

不同衬底条件下石墨烯结构形核过程的晶体相场法研究

谷季唯 王锦程 王志军 李俊杰 郭灿 唐赛

Phase-field crystal modelling the nucleation processes of graphene structures on different substrates

Gu Ji-Wei Wang Jin-Cheng Wang Zhi-Jun Li Jun-Jie Guo Can Tang Sai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 216101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.216101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Mg-Al 系工业合金牌号的成分式解析](#)

[Composition formulas for Mg-Al industrial alloy specifications](#)

钱圣男董闯

物理学报.2017, 66(13): 136103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.136103>

[带电胶体粒子弹性有效电荷测量的理论改进](#)

[Theoretical improvement on the determination of effective elasticity charges for charged colloidal particles](#)

王林伟, 徐升华, 周宏伟, 孙祉伟, 欧阳文泽, 徐丰

物理学报.2017, 66(6): 066102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.066102>

[含单排线缺陷锯齿型石墨烯纳米带的电磁性质](#)

[Electromagnetic properties of zigzag graphene nanoribbons with single-row line defect](#)

张华林, 孙琳, 王鼎

物理学报.2016, 65(1): 016101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.016101>

[硫修饰对纳米金刚石光电性能调控的理论研究](#)

[Theoretical investigations on the electronic modulation of diamond nanocrystals by sulfur modification](#)

郝卫苗, 杨小宝

物理学报.2015, 64(5): 056102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.056102>

[外来原子替代碳的氟化石墨烯的磁性和电子性质](#)

[Magnetic and electronic properties of fluorographene sheet with foreign atom substitutions](#)

高潭华

物理学报.2014, 63(4): 046102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046102>

# 不同衬底条件下石墨烯结构形核过程的晶体相场法研究\*

谷季唯<sup>1)</sup> 王锦程<sup>1)†</sup> 王志军<sup>1)</sup> 李俊杰<sup>1)</sup> 郭灿<sup>1)</sup> 唐赛<sup>2)‡</sup>

1)(西北工业大学, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

2)(Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Max-Planck-Straße 1, D-40237 Düsseldorf, Germany)

(2017年5月26日收到; 2017年7月5日收到修改稿)

利用可描述气-固转变的三模晶体相场模型, 在原子尺度上研究了不同衬底条件下石墨烯结构的形核过程. 结果表明: 无论衬底存在与否, 气态原子均是先聚集为无定形过渡态团簇, 随着气态原子的不断堆积和固相团簇中原子位置的不断调整, 过渡态团簇逐渐转变为有序的石墨烯晶核, 在此过程中, 五元环结构具有重要的过渡作用; 石墨烯在结构匹配较好的衬底(如面心立方(face-centered cubic, FCC)结构(111)和(110))上生长时, 可形成几乎没有结构缺陷单晶石墨烯岛; 在无衬底或结构匹配性较差的衬底(如FCC结构(100)面)上生长时, 形成的石墨烯岛结构缺陷和晶界较多, 不利于高质量石墨烯的制备.

**关键词:** 晶体相场模型, 形核, 石墨烯, 金属衬底

**PACS:** 61.46.Bc, 61.48.Gh, 64.60.qj, 81.15.Kk

**DOI:** 10.7498/aps.66.216101

## 1 引言

二维材料是一种由一层或多层原子在二维空间或准二维空间中排列组成的低维结构材料, 其中具有蜂窝状结构的石墨烯或类石墨烯结构材料是二维材料的典型代表. 由于具有非常独特的物理化学性质, 蜂窝状结构二维材料近年来备受关注. 化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)<sup>[1,2]</sup>是制备石墨烯或类石墨烯等二维材料的主要方法之一, 此方法的关键是衬底的选择、蜂窝状结构的形核及生长过程的控制. 采用CVD方法制备的石墨烯二维材料通常是由多个小晶畴组成的多晶膜, 含有大量的结构缺陷, 如空位、间隙原子吸附、位错和晶界等, 如何控制这些结构缺陷的形成是制约石墨烯材料制备质量的关键问题. 另外, CVD法中选用不同的衬底会导致不同的生长形态, 衬底金属

和石墨烯的匹配性是石墨烯结构制备中的一个关键控制参数. 这些问题的解决必须以揭示原子尺度上石墨烯结构二维材料的形成机理为基础. 虽然目前多种金属均可作为CVD法制备石墨烯材料的衬底, 实际上它们在石墨烯生长中的作用是类似的, 理论<sup>[3,4]</sup>和实验<sup>[5,6]</sup>研究均表明了这些衬底金属间有着极大的相似性. 本文将这些衬底金属的结构提取出来, 研究在不同晶面指数的衬底条件下石墨烯结构形核过程的一般性规律.

对传统上用于原子尺度模拟的分子动力学方法而言, 由于其模拟时间尺度过小, 并不适合于扩散控制的形核过程模拟. 2002年, Elder等<sup>[7,8]</sup>通过简化经典密度泛函理论和引入有周期性特征的局域原子数密度场序参量, 提出了一种全新的原子尺度模拟方法——晶体相场(phase field crystal, PFC)模型. 该方法结合了传统连续相场法与分子动力学方法的优点, 能够在原子空间尺度上研究

\* 国家自然科学基金(批准号: 51571165, 51371151)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jchwang@nwpu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: s.tang@mpie.de

扩散时间尺度上的物理过程. 在形核过程研究方面, PFC模型已经取得了广泛的应用<sup>[9-11]</sup>: Greenwood等<sup>[12,13]</sup>研究了形核过程中复杂的结构转变过程; Guo等<sup>[14,15]</sup>研究了分步形核的动力学路径和机制, 并通过建立界面能可调的PFC模型, 再现了均质形核过程. 然而传统PFC模型仅包含固、液两相, 许多重要材料的制备过程均涉及气-固或气-液转变, 如制备石墨烯薄膜的CVD法. 2013年, Schwalbach等<sup>[16]</sup>通过传统PFC模型中引入气相, 建立了可描述CVD过程的单模PFC (V-PFC)模型, 但该模型不能模拟石墨烯结构. Elder等<sup>[17]</sup>于2013年提出了可描述石墨烯结构在内的多种二维晶体结构的多模PFC (MMPFC)模型, 但该模型不能描述气相生长. 随后德累斯顿工业大学Tang等<sup>[18]</sup>进一步将V-PFC模型扩展为可描述气-固相转变的三模PFC模型(即VMMPFC模型). 本文利用VMMPFC模型, 在原子尺度上研究不同衬底条件下石墨烯结构的形核过程.

