF-1200X), 待炉内真空达到  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa 以下, 进行退火热处理。退火温度分别为 700、800、900 °C, 每个温度下分别处理样品 10、30、60 min。为了深入探究退火时间对 Ni 催化非晶碳转变为石墨烯的影响, 700 °C 时进一步延长退火时间至 2、4、6 h, 900 °C 时还进行了短时间 (1、5 min) 的退火热处理。

### 1.2 结构及性能表征

1) 采用 XPS (Axis Ultra DLD) 表征非晶碳的化学价状态, AlK $\alpha$  作为 X 射线源, 光子能量为 1486.7 eV, 腔体压强保持在  $6.6 \times 10^{-7}$  Pa。测试前, 利用 Ar 离子对样品进行表面刻蚀, 条件为 2 kV、5 min。以 C1s 峰 284.5 eV 为标准, 使用 CASA 软件对谱图进行校准和分峰。

2) 采用 SEM (Hitachi S4800) 表征样品的表面形貌变化, 测试电压为 8 kV, 电流为 7  $\mu$ A。

3) 采用 Raman (Renishaw inVia Reflex) 光谱来

表征退火前后样品中的原子键结构变化,以及生成的石墨烯质量,激光功率为 6 mW,发射光谱波长为 532 nm。

4) 采用 TEM (Teinai F20) 表征样品的微观形貌,测试电压为 200 kV。

## 2 结果及分析

### 2.1 非晶碳的表征

沉积态非晶碳的 XPS C 1s 精细谱图如图 1 所示。对其进行拟合分峰,结果表明,非晶碳的 C 1s 可分为三个峰,分别是 284.5 eV 的 C—C sp<sup>2</sup> 峰、285.2 eV 的 C—C sp<sup>3</sup> 峰、287.3 eV 的 C—O/C=O 峰。其中 O 元素的存在可能是样品暴露于空气中,材料表面吸附水以及氧气所致。经过拟合之后,结果显示,非晶碳中 sp<sup>3</sup> 的质量分数约为 50.7%。

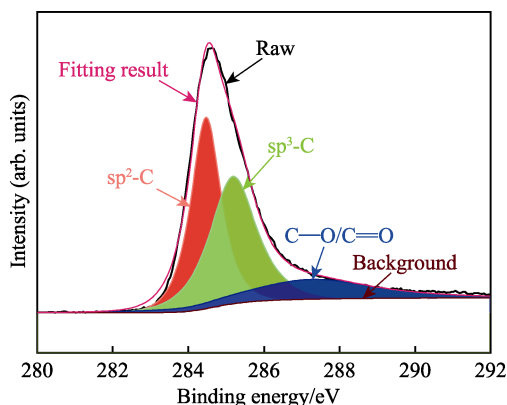


图 1 非晶碳膜的 XPS 谱图  
Fig.1 XPS spectra of a-C

由于 Raman 光谱可以测量材料中分子的振动和转动能级,因此成为一种简便的表征非晶碳的方法。图 2 中的 Raman 光谱在 1500 cm<sup>-1</sup> 附近显示出一个不对称的宽峰,为明显的非晶碳膜特征。利用双高斯函数对该峰进行拟合,进而得到位于 1580 cm<sup>-1</sup> 附近的 G 峰以及位于 1360 cm<sup>-1</sup> 附近的 D 峰<sup>[23]</sup>。此外,由于

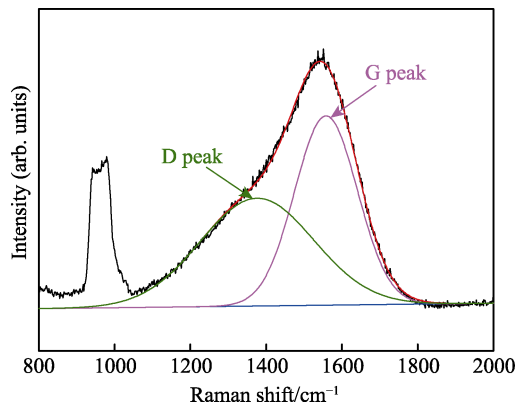


图 2 非晶碳膜的 Raman 谱图  
Fig.2 Raman spectra of a-C

薄膜厚度为 40 nm,较薄,非晶碳膜自身具备一定的透光性<sup>[24]</sup>,因而在 1000 cm<sup>-1</sup> 附近还出现了 Si 的基底峰。

