

基于分子动力学模拟的铜晶面石墨烯沉积生长机理研究

白清顺[†] 窦昱昊 何欣 张爱民 郭永博[†]

(哈尔滨工业大学, 机电工程学院, 哈尔滨 150000)

摘要: 化学气相沉积法是大面积、高质量石墨烯沉积制备实践中的重要方法。本文采用分子动力学仿真技术, 模拟了利用化学气相沉积法在铜(111)晶面制备石墨烯的过程, 研究揭示了石墨烯在铜(111)晶面上的微观生长机理。研究结果表明: 石墨烯的沉积生长可描述为第一阶段的二元碳、三元碳和碳链形成阶段, 以及第二阶段的碳环生成以及缺陷愈合阶段。研究发现沉积过程中的高温能够给碳原子提供足够的能量, 使其越过两个阶段之间的能量障碍, 实现石墨烯的沉积生长。探究了温度与碳沉积速率对石墨烯的影响, 发现温度的影响主要体现在石墨烯的缺陷以及表面平整度两个方面。在 1300K 的温度下生长的石墨烯缺陷较少, 其平整度最好。碳沉积速率会影响石墨烯生长过程中出现的缺陷, 仿真获得了石墨烯最佳表面平整度时的碳沉积速率为 5ps^{-1} 。本文的研究结果对铜基底表面化学气相沉积法制备石墨烯的实际应用具有指导意义。

关键词: 石墨烯, 分子动力学, 沉积生长, 机理

PACS: 61.48.Gh, 02.70.Ns, 81.15.Gh, 31.15.xv

基金: 国家自然科学基金(批准号: 51775146, 51535003)资助的课题

[†]通讯作者. E-mail: qshbai@hit.edu.cn; ybguo@hit.edu.cn

1 引言

石墨烯作为一种新型的材料, 由于其本身具有高电子迁移率、高机械强度和超高热导率等诸多优良性质^[1-3], 已经受到人们的广泛关注。目前石墨烯的制备方法主要有: 机械剥离法^[4, 5]、氧化还原法^[6]、SiC 外延生长法^[7]和化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法^[8]等。其中, CVD 法的工艺成本较低, 可用于大批量石墨烯的制备, 具有广泛的应用前景。

从制备实践上看, CVD 法制备石墨烯工艺条件的确定主要依赖于实验摸索, 需要耗费大量的资源。而由于仿真手段和规模的限制, CVD 法沉积理论方面的

研究还很少，缺乏对 CVD 法制备石墨烯实践的有效指导和科学解释。随着理论研究的不断深入，分子动力学（Molecular Dynamics, MD）仿真方法成为分析石墨烯沉积参数影响、研究其生长行为的重要手段。MD 方法是一种基于牛顿力学的方法，近年来其经验势函数已经得到了飞速的发展。MD 模拟有望成为取代实验的有效研究方法，所以在实验或观测条件无法实现时，选择 MD 模拟方法进行沉积生长机理的研究是一种有效快速的研究手段。在本研究中它可以在设定合理势函数与系综的情况下，有效地反映沉积生长过程中原子运动的微观行为。当前，石墨烯的微观生长行为已经引起人们的重点关注。Wang 等人采用量子化学分子动力学（Quantum chemical molecular dynamics, QM/MD）的方法分析了石墨烯在金属镍晶面上的生长行为^[9]。研究结果认为石墨烯的成核始于长碳链到 sp^2 碳原子网络的转变过程。五元碳环和七元碳环产生反应塌陷，沉积表面曲率变为零，进而形成六元碳环结构。通过对不同的 MD 方法模拟结果进行比较，Elliott 等人揭示了互补的异相成核步骤，这对于碳原子从无定形碳向石墨烯的转变至关重要^[10]。在石墨烯的生长过程中，不可避免得会产生缺陷。Karoui 等人模拟了石墨烯的缺陷愈合情况，结果表明金属基底镍可以促进石墨烯的成核^[11]。石墨烯的沉积温度对其生长质量有着重要的影响，研究表明在金属镍（111）晶面制备石墨烯时，最适合石墨烯生长的温度在 1000 K 左右^[12]。此时石墨烯质量最高，石墨烯的结构也最为稳定。He 等人采用密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）和第一性原理分子动力学方法研究了表面吸收的氧元素对石墨烯在铜（111）表面沉积过程的影响^[13]。研究结果表明：表面氧在降低 CH_4 脱氢反应的能垒和反应能方面起着重要作用，而 CH 基与表面氧发生反应，易于生成 CO 基和 OH 基，从而快速制备出高质量的单晶石墨烯。王浪等人则通过改进在铜箔上 CVD

法沉积石墨烯的预处理方法，得到成核密度低、洁净度高、沉积质量高的结晶石墨烯^[14]。

除此之外，采用模拟方法研究沉积中的温度和碳源流量对石墨烯生长的影响也已经引起人们的重视。Rasuli 等人通过改变基底温度、碳源流量研究了 CVD 法在镍（100）晶面制备石墨烯的过程，模拟结果表明单层石墨烯薄膜在镍基底上的生长不是表面偏析方式，而是一种与镍基底的组合沉积机制^[15]。而 Syuhada 等人研究了 Ni 基底上制备石墨烯最初阶段的变化过程^[16]。结果表明：镍基底表面会由于碳原子密度变大而生成 NiC。Xu 等人使用经典 MD 方法模拟了在镍（111）晶面上制备单层石墨烯的过程，发现石墨烯表面的缺陷可以在高温下得到愈合，原因是高温会促进碳原子之间的结合^[17]。基于分子动力学模拟方法研究铜晶面石墨烯沉积生长的机理体现了其创新性和合理性。因此，利用仿真方法开展石墨烯沉积过程的机理研究，探究其主要的影响因素及变化规律，对 CVD 法制备石墨烯的应用实践有着重要的指导意义。

