



石墨烯单晶晶圆的化学气相沉积外延生长

邵家新^{1,3}, 葛昀宋^{2,3}, 贾开诚^{3*}, 刘忠范^{1,2,3*}

1. 北京大学前沿交叉学科研究院, 北京 100871

2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京大学纳米化学研究中心, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871

3. 北京石墨烯研究院, 北京 100095

* 联系人, E-mail: jiakc@bgi-graphene.com; zfliu@pku.edu.cn

2024-08-31 收稿, 2024-11-16 修回, 2024-11-22 接受, 2024-11-26 网络版发表

国家自然科学基金(T2188101, 52202033)、国家重点研发计划(2022YFA1204900)和北京分子科学国家研究中心(BNLMS-CXTD-202001)资助

摘要 高质量石墨烯单晶晶圆的可控生长一直是石墨烯制备领域的发展前沿, 被视为实现石墨烯高性能电子与光电子器件应用的关键支撑材料。化学气相沉积技术由于具有制备石墨烯薄膜质量高、可控性好、可放量等优点, 逐渐成为石墨烯单晶晶圆材料的主流制备方法。为了保证石墨烯晶圆的单晶性, 单晶催化剂衬底的设计与石墨烯外延生长过程的调控至关重要。本文系统回顾了近几年来金属、半导体以及绝缘衬底上石墨烯单晶晶圆制备的研究进展, 重点探讨在不同类型的单晶衬底表面, 石墨烯晶畴取向的控制策略与内在机制, 并介绍了石墨烯晶圆材料在规模化制备方面的最新成果, 最后对石墨烯单晶晶圆制备领域未来的发展方向进行了总结和展望。

关键词 石墨烯, 单晶晶圆, 化学气相沉积, 外延生长, 规模化制备

碳材料家族一直以来是高新技术产业的基石与先导, 从金刚石、石墨、碳纤维到如今的纳米碳材料, 无一不在引领和推动着新材料产业的发展。作为其中的代表, 由碳原子以 sp^2 杂化方式构成的石墨烯材料兼具高载流子迁移率、高热导率、宽光谱吸收以及轻质高强等性质, 在电子信息、热管理、能源存储、航空航天以及生物医药等领域表现出广泛的应用前景^[1-6]。自2004年英国曼彻斯特大学Andre Geim团队首次利用机械剥离的方法制备出单层石墨烯以来, 经过20余年的发展, 石墨烯领域的研究逐步迈入工程化与产业化发展阶段, 并形成了以粉体、薄膜、纤维、晶圆等形态为代表的材料体系^[7-9]。不同形态的石墨烯材料具有不同的合成方法以及应用场景, 例如通过液相剥离或氧化还原方法制备的石墨烯粉体可以用于导电浆料、电极材料以及多种功能复合材料^[10,11]; 通过化学气相

沉积方法(chemical vapor deposition, CVD)制备的石墨烯薄膜可以用于柔性显示以及可穿戴设备等等^[12,13]。相比而言, 为了实现高性能器件的构筑和大规模集成电路的制造, 类似于单晶硅晶圆, 石墨烯材料需要满足两大重要前提: (1) 高迁移率单晶薄膜; (2) 晶圆材料形态。前者有助于提升石墨烯材料构筑的硅光通信器件、化学与生物传感器件、射频器件等的性能与良率^[14-16], 后者可以兼容目前成熟的半导体集成工艺, 有助于推动石墨烯与现有半导体产线的融合。由此可见, 开发石墨烯单晶晶圆的先进制备技术, 对于推动石墨烯材料在半导体产业的实际应用具有重要意义。

对于石墨烯单晶晶圆的制备来说, CVD法已经发展成为主流方法, 其核心策略是在单晶晶圆衬底表面外延生长同一取向的石墨烯晶畴, 从而避免畴区拼接过程中形成晶界, 最终得到高质量、高迁移率的单晶

引用格式: 邵家新, 葛昀宋, 贾开诚, 等. 石墨烯单晶晶圆的化学气相沉积外延生长. 科学通报, 2025, 70: 4679–4693

Shao J, Ge Y, Jia K, et al. Epitaxial growth of single-crystal graphene wafers via chemical vapor deposition technique (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4679–4693, doi: [10.1360/TB-2024-0929](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0929)

石墨烯晶圆. 在这一过程中, 单晶衬底的选择和构筑至关重要. 近年来, 利用磁控溅射与退火重结晶技术构筑的Cu(111)/蓝宝石以及CuNi(111)/蓝宝石单晶晶圆是主要采用的生长衬底, 目前已经可以实现2~6英寸石墨烯单晶晶圆的可控制备^[17~19]. 这一技术路线制备的石墨烯单晶晶圆具有优异的电学性质、平整的表面结构以及可规模化放大的潜力, 因此被广泛认为是未来碳基电子与光电子器件的重要基材. 然而, 金属衬底上生长的石墨烯单晶晶圆实现如前所述的应用还面临着一个巨大的现实挑战: 需要将单原子层厚度的石墨烯膜完好无损地转移至硅晶圆等目标衬底上, 之后才能进行后续的器件构筑与加工. 转移过程带来的石墨烯破损、褶皱、掺杂以及有机高聚物与金属残留都会影响石墨烯器件的性能与良率^[20~22]. 尽管近年来面向石墨烯单晶晶圆体系的洁净无损转移方法逐渐被提出并开始得到有效应用^[23~25], 高良率、低成本、自动化的剥离转移技术与装备仍然是金属基石墨烯单晶晶圆走向实际应用的主要挑战^[26,27]. 对此, 在以锗单晶晶圆为代表的半导体衬底以及蓝宝石单晶晶圆为代表的绝缘衬底上直接生长石墨烯, 可以有效回避剥离转移的难题^[28,29]. 然而, 由于缺少金属衬底的催化作用, 惰性碳源分子的活化与转化难度较大, 这会显著影响衬底表面石墨烯外延生长的热、动力学反应过程^[30,31], 所制备石墨烯晶圆的生长速率以及层数均一性等方面还有较大的提升空间. 此外, 为了提升石墨烯晶畴的取向一致性以及保障制备晶圆的单晶性, 还需要精确控制衬底的晶面以及原子台阶结构. 因此, 如何在非金属基的半导体以及绝缘衬底上实现石墨烯单晶晶圆的可控外延生长, 仍然面临着较大的技术挑战. 迄今为止, 研究人员针对锗以及蓝宝石单晶晶圆衬底上石墨烯晶畴的取向控制问题, 已经发展了多种策略, 例如选用特定的锗单晶晶面、通过甚高温增强石墨烯与蓝宝石衬底的作用以及利用铜单晶金属辅助等. 这些研究成果进一步拓展了石墨烯单晶晶圆的制备体系, 也为解决其在实际应用过程中的剥离转移难题提供了全新的技术方案.

本文按生长衬底分类, 系统回顾了近年来金属、半导体以及绝缘衬底上石墨烯单晶晶圆的研究进展, 重点梳理在不同类型单晶衬底表面石墨烯晶畴取向一致生长的策略与原理, 并介绍了石墨烯晶圆材料在规模化方面的相关技术与装备, 最后对该领域未来的发展方向进行了总结与展望.

1 金属衬底上石墨烯单晶晶圆制备进展

1.1 金属晶圆衬底的单晶化方法

石墨烯的CVD生长一般是从气态的碳源前驱体出发, 经历裂解、扩散、吸脱附、迁移、成核、拼接等一系列基元反应过程, 最终在目标衬底表面形成连续态石墨烯薄膜^[32]. 上述的反应历程往往具有很高的能垒, 为了实现高质量石墨烯的生长, 通常需要选择合适的催化衬底. 自2009年美国德克萨斯大学奥斯汀分校Rodney S. Ruoff团队^[33]首次报道在铜箔表面生长石墨烯以来, 由于其具有较高的催化活性、自限制的生长模式以及成熟的铸造加工工艺, 过渡金属铜成为目前单层石墨烯薄膜生长的主流衬底. 更为关键的是, 金属铜单晶化后形成的Cu(111)与石墨烯具有匹配的对称性以及较小的晶格失配度, 有助于实现石墨烯的全取向成核与无缝拼接^[34,35]. 因此, 发展大尺寸Cu(111)单晶晶圆衬底的制备方法, 是石墨烯单晶晶圆可控制备的关键.

与通常铜箔采取的单晶化策略不同, Cu(111)单晶晶圆制备的关键是固相外延过程, 即通过选择与Cu(111)晶格匹配的c面(0001)单晶蓝宝石晶圆作为衬底, 结合磁控溅射技术, 诱导蓝宝石表面沉积的铜薄膜形成Cu(111)单晶. 根据铜靶材的选择, 目前主要有两种技术路线. 其一是利用单晶铜作为靶材直接沉积Cu(111). 2016年, Nguyen等人^[17]通过调控单晶铜靶材磁控溅射的温度, 成功在2英寸的单晶蓝宝石晶圆表面直接溅射得到了表面粗糙度仅为0.18 nm的Cu(111)薄膜, 并以此作为衬底实现了2英寸石墨烯单晶晶圆的可控制备. 2021年, Kim等人^[36,37]在此基础上进一步搭建了原子溅射外延系统(图1(a)), 包括利用单晶铜导线以及减震台等方式减少单晶铜靶材磁控溅射过程中的扰动, 实现了原子级平整Cu(111)晶圆的制备. 需要提及的是, 2023年, Ha等人^[38]发现上述方法构筑的Cu(111)薄膜并不是理想的单晶, 尽管在面外方向具有均一的(111)取向, 但是面内却具有呈60°旋转对称的孪晶结构(图1(b~c)). 其二是利用多晶铜靶材, 结合退火重结晶过程制备Cu(111). 2017年, Deng等人^[18]利用更易得的高纯多晶铜作为靶材, 首先在纯氧气氛退火处理后的单晶蓝宝石晶圆表面沉积多晶铜薄膜. 随后, 他们对铜薄膜进行高温退火, 由于Cu(111)与蓝宝石(0001)面的晶格匹配性最高, 在重结晶过程中铜晶粒会优先选择Cu(111) || α -Al₂O₃(0001)的面外取向. 通过这种方法,

