

PECVD技术制备石墨烯的进展及展望

杨帆宇

西北大学化学与材料科学学院, 陕西 西安

收稿日期: 2025年6月19日; 录用日期: 2025年7月18日; 发布日期: 2025年7月28日

摘要

石墨烯随着工业的发展在各个领域中具有广阔的应用前景, 同时单原子层的特殊结构对其各种特性有着显著的影响。因此, 稳定制备规模化高质量和可控层数的石墨烯薄膜是实现其在各个领域中的应用的基础。根据前人的研究基础, PECVD技术制备石墨烯可以实现石墨烯制备的低温化及高质量生产, 调整各个参数对于制备石墨烯至关重要, 如衬底、碳前驱体等。本文通过前人对石墨烯制备的研究, 结合其相应的研究方法等, 归纳了石墨烯制备研究中的问题以及难点, 指出了石墨烯的主要研究进展, 探讨了不同参数对石墨烯制备的影响, 并在此基础上对石墨烯制备的应用前景进行了展望。

关键词

等离子体, 化学气相沉积, 石墨烯

Progress and Prospect of Graphene Preparation by PECVD Technology

Fanyu Yang

College of Chemistry and Materials Science, Northwestern University, Xi'an Shaanxi

Received: Jun. 19th, 2025; accepted: Jul. 18th, 2025; published: Jul. 28th, 2025

Abstract

Graphene has broad application prospects in various fields with the development of industry. Meanwhile, the special structure of a single atomic layer has a significant impact on its various properties. Therefore, the stable preparation of large-scale, high-quality graphene films with controllable layer numbers is the foundation for their application in various fields. Based on the research foundation of predecessors, the PECVD technology for preparing graphene can achieve low-temperature preparation and high-quality production of graphene. Adjusting various parameters is crucial for the preparation of graphene, such as substrates and carbon precursors. Based on the previous research on the

preparation of graphene, combined with the corresponding research methods, etc., this paper summarizes the problems and difficulties in the research of graphene preparation, points out the main research progress of graphene, discusses the influence of different parameters on the preparation of graphene, and on this basis, looks forward to the application prospects of graphene preparation.

Keywords

Plasma, Chemical Vapor Deposition, Graphene

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

近些年来, 石墨烯因具有较高的强度、耐强酸强碱、耐高温和耐有机溶剂性能较好和易获得等特点, 具有很多优异的光学、电学以及热力学性能[1]-[3], 现已成为材料研究的热点之一。1988年, Curl等[4]成功制备了C₆₀产品; 随后Krätschmer等[5]证实了C₆₀-富勒烯的笼状结构。1991年, Iijima首次报道了碳纳米管[6], 扩大了碳材料家族。自从2004年曼彻斯特大学的Novoselov等[7]利用机械剥离法获得石墨烯以来, 已有二十年的时间, 这种新型材料的出现已经引起了全世界范围内学者的广泛关注和深入研究。

石墨烯的制备手段还包括SiC外延法[8]、氧化还原法[9][10]、化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD)法[11]等。而制备产量的石墨烯的最佳方法就是化学气相沉积, 采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)是一种重要的制备石墨烯的方法, 这种方法可用于制备各种薄膜材料。

本文通过前人对于等离子体增强化学气相沉积法制备石墨烯的研究成果, 探讨了石墨烯发展中存在的问题, 以及制备过程的改进思路, 最后对石墨烯的制备及应用前景进行展望。

2. PECVD

如图1所示, 物质有四种形态, 包括固体、液体、气体以及等离子体等, 其中等离子体通常在名义上被定义为含有自由电子、离子、中性原子或分子、活性自由基的混合物, 由于有带电粒子的存在, 等离子体具有导电性, 并能与电磁场相互作用。1920年, Langmuir在研制大电流真空管时发现了等离子体; 1928年, Langmuir首次使用“等离子体”一词来描述电离气体。根据气体动力学理论, 在理想气体中, 颗粒之间以及颗粒与储层壁面之间发生弹性碰撞, 这些碰撞导致粒子表现出随机布朗运动; 等离子体内部的情况则不同: 带电物种的存在, 即离子和电子, 使得正负电荷的局部浓度成为可能; 这些电荷浓度产生的库仑力的长程影响影响了远离原点的带电粒子的运动。因此, 更准确的等离子体定义是“由带电和中性粒子组成的具有集体行为特征的准中性气体”[12]。