当前的 MD 方法模拟都是用来探究石墨烯在具有高碳溶解度的镍基底上的生长机制，对于石墨烯在具有低碳溶解度的铜基底上生长模拟的研究相对较少。金属铜晶体更容易获得，已成为化学气相沉积制备石墨烯重要的基底材料。而在铜表面制备石墨烯，其化学气相沉积制备工艺缺乏有效的理论模型和机理解析。而且，由于模拟尺度的限制，很难展示石墨烯自限制生长过程的全貌。在本文的研究中，使用大规模原子分子并行模拟器（Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, LAMMPS）进行了分子动力学的模拟，研究碳原子在铜（111）晶面上沉积生长成为石墨烯的过程，同时揭示生长温度与碳沉积速率对石墨烯沉积生长质量的影响规律，旨在为铜基底上制备实验石墨烯提供理论基础。

2 模拟方法

2.1 模拟体系的建立

所建立的基底铜晶体模型包含 10 层铜原子，其外形尺寸为 $2.892 \times 2.892 \times 5.4225 \text{ nm}^3$ 。由于模拟体系的限制，并且铜基底在高温作用下表面会产生热波动，所以铜基底模型本身的粗糙度和表面缺陷对沉积质量的影响并未考虑，故在此设置表面完整且光滑的单晶铜作为简化的基底模型。为了防止基底在沉积模拟中底面产生运动，将底部四层铜原子固定。选择铜晶体的 (111) 晶面作为沉积表面进行沉积生长模拟。铜晶体模型的边界均设置为周期性边界条件。建立金属铜基底的沉积生长仿真模型如图 1 所示。为了提高模拟计算的效率，碳源使用裂解后的碳原子代替将模型进行简化，将碳沉积速率 (Carbon Deposition Rate, CDR) 作为碳源流量的表征，使用 1 ps 沉积的原子数进行表示，单位为 ps^{-1} 。系统控制为宏观正则系综，控制仿真体系的温度为 1300 K，时间步长设置为 0.001 ps。基于经验势的 LAMMPS 仿真环境可以为石墨烯在铜基底上沉积生长的模拟提供可靠而完整的仿真条件。

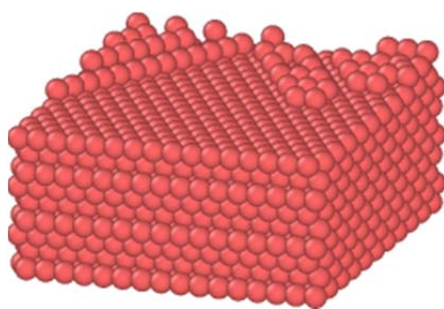


图 1 金属铜基底的沉积生长仿真模型

Fig.1. Deposition and growth simulation model of copper substrate

2.2 仿真势函数的选择

势函数决定着分子动力学模拟的效果，是仿真中需要解决的关键问题。本文的模拟体系中存在 Cu、C 两种原子。碳原子之间的相互作用关系使用 Airebo 势

[18]。Airebo 势函数是经验多体势，可以用来模拟沉积生长中碳原子间的相互作用，并实现原子键断裂重组的动态行为模拟，适合模拟石墨烯的沉积生长过程。

Airebo 势函数由短程键序势 E_{ij}^{REBO} 、长程势 E_{ij}^{IJ} 和扭转势 $E_{ijkl}^{TORSION}$ 组成，其函数如式

(1) 所示。

$$E_{Airebo} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{IJ} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{TORSION} \quad (1)$$

其中， E_{ij}^{REBO} 用来描述系统中两个相邻原子间 ($r < 2\text{\AA}$) 的能量，属于短程势，与 Brenner 的 REBO 势函数[19]在拟合样条数值方面有所不同。 E_{ij}^{IJ} 是长程作用势 ($2\text{\AA} < r < cutoff$)，用来描述仅有范德华力作用时原子之间的能量。

$E_{ijkl}^{TORSION}$ 为四体势，主要用来描述四个碳原子的相互作用能量。

作为典型的面心立方晶格金属，晶体铜原子之间的相互作用使用嵌入原子法 (Embedded Atom Method, EAM) 势函数进行描述。EAM 势是一种多体经验势函数，其思想是晶体的总势能主要包含原子晶格间的相互作用势以及原子核镶嵌在电子云的嵌入能两部分。在金属微观模拟中采用嵌入能和对势能之和来表示，具体如式 (2) 和式 (3) 所示[20]。

$$E_{EAM} = \sum_i^N F_i(\rho_i) + \sum_{j>i}^N \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \quad (3)$$

其中， r_{ij} 为原子 i, j 间的距离， ϕ_{ij} 为原子 i, j 间的对势， F_i 为原子 i 嵌入能， ρ_i 为除原子 i 外所有其它原子在原子 i 处产生的电子云密度， ρ_j 为原子 j 在原子 i 处产生的电子密度的函数。

石墨烯中碳原子与铜原子之间的相互作用采用 L-J 势来描述。Lennard-Jones 势，也称 L-J 势，或 6-12 势，用来描述两个中性原子 (分子) 之间的相互作用模型，如式 (4) 所示[21]。

$$E_{ij} = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_0}{r} \right)^6 \right] \quad (r < r_c) \quad (4)$$

其中, $\left(\frac{\delta_0}{r} \right)^{12}$ 为排斥项, $\left(\frac{\delta_0}{r} \right)^6$ 为吸引项, δ_0 表示当粒子之间相互作用为零时, 二者之间的距离, ε_0 为势阱深度, 反映两原子间作用力的大小, r 为两原子之间的距离, r_c 为截断距离。

在石墨烯沉积生长仿真过程中, 如果只使用 L-J 势描述碳原子与铜原子之间的相互作用, 明显存在有局限性。当仿真的碳原子与铜原子间距很小时, 铜原子与碳原子之间的键能起到支配作用, 迫使碳原子嵌入到铜原子体系中, 不能反映石墨烯沉积的真实情况。本仿真中假设石墨烯在铜表面的沉积并不是通过偏析方式生长的, 故在仿真中采用对势 Morse 势以消除 L-J 势的不利影响。实际沉积中也可能存在基底并非绝对纯铜的非理想状态。本仿真中引入的 Morse 势函数对于降低实际沉积中铜基底元素非理想状态的影响, 减小理论仿真与实际验证的误差具有重要的作用。Morse 经验势函数如式 (5) 所示^[22]。

$$E_{morse} = D_0 [e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}] \quad (r < r_c) \quad (5)$$