### 2.2 不同退火时间下生成石墨烯的研究

为了确定退火时间对生成石墨烯的质量的影响,将样品分别在 700、800、900 °C 下进行不同时间的退火热处理。样品在三种温度下经过不同退火时间后的 Raman 谱图如图 3 所示,可以看出,样品退火后的 Raman 图中不仅存在明显的 D 峰(对应于石墨烯结构中的缺陷)和 G 峰(对应于 sp<sup>2</sup> 杂化石墨相),还出现了 2D 峰,这表明了石墨烯的生成<sup>[25]</sup>。随着温

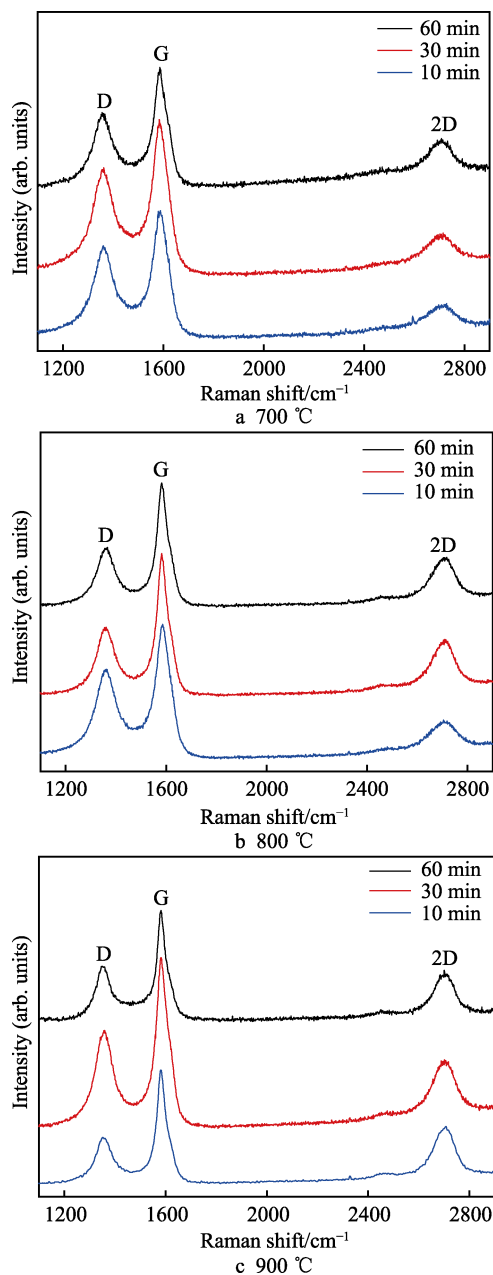


图 3 Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> 在 700~900 °C 下退火不同时间的 Raman 谱图  
Fig.3 Raman spectra of Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> annealed for different duration at 700~900 °C

度的升高，D 峰和 G 峰的半峰宽变窄，2D 峰的强度增强，表明生成的石墨烯质量有所提高。为了进一步精确分析生成石墨烯的质量，对于不同退火时间下样品 D 峰与 G 峰的强度比值  $I_D/I_G$ ，以及 G 峰与 2D 峰的比值  $I_G/I_{2D}$  进行了对比分析。其中， $I_D/I_G$  代表石墨烯中的缺陷多少， $I_D/I_G$  越小，缺陷越少<sup>[26]</sup>；而  $I_G/I_{2D}$  代表着石墨烯的层数， $I_G/I_{2D}$  越小，层数越少。

样品在 700、800、900 °C 退火 10、30、60 min 的  $I_D/I_G$  以及  $I_G/I_{2D}$  变化结果如图 4 所示。由图 4a 可知，700 °C 时，退火时间从 10 min 延长至 60 min， $I_D/I_G$  从 0.63 降至 0.53；800 °C 时，退火时间从 10 min 延长至 60 min， $I_D/I_G$  从 0.62 降至 0.47。表明在 700~800 °C 延长退火时间，有助于减少石墨烯的缺陷，提高石墨烯的质量。而在 900 °C 下， $I_D/I_G$  在退火 10 min 时为 0.4，退火 30 min 时增大至 0.53，而退火 60 min 时降低为 0.49。说明此温度下，短时间（10 min）退火即可得到高质量的石墨烯，而延长退火时间，会使得石墨烯中缺陷的数量变化不可控。此外，经相同退火时间，900 °C 时的  $I_D/I_G$  比 700 °C 时更小，表明在 900 °C 下得到的石墨烯缺陷更少，质量更好。图 4b 中，在 700 °C 时，随退火时间从 10 min 延长至 60 min， $I_G/I_{2D}$  由 4.8 降低至 3.6；在 800 °C 时，随着退火时间的延长， $I_G/I_{2D}$  也呈现降低趋势；当退火温度增大到