## 2 模型及其求解

### 2.1 PFC模型

本文采用三模气-液-固PFC模型(VMMPFC模型), 其体系自由能泛函为

$$f = g(\eta)f_v + (1 - g(\eta))f_{sl} + Wh(\eta) + \frac{\kappa}{2}|\nabla\eta|^2 + V(\mathbf{x})\psi, \quad (1)$$

式中, 结构序参量 $\eta$ 用来区分气相( $\eta = 1$ )和凝聚态相(固、液相)( $\eta = 0$ ), 并在气-固(液)界面上平滑过渡, 而无量纲原子数密度场 $\psi$ 用来区分 $\eta = 0$ 区域内的液相和固相, 其中 $\psi$ 在固相区具有明显的周期性, 在液相中则均一分布. 参数 $W$ 和 $\kappa$ 分别控制界面能和界面厚度.  $f_v$ 为气相自由能密度, 是由二次函数构成的单阱自由能函数 $f_v = \frac{b}{2}(\psi - \psi_v^0)^2 + \Delta$ , 其中, 参数 $b$ ,  $\psi_v^0$ 和 $\Delta$ 均为温度 $T$ 的函数; 参数 $b$ 控制单阱的高度, 即气相的压缩系数;  $\Delta$ 和 $\psi_v^0$ 为拟合参数.  $f_{sl}$ 为固、液相自由能, 其表达式为 $f_{sl} = \int d\hat{x} \left[ \frac{\psi}{2}(\varepsilon + \lambda G(\nabla)) - \tau\psi^3 + \xi\psi^4 \right]$ , 其中,  $G(\nabla) = [(Q_0^2 + \nabla^2)^2 + b_0][(Q_1^2 + \nabla^2)^2 + b_1][(Q_2^2 + \nabla^2)^2 + b_2]$ ,  $\varepsilon$ 是与温度有关的参数, 而 $(\nabla^2)^n$  ( $n = 1, 2$ )为高阶Laplace算子,  $b_i$  ( $i = 0, 1, 2$ )为拟合参数, 其值由体系中粒子间的相互作用势所决定, 控制石墨烯结

构因子中三个峰的相对高度;  $Q_i$  ( $i = 0, 1, 2$ )为晶体衍射峰在倒易空间中的位置;  $\lambda$ ,  $\tau$ 和 $\xi$ 为结构因子拟合参数, 控制固相自由能 $f_{sl}$ 的大小.  $V(\mathbf{x})$ 为外势函数, 插值函数 $g(\eta)$ 和 $h(\eta)$ 的表达式分别为 $g(\eta) = \eta^3(6\eta^2 - 15\eta + 10)$ 和 $h(\eta) = \eta(\eta - 1)^2$ .

系统演化满足动力学方程:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \nabla \cdot \left( M_\psi \nabla \frac{\delta f}{\delta \psi} \right), \quad (2)$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial t} = -M_\eta \frac{\delta f}{\delta \eta} - M_\eta \cdot \zeta, \quad (3)$$

其中, 方程(2)根据守恒Swift-Hohenberg动力学方程建立, 保证了密度场 $\psi$ 的守恒性, 而方程(3)是非守恒的Ginzburg-Landau方程;  $M_\psi$ 和 $M_\eta$ 是与原子扩散系数相关的动力学常数;  $\zeta$ 为可诱导形核的有色高斯噪声, 且满足关系 $\zeta(\mathbf{r}, t)\zeta(\mathbf{r}', t) = \xi\sigma\nabla^2\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t')$ ,  $\xi$ 为噪声强度.

### 2.2 外势 $V(\mathbf{x})$ 施加

选择同一面心立方(FCC)晶体的三个典型晶面(111), (110)和(100)作为石墨烯形核生长的衬底. 定义为石墨烯的晶格常数 $a_{c-c}$ 为石墨烯结构中最近邻两原子的中心距离, 在PFC模型中石墨烯的晶格常数由自由能泛函决定,  $a_{c-c} = \frac{4\pi}{3}$ . 当(111)面的三角相晶格与石墨烯晶格完全匹配时, 石墨烯原子则位于衬底三角晶胞的正中心位置, 此时三角相的晶格常数为 $a_{tri} = \sqrt{3}a_{c-c}$ . 这种石墨烯晶格与衬底的相对位置称之为晶格的完美匹配, 无错配. 此外, 根据(111)面的晶格常数即可确定相应(110), (100)面的晶格常数. 在PFC模型中, 衬底的约束作用可通过在自由能泛函中加入不同的外势来实现. 本文中对具有FCC结构的(111), (110)和(100)三个典型面衬底采用单模近似的外势, 其表达式分别为

$$V_{(111)} = V_1[\cos(q_v x) \cos(q_v y/\sqrt{3}) - \cos(2q_v y/\sqrt{3})/2], \quad (4)$$

$$V_{(110)} = V_2[\cos(q_{vx} x) + \cos(q_{vy} y)], \quad (5)$$

$$V_{(100)} = V_3[\cos(q_v x) + \cos(q_v y) + V_m\{\cos[q_{v2}(\sqrt{2}x/2 + \sqrt{2}y/2)] + \cos[q_{v2}(-\sqrt{2}x/2 + \sqrt{2}y/2)]\}], \quad (6)$$

其中,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ 和 $V_m$ 分别为外势强度参数. 本文主要研究的衬底是晶格常数为 $a_{tri} = \sqrt{3}a_{c-c}$ 的

FCC结构中的(111)面及相应的(110)和(100)面, 根据衬底与石墨烯结构的晶格关系, 衬底的晶格参数 $q_v, q_{v2}, q_{vx}$ 和 $q_{vy}$ 分别取值为 $\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{\sqrt{6}}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}$ 和 $\frac{\sqrt{6}}{4}$ . 为更加精确地描述(100)面的结构, 选用了两套叠加的四方相晶格外势函数, (6)式右边第二项所表示的四方晶格相对于第一项所表示的四方晶格方向旋转了 $45^\circ$ , 其所描述的是(100)面相邻两原子之间的最小值点. 图1为根据上述外势所得的

FCC结构三个基础晶面密度场, 红色区域密度值较高, 表示此处排斥外来原子, 蓝色区域密度值较低, 表示此处吸引外来原子, 这一点与实际衬底相似. 图1中还标出了晶面上原子的排列方向, 及根据外势密度场较低处比较容易吸引石墨烯原子的原则给出了所形成石墨烯结构相对于衬底位置的示意图. 需要指出的是, 由于(110)晶面结构是长宽比为 $\sqrt{2}$ 的长方形晶格, 其单模近似必然造成红色区域在 $x, y$ 方向长度不一致.