其中, D_0 表示势阱深度, α 为势阱的“宽度”, r_0 为原子间平衡距离, 即相互作用力为零的距离, r 为两原子之间的距离, r_c 为截断距离。

3 结果与分析

3.1 石墨烯在铜 (111) 晶面的沉积生长机理

根据 CVD 方法在铜基底上制备石墨烯的实验研究结果, 首先研究温度为 1300 K 条件下石墨烯的沉积生长行为。图 2 展示了石墨烯沉积生长过程中, 沉积生长温度为 1300 K 不同时刻的原子分布图。从图中可以看出, 在 28.3 ps 时, 二元碳和三元碳在铜表面开始形成。直到 36.1 ps 时, 二元碳与三元碳会吸引新沉积的碳原子, 从而形成碳链, 如图 2 a) 和图 2 b) 所示。随着多条碳链不断形成,

相互之间连接成大的碳环，如图 2 c) 到图 2 d) 所示。最初由于吸收了数量较多的碳，形成的碳环体积也较大，随着大碳环不断吸收碳原子，大碳环会变得不稳定，会分裂为小碳环，并且以六元环和五元环为主。从结果图中可以发现，小碳环在吸收碳原子后，会优先变为碳环的侧链。侧链在吸收足够多能量后可以再形成碳环，说明二者之间有能量障碍，如图 2 g) 到图 2 h) 所示。在这个过程中碳环和碳链结构不断地生成，形成具有五元碳环和六元碳环特征的石墨烯网络结构。最后，如图 2 i) 所示，在 200 ps 时，沉积生长的石墨烯网络结构几乎布满铜基底的上表面。

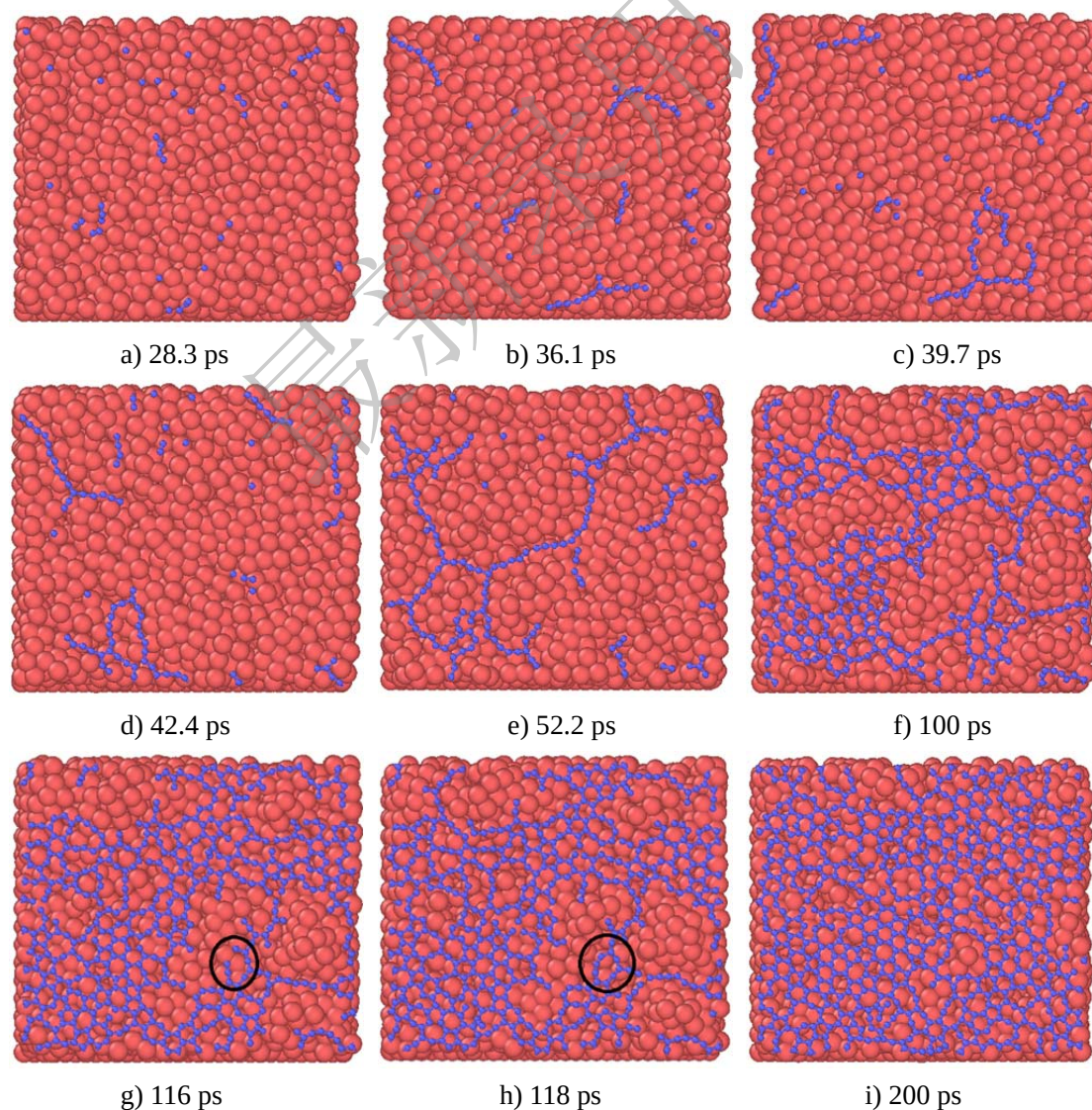


图 2 石墨烯沉积生长的原子分布图

Fig.2. Atomic distribution of graphene deposition and growth

在石墨烯的沉积生长过程中，碳链是沉积碳的第一种形式，也是一直存在的形式。单独的碳链中，测得的碳-碳键长小于 $1.42 \text{ \AA}$ ，即小于石墨烯中的碳-碳键长。而碳链及其侧链会形成形状为“Y”型特殊结构。在形成这种结构后，碳链中的碳-碳键长与键角会增加，所以碳链侧链的形成需要克服原有的能量障碍。在沉积仿真中，仿真体系的高温可以提供给碳原子克服能量障碍所必需的条件。由于形成碳环之前的结构必然是碳链，并且形成的碳环会与碳链相连接。所以可以认为在碳链与碳环之间同样存在能量障碍，并且碳环的能量更低，且更稳定。