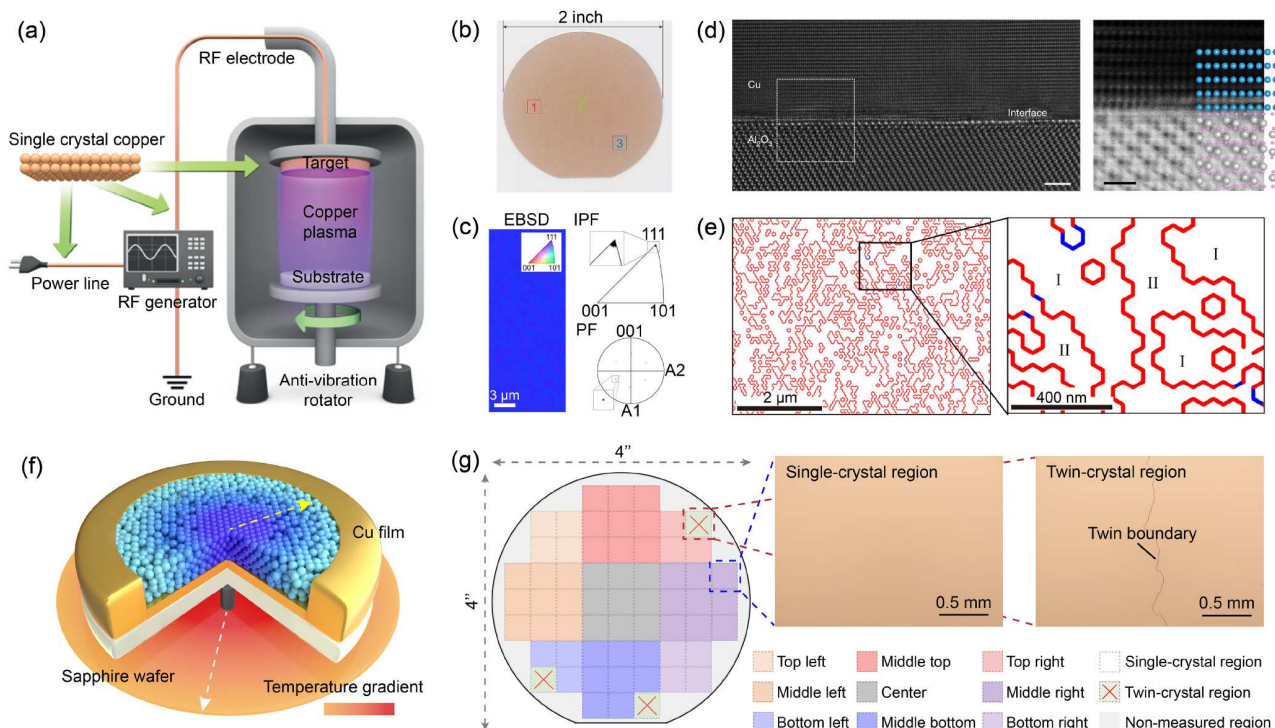


图 1 (网络版彩色)Cu(111)/蓝宝石晶圆。(a) 制备Cu(111)晶圆的原子溅射外延系统, 其中使用的靶材和导线均为铜单晶, 并配置了减震组件^[36]。(b) 利用原子溅射外延系统制备的2英寸Cu(111)晶圆照片^[38]。(c) 2英寸Cu(111)的电子背散射衍射结果^[38]。(d) Cu(111)/蓝宝石界面的高分辨透射电子显微镜结果^[37], 标尺为2 nm。(e) 2英寸Cu(111)的面内孪晶分布^[38]。(f) 中心外延温度梯度退火法制备Cu(111)单晶晶圆示意图^[39]。(g) 4英寸Cu(111)单晶晶圆的光学表征结果^[39]

Figure 1 (Color online) Cu(111)/sapphire wafer. (a) Atomic-sputtering epitaxy system for Cu(111) wafer, using single-crystal Cu target and wires, and equipped with mechanical noise-elimination system^[36]. (b) Photograph of a 2 in. Cu(111) wafer fabricated by atomic-sputtering epitaxy system^[38]. (c) Electron backscatter diffraction results of the 2 in. Cu(111) wafer^[38]. (d) High-resolution transmission electron microscopy image of the Cu-Al₂O₃ interface^[37]. Scale bar, 2 nm. (e) In-plane twin boundaries distribution of the 2 in. Cu(111) wafer^[38]. (f) Schematic of the fabrication of single-crystal Cu(111) wafer driven by temperature-gradient annealing^[39]. (g) Statistics of optical characterization results of the 4 in. Cu(111) wafer^[39]

他们成功制备了4英寸的Cu(111)单晶晶圆, 并实现了4英寸石墨烯单晶晶圆的外延生长。在这一过程中, 他们同样观察到了铜孪晶以及去湿热沟壑的存在, 并指出氧气退火处理的蓝宝石与铜薄膜之间形成的氧化亚铜缓冲层是减少铜孪晶形成的关键。2024年, Zhu等人^[39]发展了一种基于中心外延温度梯度退火策略消除铜孪晶的方法(图1(f))。他们通过在铜晶圆的退火过程中施加中心温度高、边缘温度低的温度梯度, 成功实现了外延铜薄膜从中心处的单一铜晶畴开始发生异常晶粒长大并拓展至整个晶圆, 并在这一过程中利用多晶晶界的迁移带动了面内孪晶的消除。利用所制备的Cu(111)单晶衬底(图1(g)), 他们成功实现了高取向一致度(>97%)、高迁移率(>9000 cm² V⁻¹ s⁻¹, 290 K)以及高均匀性(面电阻标准差~5%)石墨烯单晶晶圆的可控制备。

需要提及的是, 除了Cu(111)单晶晶圆之外, 研究人员还发展了蓝宝石表面Ni(111)^[40]、Pt(111)^[41]以及CuNi(111)^[19]、CuSi(111)^[42]等金属及合金晶圆的制备方法, 进一步拓展了石墨烯单晶晶圆的生长体系。其中, 金属Ni由于具有更高的催化活性与溶碳量, 使得CuNi(111)相比于Cu(111), 在调控石墨烯单晶晶圆的生长速率、褶皱密度以及层数等方面具有更大的潜力。然而, 目前Ni、Pt等金属薄膜在单晶化的过程中同样面临严重的面内孪晶问题。此外, 对于铜基合金单晶晶圆的构筑来说, 合金化过程带来的均匀性问题以及对原有铜薄膜体系单晶化行为的影响还需要进一步探究。如何统一理解蓝宝石表面面心立方金属薄膜的单晶化机制, 如何利用单晶金属作为模板发展通用型的合金化方法, 以及如何实现更大规模、更高良率、更稳定制备, 都是未来金属及合金单晶晶圆衬底制备需要重点关注的方向。

1.2 石墨烯单晶晶圆的控制制备策略

得益于上述生长衬底的良好单晶性与平整度,其表面外延生长的石墨烯单晶晶圆表现出优异的结晶质量以及可控性.然而,考虑到电子与光电子器件领域对石墨烯的材料要求,如何进一步消除石墨烯的褶皱,以及实现石墨烯层数的精准控制,是目前金属基石墨烯单晶晶圆制备的主要挑战.

褶皱来源于负热膨胀系数的石墨烯($-7 \times 10^{-6}/\text{K}$)与正热膨胀系数的铜金属衬底($16.6 \times 10^{-6}/\text{K}$)之间的热失配^[43],这会导致降温过程中石墨烯受到的热应力不断积聚,最终通过形成褶皱的方式来释放应力(图2(a))^[18,44].2022年,Luo等人^[45]对Cu(111)衬底上石墨烯褶皱的形貌和结构进行了精细解析.可以看出,褶皱通常是由石墨烯从衬底上滑移“倒塌”后形成的三层结构.由于应力作用,褶皱处的石墨烯一般具有较多的晶格畸变,且在褶皱的拐点或交叉点处,石墨烯往往还会发生破裂和翻转(图2(b, c)).由此可见,褶皱的存在极大地降低了石墨烯的质量与均匀性,会严重影响后续石墨烯器件的性能与良率.针对这一问题,目前主要有三种解决策略:(1)增强石墨烯与衬底之间的结合力,抑制石墨烯在衬底表面的滑移;(2)降低石墨烯的生长温度,缓解降温阶段的热失配应力;(3)实现石墨烯与衬底的充分解耦,避免二者间的应力传递.具体来说,2017年,Deng等人^[18]发现,相比于Cu(100)以及Cu(110)晶面,Cu(111)与石墨烯的结合能最大,因此其表面生长石墨烯的褶皱密度最低.随后,Tang等人^[46]通过在Cu(111)中引入更高熔点的Ni,并结合蓝宝石衬底对合金层的应力调控,有效抑制了高温下衬底表面重构台阶的形成,进一步增强了石墨烯与衬底之间的相互作用,实现了无褶皱双层石墨烯晶圆的生长(图2(d, e)).根据相同的思路,Wang等人^[47]发现通过改变CuNi(111)中Ni的含量,可以有效调控氮化硼与生长衬底之间的结合能,最终成功在 $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ (111)衬底上实现了4英寸超平整氮化硼单晶晶圆的可控制备.此外,由于金属Ni具有较高的催化活性,利用CuNi(111)衬底可以降低石墨烯单晶晶圆的生长温度.2019年,Zhang等人^[19]发现在 $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ (111)衬底上石墨烯单晶晶圆的生长温度可以由 1000°C 降低至 750°C (图2(f, g)).他们进一步的实验结果表明, 750°C 温度下制备的石墨烯单晶晶圆表面平整,没有褶皱形成(图2(h)),且石墨烯自身的缺陷密度相比于高温生长的样品没有明显增加,其室温迁移率可以

达到 $9700\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$.除了以上策略,2020年,Yuan等人^[48]提出了一种利用质子辅助制备超平整石墨烯单晶晶圆的新方法.他们发现,在石墨烯的生长过程中,利用等氢离子体技术引入可以穿透石墨烯的质子,这些质子会在石墨烯与生长衬底之间重新结合成氢气,从而起到解耦作用(图2(i)).解耦后的石墨烯受到来自衬底的热应力作用会大幅减弱,可以有效抑制降温阶段石墨烯褶皱的形成(图2(j)).这种方法制备的超平整石墨烯单晶晶圆表现出优异的电学性质以及均一性,可以在百微米沟道尺寸的器件中观察到室温量子霍尔效应(图2(k)).

面向电子信息领域,半导体功能材料的电子态调控至关重要.对于石墨烯单晶晶圆来说,层数控制是最为行之有效的电子结构调控策略.例如,相比于单层石墨烯狄拉克锥形的能带结构,AB堆垛双层石墨烯的能带结构会变为抛物线形,且带隙大小可以通过施加电场等方式进行改变^[49].除此之外,近年来特定层间转角的“扭转”双层以及多层石墨烯被发现具有独特的超导以及莫特绝缘态转变特性^[50-53],这极大地拓展了石墨烯在凝聚态物理等领域的应用前景.目前,研究人员通过利用溶碳量更高的CuNi(111)合金衬底,打破Cu(111)表面的单层石墨烯自限制生长模式,从而实现双层石墨烯的可控制备.然而,如何在单晶晶圆体系实现不同层数以及堆垛方式石墨烯的精准合成,是目前石墨烯单晶晶圆材料制备领域的关键瓶颈,其突破有望推动新型半导体器件与技术的发展.