通过气体人为通电大多可以产生等离子体, 人工等离子体在各种研究和技术领域中的应用也越来越多[13], 这归功于人工等离子体具有许多有吸引力的优势, 比如对环境友好等[14]。等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术是一种先进的薄膜制备工艺, 其通过等离子体活化化学反应实现在低温条件下的高质量薄膜沉积[15]。在低温等离子体增强过程中, 气体分子经历电离、激发和解离等一系列物理化学过程。具体而言, 该过程首先通过高能电子与气体分子的相互作用实现分子电离; 随后, 电离产生的高能离子与气相分子发生持续反应; 最终通过解离反应生成多种活性自由基。

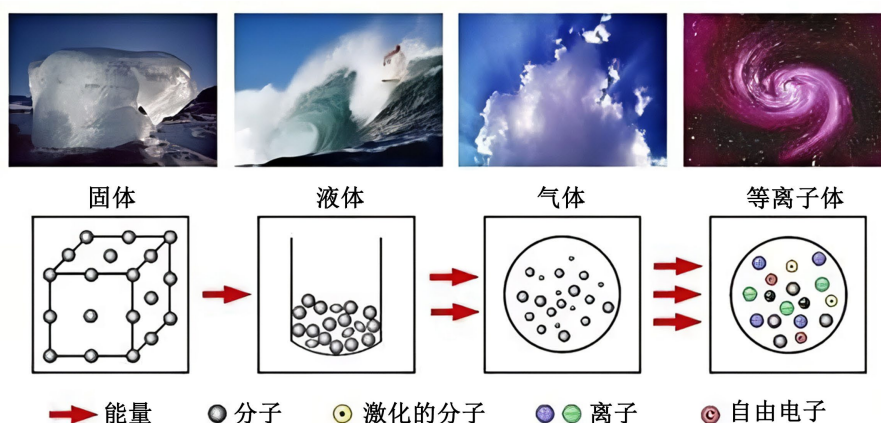


Figure 1. Four states of matter

图 1. 物质的四种形态

相较于基态原子或分子，这些等离子体产生的自由基具有显著增强的化学反应活性，使其能够在较低温度条件下，在催化或非催化基底表面实现石墨烯及其衍生产物的可控生长。研究表明，这一等离子体增强过程包含多组分反应物种和多重反应路径的复杂体系，这些因素在石墨烯等离子体增强生长动力学中起着关键作用。其中，等离子体能量、生长温度、基底特性以及反应室压力等关键工艺参数共同决定了离子和自由基的浓度分布，从而对最终制备的石墨烯薄膜的结构特征和电学性能产生决定性影响[15]。

这种等离子体物理与表面化学的复杂相互作用机制，不仅体现了 PECVD 技术在低温纳米材料合成中的独特优势，同时也为精确调控石墨烯质量与形貌带来了新的机遇与挑战。该技术的特点在于能够实现反应活性的选择性增强，同时保持较低的热力学负荷，这为柔性电子器件等热敏感基底上的石墨烯直接生长提供了可能。

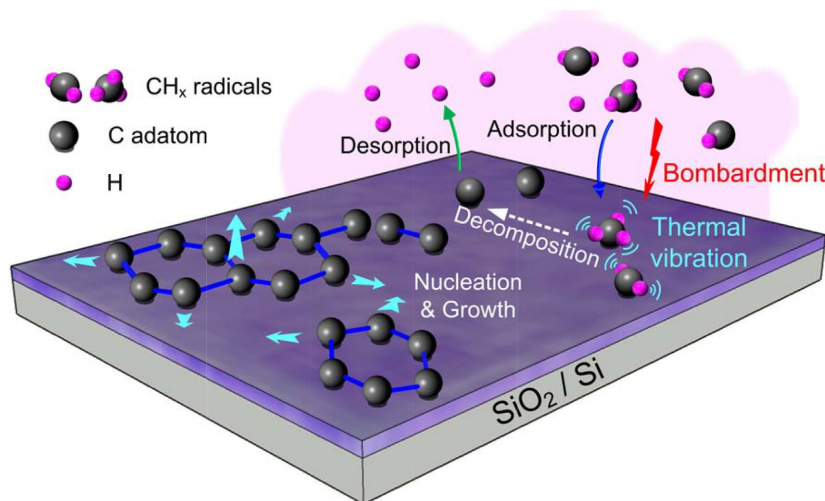


Figure 2. Schematic diagram of the growth mechanism of nanographene film during PECVD process [16]