由于石墨烯中的碳原子大多数是五元或者六元碳环，这说明石墨烯的结构稳定。通过沉积生产仿真发现，形成五元碳环或者六元碳环主要有分裂生成与嵌入生成两种方式。分裂生成表现为尺寸较大的碳环在自身碳原子内部成键，将原有大碳环分裂成两个小碳环。如图 3 所示为九元碳环分裂生成五元碳环和六元碳环的过程。在沉积仿真为 73.2 ps 时，碳链初步生成；而在 99.7 ps 时碳链形成了九元碳环；在 101.4 ps 时九元碳环从内部形成新键，分裂生成五元和六元碳环。嵌入生成则表现为沉积过程中的游离碳原子或者新沉积下来的碳原子与未形成碳环的小碳链嵌入结合，从而形成较为稳定的五元或者六元碳环结构。如图 4 所示在 98.9 ps 时，表面显示为小碳链与游离碳原子共存；在 99.1 ps 时，游离碳原子嵌入小碳链中；在 109.6 ps 时，嵌入后的碳链形成稳定的六元碳环结构。分裂生成与嵌入生成的沉积生长机制是石墨烯沉积生长的主要表现。利用这种沉积生长机制，最终在铜晶体表面形成稳定的石墨烯结构。

在石墨烯的沉积生长仿真中，由于不断生成五元碳环和六元碳环结构，最终导致体系总能量下降。直到所有碳原子沉积完毕后，体系的能量达到稳定，沉积生成的石墨烯网格结构也达到稳定状态。

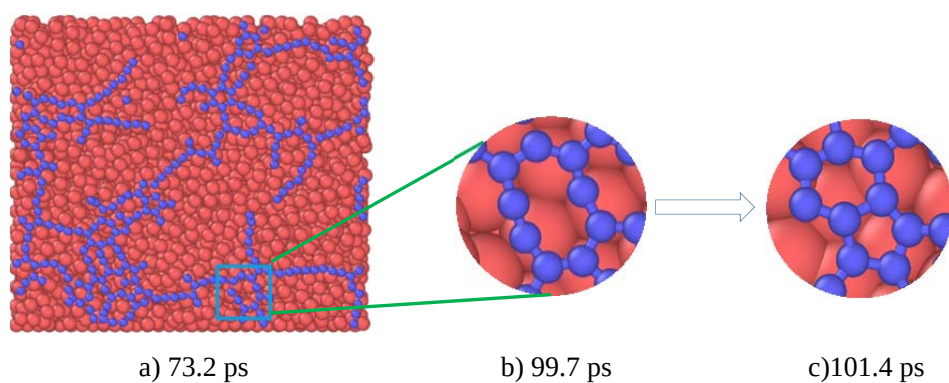


图 3 九元碳环分裂生成五元碳环和六元碳环

Fig.3. Nine-carbon ring is decomposed into five-carbon and six-carbon rings

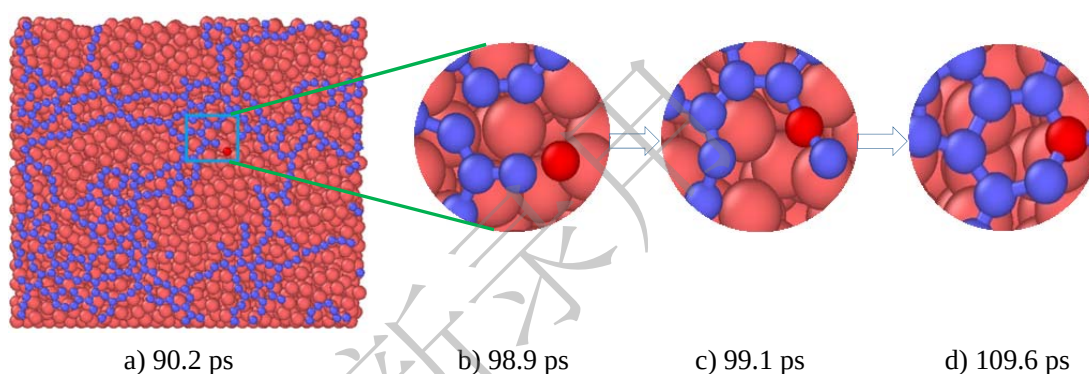


图 4 游离态碳原子嵌入生成六元碳环

Fig.4. The embedding of free carbon atoms and the formation of six-carbon rings

3.2 沉积温度对石墨烯沉积生长行为的影响

在使用 CVD 法制备石墨烯过程中，通过在高温条件下输入碳源，使碳源裂解形成游离态碳，沉积到基底表面。在分子动力学方法模拟中，研究了碳原子作为碳源的物理沉积过程。但是温度过高会导致铜基底的熔化，因为铜的熔点在常态下是 1358 K，所以实验中温度一般不高于 1358 K。为了探究高于金属铜熔点的仿真温度对石墨烯沉积过程的影响，仿真了高于金属铜熔点的仿真温度，旨在探究高温状态下，碳原子的沉积行为。所以为了探究温度变化对碳原子沉积的影响，首先将 CDR 设置为固定值，改变体系温度，分析石墨烯生长过程与缺陷情况。模拟结果如图 5 和图 6 所示。