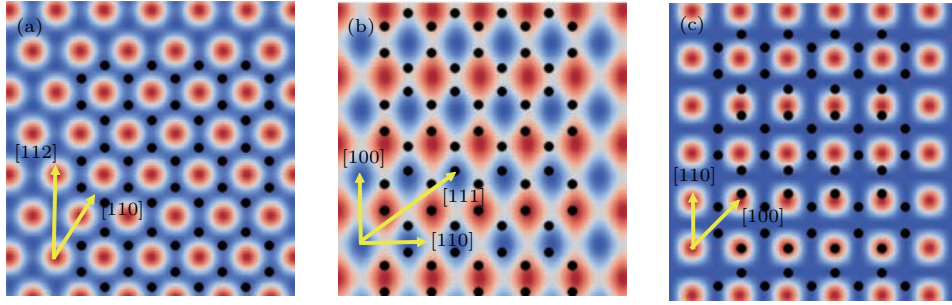


图1 (网刊彩色) 不同衬底上的外势密度场及其与预期形成石墨烯结构的相对位置关系 (a) (111)面,  $V_1 = 0.015$ ; (b) (110)面,  $V_2 = 0.015$ ; (c) (100)面,  $V_3 = 0.01, V_m = 0.045$ ; 原子密度值较高的红色位置为衬底原子位置, 黑点为预计石墨烯结构的原子位置, 黄色箭头所指方向为该衬底上的主要晶向

Fig. 1. (color online) Schematics of the relative positions among graphene structures and different density fields of external potential: (a) (111) plane,  $V_1 = 0.015$ ; (b) (110) plane,  $V_1 = 0.015$ ; (c) (100) plane,  $V_3 = 0.01, V_m = 0.045$ . Red points correspond to energy-unfavored positions, and black dots denote graphene atoms. The direction of yellow arrow represents the main crystal orientations.

### 2.3 参数选择

计算过程中, 由于整个体系初始相为气相, 故设置序参量 $\eta$ 场的初始值 $\eta_0 = 1$ , 密度场初始值 $u_0 = -0.685$ . 所有参数均为无量纲参数, 具体模型参数根据其物理意义进行选取, 如表1所列. 本文计算均在 $L \times M = 512\Delta x \times 512\Delta x$ 的二维区域内进行, 并采用周期性边界条件, 通过半隐格式的傅里叶谱方法求解动力学方程. 模拟的时间步长为 $\Delta t = 0.25$ , 空间步长 $\Delta x = \pi/6$ , 与此对应的实际时间步长大约为 $dt = 0.25 \times 10^{-6}$  s, 空间步长为 $dx = 1.775 \times 10^{-11}$  m.

表1 本文所采用的模型参数

Table 1. Model parameters adopted in this study.

参数	$\varepsilon$	$Q$	$Q_1$	$Q_2$	$\lambda$	$\tau$	$\xi$	$\psi_v^0$	$b$
数值	-0.9	1	$\sqrt{3}$	2	0.02	1/6	1/12	-0.1	1
参数	$\Delta$	$b$	$b_1$	$b_2$	$\kappa$	$W$	$M_\psi$	$M_\eta$	
数值	0.3	0.25	-0.2	0.475	22.5	0.1	1	1	

### 2.4 $Q_6$ 值计算

为区分原子团簇上的石墨烯原子和非晶态原子, 以进一步判断是否出现晶核, 本文根据每个原子的固相键序参量 $Q_6$ 值来标记颜色和区分. 该参量由Steinhardt等<sup>[19]</sup>提出, 且已被证明可用来区分晶体结构和无序态<sup>[20]</sup>.  $Q_6$ 的定义如下:

$$Q_6(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-6}^{m=6} |q_{lm}(i)|^2}, \quad (7)$$

其中:  $q_{lm}(i) = \frac{1}{n(i)} \sum_{j=1}^{n(i)} Y_{lm}(\mathbf{r}_{ij})$ ,  $n(i)$ 表示原子 $i$ 的最近邻原子数,  $\mathbf{r}_{ij}$ 为原子 $i$ 到原子 $j$ 的距离矢量,  $Y_{lm}(\mathbf{r}_{ij})$ 为球谐函数, 下标6表示参数 $Q_6(i)$ 是对6重对称性结构敏感. 通过计算可知, 完美石墨烯结构原子的 $Q_6$ 值为0.73. 由于噪声和衬底作用, 将 $Q_6$ 值在0.657—0.803范围内的原子均可看作无畸变石墨烯原子, 标示为亮绿色;  $0 < Q_6 < 0.657$ 时原子对应缺陷结构, 标示为蓝色;  $Q_6 > 0.803$ 时对应石墨烯岛中的固、气边界原子, 标示为红色.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 无外势条件下的形核过程

在序参量  $\eta$  场中加入噪声后, 由于  $\eta$  场和密度场相互耦合, 密度场也会随之产生密度起伏, 这种起伏最终会导致晶核的形成. 图 2 为稳定晶核形成之前密度场中出现的原子团簇结构, 其中图 2(b) 为图 2(a) 中黑色直线处的原子数密度曲线. 由图 2 可见, 红圈内的原子数密度值要明显高于周围,

表明此时该位置已形成了由几个固相原子组成的原子团簇, 原子浓度增加. 还可发现, 在噪声的诱导作用下, 体系中多处产生这样的固相原子团簇, 如图 2(a) 中黄色线圈内所示, 但由于界面能的作用, 大多数团簇会消失而不能继续长大. 仅当某一区域内原子聚集程度超过临界形核尺寸时, 该区域便可形成一个不再消失的稳定固相原子团簇而继续长大. 这些不断长大的固相原子团簇, 其周围的原子经过小幅度位置调整而形成结构有序区域, 进而演化为石墨烯晶核. 由图 3 可发现, 当气相中开始形

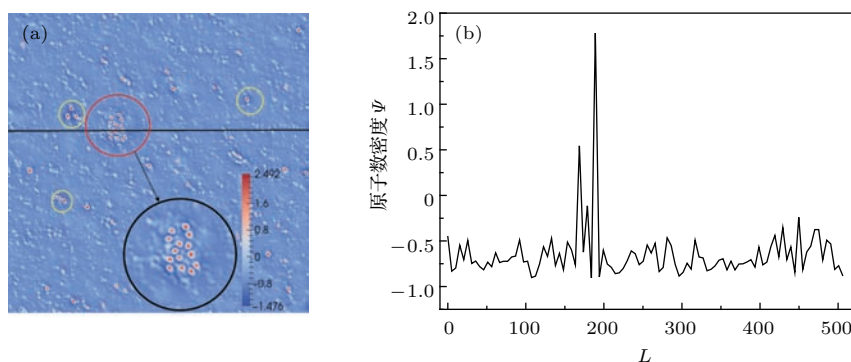


图 2 (网刊彩色) 无外势条件下, (a) 稳定晶核形成前原子数密度场中的原子团簇及其 (b) 截面密度曲线

Fig. 2. (color online) (a) Atomic clusters in the density field before the formation of stable nucleus without external potentials, and (b) the curve of density field along the black line.