900 °C 时，随着退火时间的延长， $I_G/I_{2D}$  与  $I_D/I_G$  同样呈现先升高后降低的趋势。其原因可能是较高退火温度时，延长退火时间会出现金属（Ni）团聚，从而导致石墨烯的层数变化呈现无规律性。Miyoshi 等人<sup>[27]</sup>研究了 Ni 催化非晶碳转化石墨烯的质量，发现 Ni 厚度为 10 nm 时，800、900、1000 °C 下，得到的石墨烯的  $I_D/I_G$  分别约为 1.0、1.3、1.35， $I_G/I_{2D}$  分别约为 2.3、2.8、2.3。 $I_D/I_G$  和  $I_G/I_{2D}$  的变化趋势说明，在 900 °C 及以上时，石墨烯中的缺陷数量无法精确调控，层数变化也呈现无规律性。这可能是因为金属 Ni 在高温下更容易团聚。与文献报道相比，实验中得到的石墨烯的  $I_D/I_G$  值更小，石墨烯的质量更好。

为进一步评价生成石墨烯的质量，图 5 分别给出了样品在 700 °C 退火 60 min 和在 900 °C 退火 30、60 min 的 TEM 图。由图 5a 可知，经 700 °C 退火得到的石墨烯厚度为 10 nm 左右，大约 32 层，但然而整体排列并不规整，质量较差。原因可能是退火温度较低，Ni 催化活性不够。图 5b、c 为样品在 900 °C 退火 60 min 和 30 min 的 TEM 图，石墨烯排列规整，缺陷少。原因可能是在 900 °C 高温处理下，Ni 的催化性能增强。样品经过 900 °C、30 min 退火热处理后得到层数约为 29 层的石墨烯。

在高温（900 °C）时，Ni 的催化活性增强，因

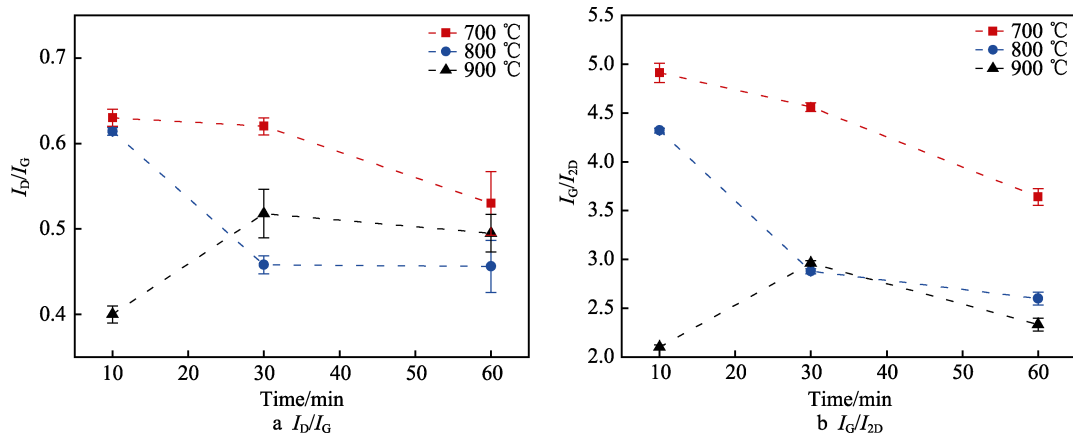


图 4 Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> 在不同温度下退火不同时间的 Raman 强度比值

Fig.4 Raman intensity ratio of Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> annealed at different temperature for different durations