图 5 反映的是在 CDR 为 5 ps^{-1} 条件下温度对石墨烯沉积正面生长的影响情

况。可以看出，温度在 900 K、1100 K、1500 K 的情况下，石墨烯表面的质量明显比 1300 K 的情况下差；而在 1300 K 下生长的石墨烯，无论是缺陷数量，或者缺陷尺寸，都小于其它三种温度的情况。图 6 为石墨烯在不同温度下的侧面生长情况。结合石墨烯正面和侧面的生长情况可以看出，与 1500 K 相比，在 1300 K 时的铜基底波动较小，未能引起石墨烯的变形。产生这种结果的原因主要是在 1500 K 条件下，铜基底未被固定区域的晶格结构完全消失，铜基底处于熔融状态，表面波动幅度较 1300 K 时增大所导致的。而在 900 K 和 1100 K 的温度条件下，可以发现沉积生长的石墨烯也会受到基底状态的影响，产生皱褶。

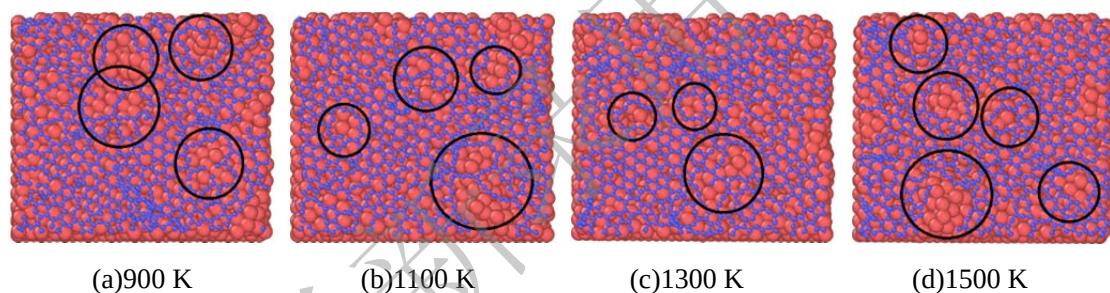


图 5 石墨烯在不同温度下的正面生长情况

Fig. 5. Front growth of graphene at different temperatures

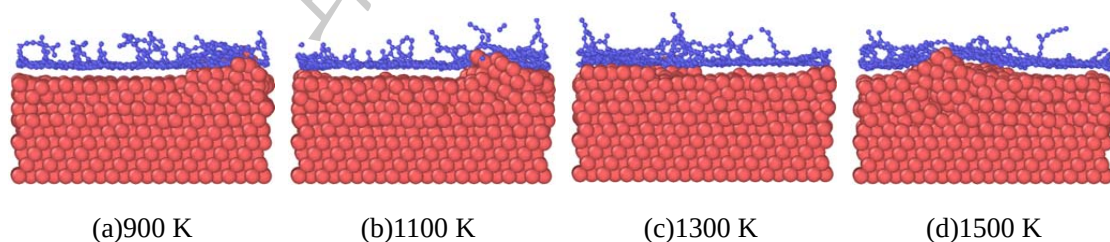


图 6 石墨烯在不同温度下的侧面生长情况

Fig. 6. Lateral growth of graphene at different temperatures

CVD 方法制备石墨烯的表面质量，主要取决于其沉积表面稳定碳环的密度，即五元与六元碳环的密度。由于仿真区域的固定不变，所以五元和六元碳环的数量可表征其密度的相对大小。利用数据分析，仿真获得了不同温度下五元和六元碳环的数量。图 7 为五元和六元碳环的数量在不同温度变化条件下的柱状图。

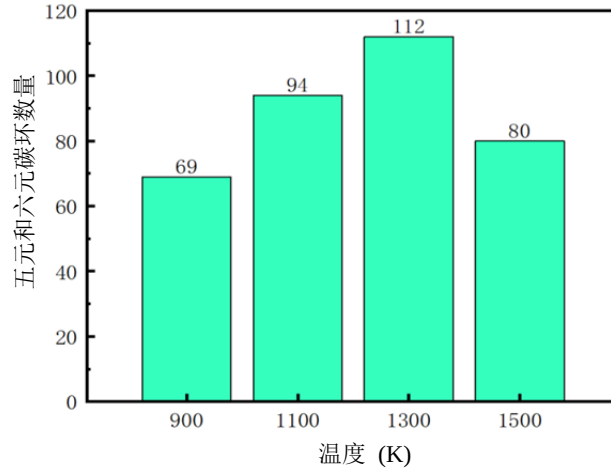


图 7 石墨烯在不同温度下五元和六元碳环的数量

Fig. 7. The number of five-carbon and six-carbon ring in graphene at different temperatures

从图 7 中可以看出，温度从 900 K 升温到 1300 K 时，在相同仿真区域内的稳定碳环的数量逐渐增多。在温度升高至 1500 K 时，即已经超过了铜基底的熔点，其稳定碳环数量出现下降，说明在不超过铜基底熔点前，生成的石墨烯表面质量会随温度的升高而提升。而当沉积温度超过了铜基底的熔点后，会影响生成稳定碳环的数量，进而导致沉积生长的石墨烯质量下降。

在铜表面使用 CVD 法制取石墨烯的过程中，温度主要影响两个方面：（1）通过影响输入的碳源裂解，达到改变碳沉积速率的结果。很明显，当温度升高，气体裂解产生的碳原子会增多，碳沉积速率会加快；（2）通过改变碳原子在铜表面迁移与扩散，达到改变生成石墨烯速率与质量的结果。高温会使碳原子在铜表面快速得扩散，有助于碳原子吸附到碳链上，形成碳环或被碳环吸引形成稳定的五元或六元碳环。而高质量石墨烯，其表面平整度很高，碳原子的快速迁移也促进石墨烯生成更平整的高质量石墨烯。

为了进一步确定不同温度下生长的石墨烯表面平整度情况，本文引入均方根粗糙度（Root Mean Square, RMS）的概念，用 R_s 表示，其计算如式（6）所示^[23]。

$$R_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}{n}} \quad (6)$$

其中， n 表示基底上沉积碳原子数， z_i 表示第 i 个碳原子的 z 坐标， $\bar{z}$ 表示所有沉积碳原子 z 坐标的平均值。RMS 值越大，表明石墨烯的表面粗糙度越高，质量越差。4 种沉积温度条件下石墨烯的 RMS 值随沉积时间的变化趋势如图 8 所示。随着碳原子的不断沉积，石墨烯表面的粗糙度逐渐增加，体现在 RMS 值一直处于上升的趋势；而约在 150 ps 以后，碳原子沉积完毕，RMS 的值也逐渐趋向稳定。从稳定后的沉积表面 RMS 值可以看出，当温度控制在 1300 K 时，石墨烯表面的粗糙度最低，RMS 值也最小，说明其表面质量也最好。