图 2. PECVD 过程中纳米石墨烯膜生长机理示意图[16]

如图 2 所示过程为 PECVD 过程中纳米石墨烯膜生长机理示意图，等离子体在 PECVD (等离子体增强化学气相沉积)制备石墨烯过程中起到核心增强作用，其通过高能电子、活性基团、电场效应等机制显著提升反应效率并降低生长温度。

如图 3 所示为不同等离子体能量时铜箔上石墨烯的晶粒尺寸(a)和覆盖率(b)与生长时间的关系曲线, 等离子体中的高能电子(1~10 eV, 1 eV = 11,600 K)通过碰撞将惰性气体分子(如 CH_4 、 H_2)解离为活性自由基和离子。真空室中气相化学反应使暴露在混合气氛中的工件表面获得一层气固相反应产物固体沉积薄膜, 薄膜由过渡金属的碳化物、氮化物硼化物硅化物以及氧化物等组成。

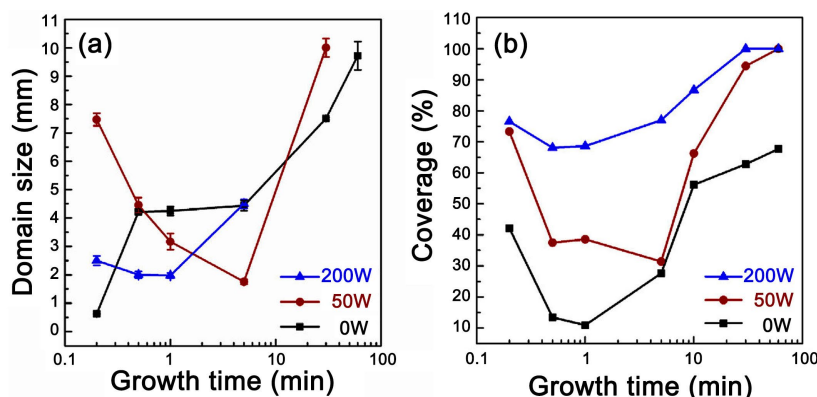


Figure 3. Curves of domain size (a) and coverage (b) of graphene on copper foil vs growth time under different plasma powers [17]
图 3. 不同等离子体能量时铜箔上石墨烯的晶粒尺寸(a)和覆盖率(b)与生长时间的关系曲线[17]

等离子体还分为热等离子体和冷等离子体, 其中热等离子体当电子、离子和中性粒子具有相同的温度时, 所有粒子之间达到热力学平衡状态, 这些等离子体的电离度为 1, 热等离子体的一个应用实例是受控热核聚变。冷等离子体的特点是重粒子与电子之间存在热力学非平衡。目前, 冷等离子体技术已广泛应用于薄膜合成、表面功能化、杀菌等材料加工领域[18] [19]。

等离子体增强化学气相沉积设备性能与其等离子体产生方式有关, 常用的等离子体产生方式主要包括直流放电、射频放电、微波放电等, 可以通过能量输入替代高温、活性基团高效生成和电场定向调控三大核心机制, 使 PECVD 成为低温、高效、可控制备石墨烯的关键技术。

3. 石墨烯的制备

3.1. 石墨烯

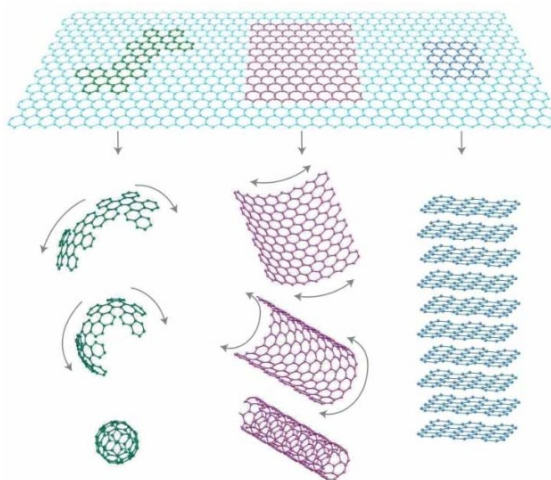


Figure 4. Structural diagram of different forms of carbon materials: 0D fullerene, 1D nanotube, 2D graphene and 3D graphite [20]
图 4. 不同形态碳材料结构示意图: 0D 富勒烯、1D 纳米管、2D 石墨烯及 3D 石墨[20]