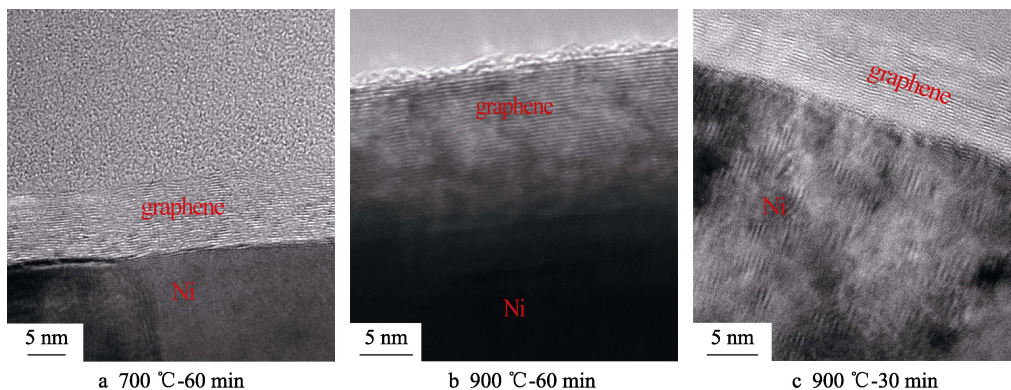


图 5 Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> 样品在 700 °C 退火 60 min 和在 900 °C 退火 30、60 min 的 TEM 图

Fig.5 TEM of Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> sample annealed at 700 °C for 60 min and 900 °C for 60, 30 min.

而进行短时间退火,有可能得到高质量的石墨烯。因此,在900℃分别对样品进行了1、5min的退火热处理。900℃退火1、5min的Raman谱图如图6所示。退火1、5min的 $I_D/I_G$ 分别为0.39和0.36,均小于900℃退火10、60min时的 $I_D/I_G$ 。表明退火1、5min得到的石墨烯比退火10、60min质量更佳。因此在900℃下,进行短时间(1~10min)退火即可得到高质量石墨烯。

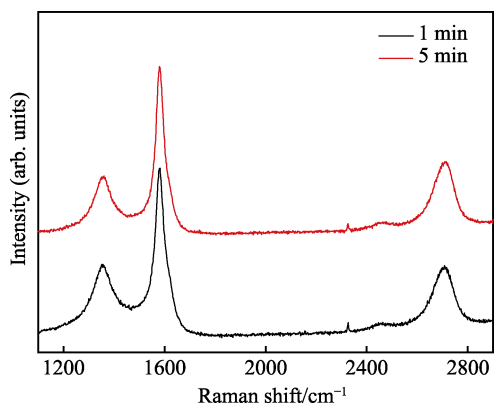


图6 Ni/a-C/SiO<sub>2</sub>在900℃退火1、5min的Raman谱图  
Fig.6 Raman spectra of Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> annealed at 900℃ for 1 minute and 5 minutes

由Raman谱图和TEM结果可知,在700、800、900℃退火得到的石墨烯质量有所差异。因此,对样品在700~900℃进行10、30、60min退火后的表面形貌进行了研究。沉积态样品的表面形貌如图7所示,可以看出,样品表面均匀平整,Ni膜完整地覆盖了a-C。

样品在700、800、900℃进行10、30、60min退火后的表面形貌如图8所示。在700℃退火10min时,样品表面有白色球状物和黑色点状物质生成;随着退火时间延长至30min,黑色物质明显增多;当退

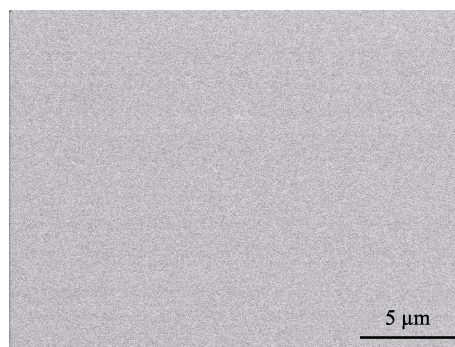


图7 Ni/a-C/SiO<sub>2</sub>样品的表面形貌  
Fig.7 SEM image of Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> sample