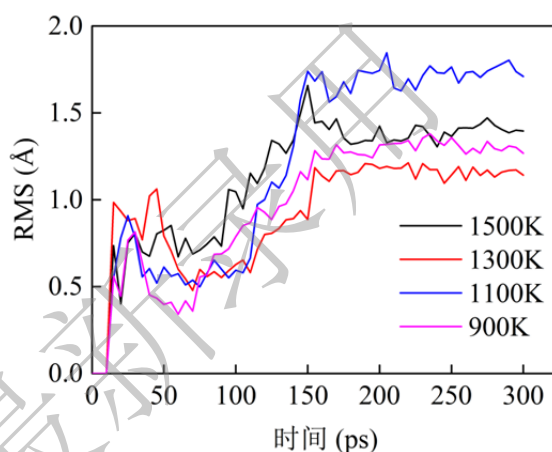


图 8 不同温度下的石墨烯 RMS 随时间变化情况

Fig. 8. The change of graphene RMS with time at different temperatures

综合宏观沉积温度和微观碳原子的运动状态分析表面 RMS 值的变化情况。高温会提高铜基底的催化作用，促进碳原子在铜基底表面迁移扩散，生成缺陷少、覆盖率高的石墨烯。但是高温也会使基底发生较大的形变，从而致使已生长完成的石墨烯产生变形，影响后续石墨烯沉积生长的表面质量。所以最终沉积生长石墨烯表面的平坦程度由基底的催化作用和碳原子的运动共同影响。在 1100K 时，铜基底催化作用小，碳原子无规则运动剧烈。在 900K 时，铜基底催化作用更弱，碳原子无规则运动程度较 1100K 弱，导致 1100K 下的 RMS 高于 900K 的 RMS。而在 1300K 时，铜基底的催化作用优于碳原子无规则运动的作用，此时基底虽

然存在少量的表面波动与体积膨胀，但是晶格结构仍然完整，所以此时的石墨烯表面更加平坦。总体上，从生长情况、稳定碳环数量以及表面 RMS 值的结果可以看出，在 1300 K 温度下生长的石墨烯质量最佳。仿真结果得到了实验验证。实验研究发现 1300 K 左右的碳沉积温度，有利于产生更多的成核点，当沉积时间增长时，有利于石墨烯在表面的包覆，产生更高质量的石墨烯 [24, 25]。当模拟温度达到 1500 K 的条件下，铜基底已经处于熔融状态，失去了作为坚固基底的作用，其变形会显著增加，从而使生长出来的石墨烯表面质量变差。铜基底状态的变化也表明在基底表面粗糙度或缺陷变化将会对石墨烯的沉积质量产生影响。

3.3 碳沉积速率对石墨烯生长行为的影响

设定石墨烯的沉积生长温度为 1300 K，研究碳沉积速率对石墨烯生长的影响。在沉积生长仿真过程中，改变相邻两个碳原子的沉积时间间隔，调整 CDR 的具体数值进行模拟。模拟结果如图 9 和图 10 所示。