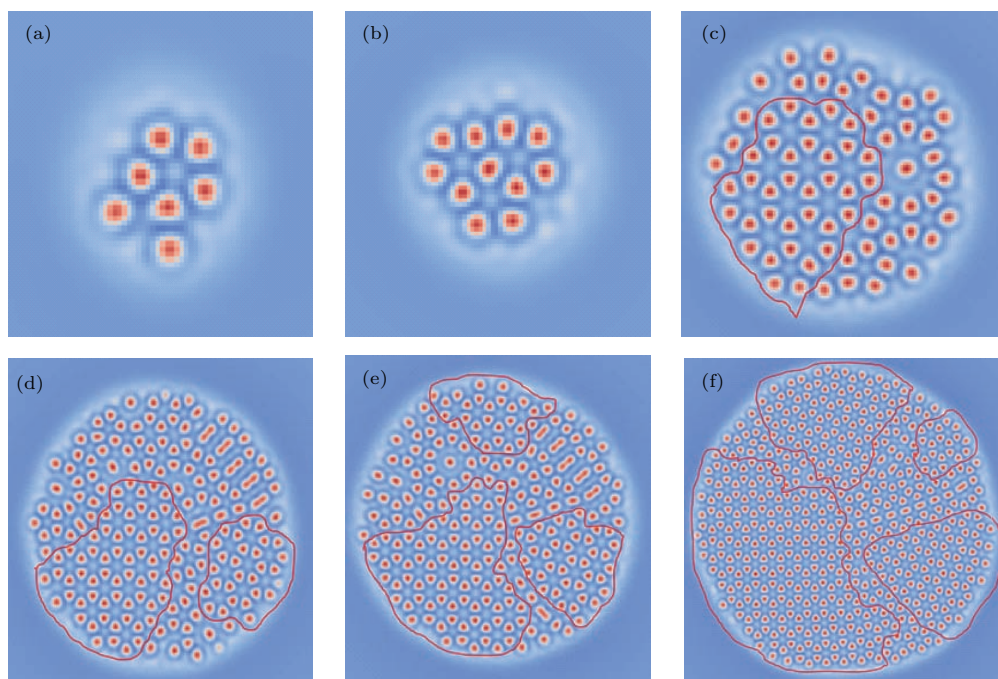


图 3 (网刊彩色) 无外势条件下石墨烯形核过程的模拟结果 (a)  $t = 4000\Delta t$ ; (b)  $t = 4400\Delta t$ ; (c)  $t = 6400\Delta t$ ; (d)  $t = 10000\Delta t$ ; (e)  $t = 11000\Delta t$ ; (f)  $t = 17800\Delta t$ ; 其中, (a), (b) 为未形成晶核前的过渡态原子团簇, (c)—(f) 为原子团簇中形成石墨烯晶核的过程

Fig. 3. (color online) Simulated nucleation process of graphene without external potentials: (a)  $t = 4000\Delta t$ ; (b)  $t = 4400\Delta t$ ; (c)  $t = 6400\Delta t$ ; (d)  $t = 10000\Delta t$ ; (e)  $t = 11000\Delta t$ ; (f)  $t = 17800\Delta t$ . (a) and (b) amorphous transitional clusters before nucleation; (c)–(f) a new nuclei of graphene has been formed in the cluster.

成稳定存在的固相原子团簇后, 首先形成的结构并不是规则的石墨烯结构, 而是主要由五元环构成的无序过渡态结构, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 随着时间的演化, 气-固界面处还会不断形成新的晶核, 如图 3(c)—(f) 所示, 在原子团簇的气-固界面处又形成了一个新的石墨烯晶核.

图 4 给出了无外势条件下无序原子团簇到有序晶核出现的演化过程. 由图可见, 从周围气相中堆积到固相原子团簇中的原子会先形成亚稳的五元环结构, 如图 4(b) 所示的五边形, 且这种亚稳五元环并不十分规则. 当周围原子继续堆垛成五元环时, 图 4(b) 中线圈内的原子会按箭头方向移向旁边的五元环, 该五元环慢慢调整原子位置使得结构逐渐打开, 接纳这个原子形成完整规则的六元环石墨烯结构. 周围新形成的五元环会以同样的方式继续接纳一个新原子而形成六元环石墨烯结构, 如图 4(c) 和图 4(d) 所示. 通过这种方式, 就会形成具有石墨烯结构的有序区域, 如图 4(e) 所示, 该有序结构为石墨烯晶核.

石墨烯晶核是在无序的过渡态结构中逐渐形成的, 通常在无序过渡态结构中会形成几个石墨烯晶核, 取代原来结构混乱的气-固界面而形成规则

的边缘结构, 使得界面能减小. 图 4(f) 给出了在初始无序结构周围形成的四个石墨烯晶核. 如图 4(f) 中箭头所示, 这些晶核的取向是不同的, 这是由于在没有衬底影响的情况下, 这些晶核的生长方向不受约束, 取向较为杂乱. 随着时间演化, 整个原子团簇逐渐长大, 直到由于周围气相密度过低, 驱动力为零而停止生长. 如图 4(g) 所示, 整个原子团簇是一个不规则的六边形, 属于多晶石墨烯, 六边形的边缘基本上由锯齿型边缘构成. 实验研究结果也表明在对石墨烯薄膜作用较弱的金属衬底 (如 Cu) 上生长的石墨烯形态为六边形, 其边界主要为锯齿型边缘 [21,22]. 图 4(g) 中线圈内所标示的区域结构依旧非常混乱, 该区域主要由不规则的五、六、七和八元环构成, 这是因为在初始混乱的团簇周围长出石墨烯晶核后, 中间无序排列的原子已经被固定成为固态原子, 且由于没有外势的影响, 无法进行大幅度的位置调整以达到有序状态, 且该区域周围是四个取向不同的石墨烯晶粒, 四个晶粒汇集处必然会产生结构缺陷. 石墨烯岛中取向不同的晶核长大后相遇后会形成晶界, 这些晶界由五元环、七元环及一些不规则的六元环构成, 如图 4(h) 所示.