针对这一挑战,2020年,Nguyen等人^[42]发展了一种基于Cu-Si合金衬底的石墨烯单晶晶圆层数控制方法.他们首先利用石英管生长体系中的硅与Cu(111)单晶晶圆衬底形成Cu-Si合金,然后在高温下通入甲烷先驱体形成SiC层,最后进一步提高体系的温度使SiC中Si原子挥发,利用剩余的C原子重排形成石墨烯(图3(a)).在这一过程中,甲烷的浓度会影响SiC层的厚度,并决定最终石墨烯的层数.通过这种方法,他们成功制备了2英寸单层至四层的单晶石墨烯晶圆(图3(b, c)).角分辨光电子能谱的结果表明,石墨烯的堆垛方式分别是AB(双层)、ABA(三层)以及ABCA(四层)(图3(d)).这种利用SiC中间层调控石墨烯单晶晶圆层数的方法也为其他二维材料单晶的层数控制提供了新思路.Zhang等人^[54]提出了一种基于二氧化碳辅助在Cu(111)晶圆衬底上直接制备AB双层石墨烯单晶的方法.他们发现,通过在石墨烯单晶晶圆的生长过程中通入微量的二氧

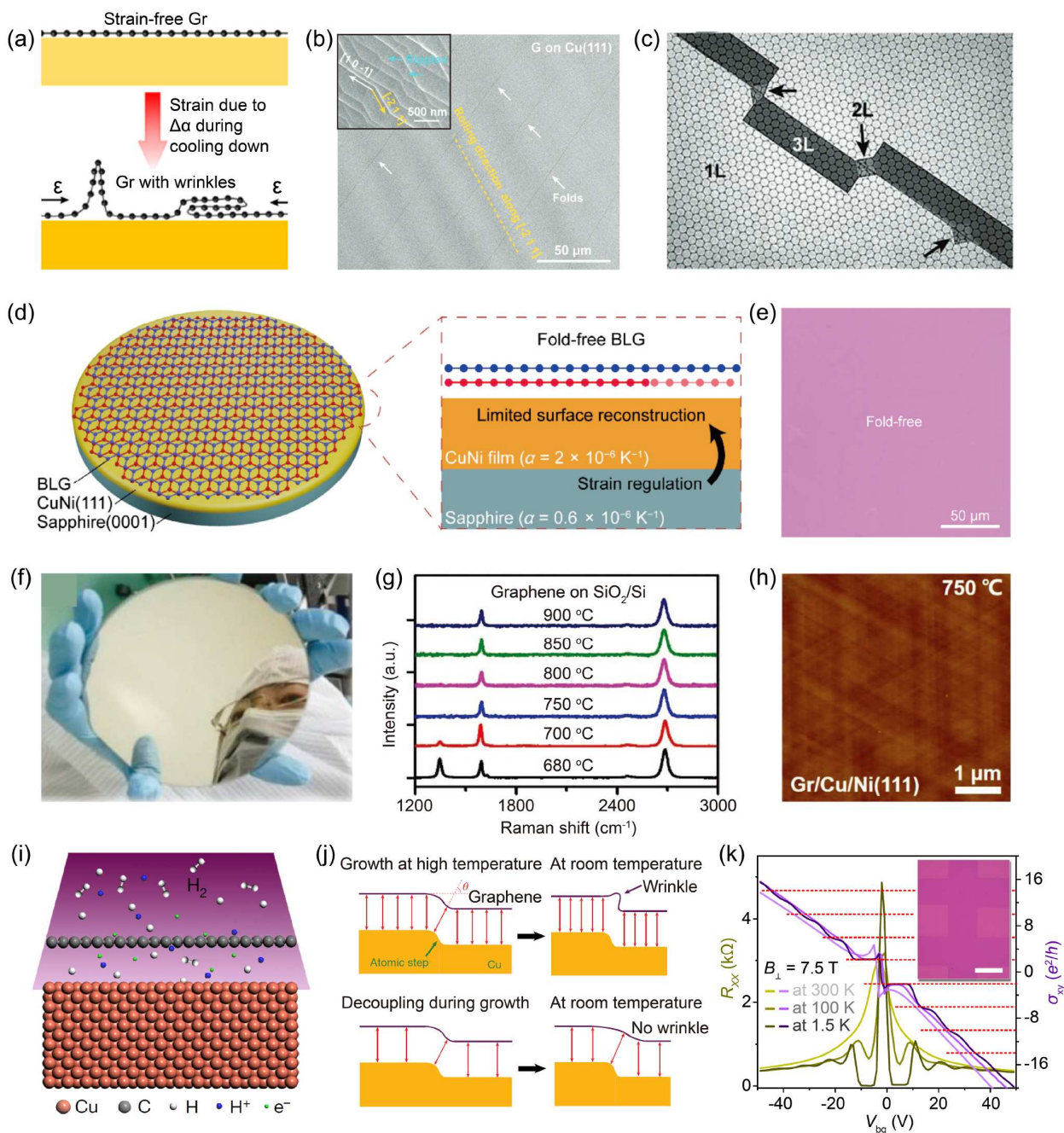


图 2 (网络版彩色)石墨烯单晶晶圆的褶皱控制。(a) 石墨烯褶皱形成原因示意图^[18]。(b) Cu(111)上石墨烯褶皱的扫描电子显微镜表征结果^[45]。(c) 石墨烯褶皱的微观结构示意图^[45]。(d) CuNi(111)衬底制备无褶皱双层石墨烯晶圆示意图^[46]。(e) 双层石墨烯晶圆光学表征结果^[46]。(f) 6英寸石墨烯/CuNi(111)单晶晶圆照片^[19]。(g) CuNi(111)衬底上不同生长温度石墨烯的拉曼表征结果^[19]。(h) 750°C生长温度石墨烯的原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 表征结果^[19]。(i) 质子辅助制备超平整石墨烯单晶晶圆示意图^[48]。(j) 解耦作用抑制石墨烯褶皱形成机理示意图^[48]。(k) 质子辅助制备超平整石墨烯的电学测量结果^[48]，插图为器件结构的光学照片，标尺为100 μm

Figure 2 (Color online) Wrinkle control of single-crystal graphene wafers. (a) Schematic of the formation of wrinkles in CVD-derived graphene^[18]. (b) Scanning electron microscopy image of graphene wrinkles grown on Cu(111) foil^[45]. (c) Schematic of the microstructure of graphene wrinkles^[45]. (d) Schematic of the growth of fold-free bilayer graphene wafers on CuNi(111) films^[46]. (e) Optical microscopy (OM) image of as-obtained bilayer graphene wafers^[46]. (f) Photograph of a 6 in. single-crystal CuNi(111) wafer^[19]. (g) Raman spectra of as-grown graphene from different growth temperatures^[19]. (h) AFM image of graphene grown on CuNi(111) films at 750°C^[19]. (i) Illustration of proton-assisted growth of ultra-flat graphene wafers^[48]. (j) Illustration of wrinkle avoidance via decoupling graphene from grown substrates^[48]. (k) Electrical measurement results of the ultra-flat graphene grown by proton-assisted methods^[48]. Inset, OM image of the Hall bar device. Scale bar, 100 μm

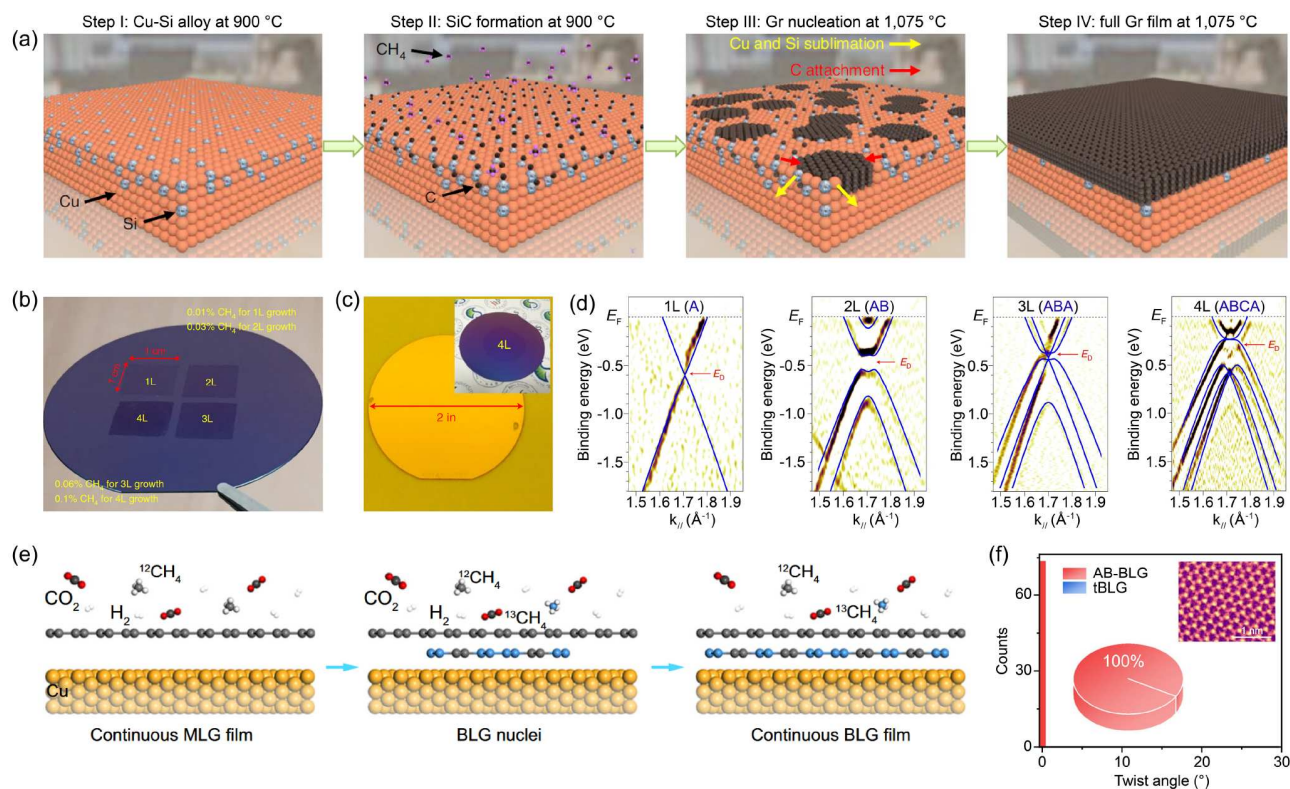


图 3 (网络版彩色)石墨烯单晶晶圆的层数控制。(a) 基于Cu-Si合金衬底的石墨烯单晶晶圆层数控制方法示意图^[42]。(b) 转移到二氧化硅/硅衬底上的单层、双层、三层以及四层石墨烯照片^[42]。(c) 2英寸四层石墨烯单晶晶圆照片^[42], 插图为转移到二氧化硅/硅晶圆衬底上的照片。(d) 单层至四层石墨烯单晶晶圆的角分辨光电子能谱表征结果^[42]。(e) 二氧化碳辅助法制备双层石墨烯示意图^[54]。(f) 双层石墨烯层间扭转角度的统计结果^[54]