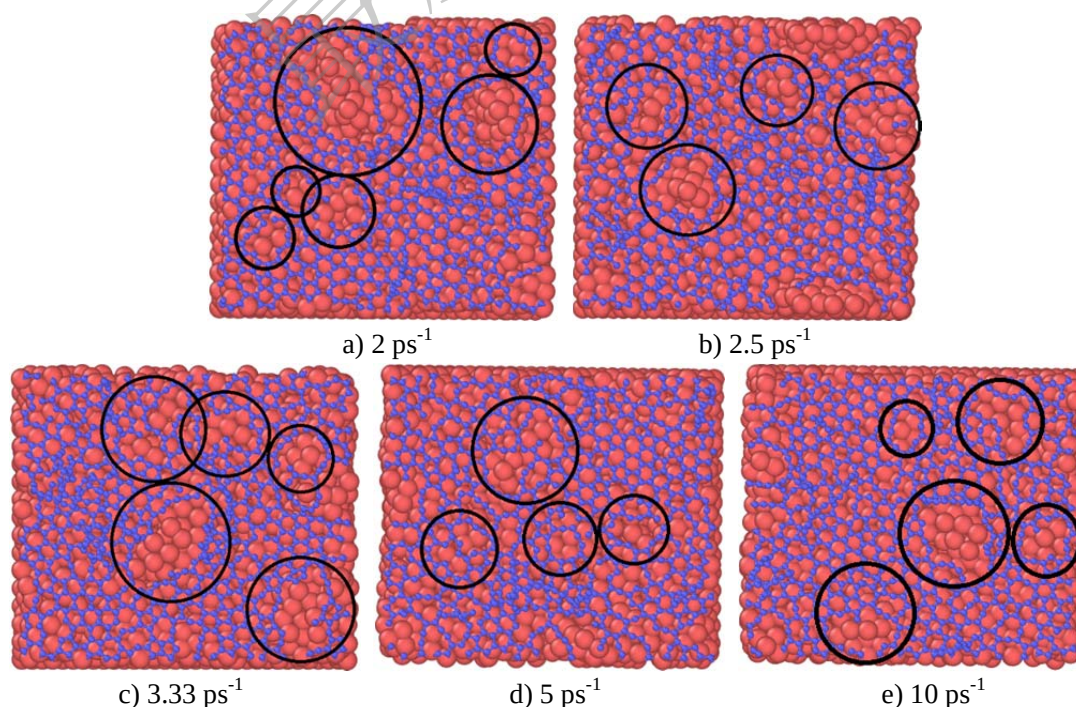


图 9 石墨烯在不同 CDR 下的正面生长情况

Fig. 9 Front growth of graphene at various CDRs

对于不同 CDR 下的石墨烯生长状态，其结果也表现出显著不同。从图 9 中可以看出，当碳沉积密度为 2 ps^{-1} 、 3.33 ps^{-1} 、 10 ps^{-1} 时其上生长的石墨烯具有不少于五处的缺陷，且缺陷尺寸都比较大。而对于 2.5 ps^{-1} 、 5 ps^{-1} 下的石墨烯，缺陷数目相对较少，且缺陷尺寸比较小。当 CDR 为 5 ps^{-1} 下时，石墨烯表面较为平整，具有较高的表面质量。对于不同 CDR 下缺陷的差异，存在两个主要原因。一方面当 CDR 值比较小时，此时的石墨烯成核密度比较小，对于游离态碳原子，更倾向于与已形成的碳链结合，从而导致石墨烯在最初阶段的局部生长。另一方面当 CDR 值比较大时，此时在基底上的成核密度同样很大，但是铜表面由于温度存在波动，导致其自由能不是均匀分布，进而导致不同区域对碳原子的吸收能力不同，致使在沉积表面的局部区域有显著的缺陷生成。

图 10 为石墨烯在不同碳沉积速率下的侧面生长情况。从侧面生长情况可以看出，石墨烯并不是单层的平面结构，而是表现为双层或多层逐层生长状态。

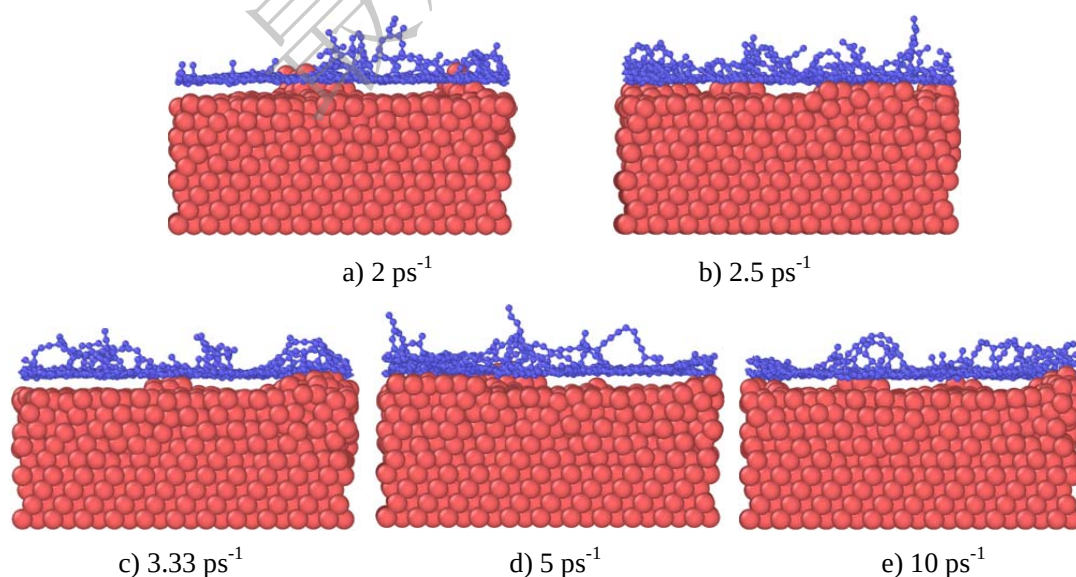


图 10 石墨烯在不同碳沉积速率下的侧面生长情况

Fig. 10 Lateral growth of graphene at various CDRs

不同碳沉积密度下的五元和六元碳环数量如图 11 所示。可以明显地看出，碳沉积速率在 5 ps^{-1} 时，五元和六元碳环数量最多，说明沉积的石墨烯质量较好。

并且，在碳沉积速率小于 5 ps^{-1} 时，随着碳沉积速率的增加，稳定的碳环数量也在增加，说明石墨烯质量在提升。但是碳沉积速率增大到 10 ps^{-1} 时，稳定碳环数量下降，石墨烯质量下降，说明过高的碳沉积速率也会恶化石墨烯表面质量。

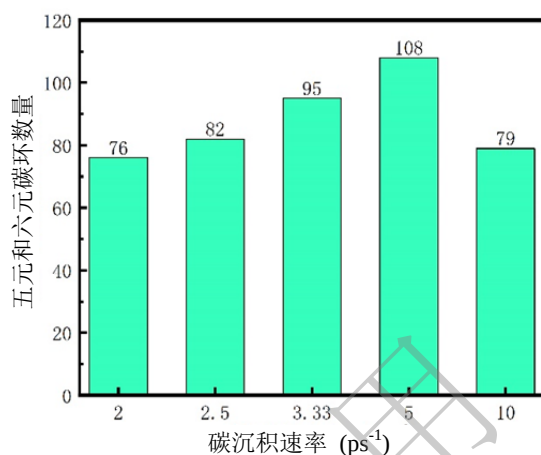


图 11 石墨烯在不同 CDR 下的五元和六元碳环数量

Fig. 11 The number of five-carbon and six-carbon ring in graphene at various CDRs

在石墨烯的沉积制备过程中，碳原子沉积时会优先生成单层石墨烯结构，而当成核密度逐渐变大后，沉积的碳原子会向垂直于基底的方向延伸，生成石墨烯侧链。据此，可以判断铜表面双层及多层石墨烯是在原单层沉积基础上继续生长的。石墨烯的这种沉积生长机理也解释了在完成单层沉积之后，石墨烯双层及多层逐层生长的实验研究结果，验证了本文模拟的完整性^[26]。在沉积生长仿真过程中，碳沉积速率对石墨烯的影响结果也进一步揭示了晶体铜（111）表面石墨烯沉积生长的主要机制。

4 结论

石墨烯沉积生长的模拟结果可以为揭示其工艺微观机理，指导制备生产实践提供科学参考。石墨烯的沉积生长机理表现为二元碳、三元碳和碳链的形成，以及碳链克服能量障碍演变为五元环和六元环特征的石墨烯网络结构过程。分裂生成与嵌入生成是铜晶体表面形成稳定石墨烯网络结构主要方式。沉积温度对石墨