石墨烯是一种碳材料[20],如图4所示纯单层石墨烯没有带隙[21][22],它是一种呈蜂窝晶体结构的二维碳质材料,由一层独立的 sp^2 杂化碳原子组成,每个碳原子与3个相邻碳原子形成强键。石墨烯是迄今为止最薄、最强的纳米材料,其片层厚度为0.34 nm [23]。

如图5为纯单层石墨烯制备中的常用工艺与方法[24],“落碳衬底”及“选择性刻蚀”为最终纯单层石墨烯生长的两大方法,中间经历了“H/O选择性刻蚀”与“溶碳衬底上石墨烯生长”等新的制备手段,与初期工艺方法互相之间相辅相成,各具特点,推动了纯单层石墨烯的制备与规模化。

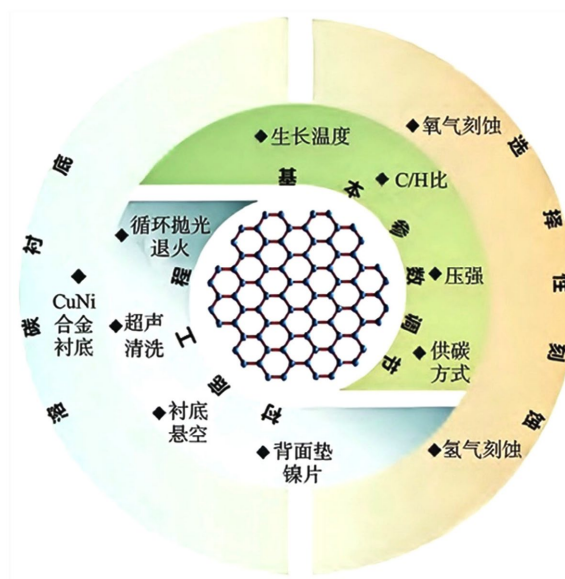


Figure 5. Commonly used processes and methods in the preparation of pure monolayer graphene [24]

图 5. 纯单层石墨烯制备中的常用工艺与方法[24]

3.2. 基本参数

石墨烯的制备影响因素很多,研究方式也是多种多样,但主要集中在源气及衬底方面,具体研究内容如下:

Li 等[25]介绍了石墨烯的种类、性质和合成方法,基于 Si 的电子器件集成,首先最终得到化学气相沉积制备晶圆级石墨烯的相关条件。

Zhang 等[26]通过提高生长温度和降低甲烷流速,利用可控还原 CH_4 (5%) + Ar (95%) 在 Cu 箔上制备出了毫米级的单层石墨烯畴,并且利用模型证明石墨烯畴中 MSD (微观结构缺陷) 的数量取决于 Cu 衬底上表面缺陷的密度,金属基底(例如 Cu、Ni、Pt)既可以充当生长基底又起着催化剂双重作用,有利于单层石墨烯的形成。

Yang 等[27]在前人使用 CH_4 的基础上采用乙炔(C_2H_2)研究了乙炔流量变化对石墨烯畴大小以及层数的影响,如图6所示,低流量的乙炔容易形成高质量的单层石墨烯,而高乙炔流量则会诱导高缺陷密度的双层石墨烯畴的生长。

Han 等[28]设计了一种抑制多层生长的新型工艺,在连续供给氢气的环境下脉冲供碳,利用氢气的刻蚀作用消耗 Cu 衬底缺陷处的碳原子,最终发现石墨烯和衬底之间碳量的减少有益于提高单层石墨烯的质量和层数均匀性。

Reina 等[29]提出了一种低成本且可扩展的技术,通过多晶 Ni 薄膜上进行环境压力化学气相沉积(CVD)来制造大面积单层到几层石墨烯的薄膜,这些薄膜由 1~12 个石墨烯层的区域组成,单层或双层区