Figure 3 (Color online) Thickness control of single-crystal graphene wafers via Cu-Si alloy substrates^[42]. (b) Photograph of monolayer, bilayer, trilayer and tetralayer graphene transferred to a SiO₂/Si substrate^[42]. (c) Photograph of tetralayer graphene on a 2 in. Cu(111) wafer^[42]. The inset shows a photograph of the tetralayer film transferred onto a SiO₂/Si substrate. (d) Angle-resolved photoemission spectroscopy spectra for monolayer to tetralayer graphene wafers^[42]. (e) Schematic of the CO₂-assisted bilayer graphene growth^[54]. (f) Statistics of the distribution of twist angles in as-obtained bilayer graphene^[54]

化碳气体, 可以在已经形成的单层石墨烯表面刻蚀出传质通道, 使得体系中的碳源前驱体可以不断穿过第一层石墨烯并接触到生长衬底表面, 进行第二层石墨烯的生长(图3(e)). 利用这种方法, 可以实现100% AB堆垛双层石墨烯单晶晶圆的可控制备(图3(f)). 同时, 这一策略也兼容卷对卷铜箔生长体系, 可以实现米量级96% AB堆垛双层石墨烯薄膜的连续生长. 需要提及的是, 这些方法虽然展示了石墨烯单晶晶圆层数精确控制的可行性, 但仍存在一定的局限性. 例如, Cu-Si合金衬底的构筑方法较为严格, 且根据文献报道的结果, 常规的磁控溅射技术难以复刻, 因此在后续的批量制备方面会有较高的成本. 二氧化碳辅助的双层石墨烯晶圆制备方法可以解决铜衬底表面自限制单层生长的局限性, 但是后续三层以及少层石墨烯生长的可拓展性

仍有待探究. 此外, 除了层数, 堆垛控制也是目前石墨烯单晶晶圆可控制备的主要挑战. 目前CVD法制备的石墨烯多是热力学稳定的AB以及ABA堆垛方式, 如何实现低稳定性扭转石墨烯单晶晶圆的均匀生长以及层间扭转角度的精准调控, 都是值得进一步研究的问题.

2 半导体衬底上石墨烯单晶晶圆制备进展

尽管金属及合金单晶晶圆衬底上制备的石墨烯在质量、均匀性、可控性等方面表现出明显的优势, 但难以回避的是, 为了实现后续的器件应用, 需要将石墨烯膜完整、洁净地转移至目标半导体衬底上. 为了从根本上解决转移过程给石墨烯带来的破损、污染、掺杂等问题, 省去转移步骤, 在半导体衬底表面直接制备单晶石墨烯晶圆具有重要意义. 需要提及的是, 尽管目

前在半导体领域,单晶硅晶圆是集成电路中最常使用的衬底,且具有最为成熟的加工工艺,最大晶圆尺寸可以拓展至18英寸,但是硅晶圆体相对较高的溶碳量以及表面较低的碳扩散速率使其难以实现石墨烯单晶的均匀可控生长^[55]。相比而言,锗单晶晶圆的溶碳量较低,且具有一定的催化活性,更为关键的是,利用锗单晶表面定向排布的原子台阶,可以实现石墨烯晶畴的取向控制,最终制备出高质量的单层单晶石墨烯晶圆^[28]。因此,对于半导体衬底,目前研究人员主要聚焦于锗基石墨烯单晶晶圆的制备方法研究,重点解决石墨烯晶畴的取向一致生长难题。

针对这一挑战,2014年, Lee等人^[28]率先提出了利用氢终止的Ge(110)单晶作为衬底,可以实现2英寸无褶皱、单层石墨烯单晶晶圆的可控制备(图4(a))。其中,氢来源于生长体系中的氢气裂解,主要用于钝化Ge表面的悬挂键,使其更适于石墨烯生长。他们发现在氢终止的Ge(110)衬底表面,石墨烯的扶手椅型边缘与Ge的 $[-110]$ 台阶方向平行(图4(b)),表明石墨烯的晶畴取向受到了Ge衬底调控。通过进一步延长生长时间,取向一致的石墨烯晶畴最终可以无缝拼接成单晶薄膜。此外,由于石墨烯与氢终止的Ge(110)衬底的结合力较弱,热失配较小,使得生长的石墨烯没有褶皱,且易于从生长衬底表面剥离。2016年, Dai等人^[56]对Ge(110)表面石墨烯的晶畴取向一致生长机制进行了进一步的分析。他们指出, Ge(110)晶面的二重对称结构并非实现石墨烯晶畴单向排列的唯一因素,更为重要的是,在Ge(110)衬底表面需要存在一定的本征原子台阶。通常情况下, Ge衬底表面石墨烯的生长边缘存在H终止和Ge终止两种类型。Dai等人^[56]的密度泛函理论计算结果表明(图4(c)),在原子台阶附近,石墨烯边缘倾向于Ge终止,而在非台阶的平台附近,石墨烯边缘更倾向于H终止。相比而言, Ge终止的石墨烯晶畴与衬底的相互作用更强,使其取向更容易受到衬底的调制。反之, H终止的石墨烯晶畴与衬底的范德瓦尔斯作用较弱。从实验结果可以看出(图4(d~f)),在没有本征台阶的Ge(110)表面,石墨烯晶畴取向的偏差角度会在 -12° ~ 12° 的范围内波动,拼接后会形成大量的晶界,难以得到理想的单晶晶圆。

可以看出,从衬底对称性的角度出发, Ge(110)是实现石墨烯晶畴取向控制的良好衬底。然而,目前主流的硅基集成工艺主要依托于(001)晶面的硅单晶晶圆,因此发展Ge(001)表面石墨烯单晶晶圆的可控生长方法,有助于进一步提升锗基石墨烯单晶晶圆与硅基半导体

产线的工艺兼容性。相比于Ge(110), Ge(001)晶面的对称性进一步降低,其表面石墨烯晶畴的取向控制难度显著提升。针对这一挑战,2020年, Li等人^[57]发现,通过选用 10° 以上斜切角度的Ge(001)单晶晶圆作为生长衬底,可以实现单一取向石墨烯晶畴的可控生长,最终得到高迁移率的单晶石墨烯晶圆(图4(g))。他们指出, Ge(001)衬底的斜切角度会显著影响其表面石墨烯的成核行为。据研究,沿着Ge(001)斜切方向的石墨烯成核会被抑制,而垂直于该方向的成核过程则不受影响,这主要源于石墨烯扶手椅型边缘碳原子与Ge(001)表面不同方向的Ge原子悬挂键成键数目的差异。最终,他们选择了斜切角度为 15° 的Ge(001)单晶晶圆衬底,实现了4英寸石墨烯单晶晶圆的外延生长,并通过太赫兹时域光谱技术测量了石墨烯的迁移率,其平均值可以达到 $\sim 4.37 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (图4(h~j))。

目前,受限于锗单晶晶圆衬底的尺寸以及成本,相关领域主要聚焦于4英寸及以下尺寸的基础研究探索与应用开发,锗基石墨烯单晶晶圆在规模化制备方面仍有较大的提升空间。但不可否认的是,这一类新型石墨烯/半导体单晶晶圆体系在未来高性能电子与光电子器件开发方面具有巨大的应用前景。例如, Liu等人^[58]提出的基于锗基石墨烯衬底的晶圆级金属电极阵列转印技术,有效避免了传统金属电极加工过程对二维材料的掺杂与损伤,有望应用于高性能二维半导体器件研制与集成电路制造。

3 绝缘衬底上石墨烯单晶晶圆制备进展

除了硅、锗等典型半导体衬底之外,以石英、蓝宝石晶圆为代表的绝缘衬底是另一类石墨烯晶圆材料的主流应用衬底。例如,石墨烯/石英晶圆利用石墨烯独特的光学吸收与调制特性,可以作为光学元件应用于显示、照明、传感等领域^[59]。蓝宝石单晶晶圆表面石墨烯的加入可以有效缓解后续III-IV族氮化物异质外延的晶格失配以及位错问题,从而用于构筑高性能的发光二极管器件^[60,61]。同样,相比于转移过程,在绝缘衬底表面实现石墨烯薄膜的直接生长,对于提升后续器件应用的性能与良率具有重要作用。然而,相比于金属以及半导体衬底,绝缘衬底的催化活性更低,活性碳物种形成以及迁移的能垒更高,使得石墨烯生长的可控性更差,其表面得到的石墨烯薄膜一般由大量取向随机、层数不均的石墨烯小晶畴拼接而成^[62]。相比于多晶的石英晶圆衬底,蓝宝石单晶晶圆具有更高的熔