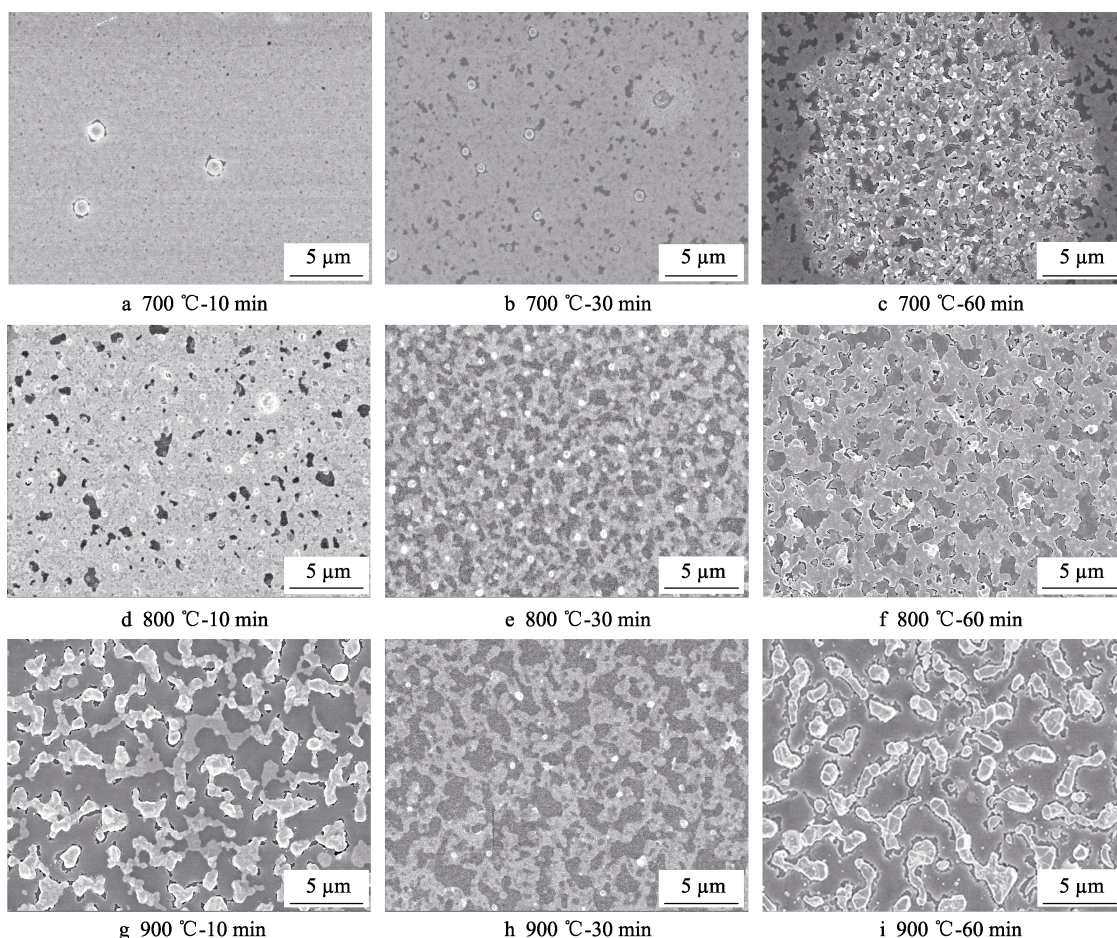


图8 Ni/a-C/SiO<sub>2</sub>样品不同退火温度不同退火时间下的表面形貌  
Fig.8 SEM image of Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> sample annealed under different conditions for different durations

火时间延长至 60 min 时, 黑色物质进一步增多。结合 Raman 谱图和 TEM 的结果可知, 黑色物质为非晶碳扩散至表面形成的石墨烯。与 700 °C 退火 10 min 的结果相比, 样品在 800 °C 退火 10 min 后生成的石墨烯更多, 这表明 800 °C 下 Ni 的催化能力增强, 更多的非晶碳被催化, 形成石墨烯。相比于 700、800 °C 下的结果, 样品在 900 °C 退火 10 min 后生成的石墨烯进一步增多。随着退火时间的延长, 石墨烯呈现先减少再增多的趋势, 这可能是因为 900 °C 时, 退火时间的延长导致 Ni 的团聚发生, 因此对生成的石墨烯造成影响。因此, 在 700、800 °C 延长退火时间至 60 min, 以及在 900 °C, 进行短时间 (1~10 min) 的热处理, 更有利于得到高质量的石墨烯。图 8i 中, 红色和黑色箭头分别指代 Ni 和石墨烯。