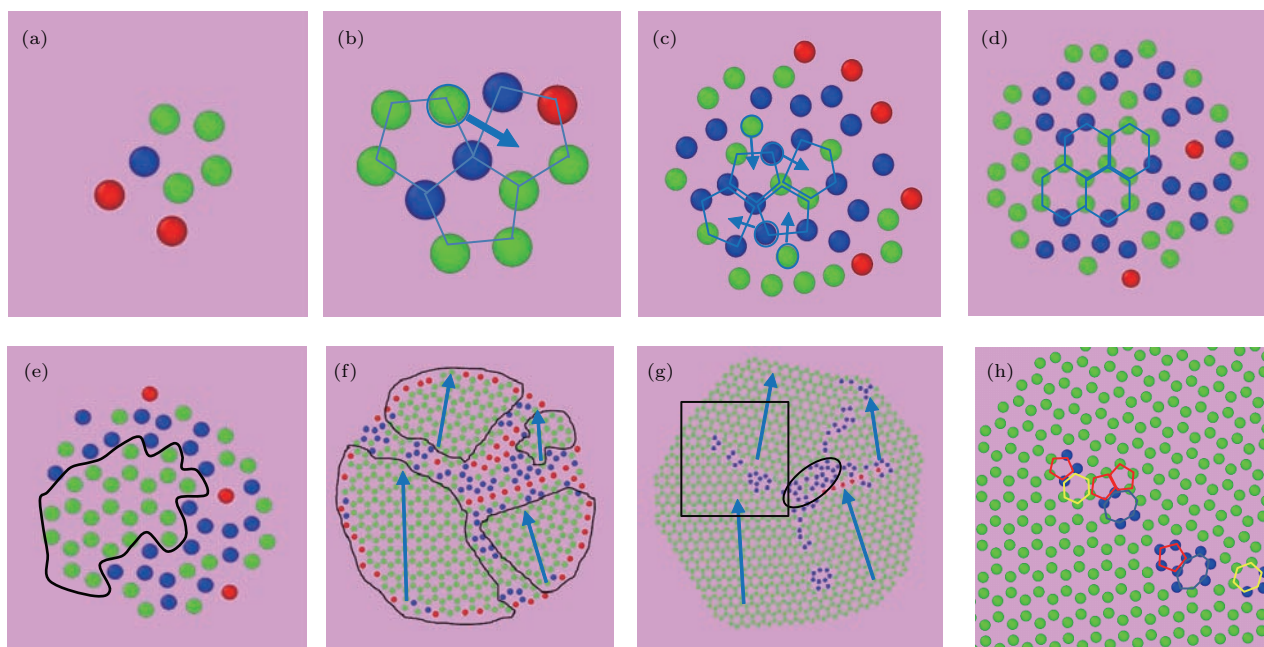


图 4 (网刊彩色) 无外势条件下石墨烯原子团簇结构演化图 (a)  $t = 4000\Delta t$ ; (b)  $t = 4400\Delta t$ ; (c)  $t = 5600\Delta t$ ; (d)  $t = 6200\Delta t$ ; (e)  $t = 6400\Delta t$ ; (f)  $t = 17800\Delta t$ ; (g)  $t = 103400\Delta t$ ; (h) 为 (g) 方框内的局部放大图

Fig. 4. (color online) Structure evolution of an atom cluster without external potentials: (a)  $t = 4000\Delta t$ ; (b)  $t = 4400\Delta t$ ; (c)  $t = 5600\Delta t$ ; (d)  $t = 6200\Delta t$ ; (e)  $t = 6400\Delta t$ ; (f)  $t = 17800\Delta t$ ; (g)  $t = 103400\Delta t$ ; (h) local enlarged drawing of (g).

### 3.2 有外势条件下的形核过程

#### 3.2.1 在FCC结构的(111)面上形核

在模型中加入与石墨烯结构最匹配的FCC(111)面金属衬底(即外势), 观察石墨烯的形核过程. 图5为在FCC结构(111)面上石墨烯形核过程的模拟结果. 由图5可见, 在FCC结构(111)面上, 原子受到金属衬底的影响, 能够在较短的时间内演化为结构有序的石墨烯结构, 且石墨烯晶核的取向一定, 不存在晶界和缺陷. 一个原子团簇演化为一个晶核并逐渐长大形成单晶. 其具体形核过程为: 如图5(a)所示, 刚开始在衬底上形成了10个

左右的固相原子, 这些原子看似较无序, 但其实已经形成了一个不规则的六元环, 随后原子经过小幅度的位置调整后, 形成规则的六元环石墨烯结构, 如图5(b)所示; 团簇继续生长, 堆积上去的原子先形成五元环, 如图5(c)中蓝色五边形所示, 然后在新原子堆积到团簇周围前, 五元环外侧的两个原子慢慢分开以便接纳新原子而形成规则的六元环结构, 如图5(c)—(e)所示. 所以在FCC结构(111)面作为衬底的条件下, 原子不会随意地堆积到原子团簇上, 而是很快进入五元环结构中进而构成规则六元环结构, 或堆积到规则的石墨烯边缘结构上, 形成石墨烯结构.

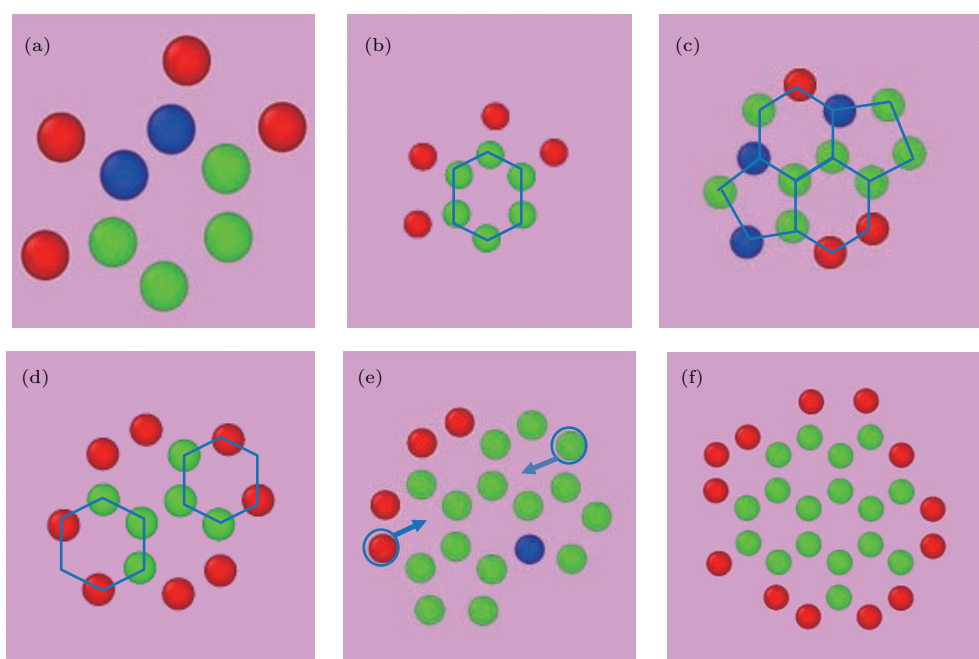


图5 (网刊彩色) (111)晶面衬底上生长的石墨烯原子团簇结构演化图 (a)  $t = 53900\Delta t$ ; (b)  $t = 54000\Delta t$ ; (c)  $t = 54200\Delta t$ ; (d)  $t = 54400\Delta t$ ; (e)  $t = 54600\Delta t$ ; (f)  $t = 55000\Delta t$

Fig. 5. (color online) Structure evolution of clusters grown on the (111) crystal plane: (a)  $t = 53900\Delta t$ ; (b)  $t = 54000\Delta t$ ; (c)  $t = 54200\Delta t$ ; (d)  $t = 54400\Delta t$ ; (e)  $t = 54600\Delta t$ ; (f)  $t = 55000\Delta t$ .

#### 3.2.2 在FCC结构(110)面上形核

图6为在FCC结构(110)面上石墨烯形核过程的模拟结果. 由图可见, 初始形成的团簇结构非常混乱, 几百个计算时间步后, 原子团簇中的原子及新堆积上去的原子会自动调整位置构成一些五元环或六元环结构, 如图6(a)—(c)所示, 且原子团簇边缘已经形成锯齿结构(图6(c)). 如图6(d)和图6(e)所示, 虽然右边新堆积的五个呈链状排布的原子(图6(d)方框中原子)与原来的原子团簇边缘尚未形成规则结构, 但随着演化的进行, 这五个

原子进行着位置和排列方式的调整, 不再为直链状排列, 而是形成锯齿状与原来边缘形成规则的六元环结构(图6(e)方框中原子), 其外侧原子继续以同样方式堆积而形成新的六元环结构. 最后形成如图6(f)圆圈内所标出的有序石墨烯结构, 成为石墨烯晶核. 除了上述方式外, 形核过程中也出现与无外势情况下相似的方式, 即原子挤入五元环结构, 如图6(d)中箭头所标示的原子. 当边缘处形成稳定规则的石墨烯晶核后, 将沿着规则的气-固边缘将继续稳定生长.