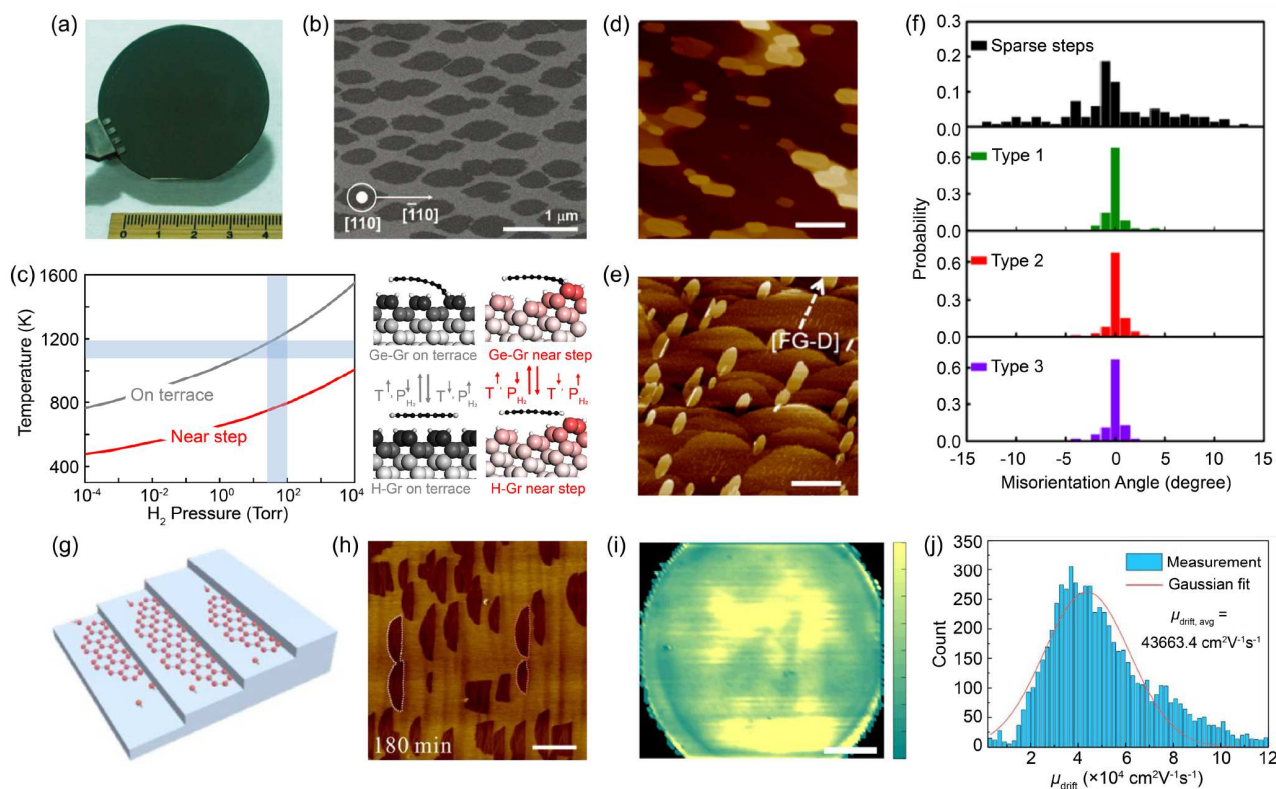


图4 (网络版彩色) 锗基石墨烯单晶晶圆。(a) 2英寸锗基石墨烯单晶晶圆照片^[28]。(b) Ge(110)表面石墨烯晶畴的生长结果^[28]。(c) Ge(110)表面平台以及原子台阶处, 石墨烯扶手椅型边缘的热力学计算结果, 右侧为石墨烯H终止与Ge终止的结构示意图^[56]。(d) 没有显著原子台阶的Ge(110)表面, 石墨烯生长的AFM表征结果^[56], 标尺为1 μm 。(e) 具有原子台阶的Ge(110)表面, 石墨烯生长的AFM表征结果^[56], 标尺为1 μm 。(f) 不同Ge(110)表面石墨烯晶畴取向角度的统计结果^[56]。(g) 斜切Ge(100)表面石墨烯单一取向生长示意图^[57]。(h) 15°斜切角度的Ge(100)表面, 石墨烯生长的AFM表征结果^[57], 标尺为400 nm。(i) 15°斜切Ge(100)衬底上4英寸石墨烯迁移率分布结果^[57], 标尺为20 mm。(j) 15°斜切Ge(100)衬底上4英寸石墨烯迁移率统计结果^[57]

Figure 4 (Color online) Single-crystal graphene on Ge wafers. (a) Photograph of single-crystal graphene grown on a 2 in. Ge wafer^[28]. (b) SEM image of graphene domains grown on the Ge(110) surface^[28]. (c) Thermodynamic diagrams of graphene with the armchair edge on the Ge(110) surface with terraces or steps. Schematic diagram for H- and Ge-passivated graphene with armchair edges is shown in the right panel^[56]. (d) AFM image of graphene islands grown on the preannealed Ge(110) surface with a reduced density of atomic steps^[56]. Scale bar, 1 μm . (e) AFM image of graphene islands prepared on the Ge(110) surface with atomic steps^[56]. Scale bar, 1 μm . (f) Histogram of misorientation-angles of graphene islands grown on Ge(110) substrates^[56]. (g) Schematic of the growth process of well-aligned graphene films on Ge(001) surfaces^[57]. (h) AFM image of graphene islands on the 15° miscut Ge(001) surface^[57]. Scale bar, 400 nm. (i) Mobility mapping of the 4 in. graphene film on the 15° miscut Ge(001) wafer^[57]. Scale bar, 20 mm. (j) Histograms mobility distributions of the 4 in. graphene film collected on the 15° miscut Ge(001) wafer^[57]

点、更平整的表面, 以及更好的晶面和台阶可控性, 这为石墨烯单晶薄膜的生长提供了良好的衬底基础。因此, 近年来研究人员主要依托于蓝宝石单晶晶圆这一类绝缘衬底, 开发其表面石墨烯单晶薄膜的可控生长方法。

为了解决蓝宝石晶圆表面石墨烯生长的催化活性问题, 目前主要有两种策略。第一种是提高石墨烯的生长温度。2021年, Chen等人^[29]研发了一种基于电磁感应加热的甚高温生长设备(图5(a)), 通过利用感应线圈在石墨载体形成涡旋电流, 可以在10分钟内将其中的蓝宝石单晶晶圆衬底加热至1400°C。相比于传统的CVD

生长体系(~1000°C), 这种甚高温生长过程可以显著提高碳源前驱体的裂解效率, 并提升所制备石墨烯薄膜的结晶质量。此外, 这种加热方式使得热量主要集中于蓝宝石衬底的表面, 反应体系中气相的温度相对较低(图5(b, c)), 也一定程度上避免了无定形碳杂质以及多层石墨烯成核。同时, 根据2019年Dou等人^[63]的高分辨透射电子显微镜结果, 高温下石墨烯与蓝宝石并不是简单的范德华相互作用, 而是会形成C-O-Al的价键结构, 从而进一步提高蓝宝石衬底对石墨烯晶畴取向的调控作用。Chen等人^[29]的密度泛函理论计算结果也表明, 当石墨烯与蓝宝石的面内晶格矢量呈30°夹角时,

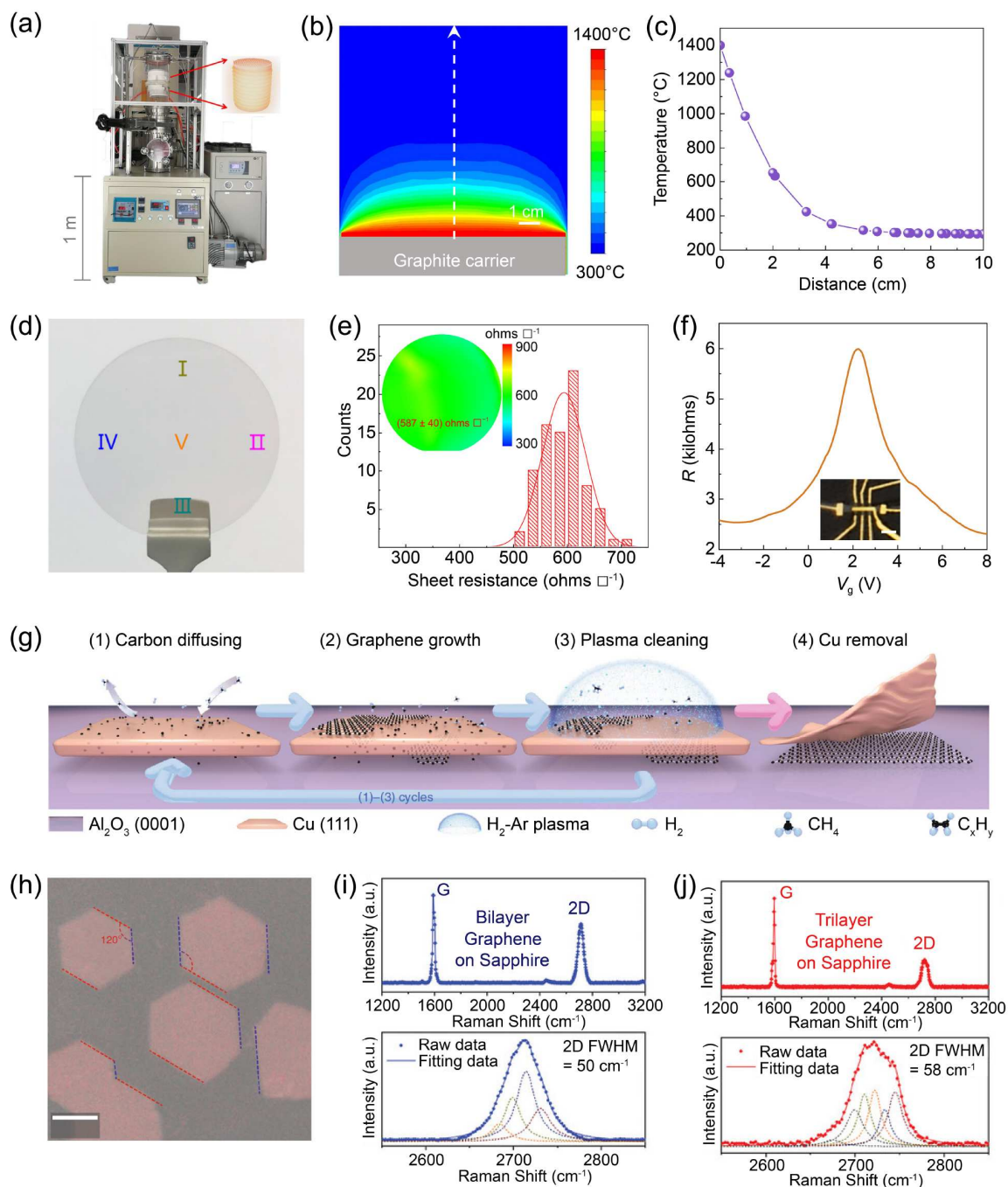


图 5 (网络版彩色)蓝宝石石墨烯单晶晶圆. (a) 石墨烯/蓝宝石单晶晶圆电磁感应加热生长装备照片^[29]. (b) 电磁感应加热生长体系的温度场模拟结果^[29]. (c) 石墨载具到气相的温度分布曲线^[29]. (d) 2英寸石墨烯/蓝宝石单晶晶圆照片^[29]. (e) 面电阻统计结果, 插图为2英寸晶圆的面电阻分布结果^[29]. (f) 迁移率测量结果, 插图为器件结构的光学照片, 标尺为2 μm ^[29]. (g) Cu(111)-蓝宝石界面处生长石墨烯单晶薄膜示意图^[64]. (h) 石墨烯六边形畴区的光学照片, 标尺为10 μm ^[64]. (i) 蓝宝石表面双层石墨烯拉曼测量结果^[65]. (j) 蓝宝石表面三层石墨烯拉曼测量结果^[65]

Figure 5 (Color online) Single-crystal graphene wafer on sapphire substrates. (a) Photograph of the induction heating CVD system for the growth of single-crystal graphene/sapphire wafers^[29]. (b) The simulated temperature distribution of the induction heating CVD system^[29]. (c) The corresponding temperature profile against the distance from graphite carrier^[29]. (d) Photograph of an as-grown 2 in. graphene/sapphire wafer^[29]. (e) Statistics of sheet resistance. The inset shows the sheet resistance map of the 2 in. graphene/sapphire wafer^[29]. (f) Mobility measurement results. The inset is the OM image of the Hall bar device. Scale bar, 2 μm ^[29]. (g) Schematic of the growth of single-crystal graphene at the Cu(111)-Al₂O₃(0001) interface^[64]. (h) OM image of the hexagonal graphene islands. Scale bar, 10 μm ^[64]. (i) Raman spectra of the synthesized bilayer graphene on sapphire substrates^[65]. (j) Raman spectra of the synthesized trilayer graphene on sapphire substrates^[65]