为了进一步确定退火时间对生成石墨烯质量的影响, 对样品进行了 700 °C 下 2、4、6 h 的退火热处理, 退火后的 Raman 谱图如图 9 所示。相比 700 °C

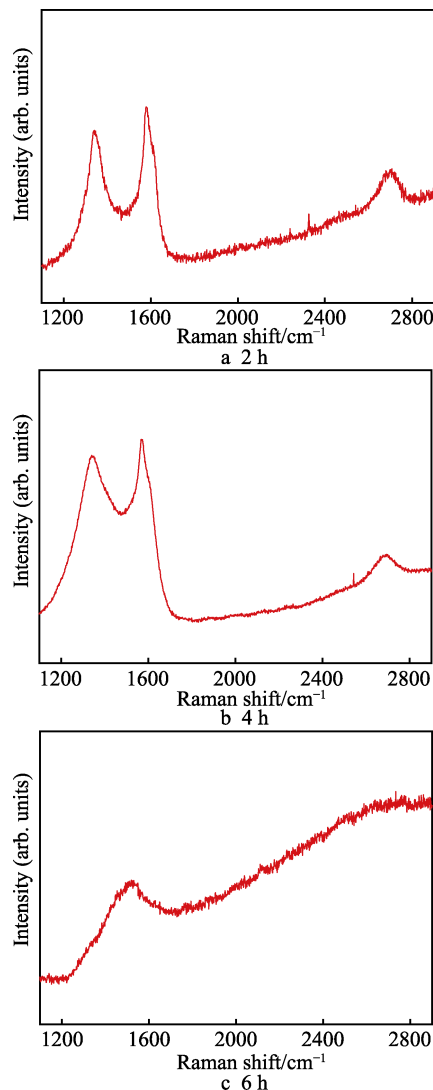


图 9 Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> 样品在 700 °C 退火热处理 2、4、6 h 后的 Raman 谱图  
Fig.9 Raman spectra of Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> annealed at 700 °C for 2, 4 and 6 h

退火 60 min 的结果, 退火 2 h 后的  $I_D/I_G$  增大为 0.78, 而 4 h 时  $I_D/I_G$  增大至 1.14。代表石墨烯结构中缺陷增加, 表明 60 min 之后, 继续延长退火时间, 并不利于石墨烯的生成。此外, 2D 特征峰强度的减弱也表明石墨烯结构逐渐被破坏。当退火时间延长至 6 h 时, 并未发现石墨烯的 2D 特征峰。可能由于 700 °C 时退火时间过度延长, 导致金属 Ni 进行团聚熟化, 催化能力逐渐减弱, 进而破坏了石墨烯结构。这表明 700 °C 下, 过度地延长退火时间 (>60 min), 不利于石墨烯的生成与质量提高。Zheng 等人<sup>[28]</sup>对退火时间的影响也进行了研究, 结果表明: 退火时间在 60 min 以内时, 石墨烯的形成与退火时间的长短并无明显关系; 当退火时间长于 60 min 且短于 5 h 时, 延长退火时间会导致石墨烯的面积大大减小; 当退火时间长于 5 h 时, Raman 光谱已经无法探测到石墨烯的信号。这与本实验结果相一致, 即过度延长退火时间, 并不利于石墨烯的生成。

### 3 结论

1) 采用磁过滤电弧沉积复合磁控溅射技术, 设计制备了三层结构的 Ni/a-C/SiO<sub>2</sub> 薄膜体系, 其中 a-C 中, sp<sup>3</sup> 碳的质量分数为 50.7%。对该薄膜进行真空退火, 能够使 Ni 催化非晶碳转化为石墨烯。

2) 在 700~800 °C 时, 延长退火时间与升高退火温度均可提高石墨烯质量。其中, 在 700 °C 下, 退火时间为 60 min 时, 可以得到约为 32 层的石墨烯。

3) 在 900 °C 时, 样品经历短时间 (1~10 min) 退火就能够生成高质量石墨烯。过度延长退火时间 (>60 min) 会导致石墨烯质量下降。

#### 参考文献:

- [1] LEE C, WEI X, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [2] 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.
- [3] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single layer graphene[J]. Nano letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [4] 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.
- [5] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [6] EMTSEV K V, BOSTWICK A, HORN K, et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure