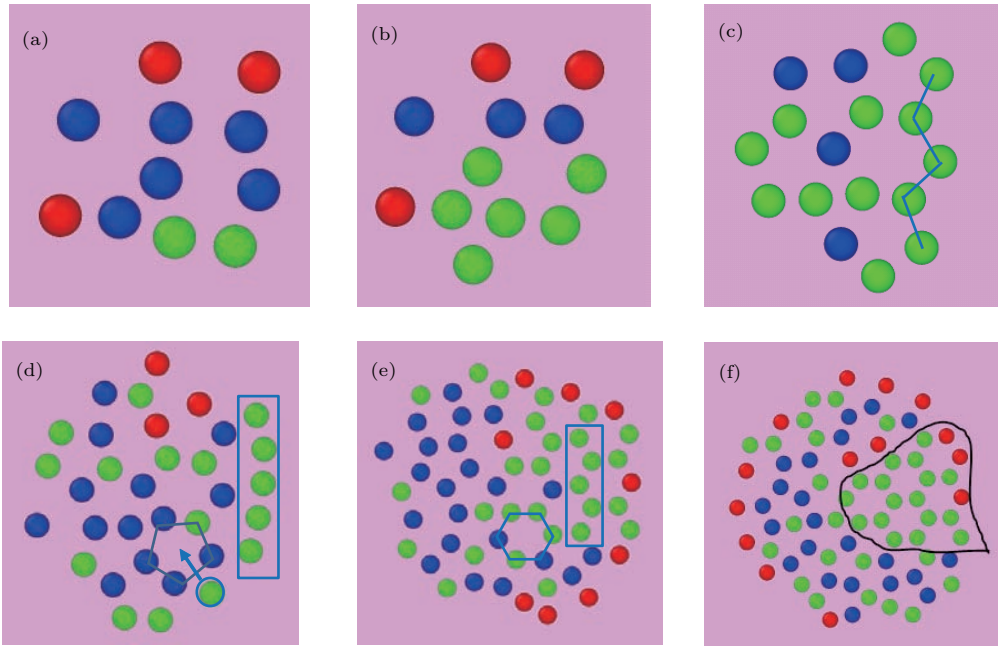


图6 (网刊彩色) (110) 晶面衬底上生长的石墨烯原子团簇结构演化图 (a)  $t = 6400\Delta t$ ; (b)  $t = 6600\Delta t$ ; (c)  $t = 7000\Delta t$ ; (d)  $t = 7600\Delta t$ ; (e)  $t = 8800\Delta t$ ; (f)  $t = 9000\Delta t$   
 Fig. 6. (color online) Structure evolution of clusters grown on the (110) crystal plane: (a)  $t = 6400\Delta t$ ; (b)  $t = 6600\Delta t$ ; (c)  $t = 7000\Delta t$ ; (d)  $t = 7600\Delta t$ ; (e)  $t = 8800\Delta t$ ; (f)  $t = 9000\Delta t$ .

### 3.2.3 在FCC结构(100)面上形核

图7为在FCC结构(100)面上石墨烯形核过程的模拟结果. 初始在FCC(100)面上形成的原子团簇依然会倾向于形成五元环结构, 如图7(a)和图7(b)所示. 经过原子位置的调整, 五元环结构

会通过周边原子的进入而形成六元环结构. 与在FCC结构(110)上形核类似, 在原子团簇边缘处形成类似于锯齿型构型的边缘. 不同的是, 新原子会在边缘上堆积而直接形成不规则的六元环结构, 进而通过调整位置形成完整的石墨烯结构.

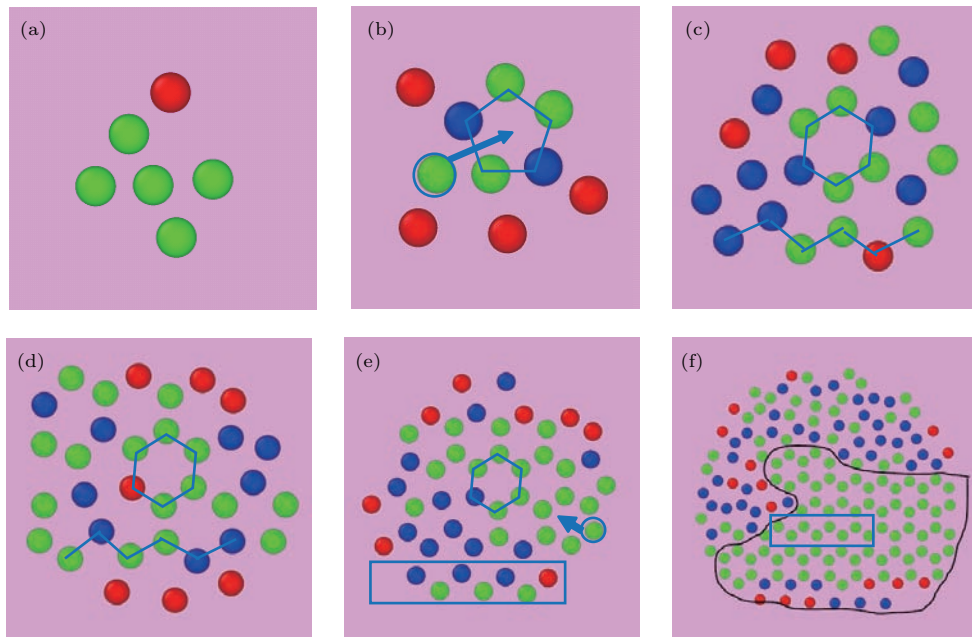


图7 (网刊彩色) (100) 晶面衬底上生长的石墨烯原子团簇结构演化图 (a)  $t = 6400\Delta t$ ; (b)  $t = 6800\Delta t$ ; (c)  $t = 7600\Delta t$ ; (d)  $t = 8000\Delta t$ ; (e)  $t = 8600\Delta t$ ; (f)  $t = 11800\Delta t$   
 Fig. 7. (color online) Structure evolution of clusters grown on the (100) crystal plane: (a)  $t = 6400\Delta t$ ; (b)  $t = 6800\Delta t$ ; (c)  $t = 7600\Delta t$ ; (d)  $t = 8000\Delta t$ ; (e)  $t = 8600\Delta t$ ; (f)  $t = 11800\Delta t$ .



从图7(c)—(e)可以看出,在该原子团簇下方也会形成类似于锯齿型边缘的构型,但由于外势的影响,下方堆积上去的原子会相对于团簇边缘而偏向一边,继续生长时不规则六元环结构会调整到规则六元环.原子团簇的右侧形成类似于扶手型边缘构型,这种构型则是通过在五元环结构中挤入一个原子的方式而形成有序结构.