体系的能量最低,因此石墨烯会表现出单一取向的生长行为.这一结果也通过低能电子衍射以及选区电子衍射等实验手段得到了验证.由于这种方法制备的石墨烯晶圆缺陷以及晶界密度大幅降低,其电学性质具有显著提升,迁移率达到了 $14700\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,面电阻为 $587\text{ }\Omega\text{ square}^{-1}$ (图5(d~f)).第二种是引入Cu(111)单晶进行辅助催化.2022年,Li等人^[64]通过将多晶铜箔放置于蓝宝石单晶晶圆表面进行高温退火,使其单晶化并形成Cu(111)-蓝宝石界面(图5(g)).接着,他们利用Cu(111)催化裂解形成的活性碳物种,扩散到Cu(111)-蓝宝石界面处进行石墨烯单晶的生长.在这一过程中,为了保障持续的活性碳物种供给,他们利用氢氟等离子对Cu(111)上表面的石墨烯进行刻蚀.通过多个上述刻蚀-再生长的循环过程,他们在Cu(111)-蓝宝石界面处实现了超平整单层石墨烯单晶薄膜的制备.最后,利用液氮骤冷的方法将Cu(111)去除后,就得到了石墨烯/蓝宝石单晶晶圆.通过光学结果可以看到(图5(h)),这一方法制备的石墨烯畴区为取向一致的六边形结构.电学测量结果表明,这种方法制备石墨烯的平均电子迁移率为 $6600\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,空穴迁移率为 $8000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,明显优于传统绝缘衬底表面的石墨烯生长结果.近年来,Li等人^[65]利用相同的策略,实现了Cu(111)-蓝宝石体系氮化硼单晶以及CuNi(111)-蓝宝石体系双层以及三层石墨烯单晶的可控生长(图5(i,j)),进一步证明了该策略在制备二维材料/蓝宝石单晶晶圆的可行性.

可以看到,上述甚高温与界面外延生长的制备策略有效解决了传统绝缘衬底表面石墨烯生长的质量与层数均匀性问题,不仅进一步丰富了以石墨烯为代表的二维材料生长理论,也为后续大尺寸石墨烯/蓝宝石单晶晶圆材料的可控制备提供了有效的技术手段.同时,我们也要注意,上述方法在面向规模化制备与应用方面仍存在一定的适用性与可拓展性问题.例如,甚高温条件下蓝宝石表面会形成大量的重构台阶,这会改变原本的原子级平整表面结构,从而诱导新的石墨烯褶皱形成,并对后续III-IV族氮化物异质外延过程产生一定的影响.同样,对于界面外延生长来说,由于传质问题,Cu(111)-蓝宝石界面处石墨烯的生长效率是未来大尺寸石墨烯单晶制备的主要瓶颈.此外,由于整个制备流程需要原位的等离子体刻蚀与再生长循环进行,在规模化装备与工艺开发方面也存在较大的挑战.最后,通常石墨烯生长选择的蓝宝石衬底是c面(<0001>取向),而实际根据蓝宝石单晶晶圆切割方向的不同,

可以暴露出不同的晶面以及原子台阶,且蓝宝石表面的终止态、极性以及催化活性也会对应发生改变,这些蓝宝石结构与石墨烯外延生长行为的构效关系,也是值得继续研究的问题.

4 石墨烯单晶晶圆规模化制备进展

为了实现石墨烯单晶晶圆在电子信息等领域的实际应用,低成本、规模化的材料制备是关键,这就需要批量工艺突破以及核心装备支撑.然而,目前石墨烯单晶晶圆的制备研究多处于实验室阶段,规模化生产仍面临许多技术瓶颈,涉及基础科学、工艺放大、装备制造等诸多挑战.为了解决这一问题,2020年,欧盟“石墨烯旗舰计划”宣布投资2千万欧元用于建造石墨烯晶圆中试产线,进一步推动石墨烯晶圆从材料制备、转移到器件加工的全链条覆盖.同年,北京大学、北京石墨烯研究院、中国科学院上海微系统与信息技术研究所等国内高校和科研院所宣布可以实现4~8英寸石墨烯单晶晶圆的小规模量产,后续将持续推动中试量级石墨烯单晶晶圆的产线建设.由此可见,高品质石墨烯单晶晶圆的规模化制备技术与制造装备,将成为未来石墨烯产业竞争的关键所在.

在规模化工序研发方面,宏量体系的传质与传热不均均是石墨烯单晶晶圆批量制备过程中需要解决的核心问题.为了保障批次生长过程中各晶圆表面温度、压强以及碳物种浓度的均匀分布,需要对CVD体系的温度场和流场进行设计.2019年,Deng等人^[66]为了提高CVD体系流场分布的均匀性,对反应腔室的进气组件进行了优化,将原有的单管路进气更换为匀气盘进气,从而提高了石墨烯晶圆片内与片间的生长均匀性,成功实现了单批次25片4英寸石墨烯单晶晶圆的可控制备.同年,Huet等人^[67]为了解决由于石墨烯晶圆表面碳物种浓度分布不均导致的不同区域生长速率差异较大的问题,提出了“准静态”的生长策略,即在石墨烯晶圆的生长过程中关闭碳源前驱体的通入,并将CVD体系封闭,停止泵组的抽气,使得反应腔室中的气体由流动状态变为静止状态,从而增大了碳源前驱体的停留时间以及活性碳物种浓度,最终实现了25片3英寸石墨烯晶圆的单批次均匀生长.2020年,Jiang等人^[68]根据流场仿真模拟结果,设计了垂直于气流方向放置的石墨烯晶圆批量载具,利用晶圆片间形成的限域空间,并结合反应腔室的压力控制,提高了每片晶圆附近温度场与流场分布的均一性,实现了30片4英寸石墨烯晶圆的

可控制备。

在规模化装备开发方面, 根据加热方式的不同, 目前主要有热壁CVD和冷壁CVD两种技术路线, 这两种路线在装备核心组件设计、晶圆放置方式以及匹配的制备工艺等方面都具有较大差别。图6(a)所示的是一台典型的热壁CVD生长系统, 反应腔室为大管径石英管, 石英管外壁通过电阻丝进行加热。晶圆的放置方式为自上而下的批次放置, 放置方向垂直于气流方向^[32]。热壁CVD体系的优势在于, 由于反应腔室内温度场和流场分布均匀可控, 且石墨烯的生长行为和调控规律与实验室级研究结果相对接近, 因此制备出的石墨烯单晶晶圆样品具有较好的质量与平整度(图6(b, c))^[69]。与热壁管式CVD生长装备相比, 冷壁CVD生长装备的最大不同在于使用板式的加热腔室, 其中晶圆衬片采用平铺的方式放置于平面石墨加热板上, 并通过喷淋供

气的方式向晶圆表面提供生长前驱体(图6(d))。这种冷壁装备设计方案具有以下优点: (1) 衬底大小不会受到石英管管径的限制, 可以兼容12英寸及以上尺寸石墨烯晶圆的制备; (2) 体系的反应温度可以突破石英的软化点, 可以实现1200°C及以上的高温生长; (3) 可以缩短工艺流程的升、降温时间, 从而提高制备效率, 减少能耗。目前, 北京大学和北京石墨烯研究院基于热壁CVD的技术路线, 自主研制了4、6英寸石墨烯单晶晶圆的批量制备装备, 年产能可达万片级, 并实现了向国内外市场的小规模供货。与此同时, 德国Aixtron公司推出了一系列Black Magic (BM)型号的冷壁石墨烯晶圆生长系统, 包括BM R&D、BM Pro、BM 300T等。其中, BM 300T设备可以实现最大晶圆尺寸12英寸的石墨烯薄膜生长。此外, 由于该设备可以实现更高的生长温度, 其在绝缘衬底上石墨烯晶圆的甚高温制备方面也具有

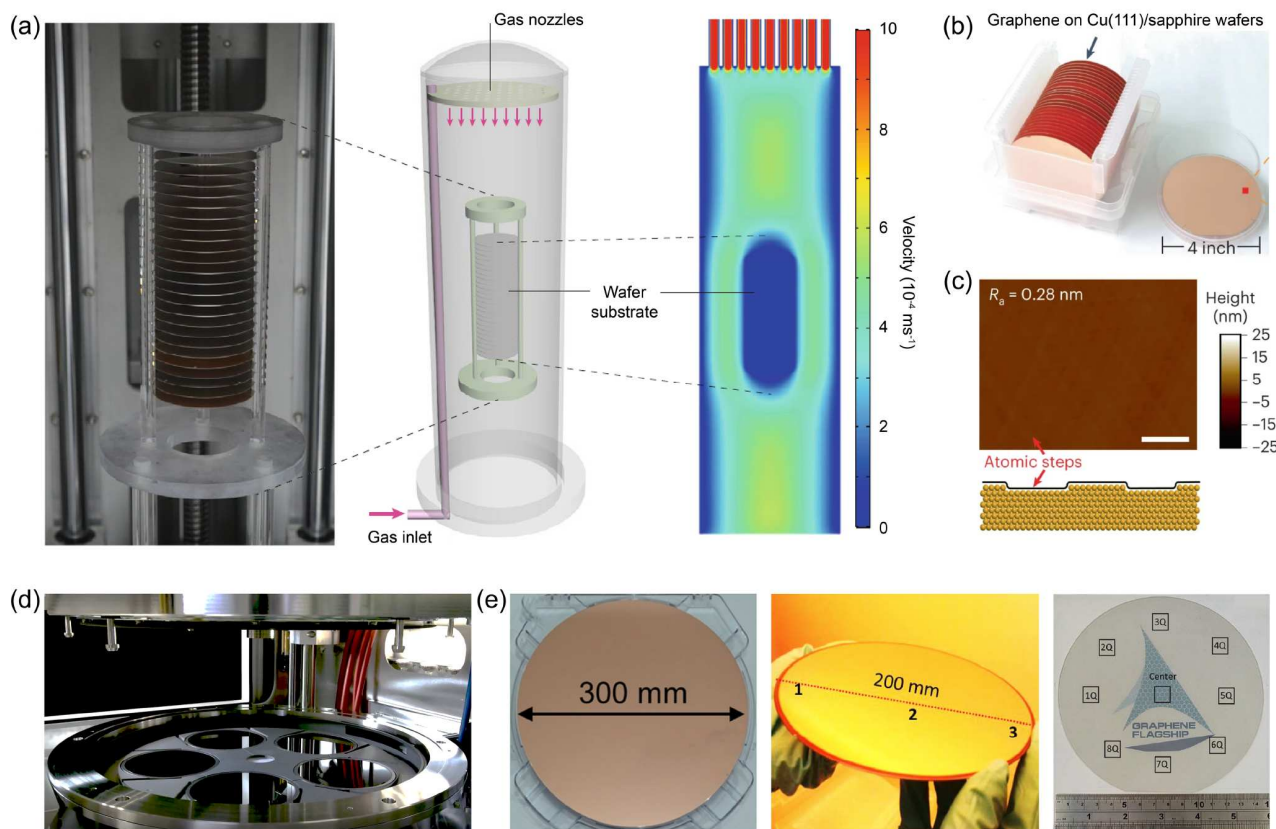


图 6 (网络版彩色) 石墨烯晶圆批量制备装备. (a) 热壁CVD生长装备照片、晶圆放置方式示意图以及反应腔室流场模拟结果^[32]. (b) 4英寸石墨烯单晶晶圆产品照片^[69]. (c) 4英寸石墨烯单晶晶圆的AFM表征结果^[69]. (d) 冷壁CVD生长装备照片^[72]. (e) BM 300T冷壁CVD设备制备的石墨烯晶圆照片^[70-72]