域的横向尺寸可达 20 μm 。

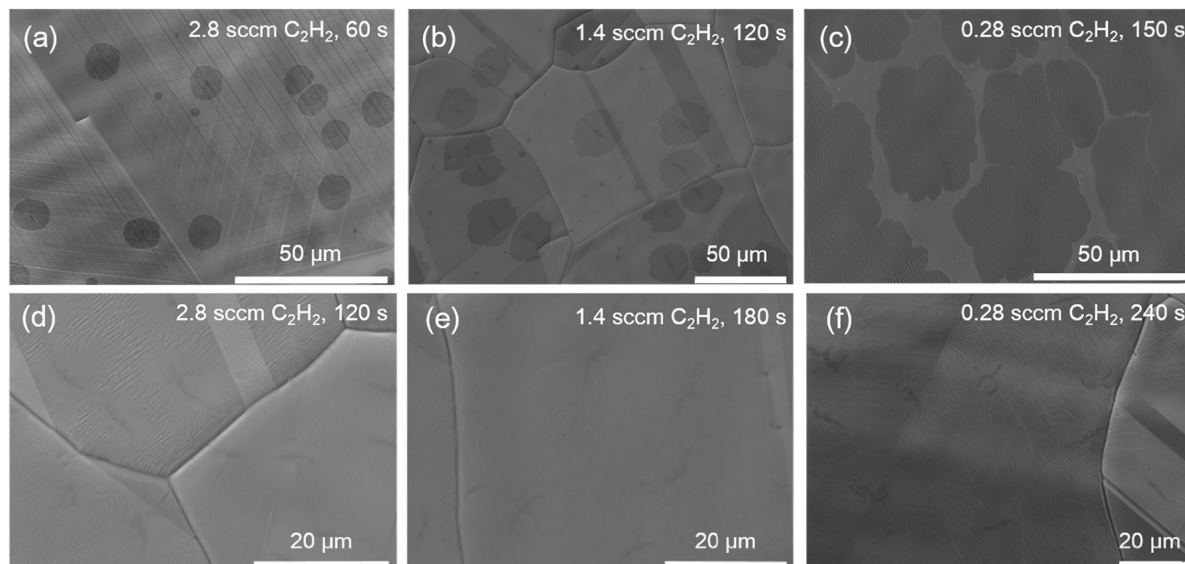


Figure 6. SEM images of the Cu foil surface after graphene growth for different times at different acetylene flow rates [27]
图 6. 不同乙炔流量下石墨烯生长不同时间后 Cu 箔表面的 SEM 图像[27]

Wu 等[30]则是用特殊形状的定制石英管将甲烷供应到衬底的指定位置,让单个核快速长成大面积单层石墨烯,并在 2.5 h 内合成了直径 38.1 mm (1.5 英寸)的单晶单层石墨烯。

Guo 等[31]在生长温度为 700℃的条件下,结合 PECVD 和催化剂层(Ni 层),在石英衬底上制备出直径为 6.35 cm 的无转移单层石墨烯薄膜。与常规转移的 CVD 石墨烯相比,该方法制备的石墨烯薄膜能够在具有毫米级沟槽的粗糙表面形成,而且表面污染最小。

如今研究 PECVD 制备石墨烯基本方向在等离子体能量、生长温度、基底特性等,但利用 PECVD 技术制备石墨烯成品,存在大面积均匀性较差,容易出现多层生长,导致高质量石墨烯产量低,成本依然很高。

4. 研究展望

等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术制备石墨烯因其低温生长、可控性强等优势,成为近年来的研究热点。PECVD 可在较低温度(<600℃)下生长石墨烯,但仍有缺陷(如 sp^3 杂化碳、晶界)。未来研究可从以下几个方向深入探索。

4.1. 低温高质量石墨烯的可控制备

- 1) 优化等离子体参数(功率、频率、气体比例)以减少离子轰击损伤。
- 2) 开发新型前驱体(如甲烷/氢混合气体、液态碳源)提升碳碎片活性。
- 3) 引入催化剂(如铜镍合金、过渡金属氧化物)降低成核能垒,促进低温晶畴融合。

4.2. 基底选择与界面工程

- 1) 现状: PECVD 可在非金属基底(SiO_2 、 Al_2O_3 、柔性聚合物)上直接生长石墨烯,但界面耦合影响性能。
- 2) 方向: 设计缓冲层(如超薄 h-BN、金属薄膜)以平衡基底相互作用与石墨烯质量;研究等离子体对基底表面的改性作用(如粗糙度、官能团),优化成核密度;开发可转移技术(如电化学鼓泡法),减少转移损伤。