烯的影响主要体现在铜基底催化作用与表面波动两个方面。在高温下，铜基底的催化作用提高，促进碳原子迁移，生成高质量石墨烯；而高温下加剧的铜基底表面波动，会致使石墨烯表面产生皱褶。碳沉积速率可以导致石墨烯成核密度的变化，进而影响表面缺陷，并且铜表面双层及多层石墨烯是在原有的单层石墨烯之上生长。对于铜晶体（111）面基底上采用 CVD 法制备石墨烯，其温度应选择在 1300 K 左右，并且根据仿真结果和沉积石墨烯的表面质量，对其进气量进行适当限制，以控制成核密度，防止其因为过低或过高，影响石墨烯的表面质量。

参考文献

- [1] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J. 2008 *Science* **321** 385
- [2] He X, Bai Q S, Shen R Q. 2018 *Carbon* **130** 672
- [3] Zhu L, Wang J, Zhang T, Ma L, Chee Wah Lim, Ding F, Zeng X. 2010 *Nano Lett.* **10** 494
- [4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [5] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K. 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 10451
- [6] Sutter P. 2009 *Nat. Mater.* **8** 171
- [7] Choucair M, Thordarson P, Stride J A. 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 30
- [8] Liao C D, Lu Y Y, Tamalampudi S R, Cheng H C, Chen Y T. 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 9454
- [9] Wang Y, Page A J, Nishimoto Y, Qian H J, Morokuma K, Irle S. 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 18837
- [10] Elliott J A, Shibuta Y, Amara H, Bichara C, Neyts E C. 2013 *Nanoscale* **5** 6662
- [11] Karoui S, Amara H, Bichara C, Ducastelle F. 2010 *Acs Nano* **4** 6114
- [12] Meng L, Sun Q, Wang J, Ding F. 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 6097
- [13] He Y Y, Wang H, Jiang S J, Mo Y J. 2019 *Comp. Mater. Sci.* **168** 17
- [14] Wang L, Feng W, Yang L Q, Zhang J H. 2014, *Acta Phys. Sin.* **63** 176801 (in Chinese)[王浪, 冯伟, 杨连乔, 张建华. 2014 物理学报 **63** 176801]
- [15] Rasuli R, Mostafavi K, Davoodi J. 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 185503
- [16] Syuhada I, Rosikhin A, Fikri A, Noor F A, Winata T. 2016 *AIP Conf. Proc.* **1710** 185503
- [17] Xu Z, Yan T, Liu G, Qiao G, Ding F. 2015 *Nanoscale* **8** 921
- [18] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A. 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6472
- [19] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J, Stuart S J, Ni B, Sinnott S B. 2012, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 783
- [20] Daw M S, Baskes M I. 1984 *Phys. Rev. B* **29** 8486
- [21] Jones J E. 1924 *Proceedings of the Royal Society of London* **106** 463
- [22] Girifalco L A, Weizer V G. 1959 *Phys. Rev. B* **114** 687
- [23] Zhang J, Liu C, Shu Y, Fan J. 2012 *Appl. Surf. Sci.* **261** 690

-
- [24]Wu Y, Chou H, Ji H, Wu Q, Chen S, Jiang Wei, Hao Y, Kang J, Ren Y, Richard D P, Rodney S R. 2012 *ACS Nano* **6** 7731
- [25]Didar B R, Khosravian H, Balbuena P B. 2018 *Rsc Advances* **8** 27825
- [26]Li H, Fu Z B, Wang H B, Yi Y, Huang W, Zhang J C. 2017, *Acta Phys. Sin.* **66** 058101 (in Chinese) [李浩, 付志兵, 王红斌, 易勇, 黄维, 张继成. 2017 物理学报 **66** 058101]

Deposition and growth mechanism of graphene on copper crystal surface based on molecular dynamics simulation *

Bai Qingshun[†] Dou Yuhao He Xin Zhang Aimin Guo Yongbo[†]

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China)

Abstract

Chemical vapor deposition (CVD) is an essential method in the deposition and fabrication practice of large-area and high-quality graphene. In this work, molecular dynamics (MD) simulation technology was adopted to simulate the fabrication of graphene on the copper (111) crystal surface by chemical vapor deposition method. In order to eliminate the adverse effects of traditional MD method, an adapted potential system among carbon and copper atoms is introduced into the modeling of deposition and growth simulation of graphene. The results have revealed the microscale growth mechanism of the graphene depositing on Cu (111) crystal surfaces, and the influence of temperature and carbon deposition rate (CDR) on the quality of graphene. Simulation results indicate that the deposition and growth of graphene consists of

two stages. The first stage is the formation of binary carbons, trinary carbons and carbon chains. The second stage is the formation of the carbon rings and the defects healing. Research results also reveal that high temperature can provide the carbon atoms with sufficient energy so that it can help the carbon atoms to skip the energetic barriers between the two stages, and then achieve the deposition and growth of graphene. Moreover, the influence of temperature and carbon deposition rate has been investigated in detail. The temperature mainly impacts on the defects and the flatness of graphene. The defects of graphene are the least and the surface can become the flattest at deposition temperature of 1300 K. Higher temperature can cause the irregular movement of carbon atoms and lower temperature can suppress the catalysis of the copper substrate. Both the higher and lower temperature can decrease the quality of the graphene surface. CDR can influence the defects of graphene in growth. The lower value of CDR can lead to local growth on the graphene surface because of the lower nucleation density. Whereas, the higher CDR is also able to cause the formation of defects because of the uneven free energy distribution on the copper surface that has thermal fluctuation. It is shown that graphene can present the flattest surface when the value of CDR is set as 5 ps^{-1} . According to the simulation process of deposition, it validates that bi-layer and multi-layer graphene may grow based on the deposition of original single layer of graphene. As to the deposition and

growth practice, it is suggested that the temperature 1300K is suitable for the graphene CVD process of Cu (111) surface. The results in this work can provide a reference for understanding and practicing the fabrication of graphene on the Cu substrate by CVD methods.

Keywords: graphene, molecular dynamics, deposition and growth, mechanism

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51775146, 51535003).