Figure 6 (Color online) Equipment for the mass production of graphene wafers. (a) Photograph of hot-wall CVD equipment, schematic of wafer placement and simulation results of the gas flow velocity in the reaction chamber^[32]. (b) Photograph of 4 in. single-crystal graphene wafer products^[69]. (c) AFM image of 4 in. single-crystal graphene wafers^[69]. (d) Photograph of cold-wall CVD equipment^[72]. (e) Photograph of graphene wafers prepared using the BM 300T cold-wall CVD equipment^[70-72]

一定的应用前景. 利用该设备, Rahimi等人^[70]实现了12英寸铜薄膜/硅晶圆上多晶石墨烯薄膜的生长; Lukosius等人^[71]实现了Ge(001)/Si(001)衬底上8英寸多晶石墨烯晶圆的生长; Mishra等人^[72]实现了1200°C温度下, 6英寸蓝宝石晶圆上高质量石墨烯薄膜的可控生长(图6(e)). 但需要提及的是, 目前冷壁CVD设备内石墨烯晶圆的制备研究多为单批次单片生长, 其在实际批量制备方面的均匀性与稳定性仍有待进一步探究.

5 总结和展望

对于石墨烯材料来说, 形态决定用途, 品质决定未来. 在单晶衬底表面, 通过高温外延生长过程获得的石墨烯单晶晶圆材料能够很好地体现石墨烯的本征优异特性, 有望成为未来引领石墨烯在电子信息等领域产业竞争的关键材料. 本文系统总结了近年来在金属、半导体以及绝缘衬底上石墨烯单晶晶圆的制备方法, 并介绍了其在规模化制备工艺与装备方面的研究进展.

目前, 面向不同的生长衬底, 研究人员已经开发了一系列石墨烯晶畴取向的控制策略, 并进一步完善了石墨烯单晶晶圆的外延生长机制. 其中, 以金属基石墨烯单晶晶圆为代表的晶圆材料, 已经逐步由基础研究探索迈入产业化推进阶段, 开始聚焦于中试量级的制备装备与工艺研发. 同时, 在以锗为代表的半导体衬底以及以蓝宝石为代表的绝缘衬底表面, 石墨烯单晶晶圆的直接生长技术也取得了重要突破, 为后续高性能器件的构筑以及其他领域的应用探索提供了有力的材料保障. 未来, 石墨烯单晶晶圆材料制备的相关研究将主要聚焦于以下三个方面: (1) 石墨烯单晶晶圆结构的

精准控制方法. 褶皱、无定形碳污染以及层数与堆垛控制仍然是石墨烯CVD制备的主要挑战. 需要提及的是, 对于晶圆体系, 单晶催化衬底在组分、晶面以及表面原子结构方面的可控性为后续石墨烯单晶的精准合成奠定了良好的保障. 如何在此基础上实现无褶皱、超洁净石墨烯单晶晶圆的可控制备以及层数与层间转角的精准构筑, 将是未来重点的研究方向, 其成果有望进一步推进半导体领域新型电子与光电子器件的研究进展. (2) 低成本、规模化制备工艺与装备. 对于石墨烯单晶晶圆材料的实际应用来说, 成本与良率问题往往是决定其后续能否准入的前提. 为了实现石墨烯单晶晶圆材料的稳定制备, 自动化、规模化装备开发至关重要. 与此同时, 在工艺研发方面, 如何借助于目前AI与机器学习等辅助手段, 实现最优工艺参数的快速筛选, 也是未来石墨烯单晶晶圆材料智能制造需要考虑的重点. (3) 杀手锏级应用探索. 需要提及的是, 尽管单层的单晶石墨烯晶圆由于没有带隙, 在集成电路中作为有源层的应用相对受限, 但是超高的载流子迁移率、平整且无悬键的表面结构以及优异的性质均一性可以使其有望应用于高速硅光通信、太赫兹传感以及生物检测等领域. 此外, 如何从石墨烯能带工程的角度出发, 并参考与借鉴其他晶圆的合成方法, 为本征的单晶石墨烯晶圆材料打开带隙^[73], 也是未来前沿性的方向, 有助于进一步拓展其在新一代电子与光电子器件中的应用. 最后, 我们相信, 随着石墨烯单晶晶圆相关基础研究、规模化工艺以及批量装备的不断突破, 其有望成为引领以电子信息为代表的诸多领域产业变革的关键材料, 共同推进石墨烯新材料产业的快速发展.

参考文献

- Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, 490: 192–200
- Akinwande D, Huyghebaert C, Wang C H, et al. Graphene and two-dimensional materials for silicon technology. *Nature*, 2019, 573: 507–518
- Huang K, Pei S, Wei Q, et al. Highly thermally conductive and flexible thermal interface materials with aligned graphene lamella frameworks. *ACS Nano*, 2024, 18: 23468–23476
- Chen H, Xu H, Wang S, et al. Ultrafast all-climate aluminum-graphene battery with quarter-million cycle life. *Sci Adv*, 2017, 3: eaao7233
- Wang K, Sun X, Cheng S, et al. Multispecies-coadsorption-induced rapid preparation of graphene glass fiber fabric and applications in flexible pressure sensor. *Nat Commun*, 2024, 15: 5040
- Hajian R, Balderston S, Tran T, et al. Detection of unamplified target genes via CRISPR–Cas9 immobilized on a graphene field-effect transistor. *Nat Biomed Eng*, 2019, 3: 427–437
- 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
- Kong W, Kum H, Bae S H, et al. Path towards graphene commercialization from lab to market. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14: 927–938
- Jia K, Zhang J, Zhu Y, et al. Toward the commercialization of chemical vapor deposition graphene films. *Appl Phys Rev*, 2021, 8: 041306
- Paton K R, Varrla E, Backes C, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nat*

- [Mater](#), 2014, 13: 624–630
- 11 Yang Y, Chen S, Li W, et al. Reduced graphene oxide conformally wrapped silver nanowire networks for flexible transparent heating and electromagnetic interference shielding. [ACS Nano](#), 2020, 14: 8754–8765
 - 12 Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. [Nat Nanotech](#), 2010, 5: 574–578
 - 13 Liu N, Chortos A, Lei T, et al. Ultratransparent and stretchable graphene electrodes. [Sci Adv](#), 2017, 3: e1700159
 - 14 Giambra M A, Mišeikis V, Pezzini S, et al. Wafer-scale integration of graphene-based photonic devices. [ACS Nano](#), 2021, 15: 3171–3187
 - 15 Hwang M T, Heiranian M, Kim Y, et al. Ultrasensitive detection of nucleic acids using deformed graphene channel field effect biosensors. [Nat Commun](#), 2020, 11: 1543
 - 16 Han S J, Garcia A V, Oida S, et al. Graphene radio frequency receiver integrated circuit. [Nat Commun](#), 2014, 5: 3086
 - 17 Nguyen V L, Perello D J, Lee S, et al. Wafer-scale single-crystalline AB-stacked bilayer graphene. [Adv Mater](#), 2016, 28: 8177–8183
 - 18 Deng B, Pang Z, Chen S, et al. Wrinkle-free single-crystal graphene wafer grown on strain-engineered substrates. [ACS Nano](#), 2017, 11: 12337–12345
 - 19 Zhang X, Wu T, Jiang Q, et al. Epitaxial growth of 6 in. single-crystalline graphene on a Cu/Ni (111) film at 750°C via chemical vapor deposition. [Small](#), 2019, 15: 1805395
 - 20 Zhang Z, Du J, Zhang D, et al. Rosin-enabled ultraclean and damage-free transfer of graphene for large-area flexible organic light-emitting diodes. [Nat Commun](#), 2017, 8: 14560
 - 21 Leong W S, Wang H, Yeo J, et al. Paraffin-enabled graphene transfer. [Nat Commun](#), 2019, 10: 867
 - 22 Kim H H, Lee S K, Lee S G, et al. Wetting-assisted crack- and wrinkle-free transfer of wafer-scale graphene onto arbitrary substrates over a wide range of surface energies. [Adv Funct Mater](#), 2016, 26: 2070–2077
 - 23 Zhao Y, Song Y, Hu Z, et al. Large-area transfer of two-dimensional materials free of cracks, contamination and wrinkles via controllable conformal contact. [Nat Commun](#), 2022, 13: 4409
 - 24 Gao X, Zheng L, Luo F, et al. Integrated wafer-scale ultra-flat graphene by gradient surface energy modulation. [Nat Commun](#), 2022, 13: 5410
 - 25 Nakatani M, Fukamachi S, Solís-Fernández P, et al. Ready-to-transfer two-dimensional materials using tunable adhesive force tapes. [Nat Electron](#), 2024, 7: 119–130
 - 26 Hu Z, Li F, Wu H, et al. Rapid and scalable transfer of large-area graphene wafers. [Adv Mater](#), 2023, 35: 2300621
 - 27 Tavakoli M M, Azzellino G, Hempel M, et al. Synergistic roll-to-roll transfer and doping of CVD-graphene using parylene for ambient-stable and ultra-lightweight photovoltaics. [Adv Funct Mater](#), 2020, 30: 2001924
 - 28 Lee J H, Lee E K, Joo W J, et al. Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium. [Science](#), 2014, 344: 286–289
 - 29 Chen Z, Xie C, Wang W, et al. Direct growth of wafer-scale highly oriented graphene on sapphire. [Sci Adv](#), 2021, 7: eabk0115
 - 30 Dong J, Zhang L, Ding F. Kinetics of graphene and 2D materials growth. [Adv Mater](#), 2019, 31: 1801583
 - 31 Cheng T, Liu Z, Liu Z, et al. The mechanism of graphene vapor–solid growth on insulating substrates. [ACS Nano](#), 2021, 15: 7399–7408
 - 32 Sun L, Yuan G, Gao L, et al. Chemical vapour deposition. [Nat Rev Methods Primers](#), 2021, 1: 5
 - 33 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
 - 34 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
 - 35 Nguyen V L, Shin B G, Duong D L, et al. Seamless stitching of graphene domains on polished copper (111) foil. [Adv Mater](#), 2015, 27: 1376–1382
 - 36 Kim S J, Kim S, Lee J, et al. Color of copper/copper oxide. [Adv Mater](#), 2021, 33: 2007345
 - 37 Kim S J, Kim Y I, Lamichhane B, et al. Flat-surface-assisted and self-regulated oxidation resistance of Cu(111). [Nature](#), 2022, 603: 434–438
 - 38 Ha T, Seo Y S, Kim T T, et al. Coherent consolidation of trillions of nucleations for mono-atom step-level flat surfaces. [Nat Commun](#), 2023, 14: 685
 - 39 Zhu Y, Zhang J, Cheng T, et al. Controlled growth of single-crystal graphene wafers on twin-boundary-free Cu(111) substrates. [Adv Mater](#), 2024, 36: 2308802
 - 40 Hu Y, Peng J, Pan M, et al. Wafer-scale epitaxial single-crystalline Ni(111) films on sapphires for graphene growth. [J Mater Sci](#), 2021, 56: 3220–3229
 - 41 Kang H, Tang P, Shu H, et al. Epitaxial growth of wafer scale antioxidant single-crystal graphene on twinned Pt(111). [Carbon](#), 2021, 181: 225–233
 - 42 Nguyen V L, Duong D L, Lee S H, et al. Layer-controlled single-crystalline graphene film with stacking order via Cu–Si alloy formation. [Nat Nanotechnol](#), 2020, 15: 861–867
 - 43 Bao W, Miao F, Chen Z, et al. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes. [Nat Nanotech](#), 2009, 4: 562–566
 - 44 Wang M, Huang M, Luo D, et al. Single-crystal, large-area, fold-free monolayer graphene. [Nature](#), 2021, 596: 519–524
 - 45 Luo D, Choe M, Bizao R A, et al. Folding and fracture of single-crystal graphene grown on a Cu(111) foil. [Adv Mater](#), 2022, 34: 2110509