4.3. 三维/异质结构石墨烯的构建

PECVD 可一步制备垂直石墨烯纳米片(VG)、多孔网络等结构。调控等离子体鞘层电场方向, 实现各向异性生长(如垂直阵列); 结合模板法(如 AAO、PS 球模板)制备周期性 3D 结构, 用于超级电容器、传感器; 原位掺杂(N、B、S 等)或与 TMDs (如 MoS_2)共沉积, 构建功能化异质结。

4.4. 大面积均匀性与规模化生产

低温 PECVD 存在挑战: 等离子体分布不均导致薄膜厚度/性能波动, 导致很难大面积均匀性与规模化生产, 因此未来可以向如下方向研究:

- 1) 开发多电极或线性等离子体源(如 ICP-ECR 耦合), 扩大均匀区。
- 2) 结合卷对卷(Roll-to-Roll)技术, 实现柔性衬底连续生长。
- 3) 利用 AI 实时监控等离子体光谱, 反馈调节生长参数。

4.5. 机理研究与跨学科融合

PECVD 技术存在等离子体-气相-表面反应的动态过程尚不明确的问题。未来可结合原位表征(如 OES、QMS、原位 Raman)和 DFT 计算, 揭示活性基团(如 CH_3^+ 、 H^+)的作用机制。并且可以通过探索等离子体与激光、微波等外场协同作用, 实现选择性生长。

PECVD 技术有望通过工艺创新和机理突破, 实现石墨烯的低成本、高性能、定制化制备, 推动其在柔性电子、能源等领域的产业化应用。未来需重点关注低温高质量生长、规模化均匀性及多功能集成三大核心挑战。

5. 结论

PECVD 技术已经可以低温制备石墨烯, 但仍存在生长质量差异化、大规模均匀化等问题, 未来可以通过向低温高质量石墨烯的可控制备、基底选择与界面工程、三维/异质结构石墨烯的构建、大面积均匀性与规模化生产、机理研究与跨学科融合等方向不断研究突破, 利用不同的碳前驱体以及不同的衬底材料以得到高质量大规模的石墨烯。

参考文献

- [1] Zhang, Y., Small, J.P., Pontius, W.V. and Kim, P. (2005) Fabrication and Electric-Field-Dependent Transport Measurements of Mesoscopic Graphite Devices. *Applied Physics Letters*, **86**, Article ID: 073104. <https://doi.org/10.1063/1.1862334>
- [2] Machado, B.F. and Serp, P. (2012) Graphene-Based Materials for Catalysis. *Catalysis Science & Technology*, **2**, 54-75. <https://doi.org/10.1039/c1cy00361e>
- [3] Novoselov, K.S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S.V., Stormer, H.L., Zeitler, U., *et al.* (2007) Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science*, **315**, 1379-1379. <https://doi.org/10.1126/science.1137201>
- [4] Curl, R.F. and Smalley, R.E. (1988) Probing C_{60} . *Science*, **242**, 1017-1022. <https://doi.org/10.1126/science.242.4881.1017>
- [5] Krätschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K. and Huffman, D.R. (1990) Solid C_{60} : A New Form of Carbon. *Nature*, **347**, 354-358. <https://doi.org/10.1038/347354a0>
- [6] Iijima, S. (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, **354**, 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [7] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., *et al.* (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [8] Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A.Y., Feng, R., *et al.* (2004) Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-Based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 19912-19916. <https://doi.org/10.1021/jp040650f>