### 3.3 分析与讨论

从上述给出的有无外势影响下石墨烯结构形核过程的模拟结果可以发现,石墨烯晶核形成之前,原子会先聚集形成五元环为主的无序态过渡相,随着时间演化,过渡相中将形成石墨烯核心并逐渐转化为石墨烯结构.不同衬底条件下过渡相中石墨烯核心的形成方式有所不同,主要为五元环周围的原子挤入五元环而形成六元环结构.研究<sup>[23,24]</sup>表明,在初始碳团簇结构中存在五元环结构,且这种结构可使团簇结构更加稳定,Wang等<sup>[25]</sup>认为石墨烯形核前碳原子会先在衬底表面聚集,Loginova等<sup>[6]</sup>通过低能电子衍射仪观察Ru(0001)面上非线性生长

动力学现象时也发现,石墨烯是通过吸附5个碳原子体而不是碳单体形成的.这些研究结果也在一定程度上证明了本文模拟所得石墨烯结构形核过程的合理性.

图8为不同衬底条件下稳态石墨烯岛的形貌结构图及其取向分析.由图8可见,在衬底为(111)面的条件下,稳态石墨烯岛为规则的六边形,石墨烯岛结构中没有任何缺陷或晶界,其取向为(111)面的[112]晶向;在衬底为(110)面的条件下,稳态石墨烯岛为不规则的六边形,石墨烯岛结构中存在少量晶体缺陷,但晶体取向单一,为(110)面的[445]晶向;而在衬底为(100)面的条件下,稳态石墨烯岛为不规则的多边形结构,石墨烯岛结构中存在较多的晶体缺陷,且出现多个晶体取向,一种与(100)面上的 $[\bar{1}10]$ 晶向同向,另外一种为(100)面上的 $[\bar{1}50]$ 晶向.(100)面上存在两种主要石墨烯晶格取向,导致形成的石墨烯岛中晶界与缺陷较多,这与Rasool等<sup>[26]</sup>研究铜单晶(100)面上的石墨烯生长特征时得到的结果类似.

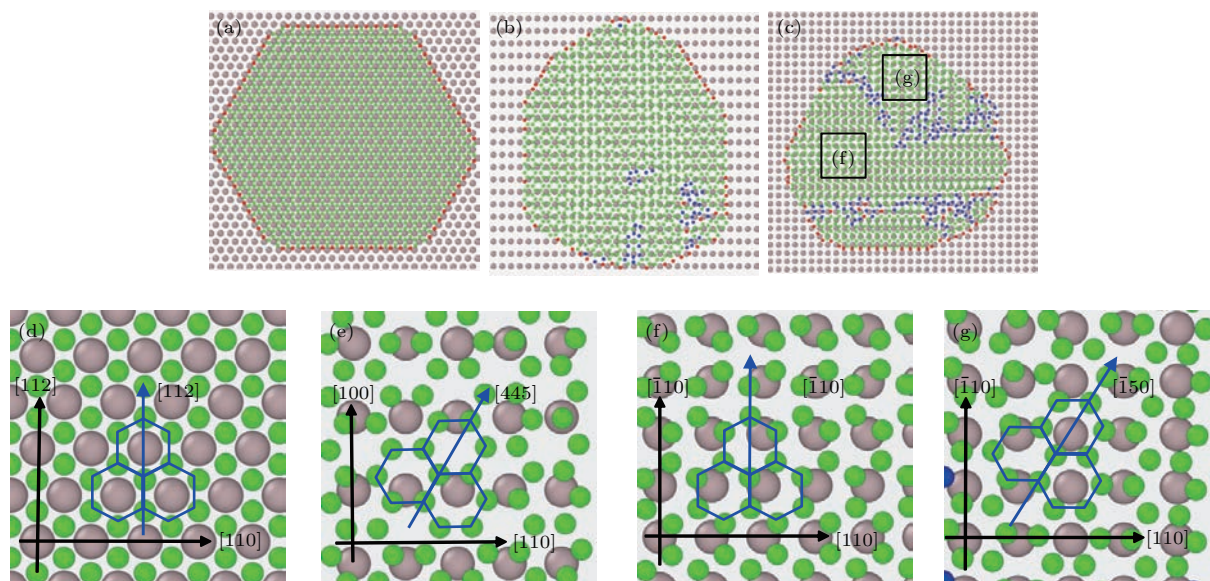


图8 (网刊彩色) 不同衬底条件下稳态石墨烯岛的形貌结构图及其取向分析 (a) (111)面; (b) (110)面; (c) (100)面; (d), (e) 分别为(a), (b)的取向分析图; (f), (g)为(c)的取向分析图

Fig. 8. (color online) Structures of stable graphene island and their crystal orientations on substrates with different symmetries: (a) (111) plane; (b) (110) plane; (c) (100) plane; (d), (e) the crystal orientation of (a), (b) respectively; (f), (g) the crystal orientation of (c).

图9为不同衬底条件下形核生长过程中石墨烯原子百分数(总石墨烯原子数和石墨烯岛中总原子数的比值)的演化情况.由图9可见,不同衬底上石墨烯原子形成的速度是不同的,在结构完

美匹配的(111)面上形核最快,且可达到最大百分比(约为93.24%).在(110)晶面上其演化速度介于(111)和(100)晶面之间,最后稳定的最大百分比约为91.42%,仅略低于(111)面.而在(100)晶面上,

其演化达到稳态所需时间最长, 最大百分比最小, 约为78%. 相比于有衬底的形核过程, 在无衬底情况下, 最大百分比值波动较大(66.4%—88.7%), 演化过程不稳定, 这是由于无外势影响时, 在过渡相中形成的石墨烯晶核取向随机, 导致晶界较多, 且小部分在演化初期形成的无序过渡相由于没有衬底的调节作用而保留下来, 进而导致形成石墨烯结构的过程不稳定.

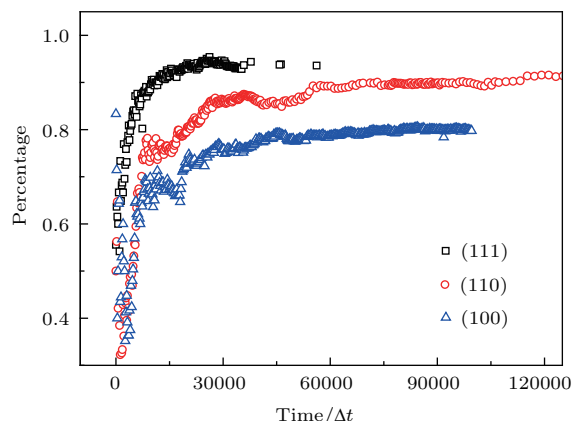


图9 (网刊彩色) 不同衬底条件下形核生长过程中石墨烯原子数百分比变化情况

Fig. 9. (color online) Percentage changes of the graphene atom numbers on different crystal planes during nucleation and growth process.