- graphitization of silicon carbide[J]. *Nature materials*, 2009, 8(3): 203-207.
- [7] WARNER J H, SCHAFFEL F, RUMMELI M, et al. *Graphene: Fundamentals and emergent applications*[M]. Boston: Newnes, 2012: 204-213.
- [8] PARK S, RUOFF R S. Chemical methods for the production of graphene[J]. *Nature nanotechnology*, 2009, 4(4): 217-224.
- [9] 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.
- [10] LI X, CAI W, AN J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [11] KANG J, SHIN D, BAE S, et al. Graphene transfer: Key for applications[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(18): 5527-5537.
- [12] SUN Z, YAN Z, YAO J, et al. Growth of graphene from solid carbon sources[J]. *Nature*, 2010, 468(7323): 549-552.
- [13] YAN Z, PENG Z, SUN Z, et al. Growth of bilayer graphene on insulating substrates[J]. *ACS nano*, 2011, 5(10): 8187-8192.
- [14] PENG Z, YAN Z, SUN Z, et al. Direct growth of bilayer graphene on SiO<sub>2</sub> substrates by carbon diffusion through nickel[J]. *ACS nano*, 2011, 5(10): 8241-8247.
- [15] LIANG Z, XU Z, YAN T, et al. Atomistic simulation and the mechanism of graphene amorphization under electron irradiation[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2082-2086
- [16] BARREIRO A, BÖRRNERT F, AVDOSHENKO S M, et al. Understanding the catalyst-free transformation of amorphous carbon into graphene by current-induced annealing[J]. *Scientific reports*, 2013, 3: 1115.
- [17] BÖRRNERT F, AVDOSHENKO S M, BACHMATIUK A, et al. Amorphous carbon under 80 kV electron irradiation: A means to make or break graphene[J]. *Advanced materials*, 2012, 24(41): 5630-5635.
- [18] NGUYEN B S, LIN J F, PERNG D C. Non-vacuum growth of graphene films using solid carbon source[J]. *Applied physics letters*, 2015, 106(22): 221604.
- [19] RODRÍGUEZ-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): 1529-1534.
- [20] KOTAKOSKI J, KRASHENINNIKOV A V, KAISER U, et al. From point defects in graphene to two-dimensional amorphous carbon[J]. *Physical review letters*, 2011, 106(10): 105505.
- [21] 刘盼盼, 李汉超, 杨林, 等. 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[J]. *材料研究学报*, 2018, 32(5): 341-347.
- LIU Pan-pan, LI Han-chao, YANG Lin, et al. Influence of annealing temperature on the metal-catalyzed crystallization of tetrahedral amorphous carbon to graphene[J]. *Chinese journal of materials research*, 2018, 32(5): 341-347.
- [22] 李汉超, 刘盼盼, 孙丽丽, 等. 金属催化非晶碳转化制备石墨烯方法的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(6): 587-595.
- LI Han-chao, LIU Pan-pan, SUN Li-li, et al. Recent development of the transformation from amorphous carbon to graphene method via metal catalyst[J]. *Journal of inorganic materials*, 2018, 33(6): 587-595.
- [23] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 17-20.
- XUE Qun-Ji, WANG Li-Ping. *Diamond-like carbon-based film material*[M]. Beijing: The Science Press, 2012: 17-20.
- [24] LIN Zeng, WANG Feng, GAO Ding, et al. Frictional and optical properties of diamond-like-carbon coatings on polycarbonate[J]. *Plasma science and technology*, 2013, 15(7): 690-695.
- [25] YU X, ZHANG Z, LIU F, et al. Synthesis of transfer-free graphene on cemented carbide surface[J]. *Scientific reports*, 2018, 8(1): 4759.
- [26] LEE J H, SONG Y S, LIM E. Transformation of amorphous to crystallized carbon[J]. *Applied physics letters*, 2017, 110(14): 143104.
- [27] MIYOSHI M, MIZUNO M, BANNO K, et al. Study on transfer-free graphene synthesis process utilizing spontaneous agglomeration of catalytic Ni and Co metals[J]. *Materials research express*, 2015, 2(1): 015602.
- [28] ZHENG M, TAKEI K, HSIA B, et al. Metal-catalyzed crystallization of amorphous carbon to graphene[J]. *Applied physics letters*, 2010, 96(6): 110-113.