- [9] Eda, G., Fanchini, G. and Chhowalla, M. (2008) Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material. *Nature Nanotechnology*, **3**, 270-274. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>
- [10] Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., *et al.* (2007) Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, **45**, 1558-1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- [11] Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., *et al.* (2009) Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, **9**, 30-35. <https://doi.org/10.1021/nl801827v>
- [12] Bittencourt, J.A. (2010) Fundamentals of Plasma Physics. Springer.
- [13] Laroussi, M. (2015) Low-Temperature Plasma Jet for Biomedical Applications: A Review. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **43**, 703-712. <https://doi.org/10.1109/tps.2015.2403307>
- [14] Surowsky, B., Schlüter, O. and Knorr, D. (2014) Interactions of Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma with Solid and Liquid Food Systems: A Review. *Food Engineering Reviews*, **7**, 82-108. <https://doi.org/10.1007/s12393-014-9088-5>
- [15] 任想想. 等离子体增强化学气相沉积设备的技术要点及性能分析[J]. 模具制造, 2024, 24(7): 150-152.
- [16] Sun, J., Schmidt, M.E., Muruganathan, M., Chong, H.M.H. and Mizuta, H. (2016) Large-Scale Nanoelectromechanical Switches Based on Directly Deposited Nanocrystalline Graphene on Insulating Substrates. *Nanoscale*, **8**, 6659-6665. <https://doi.org/10.1039/c6nr00253f>
- [17] Hong, H., Kim, N.Y., Yoon, A., Lee, S.W., Park, J., Yoo, J., *et al.* (2019) Synthesis of High-Quality Monolayer Graphene by Low-Power Plasma. *Current Applied Physics*, **19**, 44-49. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.11.003>
- [18] Siow, K.S., Britcher, L., Kumar, S. and Griesser, H.J. (2006) Plasma Methods for the Generation of Chemically Reactive Surfaces for Biomolecule Immobilization and Cell Colonization—A Review. *Plasma Processes and Polymers*, **3**, 392-418. <https://doi.org/10.1002/ppap.200600021>
- [19] Hertwig, C., Reineke, K., Ehlbeck, J., Knorr, D. and Schlüter, O. (2015) Decontamination of Whole Black Pepper Using Different Cold Atmospheric Pressure Plasma Applications. *Food Control*, **55**, 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.03.003>
- [20] Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007) The Rise of Graphene. *Nature Materials*, **6**, 183-191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [21] Du, X., Skachko, I., Barker, A. and Andrei, E.Y. (2008) Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene. *Nature Nanotechnology*, **3**, 491-495. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.199>
- [22] Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., *et al.* (2008) Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Communications*, **146**, 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>
- [23] Slonczewski, J.C. and Weiss, P.R. (1958) Band Structure of Graphite. *Physical Review*, **109**, 272-279. <https://doi.org/10.1103/physrev.109.272>
- [24] 徐洋健, 肖润涵, 王浩敏, 于广辉. 化学气相沉积合成纯单层石墨烯的技术综述[J]. 固体电子学研究进展, 2024, 44(6): 568-5751.
- [25] Li, J., Wijaya, L.N.A., Jang, D.W., Hu, Y., You, J., Cai, Y., *et al.* (2024) 2D Materials-Based Field-Effect Transistor Biosensors for Healthcare. *Small*, **21**, Article ID: 2408961. <https://doi.org/10.1002/smll.202408961>
- [26] Zhang, Y.H., Chen, Z.Y., Wang, B., Wu, Y.W., Jin, Z., Liu, X.Y., *et al.* (2013) Controllable Growth of Millimeter-Size Graphene Domains on Cufoil. *Materials Letters*, **96**, 149-151. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.024>
- [27] Yang, M., Sasaki, S., Suzuki, K. and Miura, H. (2016) Control of the Nucleation and Quality of Graphene Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition with Acetylene. *Applied Surface Science*, **366**, 219-226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.089>
- [28] Han, Z., Kimouche, A., Kalita, D., Allain, A., Arjmandi-Tash, H., Reserbat-Plantey, A., *et al.* (2013) Homogeneous Optical and Electronic Properties of Graphene Due to the Suppression of Multilayer Patches during CVD on Copper Foils. *Advanced Functional Materials*, **24**, 964-970. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301732>
- [29] Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., *et al.* (2009) Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, **9**, 30-35. <https://doi.org/10.1021/nl801827v>
- [30] Wu, T., Zhang, X., Yuan, Q., Xue, J., Lu, G., Liu, Z., *et al.* (2015) Fast Growth of Inch-Sized Single-Crystalline Graphene from a Controlled Single Nucleus on Cu-Ni Alloys. *Nature Materials*, **15**, 43-47. <https://doi.org/10.1038/nmat4477>
- [31] Guo, L., Zhang, Z., Sun, H., Dai, D., Cui, J., Li, M., *et al.* (2018) Direct Formation of Wafer-Scale Single-Layer Graphene Films on the Rough Surface Substrate by PECVD. *Carbon*, **129**, 456-461. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.023>