## 4 结 论

利用PFC模型在原子尺度上模拟了不同衬底条件下石墨烯结构的形核生长过程, 得到了如下主要结论:

1) 在石墨烯结构的形核过程中, 气态原子均是先聚集为无定形结构混乱的过渡态团簇, 然后随着新气态原子的不断堆积和团簇上原子位置的不断调整, 过渡态团簇逐渐转变为有序的石墨烯晶核, 且在这个过程中, 五元环结构具有重要的过渡作用;

2) 在无外势影响或结构匹配性较差(如(100)面)的情况下, 形成的石墨烯岛含有较多的结构缺陷和晶界, 不利于高质量石墨烯的制备; 相比于四方相结构的(100)晶面, 长方形晶胞的(110)晶面衬底更加有利于制备含较少缺陷的石墨烯单晶;

3) 在结构匹配较好的衬底(如FCC结构的(111))上形核生长时, 可形成没有晶格畸变和结构缺陷的单晶石墨烯岛. 这表明合适的金属衬底可促进石墨烯形核进程以及减少石墨烯形核生长过程中畸变和缺陷的形成.

## 参考文献

- [1] Somani P R, Somani S P, Umeno M 2006 *Chem. Phys. Lett.* **430** 56
- [2] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [3] Chen H, Zhu W, Zhang Z 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 186101
- [4] Wu P, Zhang W, Li Z, Yang J, Hou J G 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 183
- [5] Loginova E, Bartelt N C, Feibelman P J, McCarty K F 2008 *New J. Phys.* **10** 093026
- [6] Loginova E, Bartelt N C, Feibelman P J, Mccarty K F 2009 *New J. Phys.* **11** 063046
- [7] Elder K R, Katakowski M, Haataja M, Grant M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 245701
- [8] Elder K R, Grant M 2004 *Phys. Rev. E* **70** 051605
- [9] Backofen R, Rätz A, Voigt A 2007 *Philos. Mag. Lett.* **87** 813
- [10] Tegze G, Tóth G I, Gránásy L 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 195502
- [11] Guo Y L, Wang J C, Wang Z J, Tang S, Zhou Y L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 146401 (in Chinese) [郭耀麟, 王锦程, 王志军, 唐赛, 周尧和 2012 物理学报 **61** 146401]
- [12] Greenwood M, Provas N, Rottler J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 045702
- [13] Greenwood M, Oforiopoku N, Rottler J, Provas N 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064104
- [14] Guo C, Wang J C, Li J J, Wang Z J, Tang S 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 5008
- [15] Guo C, Wang J C, Wang Z J, Li J J, Guo Y L, Huang Y H 2016 *Soft Matter* **12** 4666
- [16] Schwalbach E J, Warren J A, Wu K A, Voorhees P W 2013 *Phys. Rev. E* **88** 023306
- [17] Mkhonta S K, Elder K R, Huang Z F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 035501
- [18] Tang S, Bakofen R, Voigt A [https://tu-dresden.de/mn/math/wir/forschung/forschungsprojekte/cosima\\_simulation\\_von\\_rt\\_cvd\\_text](https://tu-dresden.de/mn/math/wir/forschung/forschungsprojekte/cosima_simulation_von_rt_cvd_text) [2017-5-25]
- [19] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M 1983 *Phys. Rev. B* **28** 784
- [20] ten Wolde P R, Ruizmontero M J, Frenkel D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2714
- [21] Luo Z, Kim S, Kawamoto N, Rappe A M, Johnson A T 2011 *ACS Nano* **5** 9154
- [22] Yu Q, Jauregui L A, Wu W, Colby R, Tian J, Su Z, Cao H, Liu Z, Pandey D, Wei D, Chung T F, Peng P, Guisinger N P, Stach E A, Bao J, Pei S S, Chen Y P 2011 *Nat. Mater.* **10** 443
- [23] Gao J, Yuan Q, Hu H, Zhao J, Ding F 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 17695
- [24] Gao J, Yip J, Zhao J, Yakobson B I, Ding F 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 5009
- [25] Wang Y, Page A J, Nishimoto Y, Qian H J, Morokuma K, Irle S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 18837
- [26] Rasool H I, Song E B, Mecklenburg M, Regan B C, Wang K L, Weiller B H, Gimzewski J K 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 12536

# Phase-field crystal modelling the nucleation processes of graphene structures on different substrates\*

Gu Ji-Wei<sup>1)</sup> Wang Jin-Cheng<sup>1)†</sup> Wang Zhi-Jun<sup>1)</sup> Li Jun-Jie<sup>1)</sup> Guo Can<sup>1)</sup> Tang Sai<sup>2)‡</sup>

1) (State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

2) (Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Max-Planck-Straße 1, D-40237 Düsseldorf, Germany)

( Received 26 May 2017; revised manuscript received 5 July 2017 )

## Abstract

Two-dimensional materials with unique and excellent physical and chemical properties have attracted much attention in recent years. Among the two-dimensional materials, graphene or grapheme-like materials with honeycomb structure can be mainly prepared by the chemical vapor deposition (CVD) method. The key of this method is to select the substrates and control the nucleation and growth process of honeycomb structures. Graphene prepared by CVD contains many structure defects and grain boundaries, which mainly arise from nucleation process. However, the nucleation mechanism of graphene prepared by CVD method is not very clear. In addition, more than ten kinds of metal substrates can be used as substrate materials in CVD methods, such as Cu and Ni, which have nearly always face-centered cubic (FCC) structures and similar functions in the preparation process. In order to better describe the nucleation of graphene and understand the influences of metal substrates, we introduce the structural order parameter  $\eta$  into the three-mode phase-field crystal model to distinguish the low-density gas phase from condensed phases. Nucleation processes of graphene on substrates with different symmetries are studied at an atomic scale by using the three-mode phase-field crystal model, which can simulate transitions between highly correlated condensed phases and low-density vapor phases. Simulation results indicate that no matter whether there is a substrate in the nucleation process, firstly gaseous atoms gather to form amorphous transitional clusters, and then amorphous transitional clusters gradually transform into ordered graphene crystals, with continuous accumulation of new gaseous atoms and position adjustment of atoms. In the nucleation process, five membered ring structures act as a transitional function. When grown on the substrate with a good geometric match with the honeycomb lattice, such as (111) plane of FCC metals, the graphene island has small structural defects. However, when grown without a substrate or on the substrate with a bad geometric match, such as (100) plane of FCC metals, the graphene island contains many structural defects and grain boundaries, which are not conducive to the preparation of high quality graphene. Compared with the (100) crystal plane of the tetragonal cell, the (110) crystal plane of the rectangular cell is favorable for the preparation of graphene single crystals with less defects. Therefore, the appropriate metal substrate can promote the nucleation process of graphene and reduce the formation of distortions and defects during the nucleation and growth of graphene.

**Keywords:** phase-field crystal model, nucleation, graphene, metal substrate

**PACS:** 61.46.Bc, 61.48.Gh, 64.60.qj, 81.15.Kk

**DOI:** 10.7498/aps.66.216101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51571165, 51371151).

† Corresponding author. E-mail: [jchwang@nwpu.edu.cn](mailto:jchwang@nwpu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [s.tang@mpie.de](mailto:s.tang@mpie.de)