- 46 Tang J, Wang Y, Ma Y, et al. Ultrafast growth of wafer-scale fold-free bilayer graphene. *Nano Res*, 2023, 16: 10684–10689
- 47 Wang Y, Zhao C, Gao X, et al. Ultraflat single-crystal hexagonal boron nitride for wafer-scale integration of a 2D-compatible high- κ metal gate. *Nat Mater*, 2024, 23: 1495–1501
- 48 Yuan G, Lin D, Wang Y, et al. Proton-assisted growth of ultra-flat graphene films. *Nature*, 2020, 577: 204–208
- 49 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
- 50 Cao Y, Fatemi V, Fang S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 2018, 556: 43–50
- 51 Cao Y, Fatemi V, Demir A, et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 2018, 556: 80–84
- 52 Park J M, Cao Y, Watanabe K, et al. Tunable strongly coupled superconductivity in magic-angle twisted trilayer graphene. *Nature*, 2021, 590: 249–255
- 53 Park J M, Cao Y, Xia L Q, et al. Robust superconductivity in magic-angle multilayer graphene family. *Nat Mater*, 2022, 21: 877–883
- 54 Zhang J, Liu X, Zhang M, et al. Fast synthesis of large-area bilayer graphene film on Cu. *Nat Commun*, 2023, 14: 3199
- 55 Trung P T, Joucken F, Campos-Delgado J, et al. Direct growth of graphitic carbon on Si(111). *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 013118
- 56 Dai J, Wang D, Zhang M, et al. How graphene islands are unidirectionally aligned on the Ge(110) surface. *Nano Lett*, 2016, 16: 3160–3165
- 57 Li P, Wei W, Zhang M, et al. Wafer-scale growth of single-crystal graphene on vicinal Ge(001) substrate. *Nano Today*, 2020, 34: 100908
- 58 Liu G, Tian Z, Yang Z, et al. Graphene-assisted metal transfer printing for wafer-scale integration of metal electrodes and two-dimensional materials. *Nat Electron*, 2022, 5: 275–280
- 59 Zhou F, Lan R, Li Z, et al. Graphene/cholesteric liquid-crystal-based electro-driven thermochromic light modulators toward wide-gamut dynamic light color-tuning-related applications. *Nano Lett*, 2023, 23: 4617–4626
- 60 Kim Y, Cruz S S, Lee K, et al. Remote epitaxy through graphene enables two-dimensional material-based layer transfer. *Nature*, 2017, 544: 340–343
- 61 Chen Z, Liu Z, Wei T, et al. Improved epitaxy of AlN film for deep-ultraviolet light-emitting diodes enabled by graphene. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807345
- 62 Zeng F K, Bai J X, Zhang X W, et al. Progress on the growth of two-dimensional single crystals on insulating substrates (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 3887–3899 [曾凡凯, 白金霞, 张晓闻, 等. 绝缘衬底上二维单晶材料制备研究进展. *科学通报*, 2024, 69: 3887–3899]
- 63 Dou Z, Chen Z, Li N, et al. Atomic mechanism of strong interactions at the graphene/sapphire interface. *Nat Commun*, 2019, 10: 5013
- 64 Li J, Chen M, Samad A, et al. Wafer-scale single-crystal monolayer graphene grown on sapphire substrate. *Nat Mater*, 2022, 21: 740–747
- 65 Li J, Yuan Y, Lanza M, et al. Nonepitaxial wafer-scale single-crystal 2D materials on insulators. *Adv Mater*, 2024, 36: 2310921
- 66 Deng B, Xin Z, Xue R, et al. Scalable and ultrafast epitaxial growth of single-crystal graphene wafers for electrically tunable liquid-crystal microlens arrays. *Sci Bull*, 2019, 64: 659–668
- 67 Huet B, Zhang X, Redwing J M, et al. Multi-wafer batch synthesis of graphene on Cu films by quasi-static flow chemical vapor deposition. *2D Mater*, 2019, 6: 045032
- 68 Jiang B, Zhao Q, Zhang Z, et al. Batch synthesis of transfer-free graphene with wafer-scale uniformity. *Nano Res*, 2020, 13: 1564–1570
- 69 Zheng L, Liu N, Gao X, et al. Uniform thin ice on ultraflat graphene for high-resolution cryo-EM. *Nat Methods*, 2023, 20: 123–130
- 70 Rahimi S, Tao L, Chowdhury S F, et al. Toward 300 mm wafer-scalable high-performance polycrystalline chemical vapor deposited graphene transistors. *ACS Nano*, 2014, 8: 10471–10479
- 71 Lukosius M, Dabrowski J, Kitzmann J, et al. Metal-free CVD graphene synthesis on 200 mm Ge/Si(001) substrates. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 33786–33793
- 72 Mishra N, Forti S, Fabbri F, et al. Wafer-scale synthesis of graphene on sapphire: Toward fab-compatible graphene. *Small*, 2019, 15: 1904906
- 73 Zhao J, Ji P, Li Y, et al. Ultrahigh-mobility semiconducting epitaxial graphene on silicon carbide. *Nature*, 2024, 625: 60–65

Summary for “石墨烯单晶晶圆的化学气相沉积外延生长”

Epitaxial growth of single-crystal graphene wafers via chemical vapor deposition technique

Jiixin Shao^{1,3}, Yunsong Ge^{2,3}, Kaicheng Jia^{3*} & Zhongfan Liu^{1,2,3*}

¹ Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871, China

² College of Chemistry and Molecular Engineering, Center for Nanochemistry, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

³ Beijing Graphene Institute, Beijing 100095, China

* Corresponding authors, E-mail: jiakc@bgi-graphene.com; zfliu@pku.edu.cn

Single-crystal graphene wafers have proven to be a competitive candidate material for silicon semiconductor technology, owing to their excellent electrical, thermal, and mechanical properties. Achieving high-quality, single-crystal graphene wafers through controlled growth methods is, therefore, of great significance in graphene-related research, and has been regarded as the key guarantee to bridge graphene materials to high-performance electronic and optoelectrical devices. Among various synthesis methods, chemical vapor deposition (CVD) has demonstrated great advantages to producing graphene films with high quality, controllability, and scalability, making it a mainstream approach for the synthesis of single-crystal graphene wafers. However, to ensure that the synthesized graphene wafers achieve true single-crystallinity, the precise design of catalyst substrates and careful control over the epitaxial behavior of graphene are crucial. Moreover, the strategies for achieving the aligned growth of graphene domains vary significantly depending on the grown substrate and the targeted application. In addition, the underlying mechanism for the epitaxial growth of graphene wafers also differs depending on these factors. Recent years have witnessed rapid development in the CVD-derived graphene wafers on single-crystal metal substrates, covering the state-of-the-art methods for controllable synthesis and up-scale technologies for mass production. Meanwhile, significant breakthroughs have also been achieved in the direct growth of graphene single-crystals on semiconductor and insulating substrates, paving the way for the commercial utilization of graphene materials in electronics, photonics, energy and environment fields.

In this review, recent progress towards the CVD growth of single-crystal graphene wafers is summarized based on the type of grown substrates, such as metal, semiconductors and insulators. We first discussed the single-crystallization methods for the fabrication of Cu(111) films on sapphire substrates, which is a prerequisite for the subsequent preparation of graphene single crystals and determines the quality of the resulting graphene films. Subsequently, we reviewed recent progress on the growth of single-crystal graphene wafers on Cu(111) and Cu-based alloy(111) substrates, focusing on the advancements made in the elimination of graphene wrinkles and the precise control of graphene thickness. These advancements are critical as they significantly impact the quality and uniformity of the graphene wafers, which in turn affect their performance in electronic applications. Then, we reviewed the progress on the direct fabrication of single-crystal graphene wafers on semiconductor substrates. These approaches avoid the transfer process, which often introduces damage, contamination, and doping to the graphene, thereby preserving its intrinsic properties. In particular, we primarily discussed the growth behavior of graphene domains on single-crystal Ge wafers with different crystal planes, together with underlying epitaxial mechanism. In addition, we reviewed the effective strategies for the synthesis of graphene single crystals directly on insulating substrates, which mainly aim to address the challenges associated with the catalytic inertness of insulating surfaces, such as ultra-high temperature growth and fabrication of catalytic-insulator growth interfaces. Finally, we discussed the development of scalable technologies and advanced equipment for the pilot-scale production of single-crystal graphene wafers, which is essential to reduce production costs for final commercial applications.

In conclusion, this review highlights the recent progress in the CVD growth of single-crystal graphene wafers on metal, semiconductor, and insulating substrates, focusing on substrate design, epitaxial growth control, and scalable manufacturing technologies. We believe that, the future of single-crystal graphene wafers lies in continuous breakthroughs in fundamental research, scalable technologies, and mass production equipment. With these advancements, single-crystal graphene is potential to become a key material in many cutting-edge applications, particularly in the fields of high-performance electronics and optoelectronics, and thereby accelerates the development of graphene industry.

graphene, single-crystal wafer, chemical vapor deposition, epitaxial growth, mass production

doi: [10.1360/TB-2024-0929](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0929)